

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
FACULDADE DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AMBIENTE CONSTRUÍDO

Luan Carlos Octaviano Ferreira Leite

**MÉTODO DE ANÁLISE ESPAÇO-TEMPORAL PARA PRIORIZAÇÃO DO
MONITORAMENTO DE AGROTÓXICOS EM MANANCIAIS DE
ABASTECIMENTO HUMANO**

Juiz de Fora

2021

Luan Carlos Octaviano Ferreira Leite

Método de análise espaço-temporal para priorização do monitoramento de agrotóxicos em mananciais de abastecimento humano

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ambiente Construído da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ambiente Construído. Área de concentração: Ambiente Construído.

Orientador: Prof. Dra. Renata de Oliveira Pereira

Coorientador: Prof. Dr. Jonathas Batista Gonçalves Silva

Juiz de Fora
2021

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Leite, Luan Carlos Octaviano Ferreira.

Método de análise espaço-temporal para priorização do monitoramento de agrotóxicos em mananciais de abastecimento humano /Luan Carlos Octaviano Ferreira Leite. -- 2021.

156 p. : il.

Orientadora: Renata de Oliveira Pereira

Coorientador: Jonathas Batista Gonçalves Silva

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Faculdade de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Ambiente Construído, 2021.

1. Agrotóxicos. 2. Poluição Hídrica. 3. Qualidade da Água. 4. Meio Ambiente. 5. Saúde Pública. I. Pereira, Renata de Oliveira, orient II. Silva, Jonathas Batista Gonçalves, coorient III. Título.

Luan Carlos Octaviano Ferreira Leite

Método de análise espaço-temporal para priorização do monitoramento de agrotóxicos em mananciais de abastecimento humano

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ambiente Construído da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ambiente Construído. Área de concentração: Ambiente Construído.

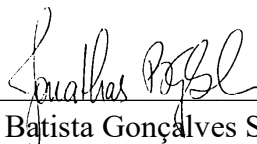
Aprovada em 22, de abril de 2021.

BANCA EXAMINADORA



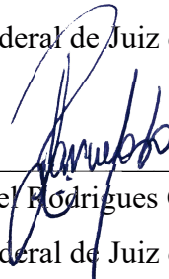
Prof. Dra. Renata de Oliveira Pereira - Orientadora

Universidade Federal de Juiz de Fora



Prof. Dr. Jonathas Batista Gonçalves Silva - Coorientador

Universidade Federal de Juiz de Fora



Prof. Dr. Samuel Rodrigues Castro

Universidade Federal de Juiz de Fora



Prof. Dra. Elisa Dias de Melo

Universidade Vale do Rio Verde de Três Corações

Dedico este trabalho à minha família, em especial os meus pais Mario e Rita.

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora Prof^a. Dra. Renata de Oliveira Pereira e meu coorientador Prof. Dr. Jonathas Batista Gonçalves Silva, por me acolherem e confiarem no meu potencial, por todas as portas que me abriram, por todo apoio e todo o conhecimento compartilhado. Foi um privilégio poder contar com a ajuda de vocês nesses dois anos de trabalho.

À Prof^a. Dr^a. Elisa Dias de Melo e ao Prof. Dr. Samuel Rodrigues Castro, membros das bancas de qualificação e de defesa final do trabalho, pelas ricas e engrandecedoras contribuições.

A todos os professores e demais funcionários do Programa de Pós-Graduação em Ambiente Construído da Universidade Federal de Juiz de Fora por estarem sempre dispostos a ensinar e dar todo o suporte necessário para a formação dos discentes.

À Universidade Federal de Juiz de Fora pela concessão da bolsa de estudos, que foi extremamente importante para que eu pudesse seguir pesquisando.

A todos os amigos que fiz no PROAC. Vocês são pessoas incríveis que, com certeza, deixaram essa jornada bem mais leve, compartilhando momentos de tensão e de riso.

Por fim, agradeço a Deus e aos meus pais, Mario e Rita, que foram minha base e sempre fizeram o possível para que eu pudesse buscar um futuro melhor. Estendo esse agradecimento a toda minha família, que sempre esteve ao meu lado nos momentos de dificuldade. Obrigado por tudo.

RESUMO

O Brasil, país com forte setor agrícola, tem se destacado mundialmente quanto ao consumo de agrotóxicos. Estas substâncias estão entre os principais contaminantes hídricos provenientes do setor agrícola, representando um risco para ecossistemas aquáticos. A Portaria de Consolidação nº 5 de 2017 prevê a obrigatoriedade do monitoramento de agrotóxicos na água fornecida à população brasileira, porém, um reduzido número de municípios cumpre a determinação. Cabe destacar que devido a magnitude do Brasil e suas diferentes características, os compostos elencados na referida portaria podem não representar a realidade local. A própria portaria recomenda um plano de amostragem com base no uso de agrotóxicos na bacia hidrográfica do manancial bem como uma análise da sazonalidade das culturas. Neste sentido, o objetivo do presente estudo é propor um método para a priorização de culturas agrícolas, ingredientes ativos e épocas para o monitoramento de agrotóxicos em mananciais, tendo o estado do Espírito Santo como estudo de caso. Foram utilizados dados de área plantada com culturas agrícolas; de comercialização de agrotóxicos e suas características físico-químicas; da fenologia e fitossanidade das culturas; e das condições climáticas do estado para a seleção dos agrotóxicos e épocas prioritárias. No estado do Espírito Santo as culturas de café, cana-de-açúcar, milho e banana foram indicadas como prioritárias pelo método proposto. Dos 86 agrotóxicos comercializados no estado, 54 foram selecionados para o monitoramento. O período chuvoso do ano é a época de maior prioridade para monitoramento dos agrotóxicos elencados devido sua alta concentração de uso destas substâncias. Verificou-se que existem diferenças significativas entre as concentrações de agrotóxicos na água nos meses prioritários e não prioritários, corroborando com a eficácia do método para a definição da época do monitoramento de agrotóxicos. Assim, é importante destacar o potencial do método proposto para auxiliar estados, municípios e regiões a selecionarem, priorizarem e monitorarem agrotóxicos em seus mananciais de forma mais assertiva e adaptada às singularidades locais.

Palavras-chave: Qualidade da Água. Poluição Hídrica. Planejamento. Agricultura. Defensivos Agrícolas.

ABSTRACT

Brazil, a country with a strong agricultural sector, has stood out worldwide in terms of the consumption of pesticides. These substances are among the main organic contaminants from the agricultural sector, representing a risk to aquatic ecosystems. Consolidation Ordinance No. 5 of 2017 provides for the mandatory monitoring of pesticides in the water supplied to the Brazilian population, however, a small number of municipalities comply with the determination. It should be noted that due to the magnitude of Brazil and its different characteristics, the compounds listed in the specific ordinance may not represent a local reality. The ordinance itself recommends a sampling plan based on the use of pesticides in the watershed as well as an analysis of the seasonality of the crops. In this sense, the objective of the present study is the proportion of method for prioritizing crops, active ingredients, and times for monitoring pesticides in water sources, with the state of Espírito Santo as a case study. Data on areas planted with crops were used; marketing of pesticides and their physical-compound characteristics; the phenology and plant health of crops; and climatic conditions for the selection of pesticides and priority seasons. In the state of Espírito Santo, coffee, sugar cane, corn, and banana crops were indicated as priorities by the proposed method. Of the 86 pesticides sold in the state, 54 were selected for monitoring. The rainy season of the year is the time of highest priority for monitoring the listed pesticides due to their high concentration of use of these substances. It was found that there are differences between the norms of pesticides in water in the priority and non-priority months, corroborating the effectiveness of the method for defining the time for monitoring pesticides. Thus, it is important to highlight the potential of the proposed method for auxiliary states, municipalities, and regions to select, prioritize and monitor pesticides in their sources more assertively and adapted to local singularities.

Keywords: Water quality. Water pollution. Planning. Agriculture. Pesticides.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Total de agrotóxicos e afins registrados por ano no Brasil entre 2005 e 2019.	21
Figura 2 - Comercialização de agrotóxicos no Brasil entre 2000 e 2019, em toneladas.	22
Figura 3 - Processos responsáveis pelo destino dos agrotóxicos aplicados no meio ambiente.	30
Figura 4 - Número de municípios brasileiros com dados para os parâmetros de agrotóxicos no SISAGUA entre 2014 e 2019.....	49
Figura 5 - Diagrama do método empregado no presente estudo com as bases de dados utilizadas e os procedimentos realizados.	53
Figura 6 - Carta de localização do estado do Espírito Santo no Brasil, América do Sul.....	54
Figura 7 - Fluxograma dos procedimentos adotados na etapa de identificação das culturas e áreas de risco de contaminação por agrotóxicos.....	56
Figura 8 -Total de área plantada em hectares entre 2007 e 2018 para cada cultura agrícola no estado do Espírito Santo.....	68
Figura 9 - Mapa com a distribuição espacial da classificação dos totais de área plantada em hectares entre 2007 e 2018 para as culturas do café, cana-de-açúcar, milho e banana no estado do Espírito Santo, Brasil.	69
Figura 10 - Mapa da distribuição espacial do indicador Uso de Agrotóxicos no estado do Espírito Santo, Brasil.	72
Figura 11 - Mapa da distribuição espacial do indicador Despesa com Agrotóxicos no estado do Espírito Santo, Brasil.	73
Figura 12 - Mapa da distribuição espacial do indicador Uso da Terra para Lavoura no estado do Espírito Santo, Brasil.	74
Figura 13 - Mapa da distribuição espacial do indicador Número de Estabelecimentos Agropecuários no estado do Espírito Santo, Brasil.....	75
Figura 14 - Mapa de risco de contaminação ambiental por agrotóxicos associados à cultura do café no estado do Espírito Santo, Brasil.	76
Figura 15 - Mapa de risco de contaminação ambiental por agrotóxicos associados à cultura da cana-de-açúcar no estado do Espírito Santo, Brasil.....	77
Figura 16 - Mapa de risco de contaminação ambiental por agrotóxicos associados a cultura do milho no estado do Espírito Santo, Brasil.....	78
Figura 17 - Mapa de risco de contaminação ambiental por agrotóxicos associados à cultura da banana no estado do Espírito Santo, Brasil.....	79

Figura 18 - Mapa síntese do risco de contaminação ambiental por agrotóxicos no estado do Espírito Santo, Brasil.....	80
Figura 19 - Progressão do número de ingredientes ativos e do total comercializado em toneladas entre 2009 e 2018 no estado do Espírito Santo, Brasil.....	82
Figura 20 - Número de ingredientes ativos comercializados no estado do Espírito Santo entre 2009 e 2018 por classe de uso.	83
Figura 21 - Total comercializado por ingrediente ativo entre 2009 e 2018 no estado do Espírito Santo, Brasil.....	84
Figura 22 - Distribuição temporal das condições de pluviosidade e temperatura, dos estágios fenológicos da cultura do café e da aplicação dos ingredientes ativos nos municípios prioritários.	93
Figura 23 - Distribuição temporal das condições de pluviosidade e temperatura, dos estágios fenológicos da cultura da cana-de-açúcar e da aplicação dos ingredientes ativos nos municípios prioritários.....	96
Figura 24 - Distribuição temporal das condições de pluviosidade e temperatura, dos estágios fenológicos da cultura do milho e da aplicação dos ingredientes ativos nos municípios prioritários.	98
Figura 25 - Distribuição temporal das condições de pluviosidade e temperatura, dos estágios fenológicos da cultura da banana e da aplicação dos ingredientes ativos nos municípios prioritários.	100
Figura 26 – Distribuição temporal da prioridade de monitoramento dos ingredientes ativos empregados nos cultivos de café, cana-de-açúcar, milho e banana no estado do Espírito Santo, Brasil. Nos meses em branco os IA's não são empregados em nenhuma cultura, nos meses em verde, em apenas 1 cultura; nos meses em amarelo, em 2 culturas; meses em laranja, em 3 culturas e; meses em vermelho, em 4 culturas. * 5 IA's mais comercializados.....	101
Figura 27 - Número de análises realizadas por mês para os ingredientes ativos 2,4-D, atrazina, diuron, glifosato, simazina e tebuconazol na água de consumo humano do estado do Espírito Santo entre os anos de 2018 e 2019.....	104
Figura 28 - Distribuição temporal da época de uso dos ingredientes ativos prioritários com dados de monitoramento disponíveis no SISAGUA para o estado do Espírito Santo, da prioridade para seu monitoramento e das suas concentrações medianas na água de abastecimento público (µg/L).....	105

Figura 29 - Distribuição temporal das concentrações do ingrediente ativo 2,4-d na água de abastecimento público no estado do Espírito Santo, Brasil. n: número de dados disponíveis. *: meses com diferenças significativas.	106
Figura 30 - Distribuição temporal das concentrações do ingrediente ativo atrazina na água de abastecimento público no estado do Espírito Santo, Brasil. n: número de dados disponíveis. *: meses com diferenças significativas.	108
Figura 31 - Distribuição temporal das concentrações do ingrediente ativo diuron na água de abastecimento público no estado do Espírito Santo, Brasil. n: número de dados disponíveis. *: meses com diferenças significativas.	110
Figura 32 - Distribuição temporal das concentrações do ingrediente ativo glifosato na água de abastecimento público no estado do Espírito Santo, Brasil. n: número de dados disponíveis. *: meses com diferenças significativas.	111
Figura 33 - Distribuição temporal das concentrações do ingrediente ativo simazina na água de abastecimento público no estado do Espírito Santo, Brasil. n: número de dados disponíveis. *: meses com diferenças significativas.	113
Figura 34 - Distribuição temporal das concentrações do ingrediente ativo tebuconazol na água de abastecimento público no estado do Espírito Santo, Brasil. n: número de dados disponíveis. *: meses com diferenças significativas.	115
Quadro 1 - Tipos de intoxicação aguda por agrotóxicos e seus respectivos sintomas.....	27
Quadro 2 - Indicadores utilizados no estudo com seus respectivos significados e fontes.	57
Quadro 3 - Critérios para triagem de agrotóxicos conforme o índice GOSS.	62
Quadro 4 - Critérios de avaliação da presença potencial de agrotóxicos em água.	63
Quadro 5 - Separação dos ingredientes ativos comercializados no estado do Espírito Santo conforme a classificação toxicológica contida em sua monografia da ANVISA.	86
Quadro 6 - Número e nome dos ingredientes ativos excluídos por cada um dos critérios.	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de qualidade da água de consumo humano para agrotóxicos (limites máximos permitidos) no Brasil, União Europeia, Estados Unidos, Canadá e Japão. (Continua).	45
Tabela 2 - Pesos atribuídos aos planos de informação dos indicadores através do método AHP.	58
Tabela 3 - Estatística descritiva das análises de qualidade da água realizadas para os ingredientes ativos 2,4-D, atrazina, glifosato, simazina e tebuconazol no Estado do Espírito Santo entre os anos de 2018 e 2019.....	103
Tabela 4 - Distribuição espacial das análises de qualidade da água realizadas para o ingrediente ativo 2,4-D no estado do Espírito Santo, Brasil.	107
Tabela 5 - Distribuição espacial das análises de qualidade da água realizadas para o ingrediente ativo atrazina no estado do Espírito Santo, Brasil.	109
Tabela 6 - Distribuição espacial das análises de qualidade da água realizadas para o ingrediente ativo diuron no estado do Espírito Santo, Brasil.	111
Tabela 7 - Distribuição espacial das análises de qualidade da água realizadas para o ingrediente ativo glifosato no estado do Espírito Santo, Brasil.....	112
Tabela 8 - Distribuição espacial das análises de qualidade da água realizadas para o ingrediente ativo simazina no estado do Espírito Santo, Brasil.	114
Tabela 9 - Distribuição espacial das análises de qualidade da água realizadas para o ingrediente ativo tebuconazol no estado do Espírito Santo, Brasil.	116

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a.C	Antes de Cristo
d.C	Depois de Cristo
DDT	Dicloro-Difenil-Tricloroetano
ANA	Agência Nacional das Águas
FAO	Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura
PC	Portaria de Consolidação
IA	Ingrediente Ativo
PNDA	Programa Nacional de Defensivos Agrícolas
SDV	Serviço de Defesa Vegetal
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
IBAMA	Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis
PL	Projeto de Lei
ABRASCO	Associação Brasileira de Saúde Coletiva
CTNFito	Comissão Técnica Nacional de Fitossanitários
EPI	Equipamento de Proteção Individual
US EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
IARC	Agência Internacional de Pesquisa em Câncer
S	Solubilidade em água
Pv	Pressão de Vapor
Kh	Constante da Lei de Henry
Kow	Coefficiente de partição octanol-água
Koc	Coefficiente de adsorção ao carbono orgânico
DT50	Meia vida
GSI	Groundwater Screening Index
GUS	Groundwater Ubiquity Score
LIX	Leaching Index
RLPI	Relative Leaching Potencial Index
CDFCA	Departamento de Alimentos e Agricultura da Califórnia
ARE	Análise de Risco Ecológico
CGVAM	Coordenação Geral de Vigilância em Saúde Ambiental

SVG	Secretaria de Vigilância em Saúde
SUS	Sistema Único de Saúde
VIGIAGUA	Programa Nacional de Monitoramento da Qualidade da Água para Consumo Humano
SISAGUA	Sistema de Informações sobre Qualidade da Água para Consumo Humano
OMS	Organização Mundial da Saúde
EU	União Europeia
EUA	Estados Unidos da América
VMP	Valor Máximo Permitido
SDWA	Safe Drinking Water Act
NPDWR	National Primary Drink Water
MCL	Nível Máximo do Contaminante
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IDAF	Instituto de Defesa Agropecuária e Florestal do Espírito Santo
PIB	Produto Interno Bruto
PAM	Produção Agrícola Municipal
SIDRA	Sistema IBGE de Recuperação Automática
AHP	Análise Hierárquica Ponderada
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
IUPAC	União Internacional da Química Pura e Aplicada
USARS	Serviço de Pesquisa Agrícola dos Estados Unidos

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.2 OBJETIVO.....	19
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	20
2.1 HISTÓRICO DO USO DE AGROTÓXICOS NO BRASIL.....	20
2.2 MARCOS REGULATÓRIOS DOS AGROTÓXICOS NO BRASIL	22
2.3 A PROBLEMÁTICA DO USO DE AGROTÓXICOS	25
2.3.1 Agrotóxicos e saúde pública	25
2.3.2 Agrotóxicos e ambiente	28
2.4 DINÂMICA AMBIENTAL DOS AGROTÓXICOS	30
2.4.1 Características físico-químicas dos agrotóxicos	31
2.4.1.1 <i>Solubilidade em água (S)</i>	31
2.4.1.2 <i>Pressão de vapor (Pv)</i>	31
2.4.1.3 <i>Constante da lei de Henry (Kh)</i>	32
2.4.1.4 <i>Coeficiente de partição octanol-água (Kow)</i>	32
2.4.1.5 <i>Coeficiente de adsorção ao carbono orgânico (Koc)</i>	32
2.4.1.6 <i>Tempo de Meia-vida (DT₅₀)</i>	33
2.4.2 Mecanismos de transporte de agrotóxicos no ambiente.....	33
2.4.2.1 <i>Sorção</i>	33
2.4.2.2 <i>Volatilização</i>	34
2.4.2.3 <i>Escoamento</i>	34
2.4.2.4 <i>Lixiviação</i>	35
2.4.3 Mecanismos de degradação de agrotóxicos no ambiente	35
2.4.3.1 <i>Biodegradação</i>	36
2.4.3.2 <i>Hidrólise</i>	37
2.4.3.3 <i>Fotólise</i>	37
2.4.4 Modelagem da dinâmica ambiental dos agrotóxicos	38
2.5 VIGILÂNCIA E MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO NO BRASIL.....	40
2.5.1 Parâmetros de qualidade da água para agrotóxicos: Brasil, União Europeia, Estados Unidos, Canadá e Japão	42
2.5.2 Monitoramento de agrotóxicos na água de consumo humano	47
2.6 PRIORIZAÇÃO NO MONITORAMENTO DE AGROTÓXICOS	50

3 MATERIAL E MÉTODOS.....	52
3.1 ETAPA 1 - DEFINIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	54
3.2 ETAPA 2 - DEFINIÇÃO DAS CULTURAS E ÁREAS DE RISCO DE CONTAMINAÇÃO POR AGROTÓXICOS.....	55
3.2.1 Definição dos indicadores.....	55
3.2.2 Levantamento da produção agrícola.....	56
3.2.3 Análise espacial da produção agrícola.....	56
3.2.4 Demais indicadores.....	57
3.2.5 Construção da base de dados.....	58
3.2.6 Sobreposição dos planos de informação.....	58
3.2.7 Mapa Síntese.....	59
3.3 ETAPA 3 - IDENTIFICAÇÃO DOS IA'S PRIORITÁRIOS.....	60
3.3.1 Levantamento da comercialização de agrotóxicos no estado do Espírito Santo.....	60
3.3.2 Caracterização físico-químicas dos ingredientes ativos.....	61
3.3.3 Potencial de contaminação dos recursos hídricos.....	61
3.3.4 Probabilidade de ocorrência em mananciais.....	63
3.4 ETAPA 4 - IDENTIFICAÇÃO DAS ÉPOCAS PRIORITÁRIAS PARA O MONITORAMENTO.....	64
3.4.1 Caracterização climática das áreas prioritárias.....	64
3.4.2 Fenologia e fitossanidade das culturas.....	64
3.4.3 Cruzamento das informações.....	65
3.5 ETAPA 5 – VERIFICAÇÃO DE USO DO MÉTODO.....	66
3.5.1 Triagem dos meses prioritários.....	66
3.5.2 Análise estatística.....	66
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	68
4.1 CULTURAS E ÁREAS PRIORITÁRIAS.....	68
4.1.1 Área plantada.....	68
4.1.2 Demais indicadores.....	71
4.1.2.1 <i>Utilização de agrotóxicos</i>	71
4.1.2.2 <i>Despesa com agrotóxicos</i>	72
4.1.2.3 <i>Uso da terra para lavouras</i>	73
4.1.2.4 <i>Número de estabelecimentos agropecuários</i>	74
4.1.3 Áreas de risco de contaminação ambiental por agrotóxicos.....	75

4.2 LEVANTAMENTO DA COMERCIALIZAÇÃO DE AGROTÓXICOS NO ESTADO DO ESPÍRITO SANTO	81
4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS INGREDIENTES ATIVOS	84
4.4 RISCO DE CONTAMINAÇÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS	86
4.4.1 Probabilidade de ocorrência em mananciais	87
4.4.2 Ingredientes ativos associados às culturas prioritárias.....	90
4.5 ÉPOCA DE MONITORAMENTO DOS INGREDIENTES ATIVOS	91
4.5.1 Café	91
4.5.2 Cana-de-açúcar.....	94
4.5.3 Milho.....	97
4.5.4 Banana.....	99
4.6 ANÁLISE CONJUNTA DA PRIORIDADE DE MONITORAMENTO	100
4.7 VERIFICAÇÃO DE USO DO MÉTODO.....	102
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	118
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	119
APÊNDICE A - Resultados das análises de qualidade da água realizadas para o monitoramento do ingrediente ativo 2,4-D no estado do Espírito Santo entre os anos de 2018 e 2019.....	138
APÊNDICE B - Resultados das análises de qualidade da água realizadas para o monitoramento do ingrediente ativo Atrazina no estado do Espírito Santo entre os anos de 2018 e 2019.....	141
APÊNDICE C - Resultados das análises de qualidade da água realizadas para o monitoramento do ingrediente ativo Diuron no estado do Espírito Santo entre os anos de 2018 e 2019.....	144
APÊNDICE D - Resultados das análises de qualidade da água realizadas para o monitoramento do ingrediente ativo Glifosato no estado do Espírito Santo entre os anos de 2018 e 2019.....	147
APÊNDICE E - Resultados das análises de qualidade da água realizadas para o monitoramento do ingrediente ativo Simazina no estado do Espírito Santo entre os anos de 2018 e 2019.....	150
APÊNDICE F - Resultados das análises de qualidade da água realizadas para o monitoramento do ingrediente ativo Tebuconazol no estado do Espírito Santo entre os anos de 2018 e 2019.....	153

1 INTRODUÇÃO

O termo agrotóxico pode ser utilizado para descrever agentes empregados na defesa de culturas agrícolas contra plantas daninhas, pragas e doenças (MOHAMED; PALEOLOGOS, 2018). Desde os tempos mais remotos as civilizações humanas já utilizavam compostos de diferentes origens com esta finalidade. O primeiro agrotóxico conhecido da história foi o pó de enxofre elementar utilizado na Suméria, aproximadamente 4.500 anos atrás. Homero, em 1.000 antes de Cristo (a.C.) cita em sua obra Odisseia o uso de enxofre para a limpeza e remoção de insetos. A 900 anos depois de Cristo (d.C), chineses já utilizavam arsênio para controlar insetos de jardim. No século XIX surgiram novos agrotóxicos como o piretro e a rotenona, extraídos de plantas. Até a década de 1930, esse tipo de substância era em sua maioria de origem natural, até o surgimento do Dicloro-Difenil-Tricloroetano (DDT), primeiro dos agrotóxicos químicos, que desde então tornaram-se maioria (BOLOGNESI; MERLO, 2019; PARWEEN; JAN, 2019).

O emprego de tais substâncias na agricultura está baseado na garantia da segurança alimentar, uma vez que aproximadamente 30% da produção global é perdida em pré ou pós-colheita devido a pragas, doenças e plantas daninhas (PARWEEN; JAN, 2019). Tal fato se torna ainda mais relevante tendo em vista a importância econômica do setor agrícola brasileiro, que hoje é voltado, principalmente, à exportação de *commodities* para o mercado internacional (AMARAL, GUIMARÃES 2017). Contudo, é sabido que há vários impactos negativos de ordem sanitária e ambiental atrelados ao manejo inadequado das atividades agrícolas (DE DEUS; BAKONYI, 2012).

Dentre os componentes ambientais afetados pela agricultura, a água merece destaque por estar diretamente associada à saúde humana e a de outros seres vivos. De acordo com a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO), o setor da agricultura é responsável por 70 % das captações de água em todo mundo, tendo importante papel em sua poluição. Dentre os principais contaminantes hídricos provenientes do setor agrícola estão nutrientes, sais, sedimentos, carbono orgânico, patógenos, metais, resíduos de drogas e os agrotóxicos (FAO, 2017). Este pode um fator preocupante levando em conta a importância do Brasil para a disponibilidade hídrica mundial. Segundo a Agência Nacional das Águas (ANA 2009), o país é detentor de 12 % de toda água doce do mundo, valor que sobe para 34,9 % considerando apenas as Américas.

Existem diversos relatos na literatura a respeito dos efeitos da intoxicação de humanos e animais por agrotóxicos. Tais compostos estão relacionados a alterações no desenvolvimento, problemas psicológicos como depressão e suicídio, cânceres e má-formações congênitas

(DHANANJAYAN; RAVICHANDRAN, 2018). Tendo em conta a importância da água para a sobrevivência humana, as estações de tratamento de água para consumo humano devem ser capazes de fornecer este recurso de forma regular, com quantidade e qualidade adequada. Da mesma forma, o pessoal responsável pelo planejamento, projeto, implantação, operação, manutenção e gestão dos sistemas devem ter condições de considerar e incluir esta realidade em suas atividades (HELLER; PÁDUA, 2010).

Contudo, a contaminação dos recursos hídricos por agrotóxicos no Brasil ainda é um tema pouco pesquisado, onde há um número reduzido de informações prontamente disponíveis e diversas dificuldades técnicas e operacionais a serem superadas (CARNEIRO *et al.*, 2015). Apesar de haver exigência legal para o monitoramento destas substâncias na água de consumo humano dos municípios brasileiros, prevista no Anexo XX da Portaria de Consolidação (PC) nº 5 de 2017 (BRASIL, 2017), o que se vê é um rápido e contínuo aumento do número de agrotóxicos com uso autorizado no país (MAPA, 2020a), enquanto o número de municípios que realizaram o monitoramento em 2019 não ultrapassou 12 % do total (BRASIL, 2020). Segundo Chow *et al.* (2020), uma das principais dificuldades para a difusão do monitoramento de agrotóxicos na água é a definição de estratégias adequadas à diversidade de fatores envolvidos nesta atividade.

Conforme a PC nº 5 de 2017 o monitoramento de agrotóxicos na água de consumo humano deve ser realizado conforme plano específico observando a sazonalidade agrícola da região (Art 41, § 5º da referida portaria) . Na elaboração de tal plano devem ser identificadas as áreas, as culturas e os compostos prioritários para o monitoramento (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2014). Desta forma, os métodos de triagem e análises de risco para agrotóxicos com abordagens multidisciplinares se apresentam como uma alternativa, pois permitem a definição de compostos relevantes e não relevantes, épocas prioritárias e não prioritárias, frequência e pontos ideais de amostragem, podendo auxiliar no planejamento do monitoramento (VRYZAS; RAMWELL; SANS, 2020).

É neste ponto que o presente estudo se insere, buscando a proposição de um método que torne mais factível o monitoramento de agrotóxicos na água de consumo humano, promovendo assim o uso racional de recursos públicos e de força de trabalho, contribuindo para a conservação dos recursos hídricos e manutenção da saúde da população brasileira. Além disso, o adequado monitoramento se faz necessário para que se tenham informações precisas sobre a qualidade da água fornecida à população, subsidiando o planejamento, a tomada de decisão e análises da efetividade de intervenções neste setor.

1.2 OBJETIVO

Propor um método para a identificação das culturas, municípios, ingredientes ativos (IA's) e épocas prioritárias para o monitoramento de agrotóxicos na água de consumo humano, tendo o estado do Espírito Santo como estudo de caso.

Objetivos específicos

- Indicar as culturas de maior representatividade no cenário estadual;
- Indicar os municípios com maior risco de contaminação ambiental por agrotóxicos associados a cada uma das culturas prioritárias;
- Indicar os IA's prioritários para o monitoramento na água de consumo humano;
- Analisar o desenvolvimento fenológico e a fitossanidade das culturas prioritárias;
- Indicar as épocas de aplicação dos IA's prioritários em cada uma das culturas escolhidas;
- Indicar a época mais adequada para o monitoramento dos IA's utilizados em cada uma das culturas na água de consumo humano;
- Validar estatisticamente os resultados obtidos no método proposto.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 HISTÓRICO DO USO DE AGROTÓXICOS NO BRASIL

Na década de 50 teve início a Revolução Verde, um processo de modernização agrícola que trouxe consigo profundas mudanças no modelo tradicional de trabalho no campo em todo o mundo, assim como em seus efeitos sobre o ambiente e a saúde humana. Foi disponibilizada uma ampla gama de implementos agrícolas inéditos como maquinário moderno, cercas eletrificadas, sementes certificadas e, junto a isso, uma diversidade de agentes químicos destinados ao controle de pragas e doenças, os chamados agrotóxicos (PERES; MOREIRA; DUBOIS, 2003). A Lei Federal nº 7.802, de 11 de julho de 1989, que trata especificamente destas substâncias no Brasil, as define como:

[...] Produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, [...] substâncias e produtos, empregados como desfolhantes, desseccantes, estimuladores e inibidores de crescimento (Art. 2º, inciso I da Lei nº 7.802 de 11 de julho de 1989).

Houve, a partir da década de 1950, grande incentivo por parte dos governos de países agrícolas à disseminação do uso destes novos pacotes tecnológicos. No caso do Brasil, em específico, tal processo teve início a partir da adoção do programa de extensão rural baseado no modelo norte-americano e a criação de escritórios de assistência técnica munidos de engenheiros agrônomos, veterinários e economistas. Tratava-se de uma época de grande euforia para os técnicos agrícolas, políticos e agricultores, onde se parecia ter chegado à solução para lidar com muitos problemas até então enfrentados pela agricultura convencional (CARVALHO; NODARI; NODARI, 2017).

A produção e consumo destes produtos se consolidaram no Brasil a partir dos anos 1970, surgindo do aumento na demanda provocada pela aprovação do Sistema Nacional de Crédito Rural em 1965, que promoveu rápida expansão do setor agrícola. Através da criação do Programa Nacional de Defensivos Agrícolas (PNDA), no âmbito do II Plano Nacional de Desenvolvimento, foi possível o aporte de recursos para a criação de um polo industrial para a produção de agrotóxicos no território nacional (PELAEZ; TERRA; SILVA, 2010). Em meados

da década de 70 se observava a comercialização dos primeiros agrotóxicos em larga escala no território nacional, com disponibilidade para estoque e consumo, após um progressivo processo de modernização da agricultura extensiva (PERES; MOREIRA; DUBOIS, 2003).

Conforme relata Terra (2008), a vigência do PNDA (1975/1979) coincidiu com a entrada de empresas transnacionais de agrotóxicos no mercado brasileiro, um reflexo das facilidades fiscais e financeiras oferecidas e da possibilidade de prolongamento do ciclo de vida de seus produtos, muitos já em desuso ou com registros próximos ao vencimento em outros países. Na década de 1990 o mercado mundial de agrotóxicos passou por um processo de concentração, com várias fusões e formações de *joint ventures*, processo replicado no mercado nacional. Outro fator importante deste período foi a abertura comercial, tornando mais simples e barata a importação de matérias primas e produtos técnicos (TERRA, 2008).

Desde os anos 2000, o Brasil tem mostrado os maiores índices de aumento das importações mundiais de agrotóxicos, tornando este o segundo maior mercado nacional, com vendas da ordem de US\$ 11,5 bilhões em 2013, mantendo-se, no mesmo ano, como maior importador mundial, com um valor de US\$ 3 bilhões. Uma situação preocupante, tanto do ponto de vista ambiental quanto do ponto de vista de saúde pública (PELAEZ *et al.*, 2015; Souza *et al.*, 2017). Dados do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) (2020a), descritos na Figura 1, indicam um crescimento expressivo do número de agrotóxicos registrados no Brasil nos últimos anos, principalmente entre os anos de 2016 e 2019. Um período sem precedentes na difusão do uso destas substâncias.

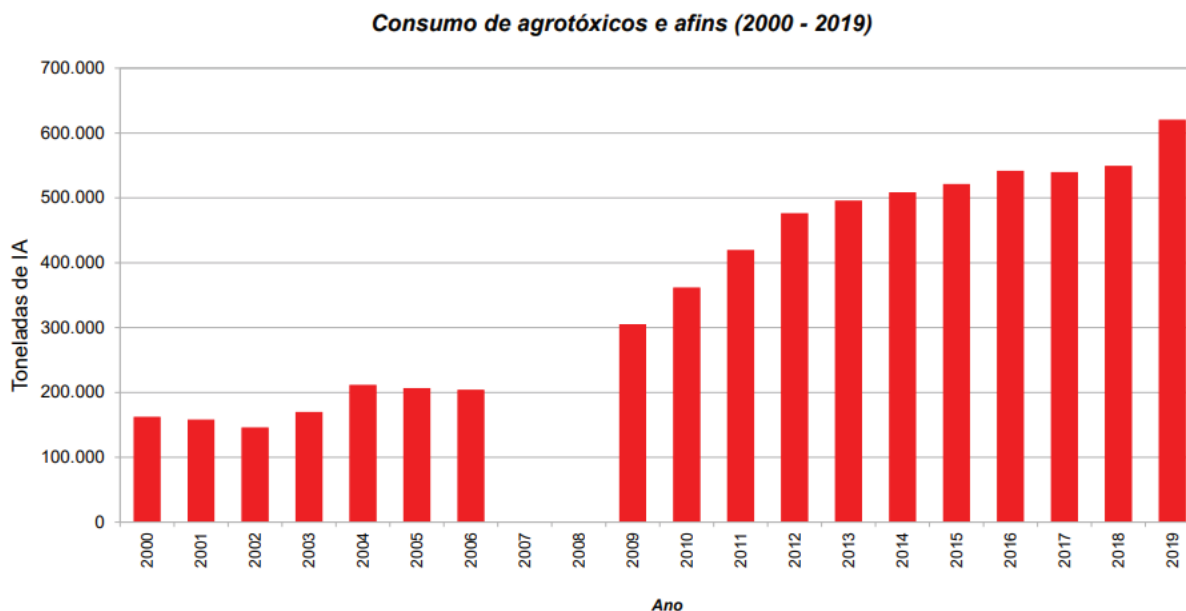
Figura 1 - Total de agrotóxicos e afins registrados por ano no Brasil entre 2005 e 2019.



Fonte: MAPA (2020a).

Informações de consumo de agrotóxicos em toneladas (ton) no território nacional (IBAMA, 2020) (Figura 2) reforçam tal constatação, apontando um crescimento da quantidade consumida no país entre 2000 e 2019, principalmente a partir do ano de 2009.

Figura 2 - Comercialização de agrotóxicos no Brasil entre 2000 e 2019, em toneladas.



Fonte: IBAMA (2020).

Dados a nível mundial demonstram como o Brasil tem galgado colocações cada vez mais altas no ranking de países consumidores de agrotóxicos. Segundo Moraes (2019), o país partiu de um consumo de 58 mil toneladas em 1991, chegando a 375 mil toneladas em 2015. Sozinho, o Brasil foi responsável por 9,2% do total consumido a nível mundial no ano de 2015, ficando atrás apenas dos Estados Unidos com 9,9 % e da China, maior país consumidor, responsável por 43,6% do consumo mundial naquele ano.

Para compreender como funciona o comércio e o uso de agrotóxicos, é importante compreender suas bases legais, que regem toda a sua dinâmica. Na próxima sessão são apresentados os principais marcos regulatórios utilizados ao longo da história dos agrotóxicos no Brasil, de modo a demonstrar como tem evoluído a legislação pertinente.

2.2 MARCOS REGULATÓRIOS DOS AGROTÓXICOS NO BRASIL

A primeira lei destinada à regulação de agrotóxicos no Brasil foi o decreto nº 24.114 de 1934, conhecido como Regulamento para Defesa Vegetal Sanitária que tratava do registro de inseticidas e fungicidas no território nacional (PELAEZ *et al.*, 2015). Segundo Terra (2008), uma das principais características do decreto era a centralização do poder de deliberar sobre agrotóxicos nas mãos da União. Aos estados era incumbida a função de fiscalizar, através da

realização de testes laboratoriais, se as características físico-químicas dos produtos estavam de acordo com as informações prestadas pela empresa fabricante ao Serviço de Defesa Sanitária Vegetal (SDV). O SDV era o principal órgão federal responsável pelo registro de agrotóxicos, além do Serviço de Saúde Pública, órgão do Ministério da Saúde.

As exigências impostas pelo decreto nº 24.114 para o registro eram: amostra dos produtos ou preparados; certidão de análise química realizada no Instituto de Química Agrícola ou outra repartição oficial indicada pelo Serviço de Saúde Pública; instruções para uso; indicação da sede da fábrica ou estabelecimento; marca comercial, e outros esclarecimentos que se tornassem necessários. Se atendidos todos os critérios, o registro era concedido com uma validade de 5 anos (art. 53º - Decreto nº 24.114 de 1934). O decreto não previa, entretanto, nenhuma classificação sobre a toxicologia dos compostos, facilitando a entrada de empresas com agrotóxicos em desuso, banidos ou com registros próximos ao vencimento em outros países. Tal situação se manteve até o ano de 1978, quando foi publicada, por iniciativa do Ministério da Agricultura a portaria nº 749, com a primeira classificação toxicológica para agrotóxicos (TERRA, 2008).

Em 1989 foi publicada a Lei nº 7.802, conhecida como Lei dos Agrotóxicos, vigente até os dias atuais. A nova lei alterou significativamente o processo de obtenção de registros, trazendo mudanças dentre as quais podem ser citadas a proibição do registro de agrotóxicos com toxicidade maior ou igual a aqueles já registrados; a obrigatoriedade de receituário agrônomo para a sua compra; a necessidade de cadastro de todos os agentes que têm contato direto com agrotóxicos nos órgãos competentes para rastreamento de informações sobre os riscos toxicológicos; testes de toxicologia e análises documentais mais criteriosas por parte dos órgãos competentes, aumentando os custos e o prazo para obtenção de registro e, o ponto mais marcante; a divisão da estrutura de registro entre o MAPA, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e o Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). Tais modificações tornaram a legislação brasileira uma das mais modernas e rigorosas do mundo (TERRA, 2008; PELAEZ; TERRA; SILVA, 2010).

O marco regulatório mais exigente trouxe consigo uma divisão de opiniões nas discussões a respeito dos agrotóxicos que persiste até os dias atuais (PORTO, 2018). Em uma ponta encontram-se a indústria de agrotóxicos e transgênicos, e os grandes latifundiários, que tendem a interferir no processo regulatório e nas tomadas de decisão através de influência política, ideológica e financeira. Na outra ponta se encontram órgãos e organizações não governamentais que defendem a soberania alimentar, a conservação do meio ambiente e da saúde pública. Como afirma Moraes (2019), os grupos relacionados ao agronegócio se

posicionam a favor de regulamentações menos restritivas apoiando-se, principalmente, em argumentos sobre garantia da segurança alimentar, enquanto grupos ligados ao setor do meio ambiente e da saúde pública apoiam regulações mais restritivas e tecnologias alternativas ambientalmente sustentáveis.

Diante de pressões oriundas das associações e órgãos defensores dos interesses rurais brasileiros, e da necessidade de agilização e harmonização do sistema de registro para melhor circulação de agrotóxicos entre países do Mercosul, foi publicado o Decreto nº 4.074 de 2002. O decreto buscou agilizar o processo de registro e trouxe como maior modificação a criação do registro de produtos técnicos equivalentes (art. 10 do referido decreto). Na nova modalidade de registro, a empresa que deseja o registro deve provar através de análises, que há equivalência entre as características físico-químicas do novo produto técnico e o seu equivalente já registrado. Entretanto, o decreto causou efeitos contrários tornando mais rígida a avaliação nesta nova modalidade, que antes era realizada por revisão bibliográfica, deixando, assim, margem para a subjetividade das referências utilizadas (PELAEZ; TERRA; SILVA, 2010).

Um novo decreto, nº 5.981 de 2006, foi publicado com o intuito de agilizar, efetivamente, o registro de produtos técnicos por equivalência (PELAEZ; TERRA; SILVA, 2010). Seu texto estabeleceu um processo de registro em três fases sucessivas. Na primeira fase apresentam-se os lados técnico-científicos de características físico-químicas e de síntese. Se o produto candidato se enquadrar nos parâmetros de equivalência, concede-se o registro. Caso não se comprove a equivalência, passa-se para a segunda fase, onde são conduzidos testes de toxicidade aguda e mutagenicidade do produto candidato. Se os resultados da análise forem condizentes com aqueles obtidos para o produto equivalente registrado, é concedido o registro. Se ainda assim não houver equivalência, são procedidos testes de toxicidade crônica. Caso o produto candidato não seja aprovado em nenhuma das fases, ele pode ser submetido ao registro tradicional para novos produtos (BRASIL, 2006).

Encontra-se em tramitação até os dias atuais, um novo marco regulatório para os agrotóxicos no Brasil, proposto no Projeto de Lei (PL) nº 6.299 de 2002, que substituiria a Lei dos Agrotóxicos de 1989. Tal PL trouxe consigo uma série de polêmicas, tendo sido apelidado de “Pacote do Veneno” por simplificar o processo de registro destas substâncias (Porto, 2018). De acordo com a Associação Brasileira de Saúde Coletiva (ABRASCO), entre as principais modificações em relação a lei vigente podem ser citadas a substituição do termo “agrotóxico” por “defensivo fitossanitário” (art. 1º); a facilitação do uso urbano destas substâncias (art. 3º); a desconstrução da estrutura tripartite para o registro de novos agrotóxicos através da criação da Comissão Técnica Nacional de Fitossanitários (CTNFito) no âmbito do MAPA, removendo o

poder de veto da ANVISA e do IBAMA (art. 6º); e a não-obrigatoriedade de receituário agrônomo expedido por engenheiro agrônomo para a utilização de agrotóxicos (art 54º) (ABRASCO, 2018). Em 2018 o PL foi aprovado pela Comissão Especial da Câmara dos Deputados, com 18 votos favoráveis contra 9 contrários (NETO; COSTA, 2020).

2.3 A PROBLEMÁTICA DO USO DE AGROTÓXICOS

Como visto, o uso de agrotóxico é um dos pilares nos quais se apoia o modelo de práticas agrícolas contemporâneas, notadamente a agricultura intensiva (MONTAGNER *et al.*, 2014). Mas apesar de promoverem aumentos na capacidade de oferta de alimentos, vale salientar que existem diversos impactos negativos atrelados ao uso dessas substâncias tão difundidas na agricultura brasileira (PORTO; MILANEZ, 2009). A Lei dos Agrotóxicos (nº 7.802/89) já previa quando de sua publicação, em seu artigo 3º, que:

[...] § 6º Fica proibido o registro de agrotóxicos, seus componentes e afins:

- a) para os quais o Brasil não disponha de métodos para desativação de seus componentes, de modo a impedir que os seus resíduos remanescentes provoquem riscos ao meio ambiente e à saúde pública;
- b) para os quais não haja antídoto ou tratamento eficaz no Brasil;
- c) que revelem características teratogênicas, carcinogênicas ou mutagênicas, de acordo com os resultados atualizados de experiências da comunidade científica;
- d) que provoquem distúrbios hormonais, danos ao aparelho reprodutor, de acordo com procedimentos e experiências atualizadas na comunidade científica;
- e) que se revelem mais perigosos para o homem do que os testes de laboratório, com animais, tenham podido demonstrar, segundo critérios técnicos e científicos atualizados;
- f) cujas características causem danos ao meio ambiente (Art. 3º, § 6 da Lei nº 7.802 de 11 de julho de 1989).

O que demonstra que a preocupação com os efeitos colaterais desses produtos já é antiga. Na próxima sessão são apresentados os principais riscos à saúde pública e ao meio ambiente relacionados ao uso de agrotóxicos.

2.3.1 Agrotóxicos e saúde pública

Desde a primeira classificação toxicológica para os agrotóxicos no Brasil, trazida no ano de 1979 pela portaria nº 749 do Ministério da Agricultura, houveram sucessivas revogações e publicações de novas portarias como nos anos de 1980, 1985 e 1992 com mudanças na classificação de tais substâncias quanto a seus riscos para a saúde humana (TERRA, 2008). Atualmente, a legislação responsável por esta classificação é a Portaria nº 294, de 29 de julho de 2019, da Diretoria Colegiada da ANVISA, que classifica os agrotóxicos

em 5 categorias diferentes, sendo: Categoria 1 – Produto Extremamente Tóxico; Categoria 2 – Produto Altamente Tóxico; Categoria 3 – Produto Moderadamente Tóxico; Categoria 4 – Produto Pouco Tóxico; Categoria 5 – Produto Improvável de Causar Dano Agudo; e Não Classificado – Produto Não Classificado (ANVISA, 2019).

A exposição humana aos agrotóxicos pode ocorrer de diferentes maneiras, as principais formas de contaminação incluem aplicação agrícola, desinfecção de edifícios, uso em jardins, campos e gramados, contato com resíduos de fabricação, uso indevido e manipulação em acidentes (ZELIGER, 2008).

A entrada de tais substâncias no corpo humano pode ocorrer por três vias principais: pela pele (cutânea), pela boca (ingestão) e pelos pulmões (inalação) (OMS, 2001). Em relação à ingestão, a maioria dos casos são representados por acidentes onde os agrotóxicos são removidos de suas embalagens originais e depositados em recipientes que entram em contato com água ou alimentos; pela falta de higienização das mãos ao fumar ou comer após contato com os agrotóxicos; ou mesmo a ingestão proposital em tentativas de suicídio. Uma vez ingeridas, essas substâncias são absorvidas ao longo do trato gastrointestinal chegando à corrente sanguínea, onde podem ser distribuídas por todo o corpo. No caso das inalações, a rápida absorção pelo sistema respiratório é um agravante. Esse tipo de intoxicação ocorre principalmente através da inalação de gotículas e partículas finas durante o manuseio e aplicação dos agrotóxicos. Na exposição cutânea, a principal causa é a falta de uso dos Equipamentos de Proteção Individual (EPI's) durante o manejo e aplicação (SARWAR, 2015; DAMALAS; KOUTROUBAS, 2016), problema agravado em países em desenvolvimento como o Brasil, onde trabalhadores rurais nem sempre contam com a infraestrutura adequada (FAO, 1990).

A intoxicação humana por agrotóxicos é uma combinação de fatores ambientais e ocupacionais e, portanto, a depender da forma e intensidade com que ocorre, pode apresentar efeitos mais ou menos graves (DAMALAS; KOUTROUBAS, 2016). Segundo o Ministério da Saúde (2006), as intoxicações por agrotóxicos podem ser divididas em dois grupos principais: intoxicações agudas e crônicas. O grupo das intoxicações agudas é representado por sintomas que surgem de forma súbita em menos de 24 horas após o contato, sendo necessária apenas uma exposição ao agrotóxico, podendo ainda variar em nível de gravidade conforme a intensidade dos sintomas observados, como descrito no Quadro 1. As intoxicações crônicas, por sua vez são resultados das exposições a longo prazo a agrotóxicos, mesmo que em doses pequenas. Esse tipo de intoxicação possui um diagnóstico mais difícil devido as dificuldades

para estabelecer uma relação causa/efeito, principalmente quando há exposição a diferentes agrotóxicos, situação comum na agricultura brasileira (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2006).

Quadro 1 - Tipos de intoxicação aguda por agrotóxicos e seus respectivos sintomas.

Tipo de Intoxicação Aguda	Sintomas
Intoxicação Aguda Leve	Cefaléia, irritação cutâneo-mucosa, dermatite de contato irritativa ou por hipersensibilização, náusea e discreta tontura.
Intoxicação Aguda Moderada	Cefaléia intensa, náusea, vômitos, cólicas abdominais, tontura mais intensa, fraqueza generalizada, parestesia, dispnéia, salivação e sudorese aumentadas.
Intoxicação Aguda Grave	Miose, hipotensão, arritmias cardíacas, insuficiência respiratória, edema agudo de pulmão, pneumonite química, convulsões, alterações da consciência, choque, coma, podendo evoluir para óbito.

Fonte: Adaptado do Ministério da Saúde (2006).

Existem diversos estudos indicando correlação entre exposição à agrotóxicos e o surgimento de problemas de saúde em seres humanos. Dentre as principais consequências dessa exposição podem ser citados problemas do sistema respiratório como asma; irritações de pele e mucosas; problemas de ordem neurológica como Doença de Parkinson e distúrbios cognitivos; desordens hormonais e reprodutivas; problemas imunológicos; doenças crônicas; diabetes; danos no DNA; alterações cromossômicas; mutações genéticas e câncer (BOLOGNESI; MERLO, 2019; DHANANJAYAN; RAVICHANDRAN, 2018; GARCÍA-GARCÍA *et al.*, 2016; JI *et al.*, 2020; KIM; KABIR; JAHAN, 2016; LEE; CHOI, 2020; LOPES; ALBUQUERQUE, 2018; MOSHOU *et al.*, 2020; SUGENG *et al.*, 2013; TAIWO, 2019).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) realiza estudos sobre a toxicidade e carcinogenicidade de agrotóxicos, reportando através do *National Primary Drinking Water Standards*, os riscos dos IA's. Esse é o caso de alguns agrotóxicos como o glifosato e o 2,4-D, IA's mais comercializados no Brasil, relacionados a problemas no fígado, rins e distúrbios reprodutivos, alacloro e atrazina, identificados com alto potencial carcinogênico, e a simazina, relacionada a problemas sanguíneos (US EPA, 2009). A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC), realiza a classificação do potencial carcinogênico de diversas substâncias, dentre as quais se encontram agrotóxicos como o 2,4-D e o glifosato (IARC, 2020).

Outro ponto importante é que os agrotóxicos são formulados por diferentes IA's e substâncias solventes e/ou surfactantes que, quando combinadas, podem desencadear reações adversas distintas daquelas esperadas para cada composto isoladamente, gerando efeitos de difícil previsão (SZÉKÁCS; DARVAS, 2020). O mesmo se aplica a outros poluentes que podem estar presentes no ambiente e susceptíveis a reações ao entrar em contato com os agrotóxicos após a aplicação. Desta forma é difícil fazer avaliações precisas de toxicidade de agrotóxicos avaliando IA's isolados de outros produtos presentes em sua formulação final ou daqueles que se espera que haja interação após a aplicação (ZELIGER, 2008).

2.3.2 Agrotóxicos e ambiente

Além de riscos à saúde pública, a ampla utilização de agrotóxicos traz riscos para o ambiente, seja pela contaminação das comunidades de seres vivos ou pela contaminação de componentes bióticos e abióticos dos ecossistemas (água, ar, biota, solo, sedimentos, etc). Os impactos dessas substâncias sobre o ambiente podem ocorrer através da modificação em curto ou longo prazo, do funcionamento normal de um ecossistema, gerando assim, perdas de ordem econômica, social e estética (PERES; MOREIRA; DUBOIS, 2003; PARWEEN; JAN, 2019).

No Brasil, a classificação da toxicidade ambiental dos agrotóxicos é realizada pelo IBAMA conforme a Portaria Normativa nº 84, de 15 de outubro de 1996 que, baseando em parâmetros de bioacumulação, persistência, transporte, toxicidade a diversos organismos, potencial mutagênico, teratogênico e carcinogênico, divide essas substâncias em 4 classes diferentes, sendo: Classe I – Produto Altamente Perigoso; Classe II – Produto Muito Perigoso; Classe III – Produto Perigoso e Classe IV – Produto Pouco Perigoso (IBAMA, 1996).

Parween & Jan (2019) relatam diversos prejuízos ambientais causados pela contaminação por agrotóxicos, como: declínio das florestas; contaminação do ar e deposição ácida; quedas nas produções de peixe devido a morte de invertebrados por intoxicação; perdas no crescimento vegetal devido à menor disponibilidade de nutrientes causada pela morte de microrganismos do solo; e sérias alterações em cadeias alimentares devido à redução de organismos de base. Em cadeias alimentares a biomagnificação pode ser um agravante devido à acumulação de agrotóxicos ao longo dos níveis tróficos, podendo chegar inclusive ao ser humano. Esse processo é intensificado quando ocorre contaminação por agrotóxicos com baixa solubilidade em água e elevada hidrofobicidade (DROUILLARD, 2008).

Segundo Peres, Moreira & Dubois (2003) um dos mais graves impactos ambientais do uso de agrotóxico é a contaminação de organismos não-alvo que não trazem prejuízos ao cultivo agrícola. Através da deriva, gotículas suspensas no ar durante a aplicação das

substâncias são deslocadas para áreas distantes, podendo se depositar sobre outras plantas, superfícies e causar contaminação, de forma direta ou indireta, através do contato com superfícies contaminadas (SILVA *et al.*, 2014).

Um exemplo claro desse fenômeno é o caso das abelhas, consideradas umas das mais importantes espécies polinizadoras, que têm desaparecido a taxas sem precedentes (SILVA *et al.*, 2014). Os impactos em indivíduos de espécies polinizadoras podem resultar em efeitos de ordem superior em populações de espécies sociais e solitárias, levando potencialmente a desordens em escala ecossistêmica nos serviços de polinização e dispersão da biodiversidade. A propagação de efeitos através dos níveis de organização é um difícil aspecto da relação polinizadores-agrotóxicos, ou mesmo da toxicologia em geral, mas também um dos mais importantes, pois os efeitos de ordens mais altas são os que mais interessam ao ser humano, onde a função ecológica está em debate (PARWEEN; JAN, 2019; SPONSLER *et al.*, 2019).

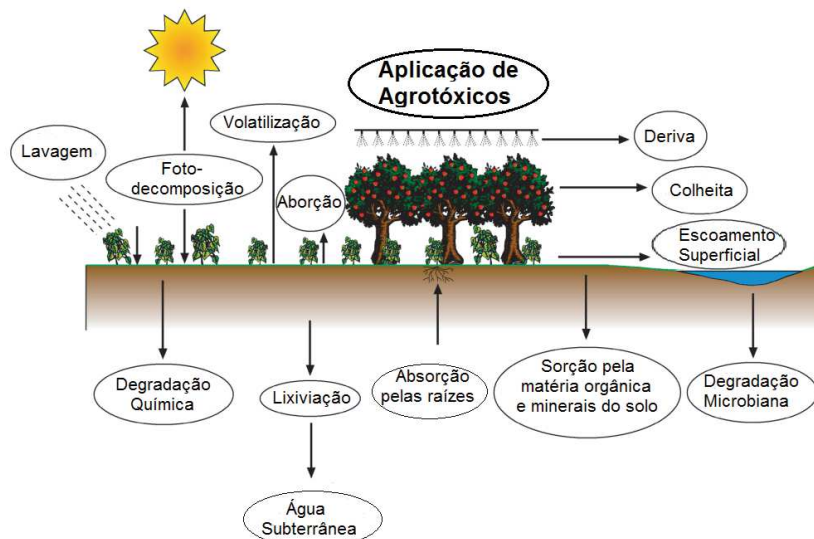
Estudos recentes têm demonstrado os efeitos negativos dos agrotóxicos sobre outras espécies. Raibeemol & Chitra (2020) identificaram alterações imunológicas, hormonais e histopatológicas em peixes de água doce expostos ao inseticida clorpirifós, revelando os riscos destas substâncias aos ecossistemas aquáticos. O glifosato, IA mais consumido no Brasil (IBAMA, 2020), e o AMPA mostraram ligação a quedas na resposta imune de mexilhões a proliferação de patógenos oportunistas (IORI *et al.*, 2019). Herbicidas a base de 2,4-D, IA amplamente utilizado no Brasil (IBAMA, 2020), foram relacionados a prejuízos no desenvolvimento, respiração e natação em girinos causados por danos nos estoques de energia primária (lipídeos, proteínas e carboidratos) (FREITAS *et al.*, 2019). O fungicida mancozebe, também amplamente consumido no Brasil, demonstrou potencial de interferência na reprodução e desenvolvimento de invertebrados em solos brasileiros (CARNIEL *et al.*, 2019).

A contaminação de componentes ambientais também é um fator importante. Visto que 99% dos alimentos originam-se dos solos, ou seja, terras agricultáveis, a produção agrícola repercute diretamente no ambiente físico natural, principalmente, nas fontes hídricas, na cobertura vegetal e no próprio solo (NEGRÃO, 2008). Através da contaminação destes recursos, os agrotóxicos podem se deslocar pelo ambiente, atingindo áreas distantes do ponto original de aplicação. Um exemplo claro é a contaminação dos mananciais de água superficial e subterrânea que coloca em situação de vulnerabilidade a saúde de populações que, em alguns casos, se encontram muito adiante do ponto em que houve a contaminação e que, ainda assim, terão a qualidade da água consumida prejudicada (PERES; MOREIRA; DUBOIS, 2003).

2.4 DINÂMICA AMBIENTAL DOS AGROTÓXICOS

Entender o comportamento e o destino dos agrotóxicos no ambiente é de grande valor para a compreensão de sua dinâmica e dos possíveis riscos oferecidos ao ambiente e a saúde pública (SPADOTTO *et al.*, 2010). Conforme relatam Gebler & Spadotto (2004) o comportamento e o destino de um agrotóxico no ambiente é determinado por fatores extrínsecos, como temperatura, umidade, acidez e níveis de matéria orgânica do meio e, inclusive o método de aplicação, e fatores intrínsecos a tais substâncias como suas estruturas moleculares e características físico-químicas. A combinação destes fatores determina seu destino através de processos de retenção, de transporte e de transformação (SPADOTTO, 2006). A Figura 3 traz uma representação simplificada dos principais processos envolvidos no comportamento ambiental dos agrotóxicos.

Figura 3 - Processos responsáveis pelo destino dos agrotóxicos aplicados no meio ambiente.



Fonte: Adaptado de Sarmah, Müller & Ahmad (2004).

Para a correta compreensão do comportamento ambiental dos agrotóxicos se faz necessário, primeiro, esclarecer quais são as principais formas de entrada destas substâncias no ambiente. A contaminação ambiental por tais compostos pode ocorrer por fontes pontuais, como o lançamento de efluentes contaminados, e por fontes difusas, através de lixiviação, escoamento superficial ou subsuperficial e deriva (SRIVASTAVA *et al.*, 2018). As vias de aplicação de agrotóxicos podem ser classificadas entre via sólida, líquida e gasosa. Na via sólida são aplicados sobre o solo, grânulos de peso suficiente para que não sejam transportados pelo vento. A aplicação por via líquida é a mais difundida, onde o produto é diluído em água ou

em um adjuvante e então aplicado por pulverização terrestre ou aérea. A forma gasosa é a menos comum, sendo utilizada apenas em casos específicos (SPADOTTO, 2006).

Nas sessões seguintes serão descritas as principais características físico-químicas, e mecanismos de transporte e degradação envolvidos na dinâmica ambiental dos agrotóxicos.

2.4.1 Características físico-químicas dos agrotóxicos

Somente com o conhecimento das propriedades físico-químicas de um agrotóxico, é possível inferir o comportamento de suas moléculas no ambiente e prever ou minimizar seus danos ambientais (PEREIRA *et al.*, 2016). Desta forma, essa sessão apresenta as principais características físico-químicas dos agrotóxicos relacionadas à sua dinâmica ambiental.

2.4.1.1 Solubilidade em água (S)

A solubilidade em água pode ser definida como a concentração máxima de um produto químico que pode ser dissolvida em água pura a uma determinada temperatura (SCHWARZENBACH; GSCHWEND; IMBODEN, 2003). Esta propriedade é, geralmente, mensurada em miligramas por litro (mg/L) ou em partes por milhão (ppm) e seus valores são utilizados como medidas de comparação. A quantidade dissolvida observada em campo pode ser afetada pela temperatura, pelo potencial hidrogeniônico (pH) e a presença de outras substâncias químicas. De um modo geral, agrotóxicos mais solúveis tem maior potencial de transporte para dentro e fora do local por escoamento e lixiviação (KERLE; JENKINS; VOGUE, 2007).

2.4.1.2 Pressão de vapor (Pv)

Segundo Schwarzenbach, Gschwend & Imboden (2003) a pressão de vapor não é apenas uma medida da concentração máxima possível de um composto na fase gasosa a uma determinada temperatura, sendo também, uma constante de equilíbrio para a partição de compostos entre a fase gasosa e outras fases líquidas ou sólidas, relacionando-se à taxa de evaporação de um composto. A partir do momento que a pressão de vapor de um composto atinge um nível igual à pressão externa, inicia-se sua transformação para a fase gasosa (POVH *et al.*, 2006). De forma simplificada, a pressão de vapor pode ser definida como “a solubilidade no ar” de um composto a determinada temperatura (MACKAY *et al.*, 2006). Essa propriedade é, geralmente, expressa em Pascal (Pa), milímetro de mercúrio (mm Hg) ou atmosferas (atm) (GEBLER; SPADOTTO, 2004). Se combinada com a solubilidade em água, a pressão de vapor

permite o cálculo da constante da Lei de Henry, uma propriedade mais direta para a determinação do potencial de volatilização de um composto (MACKAY *et al.*, 2006).

2.4.1.3 Constante da lei de Henry (K_h)

A constante da lei de Henry (K_h), pode ser definida como a razão da pressão parcial do ar (Pa) e a concentração de água (mol/m^3), expressando a tendência relativa de partição ar-água (MACKAY *et al.*, 2006). As características de partição ar-água são importantes para a compreensão de muitos processos que afetam o destino de compostos orgânicos no ambiente, como a troca de compostos voláteis e semivoláteis entre ar e chuva ou gotículas de neblina, entre a atmosfera e rios, lagos ou oceanos e entre água residual no solo ou abaixo de sua superfície (SCHWARZENBACH; GSCHWEND; IMBODEN, 2003; SANDER, 2015). A constante de Henry é geralmente utilizada em casos onde a solubilidade e a pressão de vapor são de baixas magnitudes e, portanto, de difícil mensuração. Desta forma, quanto maior o K_h , menor a solubilidade da fração gasosa de um composto em água (MAHAN; MYERS, 2014). Conforme relatam Katyal & Morrison (2007), o K_h pode ser expresso em expressa em $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$, em $\text{atm}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ ou em sua versão adimensional, representada através do K_h' .

2.4.1.4 Coeficiente de partição octanol-água (K_{ow})

O coeficiente de partição octanol-água fornece uma estimativa direta da hidrofobicidade ou da tendência de particionamento de determinado composto de um meio aquoso para meios orgânicos como lipídeos, ceras, e matéria orgânica tal como humus ou ácido húmico (MACKAY *et al.*, 2006). Originado da razão de particionamento de um composto entre dois meios não-miscíveis (fase orgânica e água), o K_{ow} é utilizado para avaliar a tendência de transporte do composto entre esses meios. Permitindo, assim, análises das reações do composto relacionadas ao soluto em que se encontra dissolvido, assim como a tendência de permanência ou transporte do soluto para outros meios, relacionando-se às condições naturais de partição entre água e matéria orgânica do solo, ou entre a água e os tecidos de seres vivos como peixes, aves e mamíferos (GEBLER; SPADOTTO, 2004).

2.4.1.5 Coeficiente de adsorção ao carbono orgânico (K_{oc})

O coeficiente de adsorção ao carbono orgânico se baseia no mesmo princípio que o coeficiente de partição octanol-água, porém, verifica a distribuição do soluto entre a fase líquida (água) e a fase sólida de um solo (argilas ou matéria orgânica) (GEBLER; SPADOTTO, 2004). O K_{oc} é um importante parâmetro capaz de descrever o potencial de mobilidade de

pesticidas no solo, sedimentos e águas subterrâneas. Contudo, devido à complexidade das moléculas agroquímicas, este parâmetro que considera apenas a hidrofobicidade do composto, pode ser ineficiente para produtos polares e iônicos. Sendo afetado, também, pelo pH, propriedades do solo, superfícies minerais e demais fatores que influenciam a adsorção (MACKAY *et al.*, 2006).

2.4.1.6 Tempo de Meia-vida (DT_{50})

O tempo de meia-vida representa o intervalo de tempo necessário para que a concentração de um composto se reduza em 50% da concentração original (MAHAN; MYERS, 2014). No ambiente, o tempo de meia-vida de um composto depende não só de suas propriedades intrínsecas, como também da natureza do compartimento ambiental que se encontra. Fatores como incidência de luz solar, concentração de radicais hidroxila, a natureza da comunidade microbiana e a temperatura também afetam o tempo de meia-vida de um produto e, portanto, pode haver diferentes tempos de meia-vida para um composto. A alternativa mais usual é a adoção de uma classificação semi-quantitativa de meias vidas, baseando-se em compartimentos ambientais específicos como ar, água, solo ou sedimentos (MACKAY *et al.*, 2006). Em caráter prático o tempo de meia-vida se faz importante pois permite uma análise do tempo de persistência de um composto na água ou no solo, por exemplo, assim como os intervalos de segurança entre as aplicações (GEBLER; SPADOTTO, 2004).

2.4.2 Mecanismos de transporte de agrotóxicos no ambiente

Uma vez compreendidos as principais características físico-químicas que influenciam o comportamento ambiental dos agrotóxicos, nesta seção serão discutidos os principais mecanismos de transporte responsáveis pela retenção ou deslocamento dessas substâncias entre os compartimentos ambientais. Tais mecanismos são: sorção, volatilização, escoamento e lixiviação.

2.4.2.1 Sorção

A sorção pode ser definida como a atração entre um químico e as partículas do solo, se referindo também, porém com menos frequência, à vegetação e outras superfícies (KERLE; JENKINS; VOGUE, 2007). O termo sorção abrange tanto o processo de adsorção quanto de absorção (GEBLER; SPADOTTO, 2004). Segundo Schwarzenbach, Gschwend & Imboden (2003), na adsorção as moléculas da substância química se ligam a uma superfície

bidimensional e na absorção as moléculas penetram em uma matriz tridimensional. De forma simplificada, como descrevem Spadotto *et al.* (2010) a absorção envolve organismos, onde há penetração do composto através da membrana celular para, então, sofrer alterações, enquanto na adsorção, o composto fica aderido há superfície externa das partículas, podendo sofrer influências da solução do solo.

A sorção é o fenômeno de maior influência na mobilidade de produtos fitossanitários no solo (SPADOTTO; 2015), contudo, pode ser afetado por fatores externos como umidade, teor de matéria orgânica e textura e pH do solo. Como descrevem Kerle, Jenkins & Vogue (2007), os agrotóxicos são mais facilmente adsorvidos em solo seco, pois a água, quando presente, é uma competidora por locais de ligação. Por outro lado, solos ricos em argila e matéria orgânica têm maior potencial para a sorção de agrotóxicos devido as grandes áreas de superfície das partículas de argila e da matéria orgânica que, além disso, são quimicamente ativas. As partículas de areia, no entanto, apresentam áreas de superfície reduzida, diminuindo as possibilidades de sorção. Desta forma, é mais provável que agrotóxicos sejam transportados para mais longe do ponto de aplicação em solos arenosos (KERLE; JENKINS; VOGUE, 2007).

2.4.2.2 Volatilização

A volatilização é a transferência de uma substância química, de uma superfície seca ou molhada para a atmosfera, podendo ocorrer durante ou após a aplicação, a partir da superfície das plantas, na superfície e matriz do solo, assim como na superfície e na coluna d'água (GELBER; SPADOTTO, 2004; SPADOTTO *et al.*, 2010). Conforme descrevem Kerle, Jenkins & Vogue (2007), a volatilização é afetada por características intrínsecas aos agrotóxicos e por fatores externos. Pressão de vapor e a constante da lei de Henry são as características físico-químicas de maior influência neste processo.

Segundo Stenstrom *et al.* (1989) o processo de volatilização somente é expressivo para compostos que apresentam $K_h' > 10^{-4}$. A transferência para a atmosfera também é influenciada pelo K_{ow} , uma vez que valores altos desse coeficiente favorecem a sorção do composto aos sólidos (ROGERS, 1996; GALASSI *et al.*, 1997 apud AQUINO *et al.*, 2013). Rogers (1996) relata que compostos com relação $K_h'/K_{ow} < 10^{-9}$ possuem um potencial baixo para volatilização, mesmo para casos em que o valor de K_h' é maior que 10^{-4} .

2.4.2.3 Escoamento

Para Gelber & Spadotto (2004), o escoamento superficial pode ser compreendido como o fluxo de água que escorre sobre uma superfície que atingiu seu ponto de saturação. Sua

principal origem é a precipitação, contudo, também pode ser induzido por fontes não naturais como a irrigação (PAZ, 2004). O escoamento superficial pode transportar agrotóxicos dissolvidos na água ou ligados a sedimentos do solo até corpos hídricos, sendo, junto com a lixiviação, uma das principais formas de contaminação por agrotóxicos (SRIVASTAVA *et al.*, 2018). Chuvas fortes e irrigação aérea logo após a aplicação de agrotóxicos podem carrear também resíduos retidos na superfície das plantas (KERLE; JENKINS; VOGUE, 2007).

Segundo Spadotto (2015) alguns fatores afetam a importância relativa do escoamento superficial no transporte ambiental de agrotóxicos, sendo: condições meteorológicas, como volume e intensidade de chuvas; tipo de solo; teor de umidade do solo; e cobertura do solo. Como demonstrado por Gelber & Spadotto (2004), solos argilosos tem um maior potencial de escoamento, devido sua menor permeabilidade, enquanto em solos arenosos dificilmente ocorrerá escoamento, predominando a lixiviação. Da mesma forma, uma cobertura vegetal densa tende a atrasar o início do escoamento superficial e dificultar o carreamento de sedimentos do solo (GEBLER; SPADOTTO, 2004; PAZ, 2004).

2.4.2.4 Lixiviação

A lixiviação pode ser definida como o transporte físico de uma substância pela água em sentido descendente no solo (SARMAH; MÜLLER; AHMAD, 2004). Esse movimento pode levar os agrotóxicos a grandes profundidades no solo onde estes estão menos sujeitos à degradação por microrganismos e mais suscetíveis a contaminar a água subterrânea, principalmente em casos onde o lençol freático está a uma pequena profundidade (KERLE; JENKINS; VOGUE, 2007). A sorção de um composto é o fenômeno que mais influi nas taxas de lixiviação, onde um alto coeficiente de adsorção representa menor potencial de lixiviação. Por outro lado, compostos altamente solúveis e com fraca adsorção, tendem a lixiviar. Em solos bem drenados, com poros grandes, a lixiviação também tende a ser maior do que em solos demasiadamente compactados (SPADOTTO *et al.*, 2010).

2.4.3 Mecanismos de degradação de agrotóxicos no ambiente

Nesta seção serão apresentados os principais mecanismos através dos quais os agrotóxicos são degradados no ambiente. Como relata Fenner *et al.* (2013) a degradação de agrotóxicos envolve processos de transformação biótica, mediados por microrganismos ou plantas, e processos abióticos, como reações químicas ou fotoquímicas. O mecanismo através do qual um composto será degradado é definido por sua afinidade estrutural com tipos específicos de transformação e pelas condições ambientais às quais está exposto, como

resultado de seu comportamento de transporte ambiental. Segundo Spadotto *et al.* (2010) os principais mecanismos de degradação ambiental de agrotóxicos são a biodegradação, hidrólise e fotólise, podendo, em muitos casos ocorrerem de forma conjunta.

2.4.3.1 Biodegradação

De acordo com Joutey *et al.* (2013) a biodegradação pode ser definida como a degradação biologicamente catalisada por microrganismos disponíveis em condições ambientais normais. Sua ocorrência se dá predominantemente no solo, onde se encontram os microrganismos. De acordo com Schwarzenbach, Gschwend & Imboden (2003) este processo bioquímico altera a estrutura dos compostos químicos orgânicos até seus componentes básicos como carbono, nitrogênio e fósforo. Sendo, portanto, um processo fundamental na atenuação natural de produtos químicos (SPEIGHT, 2018). Quando a degradação é completa, pode ser utilizado, também o termo mineralização, contudo, o termo biodegradação tem sido utilizado para descrever quase todas as alterações biologicamente produzidas em compostos no substrato (JOUTEY *et al.*, 2013).

Contudo, é importante que o ambiente ofereça condições adequadas para tal processo. Os fatores locais mais relevantes para sua eficácia incluem: 1- a presença de populações microbianas metabolicamente capazes e sustentáveis, 2- condições ambientais ideais para o crescimento dos microrganismos (SPADOTTO *et al.*, 2010), 3- temperatura adequada para manutenção da atividade microbiana, 4- presença de água (segundo SPADOTTO *et al.* (2010) as condições ideais para a biodegradação de agrotóxicos são com umidade situando-se próxima às condições de campo, atuando melhor em maiores umidades do que em solos secos), 5- níveis adequados de nutrientes e contaminantes e, 6- acidez ou alcalinidade favorável. O último parâmetro merece destaque visto que a maioria dos microrganismos só é capaz de sobreviver em uma estreita faixa de pH. A biodegradação de produtos químicos pode ser ótima em um pH 7, com faixa ideal entre 6 e 8. Além disso, o pH do solo e da água podem afetar a disponibilidade de nutrientes, dificultando a sobrevivência dos microrganismos (SPEIGHT; 2018).

Segundo Kerle; Jenkins; Vogue (2007), a degradação microbiana ocorre em taxas mais elevadas nos horizontes superficiais do solo, em zonas ricas em matéria orgânica e com melhor aeração, decaindo conforme são atingidas maiores profundidades no perfil do solo. Para Speight (2018) a maioria dos processos de biodegradação ocorre em condições aeróbias, em alguns casos, porém, microrganismos são capazes de degradar determinados compostos em condições anaeróbias.

2.4.3.2 Hidrólise

Segundo Katyal & Morrison (2007) a hidrólise é a decomposição química de substâncias pela água. Este mecanismo é geralmente associado à água, sendo o principal mecanismo de degradação de agrotóxicos, entretanto, também ocorre na atmosfera (nevoeiros e nuvens), nas águas subterrâneas, na interface de partículas dos solos e nos organismos vivos (SPADOTTO *et al.*, 2010; SPEIGHT, 2018). Segundo Linde (1994) as taxas de hidrólise de um agrotóxico geralmente são descritas no tempo de meia-vida de hidrólise (DT₅₀ hidrólise). Diversos fatores podem afetar tais taxas como a própria reatividade dos compostos; a temperatura, visto que temperaturas elevadas aumentam a energia e a reatividade das moléculas; o pH do ambiente, algumas reações de hidrólise operam melhor em ambientes ácidos ou levemente básicos; e a composição do solo como o teor de argila e de matéria orgânica, onde solos ricos em argila tendem a apresentar maiores taxas de hidrólise do que solos arenosos devido à maior retenção de umidade, e aqueles com maiores níveis de matéria orgânica apresentam maior presença de ácidos orgânicos e íons metálicos que atuam como catalisadores para a reação (LINDE, 1994; GELBER; SPADOTTO; 2004; SPADOTTO *et al.*, 2010).

2.4.3.3 Fotólise

De acordo com Steinberg & Paul (2008) o termo fotólise se refere ao processo pelo qual um composto é, direta ou indiretamente, decomposto pela luz. Como destaca Speight (2018) esse processo não é limitado à luz visível, bastando um fóton com energia suficiente para que se inicie a transformação das ligações químicas de um composto químico. Sua ocorrência se dá por duas vias, a direta, através da absorção da luminosidade incidente, ou de maneira indireta, por reações com outras espécies químicas que foram produzidas ou excitadas pela luz. Para que a fotólise ocorra basta a existência de luz, desta forma, ela pode ocorrer em diferentes compartimentos ambientais como na atmosfera (na fase gasosa e nas gotículas de neblina/nuvens), na água superficial (dissolvida ou ligada à interface das gotículas) e no solo (na matriz e na superfície do solo/minerais) (SPEIGHT, 2018).

Segundo Spadotto *et al.* (2010) a maioria dos poluentes orgânicos na superfície da terra sofrem alterações por luminosidades na faixa de 290 a 600 nm. Enquanto para os agrotóxicos, a faixa que concentra as melhores taxas de degradação fica entre 290 e 400 nm, o que representa aproximadamente 4% do volume de luz emitida pelo sol. A energia luminosa com comprimento de onda menor que 290 nm são, em sua maioria, interceptadas pela camada de

ozônio, e as com mais de 400 nm não possuem energia suficiente para quebrar as moléculas de agrotóxicos.

As taxas de degradação por fotólise, comumente mensuradas em tempos de meia-vida (DT_{50} fotólise), são afetadas por alguns fatores dentre os quais podem ser citados, 1- a reatividade do composto a ser degradado; 2- a intensidade de incidência de luz, que depende do horário do dia e das condições climáticas; 3- a presença de particulados no meio, poeiras no ar ou matéria em suspensão na água, que afetam a incidência de luz e induzem à adsorção; 4- a coloração dos agrotóxicos, os agrotóxicos coloridos são mais predispostos que os demais; 5- a profundidade na coluna d'água e no solo; e 6- o método de aplicação, agrotóxicos aplicados na superfície das plantas ou do solo estão mais sujeitos à incidência da luz que aqueles incorporados ao solo (KERLE; JENKINS; VOGUE, 2007; SPADOTTO *et al.*, 2010; SPEIGHT, 2018).

2.4.4 Modelagem da dinâmica ambiental dos agrotóxicos

Na década de 1970 surgia o interesse por parte de pesquisadores em desenvolver ferramentas que possibilitassem a previsão do comportamento de um agrotóxico no ambiente. Através de modelagem matemática foram propostas algumas fórmulas capazes de representar as complexas respostas de um sistema ecológico de forma simplificada, possibilitando aproximações da dinâmica real de um agrotóxico em condições de campo (SPADOTTO *et al.*, 2010). Dentre as vantagens trazidas por esse novo campo de conhecimento, uma das principais é seu baixo custo de implementação que faz com que seus resultados sejam considerados de grande utilidade para minimizar os impactos dos agrotóxicos, podendo ser incorporados nos critérios ambientais para tomadas de decisão visando garantir o uso seguro destas substâncias (REUS; LEENDERTSE, 2000; REUS *et al.*, 2002; SPADOTTO *et al.*, 2010).

Segundo Gomes, Spadotto, & Cerdeira (2020) diversos métodos têm sido elaborados desde então para prever o comportamento ambiental dos agrotóxicos, indo desde simples parâmetros físico-químicos a complexos modelos matemáticos. Especificamente sobre a contaminação dos recursos hídricos, vários métodos permitem a triagem de agrotóxicos conforme seu potencial de escoamento superficial ou de lixiviação para águas subterrâneas (CHOEN *et al.*, 1995). Dentre as técnicas utilizadas para esta finalidade existem índices validados em estudos científicos, como o *Groundwater Screening Index* (GSI), *Groundwater Uniquity Score* (GUS), o método de Goss (GOSS), *Leaching Index* (LIX), *Relative Leaching Potencial Index* (RLPI) e o critério do *California Department of Food and Agriculture* (CDFA) (COHEN *et al.*, 1995; MARQUES *et al.*, 2019).

O índice GSI foi desenvolvido por Bishop (1986) e analisa solubilidade, tempo de meia-vida no solo e o Kow para determinar substâncias que podem contaminar águas subterrâneas. Criado por Gustafon (1989), o índice GUS permite a classificação de agrotóxicos conforme seu potencial de lixiviação baseando-se no DT50 solo e Koc. O índice de GOSS, desenvolvido por Goss (1992), diferentemente dos demais, considera o potencial de contaminação tanto da água superficial quanto subterrânea. Através de critérios baseados na solubilidade, DT50 solo e Koc, os agrotóxicos são classificados conforme seu potencial de contaminação hídrica dissolvidos na água ou associados ao sedimento. Desenvolvido por Spadotto (2002) o índice LIX, também determina o potencial de lixiviação de agrotóxicos, em uma escala entre 0 e 1. Nesse método são analisados a taxa constante do pesticida no solo e seu Koc. O índice RLPI, criado por Hornsby, Buttler & Brown (1993) é considerado um índice relativo, pois necessita de mais de um agrotóxico para que os compare entre si. Quanto menor o valor obtido, maior o potencial de lixiviação. O critério CDFA, utiliza duas cláusulas para classificar agrotóxicos quanto ao seu potencial de lixiviação. As cláusulas são: A - O Koc deve ser menor que 512 mL/g ou a solubilidade em água maior que 7 mg/L. B – DT₅₀ hidrólise maior que 13 dias ou DT₅₀ solo maior que 11 dias. Caso o agrotóxico analisado atenda ambos os critérios, é considerado um composto com elevado potencial de contaminação das águas subterrâneas (WILKERSON; KIM, 1986).

Estudos mais recentes também têm buscado propor novas metodologias de triagem capazes de determinar não apenas os agrotóxicos com elevado risco de contaminação hídrica, mas também as culturas agrícolas, áreas de épocas de maior risco. É o caso de trabalhos como o de Menezes (2006), que determina sub-bacias e agrotóxicos prioritários, conforme características físico-químicas dos compostos e condições ambientais da área. Carazo-Rojas *et al.* (2018), através de amostragem da qualidade da água e análises de risco, conforme características dos agrotóxicos, determinam áreas prioritárias para o monitoramento. Iturburu *et al.* (2019), por sua vez, desenvolveu uma Avaliação de Risco Ecológico (ARE) de pesticidas de ecossistemas de água doce na região dos Pampas. Tousova *et al.* (2017) demonstra o uso de um programa de demonstração à escala europeia baseado na aplicação de um protocolo para a identificação de determinar compostos alvo na água, os ligando aos seus efeitos biológicos e determinando seu risco. Em uma abordagem diferente das demais, Munthe *et al.* (2017) desenvolveu uma estrutura conceitual para identificar as principais necessidades de autoridades e órgãos envolvidos na manutenção da qualidade da água, incluindo o monitoramento de agrotóxicos.

Tais índices baseiam-se, principalmente, em características físico-químicas dos agrotóxicos (Koc, Kow, S, Kh) (COHEN *et al.*, 1995) e não apresentam diferenças significativas entre seus resultados se comparados entre si (MARQUES *et al.*, 2019). Entretanto, também estão sujeitos a condições ambientais heterogêneas que, em alguns casos, não são levadas em consideração, podendo induzir a resultados diferentes daqueles observados em campo. Outro fator de grande relevância para o sucesso deste tipo de modelagem é a existência de bancos de dados com informações sobre os agrotóxicos, que se fazem necessárias para a sua aplicação (KOGAN *et al.*, 2007). Contudo, como destaca Spadotto *et al.*, (2010), as simplificações e imperfeições dos modelos não representam seu fracasso, mas sim o máximo da aproximação à luz dos conhecimentos atuais.

Através da associação de tais modelos com programas computacionais que permitem análises simultâneas e rápidas é possível alcançar o máximo potencial destas ferramentas tornando sua utilização mais ágil e menos sujeita a erros operacionais. O mesmo se aplica à sua associação às geotecnologias, que permitem análises da distribuição espacial dos riscos observados e, conseqüentemente, a gestão ambiental dos agrotóxicos com base territorial, tendo em vista o perfil difuso das atividades agrícolas (SPADOTTO *et al.*, 2010). De posse de tais ferramentas se torna possível avaliar a susceptibilidade de mananciais de abastecimento público, superficiais ou subterrâneos, à contaminação por agrotóxicos, permitindo a gestão dos riscos aos quais as populações e o meio ambiente possam estar expostos.

2.5 VIGILÂNCIA E MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO NO BRASIL

Monitorar a qualidade da água é imprescindível para determinar os impactos das atividades antrópicas, fluxos de sedimentos e contaminantes, e para garantir o abastecimento para uso em qualidade e quantidade adequada (CHAPMAN *et al.*, 2016). No caso do Brasil, a qualidade da água para consumo humano é controlada pela Coordenação Geral de Vigilância em Saúde Ambiental (CGVAM) da Secretaria de Vigilância em Saúde (SVS), setor do Ministério da Saúde. A norma de água potável vigente no país era a Portaria nº 2.914/11, substituída pela PC nº 5 de 2017 que realizou a consolidação das normas sobre ações e serviços de saúde do Sistema Único de Saúde (SUS) (BARBOSA; SOLANO; UMBUZEIRO, 2015; BRASIL, 2017).

A CGVAM coordena o Programa Nacional de Monitoramento da Qualidade da Água para o Consumo Humano (VIGIAGUA), que atua por meio do Sistema de Monitoramento de Informações sobre Qualidade da Água para o Consumo Humano (SISAGUA) (BARBOSA;

SOLANO; UMBUZEIRO, 2015). O VIGIAGUA consiste em conjunto de ações contínuas destinadas a garantir que a água consumida pela população atenda ao padrão de potabilidade estabelecido na legislação vigente, assim como avaliar e prevenir os possíveis riscos que a água pode representar, contemplando todo o sistema de produção de água potável, desde a captação até o ponto de consumo, incluindo estações de tratamento, reservatórios e sistemas de distribuição (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2016).

A atuação do programa, normalmente, se dá por meio de duas abordagens. Uma primeira de caráter preventivo e rotineiro, objetivando manter a avaliação de riscos à saúde humana em cada sistema ou solução alternativa de abastecimento, por meio de informações sobre ocupação da bacia contribuinte, histórico das características da água bruta, estrutura física dos sistemas, práticas operacionais e de controle e histórico da qualidade da água fornecida, possibilitando a identificação de anomalias ou fragilidades e a adoção de medidas de controle ou ações corretivas necessárias. A segunda possui caráter investigativo, caracterizada pela atuação em situações de emergências e surtos relacionados a doenças de transmissão hídrica, em conjunto com as vigilâncias epidemiológica e sanitária, na identificação do agente patogênico ou substância química determinante e respectiva fonte de exposição, também possibilitando a adoção de medidas para controle do agente e mitigação dos riscos (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2016).

Conforme o inciso I, art. 13 do anexo XX da PC nº5 de 2017, os operadores dos sistemas ou soluções alternativas de abastecimento de água para consumo humano são responsáveis pelo controle da qualidade da água fornecida através do monitoramento. Para tal deve ser elaborado um plano de monitoramento, segundo o art. 41, observando as exigências mínimas de parâmetros de qualidade e frequência de amostragem definidos pela portaria. Os municípios podem, de modo a coordenar a ação dos sistemas e soluções alternativas de abastecimento de água, definir um plano de amostragem baseando-se nas diretrizes estaduais e na Diretriz Nacional do Plano de Amostragem da Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano, documento balizador para a elaboração de tais planos. Os estados, por sua vez, devem orientar e aprovar os planos municipais, assim como implementar as diretrizes definidas a nível nacional (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2016).

Os dados sobre a qualidade da água potável obtidos no processo de controle devem ser fornecidos ao Ministério da Saúde, pelas secretarias de saúde estaduais e municipais através do SISAGUA e, desta forma, as autoridades de saúde pública são capazes de verificar se a água consumida pela população está em conformidade com o regulamento atual, inclusive aos riscos

que pode representar para a saúde humana, atuando no processo de vigilância (BARBOSA; SOLANO; UMBUZEIRO, 2015).

No que se refere ao VIGIAGUA, apesar de se tratar de um esforço para garantir o atendimento dos padrões e normas definidas pela legislação e manutenção da saúde pública, são observadas algumas dificuldades para a gestão e funcionamento eficaz do sistema (QUEIROZ *et al.*, 2012). São relatados entraves técnico-operacionais como dificuldades de cadastramento e vigilância das instalações de abastecimento de água, deficiências na coleta e análise dos dados produzidos pelo monitoramento, falta de diálogo entre departamento e setores, e a falta de instrumentos de georreferenciamento para uma análise da distribuição espacial dos casos de desconformidade com a lei.

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS) o monitoramento é uma ação de efetividade limitada, exigindo a avaliação das informações geradas e posterior, porém rápida, ação de resposta baseada em anomalias que já estão ocorrendo. Desta forma, é essencial a seleção e a aplicação de ações corretivas, quando identificadas desconformidades através do sistema de monitoramento, para o restabelecimento da qualidade da água (OMS, 2017). Como destaca Chapman *et al.* (2016) para contribuir com a gestão em uma macro escala é essencial harmonizar as atividades de monitoramento individual para indicar tendências ao longo do tempo e ter uma visão abrangente dos impactos das atividades antrópicas, e sua interação, dentro da bacia de contribuição, para então determinar os impactos a jusante e direcionar as ações corretivas mais apropriadamente.

2.5.1 Parâmetros de qualidade da água para agrotóxicos: Brasil, União Europeia, Estados Unidos, Canadá e Japão

De acordo com a Fundação Nacional da Saúde (2014), parâmetros de qualidade da água são indicadores baseados em características da água que evidenciam desconformidades quando alcançam valores superiores aos estabelecidos para determinado uso. Nesta seção realiza-se uma comparação entre os parâmetros de qualidade da água de consumo humano para agrotóxicos no Brasil, União Europeia (EU), Estados Unidos (EUA), Canadá e Japão. O objetivo desta comparação é verificar as diferentes abordagens entre os parâmetros nacionais e aqueles adotados em países desenvolvidos.

Como citado anteriormente, algumas legislações brasileiras que dispõem sobre a qualidade da água trazem parâmetros de qualidade específicos para agrotóxicos, como é o caso das resoluções CONAMA N° 357 de 2005, alterada pelas resoluções CONAMA n° 393/2007, n° 397/2008, n° 410/2009 e n° 430/2011; e a resolução CONAMA 396 de 2008, e a PC n° 5

anexo XX que trata mais especificamente da qualidade da água de consumo humano, que é o foco do presente estudo. A PC n° 5/2017 define Valores Máximos Permitidos (VMP) e procedimentos relacionados ao controle e vigilância da qualidade da água, contemplando 64 substâncias químicas em seus parâmetros de qualidade da água, sendo 27 deles específicos para agrotóxicos (BRASIL, 2017).

Na UE, a legislação a respeito dos padrões de qualidade da água para consumo humano é a Diretiva 98/83, publicada em 1998. São estabelecidos 25 parâmetros para poluentes químicos, dois quais 2 são para agrotóxicos, são eles: Pesticidas (0,10 µg/L) e Pesticidas – Total (0,50 µg/L). A normativa estabelece parâmetros para pesticidas sem referir-se a nenhum composto específico, determinando apenas quais os grupos de compostos se enquadram nesta classe, sendo: inseticidas, herbicidas, fungicidas, nematicidas, acaricidas, algicidas e rodenticidas orgânicos, controladores orgânicos de secreções e seus metabólitos. São exceções apenas os agrotóxicos aldrin, dialdrin, heptacloro e epóxido de heptacloro, que possuem padrões mais restritivos, de 0,03 (µg/L). O parâmetro Pesticidas – Total se refere à soma de todos os pesticidas quantificados no processo de controle de qualidade da água (CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA, 1998).

Nos EUA, a legislação que trata da qualidade da água para consumo humano é o “*Safe Drinking Water Act*” (SDWA), aprovado no ano de 1974. O ato permite que os parâmetros de qualidade da água sejam definidos pela US EPA para rios, lagos, reservatórios e poços de água subterrânea (exceto poços particulares que atendem a menos de 25 pessoas) (US EPA, 2020). Os critérios são estabelecidos pela US EPA através no “*National Primary Drinking Water Regulation*” (NPDWR), abrangendo 90 substâncias, das quais 53 são químicos orgânicos, dentre os quais estão 23 agrotóxicos. Seus padrões são chamados Níveis Máximos de Contaminante (do inglês MCL), e um diferencial importante em relação à legislação brasileira é o fato de que a lista de parâmetros fornecida pela US EPA contém as principais fontes de contaminação pelos compostos e seus potenciais efeitos negativos à saúde humana (US EPA, 2009).

No Canadá as Diretrizes de Qualidade da Água Potável são estabelecidas desde 1968 pelo Comitê Federal-Provincial-Territorial sobre Água Potável. Seus parâmetros são divididos entre parâmetros microbiológicos, parâmetros físico-químicos e parâmetros radiológicos. Cada diretriz foi baseada em estudos científicos relacionadas aos efeitos na saúde, efeitos estéticos e considerações operacionais (HEALTH CANADÁ, 2020). A legislação canadense abrange 94 parâmetros físico-químicos dentre os quais 24 são agrotóxicos. Suas diretrizes são sistematicamente revisadas para verificar a necessidade de atualização. Quando ocorrem

atualizações, tanto o ano de aprovação quanto o da reavaliação são adicionados à diretriz junto ao nome do contaminante, suas principais fontes, seus principais efeitos adversos à saúde e comentários que se façam necessários (HEALTH CANADA, 2006; 2020).

No Japão, padrões de qualidade da água foram definidos pela primeira vez em 1958 tendo como base o “*Workwater Act*”, legislação que trata da gestão dos recursos hídricos no país. Os parâmetros passaram por reformulações significativas em 1960, 1966, 1978, 1992 e 2003 e, desde então, seguem sendo revisados continuamente baseados no conhecimento disponível. São definidos parâmetros para quaisquer substâncias que causem efeitos adversos comprometendo a saúde ou o bem-estar humano. Atualmente, os parâmetros com monitoramento obrigatório pelas empresas de fornecimento de água conforme plano anual, incluem 51 itens, enquanto outros 26 têm monitoramento de caráter facultativo conforme especificidades locais e outros 47 são identificados como possíveis futuros parâmetros que carecem de estudos mais aprofundados. De forma parecida com a legislação da União Europeia, no Japão os agrotóxicos são unificados em um único parâmetro denominado “pesticidas”, contudo, se enquadram na classe de parâmetros com monitoramento facultativo (MINISTÉRIO DA SAÚDE, TRABALHO E BEM-ESTAR, 2015).

A Tabela 1 traz um comparativo entre os parâmetros estabelecidos nas cinco legislações. Cabe informar que devido a diferenças nas unidades de volume adotadas nas legislações analisadas, realizou-se uma padronização dos valores dos limites máximos permitidos para a unidade micrograma por litro ($\mu\text{g/L}$), de modo a possibilitar uma comparação adequada. Observa-se que a legislação brasileira monitora um número maior de agrotóxicos que as legislações dos Estados Unidos e do Canadá, enquanto as legislações da União Europeia e do Japão não definem uma quantidade predeterminada de agrotóxicos a serem monitorados visto que seus parâmetros se referem a quaisquer agrotóxicos que se enquadrem nas classes previstas pela lei.

Tabela 1 - Parâmetros de qualidade da água de consumo humano para agrotóxicos (limites máximos permitidos) no Brasil, União Europeia, Estados Unidos, Canadá e Japão. (Continua).

Parâmetros de qualidade da água de consumo humano (µg/L)					
Agrotóxico	Brasil	EU	USA	Canadá	Japão
1,2-dibromo-3-clorpropano	-	0,10	0,2	-	-
2,4-D	30	0,10	70	100	-
2,4,5-TP	30	0,10	50	-	-
Adicarbe	10	0,10	-	-	-
Alaclor	20	0,10	20	-	-
Aldrin	0,03	0,03	-	-	-
Dieldrin	0,03	0,03	-	-	-
Atrazina	2	0,10	3	-	-
Azinfos-metilo	-	0,10	-	20	-
Bromoxinil	-	0,10	-	5	-
Cabaryl	-	0,10	-	90	-
Carbendazim	120	0,10	-	-	-
Carbofurano	7	0,10	40	90	-
Clordano	0,2	0,10	2	-	-
Clorpirifós	30	0,10	-	90	-
Dalapon	-	0,10	200	-	-
DDT + DDD + DDE	1	0,10	-	-	-
Diazinon	-	0,10	-	20	-
Dicamba	-	0,10	-	120	-
Diclofop-metilo	-	0,10	-	9	-
Dimetoato	-	0,10	-	20	-
Dinosel	-	0,10	7	-	-
Diquat	-	0,10	20	70	-
Diuron	90	0,10	-	150	-
Endosulfan	20	0,10	-	-	-
Endothal	-	0,10	100	-	-
Endrin	-	0,10	2	-	-
Epóxido de heptacloro	-	0,03	0,2	-	-
Glifosato	500	0,10	700	280	-
Heptacloro	-	0,03	0,4	-	-
Hexaclorobenzeno	-	0,10	1	-	-

Tabela 1- Parâmetros de qualidade da água de consumo humano para agrotóxicos (limites máximos permitidos) no Brasil, União Europeia, Estados Unidos, Canadá e Japão.
(Continuação).

Parâmetros de qualidade da água de consumo humano (µg/L)					
Agrotóxico	Brasil	EU	USA	Canadá	Japão
Lidano	2	0,10	0,2	-	-
Malation	-	0,10	-	190	-
Mancozebe	180	0,10	-	-	-
MCPA	-	0,10	-	100	-
Metamidofós	12	0,10	-	-	-
Metoxicloro	-	0,10	-	40	-
Metolacloro	10	0,10	-	50	-
Metribuzin	-	0,10	-	80	-
Molinato	6	0,10	-	-	-
Oxamyl (vydano)	-	0,10	200	-	-
Paraquat	-	0,10	-	10	-
Parationa Metílica	9	0,10	-	-	-
Penolimentalina	20	0,10	-	-	-
Pentaclorofenol	-	0,10	1	-	-
Permetrina	20	0,10	-	-	-
Pesticidas individuais	-	0,10	-	-	1000*
Pesticidas – Total	-	0,50	-	-	-
Phorate	-	0,10	-	2	-
Picloran	-	0,10	500	190	-
Profenofós	60	0,10	-	-	-
Simazina	2	0,10	4	10	-
Tebuconazol	180	0,10	-	-	-
Terbufós	1,2	0,10	-	1	-
Toxapheno	-	0,10	3	-	-
Trifluralina	20	0,10	-	45	-

*: No Japão os agrotóxicos são considerados parâmetros facultativos.

Fonte: Elaborado a partir da Portaria de Consolidação nº 5 de 2017; Conselho da União Europeia – Diretiva 98/38; US EPA – National Primary Drinking Water Regulation (2009); Health Canadá - Diretrizes de Qualidade da Água Potável (2006); Ministério da Saúde, Trabalho e Bem-estar – Workwater Act (2015).

Observando tais parâmetros nota-se que existem algumas diferenças entre os agrotóxicos com parâmetros estabelecidos nos países, um reflexo das diferenças em suas práticas agrícolas. A legislação brasileira abrange 13 agrotóxicos que não são levados em consideração nos EUA e no Canadá. Dentre os agrotóxicos considerados no Brasil e nos outros países, 9 deles possuem parâmetros mais restritivos no Brasil que no exterior, como é o caso do 2,4-D; 2,5-TP; alacloro; carbofurano; clordano; clorpirifós; diuron; metacloro e simazina. Por outro lado, lindano possui maior restrição nos EUA e terbufós no Canadá. O glifosato, agrotóxico mais consumido no Brasil (IBAMA, 2020), possui parâmetros mais restritivos na EU e no Canadá, enquanto nos EUA seu limite é menos restritivo que o brasileiro. O Japão por sua vez possui um limite de 1000 µg/L para todos os agrotóxicos, sendo a legislação mais permissiva entre as consultadas.

Tal comparação nos demonstra, a princípio, que não existe uma defasagem nos parâmetros de qualidade da água para agrotóxicos no Brasil em relação aos demais países. O país possui parâmetros mais restritivos que os demais para alguns produtos líderes de mercado, consumidos em larga escala em seu território. Assim, é possível constatar que um dos maiores desafios na garantia de qualidade da água de consumo humano no Brasil não seja a definição de parâmetros adequados, mas sim assegurar que se façam cumprir tais parâmetros, assim como os programas de monitoramento e acesso à informação que são de grande valor para subsidiar a tomada de decisão sobre medidas e intervenções no setor.

2.5.2 Monitoramento de agrotóxicos na água de consumo humano

Agrotóxicos podem entrar no ciclo hidrológico de diversas maneiras. Seja através da lixiviação dessas substâncias de plantas e do solo em áreas rurais por irrigação ou chuva, ou pelo escoamento até cursos d'água superficiais; pelo lançamento de efluentes urbanos contaminados por agrotóxicos, ou mesmo por precipitação de gotículas em aplicações aéreas (BARBOSA; SOLANO; UMBUZEIRO, 2015). Entretanto, o tema dos agrotóxicos em recursos hídricos no Brasil ainda é carente de pesquisas e fontes oficiais de informação disponíveis a consulta (CARNEIRO *et al.*, 2015).

De acordo com o Atlas de Saneamento e Saúde do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), o esgoto sanitário, a destinação inadequada de resíduos sólidos e contaminação por agrotóxicos são, juntos, responsáveis por 72% da poluição em mananciais superficiais de captação, 54% em poços profundos e 60% em poços rasos (IBGE, 2011). Diversos estudos têm demonstrado a ocorrência da contaminação de mananciais de abastecimento humano por agrotóxicos em todo o território brasileiro, indicando os riscos aos

quais as populações que consome estes recursos estão sujeitas (CARBO *et al.*, 2008; GRÜTZMACHER *et al.*, 2008; MARQUES, 2005; MATTOS; MARTINS; COSTA, 2017; PALMA; LOURENCETTI, 2011; RUBBO, 2017; VIEIRA *et al.*, 2017).

A PC nº 5 de 2017, estabelece no artigo 41º do anexo XX, que os responsáveis pelo controle da qualidade da água de sistemas e soluções alternativas coletivas de abastecimento de água para consumo humano devem elaborar e submeter para análise da autoridade municipal de saúde pública, o plano de amostragem da qualidade da água de cada sistema e solução, respeitando os limites estabelecidos na portaria. Quanto ao monitoramento da presença de agrotóxicos, no § 6 do artigo supracitado está previsto apenas que tais substâncias devem ter um plano de monitoramento específico que deverá considerar a avaliação dos seus usos na bacia hidrográfica do manancial de contribuição, bem como a sazonalidade das culturas (BRASIL, 2017).

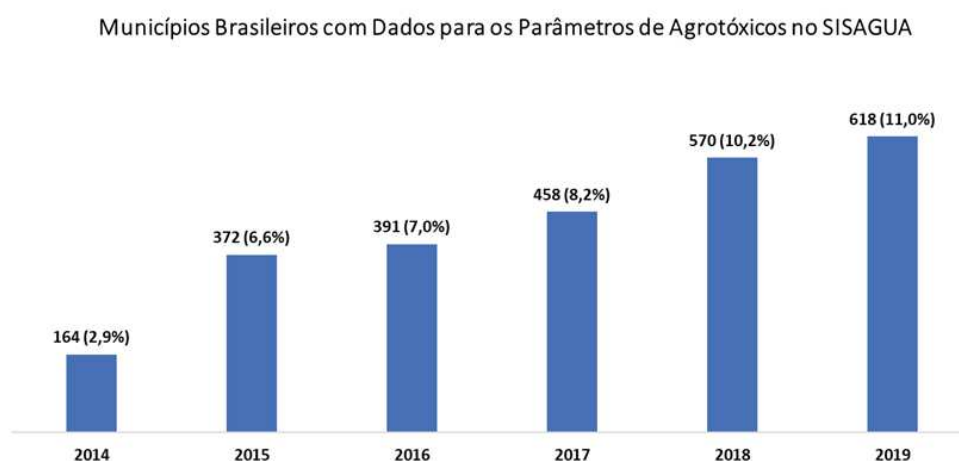
A Diretriz Nacional do Plano de Amostragem de Qualidade da Água de Consumo Humano (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2016) define que a elaboração do plano de monitoramento de agrotóxicos na água para consumo humano é um encargo dos técnicos da Secretaria de Saúde dos estados, em conjunto com técnicos das Secretarias Municipais de Saúde. Sua elaboração deve observar alguns passos, como o levantamento dos agrotóxicos mais difundidos no estado e da periodicidade de aplicação dessas substâncias; levantamento da capacidade analítica disponível; definição do número de amostras a serem coletadas; definição da frequência de amostragem levando em conta a periodicidade de uso de agrotóxicos e a sazonalidade das culturas; definição dos pontos de coleta e, se necessário, os municípios prioritários. Porém, na ausência de um plano, os municípios podem coletar uma amostra de água por semestre para análise dos agrotóxicos, independente da sua população total (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2014).

O documento intitulado “Orientações Técnicas para o Monitoramento de Agrotóxicos na Água de Consumo Humano” publicado pelo Ministério da Saúde, como o próprio título já diz, busca orientar os técnicos da Vigilância em Saúde Ambiental dos estados durante o monitoramento de tais compostos. De acordo com o documento devem ser utilizados indicadores como área plantada do estado, o consumo de agrotóxicos e a população dos municípios para se definir áreas e agrotóxicos prioritários. Também deve ser estabelecido um número de amostras e a frequência com que serão realizadas (podendo ser superior ao mínimo de uma análise por semestre). Uma vez realizadas as amostragens, respeitando os procedimentos indicados, estas são encaminhadas para laboratórios de referência, cadastrados no Ministério da Saúde para a realização de análises. Tais laboratórios têm até 30 dias para o

envio dos resultados à secretaria de saúde do estado que deverá, então, inseri-los no SISAGUA (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2014).

Apesar da existência de documentos e legislações que determinam a necessidade de monitoramento de agrotóxicos na água para consumo humano e orientam para a sua realização o que se observa no Brasil é um baixo número de municípios que realizam o monitoramento e a ausência de informações sobre a existência de planos de monitoramento para essas substâncias. Dados do SISAGUA demonstram que vem ocorrendo um aumento no número de municípios brasileiros com informações sobre agrotóxicos na água de consumo humano entre os anos de 2014 e 2019 (BRASIL, 2020) (Figura 4).

Figura 4 - Número de municípios brasileiros com dados para os parâmetros ne agrotóxicos no SISAGUA entre 2014 e 2019.



Fonte: Portal Brasileiro de Dados Abertos - BRASIL (2020).

Entretanto, apesar do aumento, o número de municípios que monitoram agrotóxicos na água para consumo humano ainda é baixo. Reverter tal situação requer a articulação entre setores distintos, como Secretarias de Agricultura, de Recursos Hídricos, de Meio Ambiente, dentre outros, buscando a efetiva implantação do monitoramento de agrotóxicos, direcionando adequadamente ações e estratégias intra e intersetoriais para a melhoria da situação relacionada à qualidade da água fornecida à população para consumo (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2014). Porém, enquanto o processo de monitoramento de agrotóxicos na água for precário, devido à ausência de fiscalização e incentivos à elaboração dos planos, a contaminação da água continuará representando um risco à saúde pública.

2.6 PRIORIZAÇÃO NO MONITORAMENTO DE AGROTÓXICOS

Como visto, o monitoramento de agrotóxicos na água de consumo humano é uma importante tarefa que garante a manutenção da saúde pública e a proteção dos ecossistemas aquáticos. Entretanto, são identificadas dificuldades que impossibilitam sua difusão. A diversidade de fatores que podem interferir na ocorrência ou não de agrotóxicos nos mananciais, o grande número de compostos utilizados no campo e a oferta limitada de mão de obra e recursos são exemplos. Desta forma, a definição de estratégias de amostragem adaptadas às realidades locais de cada município se faz necessária (VRYZAS; RAMWELL; SANS, 2020).

Devido ao aumento da contaminação ambiental com essas substâncias e a impossibilidade de monitorar todas as realidades possíveis, os gestores tendem a se deparar com situações em que se deve escolher quais produtos serão priorizados, quais são aqueles de maior risco ambiental ou sanitário (Bu, Wang & Wang, 2013). Desta forma, metodologias de priorização de agrotóxicos têm sido desenvolvidas para classificar IA's conforme sua relevância e facilitar programas de monitoramento. Neste tipo de avaliação, os dados utilizados são de caráter multidisciplinar e dependem, principalmente, do objetivo a ser alcançado. Podem ser considerados, por exemplo, características ambientais, socioeconômicas, toxicológicas ou físico-químicas (BU; WANG; WANG, 2013; VRYZAS; RAMWELL; SANS, 2020).

Diversos métodos foram desenvolvidos para auxiliar a definição de prioridades ao lidar com o monitoramento de agrotóxicos na água. É o caso dos índices baseados na dinâmica ambiental de IA's, como os já citados GUS, Goss, GSI, LIX, RLPI e CDFA (COHEN *et al.* 1995). Novos métodos de priorização mais complexos também têm sido desenvolvidos, tanto adaptados à realidade da América Latina como Menezes (2006), Carazo-Rojas *et al.* (2018), e Iturburu *et al.* (2019), quanto em outras partes do mundo, como Tousova *et al.* (2017) e Munthe *et al.* (2017). Como relata Spadotto (2010), o desenvolvimento deste tipo de ferramenta é contínuo e segue evoluindo à luz dos conhecimentos atuais.

Inclusive agências governamentais têm buscado por métodos de priorização, como é o caso do Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS) que propôs um método para a identificação dos IA's que devem fazer parte de planos e estudos de monitoramento de qualidade da água (NORMAN; KUIVILA; NOWELL, 2012). No Brasil, de forma parecida, também foi utilizada uma metodologia baseada em critérios que determinam o risco de ocorrência de agrotóxicos em mananciais para a revisão dos IA's que fazem parte dos parâmetros de qualidade da água da PC n° 5 de 2017 (BASTOS *et al.*, 2019). A própria

legislação brasileira ressalta que no monitoramento devem ser priorizadas épocas de uso intenso, áreas com histórico agrícola e IA's com ampla utilização na região (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2014).

Segundo Dahshan *et al.* (2016), os dados de monitoramento de agrotóxicos a longo prazo, por sua vez, são uma importante ferramenta para a avaliação da eficiência de medidas de mitigação e políticas de controle do uso destas substâncias. Por exemplo, quando analisados estatisticamente, podem indicar padrões, tendência e fatores que afetam sua ocorrência, sendo capazes de direcionar de forma mais adequadas as intervenções necessárias (CHOW *et al.* 2017). Desta forma, ao criar ferramentas que facilitam o monitoramento, cria-se, conseqüentemente, condições para que ele se difunda. E, a partir da sua difusão, tornam-se mais disponíveis as informações necessárias para que se criem estratégias de monitoramento precisas e efetivas, adaptadas à realidade local.

Desta forma, o presente trabalho busca contribuir neste sentido, apresentando um novo método para o auxílio na definição de estratégias de monitoramento de agrotóxicos em mananciais de abastecimento humano. Espera-se que a elaboração dos planos de monitoramento de agrotóxicos se torne mais simples ao possibilitar que os municípios otimizem a utilização dos recursos disponíveis para essa tarefa. Assim, é possível que o monitoramento de agrotóxicos na água de consumo humano se torne uma realidade nacional, sendo efetivo e, ao mesmo tempo, protetivo a saúde da população.

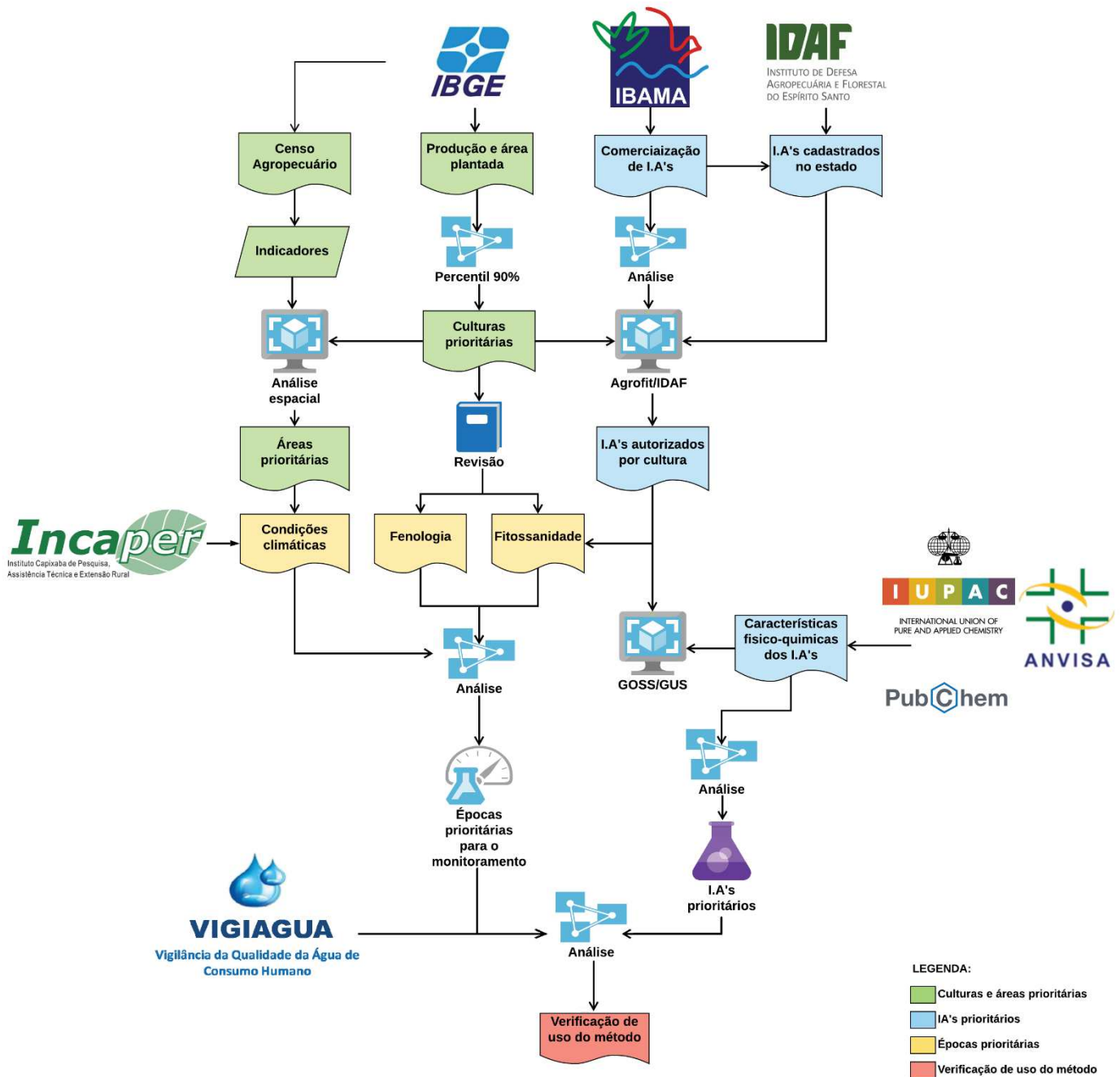
3 MATERIAL E MÉTODOS

O presente estudo é uma pesquisa de natureza aplicada, exploratória e descritiva. O processo metodológico adotado foi dividido em 5 etapas, subdividas em seções conforme os procedimentos realizados, seguindo um fluxo contínuo de trabalho. As etapas principais foram:

- Etapa 1: Definição e caracterização da área estudo;
- Etapa 2: Definição das culturas e áreas de risco de contaminação por agrotóxicos;
- Etapa 3: Identificação dos IA's prioritários;
- Etapa 4: Identificação das épocas prioritárias para monitoramento;
- Etapa 5: Verificação de uso do método.

Na Figura 5 é apresentado, de modo simplificado, o fluxo de procedimentos seguido na aplicação do método proposto.

Figura 5 - Diagrama do método empregado no presente estudo com as bases de dados utilizadas e os procedimentos realizados.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

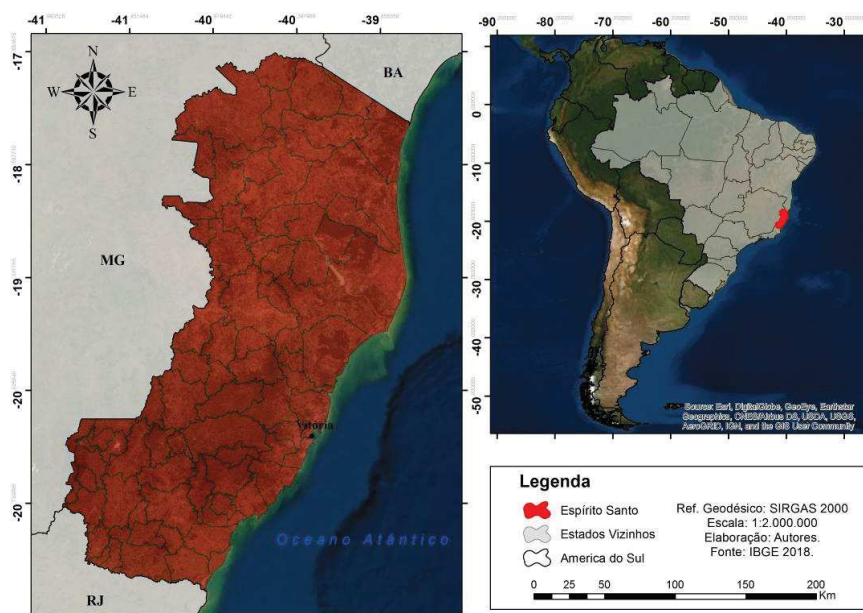
Nas seguintes sessões serão descritas de maneira detalhada todas as etapas e procedimentos adotados ao longo da pesquisa.

3.1 ETAPA 1 - DEFINIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

O baixo número de municípios com informações sobre qualidade da água para contaminação por agrotóxicos é uma realidade em todos os estados brasileiros (BRASIL, 2020). Contudo, se fazem necessárias informações de diferentes fontes para a aplicação do método proposto, as quais não se encontram disponíveis para todo o território nacional. Desta forma, deu-se preferência ao estado do Espírito Santo para a condução do estudo devido à existência do banco de dados sobre agrotóxicos do Instituto de Defesa Agropecuária e Florestal do Espírito Santo (IDAF) (IDAF, 2020). Tal banco de dados permite a triagem dos IA's autorizados para cada cultura agrícola no estado, dando maior confiabilidade ao estudo. Sem ele, seria possível determinar os agrotóxicos autorizados para as culturas apenas a nível nacional, o que poderia levar a análises com IA's que, apesar de autorizados a nível nacional, podem não ser permitidos em um determinado estado.

O Espírito Santo é uma das unidades federativas do Brasil, localizada na região Sudeste do país, fazendo divisa ao sul com o estado do Rio de Janeiro, a oeste com Minas Gerais e a norte com a Bahia, sendo banhado a leste pelo oceano Atlântico (Figura 6). Localiza-se a oeste do Meridiano de Greenwich e ao sul da Linha do Equador, com fuso horário de menos três horas em relação à hora mundial GMT. Sua extensão territorial é de 46.074,444 km² com uma população de 3.514.952 habitantes no último censo (2010), estimada para 4.018.650 de pessoas no ano de 2019 (IBGE, 2020a).

Figura 6 - Carta de localização do estado do Espírito Santo no Brasil, América do Sul.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Como destaca Dadalto *et al.* (2016) a agricultura possui importante papel no desempenho econômico dos municípios do interior do Espírito Santo. Sozinho, o agronegócio é responsável por aproximadamente 25 % do Produto Interno Bruto (PIB) estadual e por abranger em torno de 33 % da população economicamente ativa do estado. Ainda de acordo com os autores, aproximadamente 80 % de seus municípios, ou seja, 61 dos 78 municípios capixabas encontram na agricultura sua principal fonte geradora de emprego e renda, extrapolando os limites da produção primária e englobando cadeias produtivas da agroindústria, da comercialização e de serviços especializados para o ramo (DADALTO *et al.*, 2016).

Apesar de ocupar apenas 0,5 % do território brasileiro, o estado se destaca no agronegócio nacional, sendo atualmente o 2º maior produtor de café e o 1º em produção de café conilon; 2º maior produtor de mamão e maior exportador; 2º maior produtor de pimenta-do-reino; 3º de coco; 4º de cacau e seringueira, 5º de ovos; 6º maior polo moveleiro; e a maior indústria de celulose do Brasil, apesar de ser representado pela predominância de propriedades familiares (80%), fator de extrema importância social (DADALTO *et al.*, 2016).

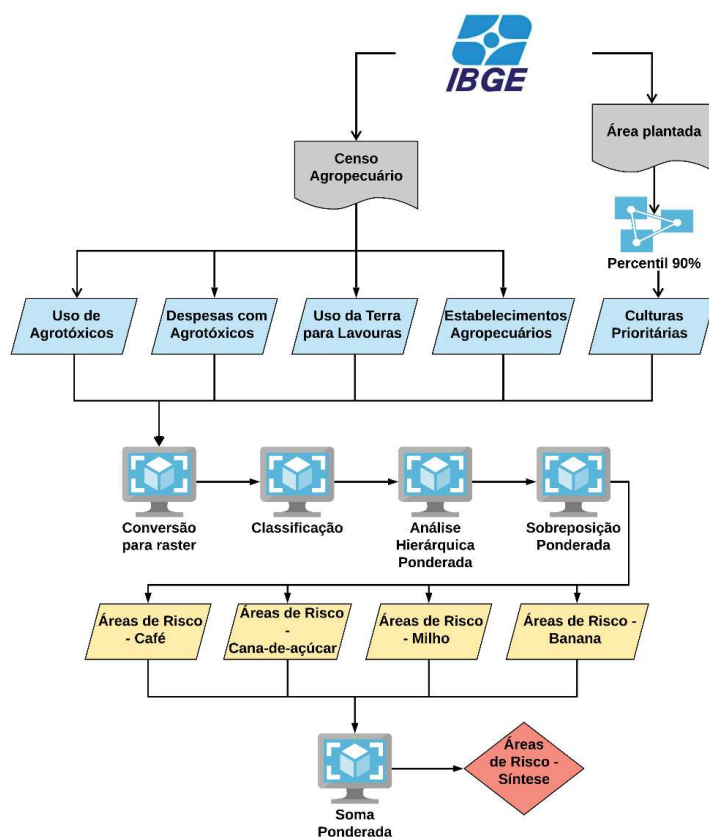
Contudo, aliado ao destaque nas produções agrícolas está o destaque nas intoxicações e mortes por agrotóxicos. Segundo o Relatório Nacional de Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos, o estado apresenta um número de intoxicações por agrotóxicos (16,32 a cada 100 mil habitantes) superior ao dobro da média nacional no ano de 2015. Também é relevante o número de mortes entre os anos de 2007 e 2015, o Espírito Santo apresentou a maior taxa de mortalidade por intoxicações com agrotóxicos entre os estados da região sudeste do Brasil (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2018).

3.2 ETAPA 2 - DEFINIÇÃO DAS CULTURAS E ÁREAS DE RISCO DE CONTAMINAÇÃO POR AGROTÓXICOS

3.2.1 Definição dos indicadores

O método empregado nesta etapa do trabalho envolveu a definição de indicadores que auxiliem na compreensão do risco de contaminação por agrotóxicos em um determinado município, definindo áreas com maior ou menor risco (LEITE; PEREIRA; SILVA, 2020; 2021). Foram consultadas diferentes bases de dados para a obtenção das informações necessárias, que posteriormente passaram por etapas de preparação até a construção da base de dados final da Etapa 2. Na Figura 7 é apresentada uma esquematização do processo metodológico percorrido nesta etapa. Nas seguintes seções são descritos os procedimentos empregados em cada uma das subetapas.

Figura 7 - Fluxograma dos procedimentos adotados na etapa de identificação das culturas e áreas de risco de contaminação por agrotóxicos.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

3.2.2 Levantamento da produção agrícola

Para a análise da produção agrícola do estado do Espírito Santo foram utilizados dados da série histórica Produção Agrícola Municipal (PAM) do Sistema IBGE de Recuperação Automática (SIDRA) (IBGE, 2020b). Foram obtidas as extensões de área plantada em hectares (ha) e a produção em toneladas (ton) para todas as culturas agrícolas produzidas nos municípios do estado entre os anos de 2007 e 2018. Foi calculada a área plantada total (ha) de cada cultura e estabelecido um percentil de 90% como um valor acima do qual encontram-se as culturas de maior representatividade no cenário estadual. As culturas com área plantada total maior que o percentil 90% foram consideradas como de maior risco de contaminação por agrotóxicos, sendo selecionadas como prioritárias para a aplicação do método proposto.

3.2.3 Análise espacial da produção agrícola

Os valores de área plantada total das culturas agrícolas mais significativas no cenário estadual, determinados na etapa anterior, foram espacializados utilizando-se o *software* ArcGis

versão 10.2.1 (ESRI, 2011), para a construção do indicador “Área plantada”. Foi utilizada como base uma malha digital com os limites político-administrativos do estado do Espírito Santo, disponibilizada pelo IBGE (2015). Esse procedimento teve o intuito de permitir uma análise da distribuição espacial das extensões de terra plantada com as culturas selecionadas nos municípios do estado, tornando visível a concentração de maiores plantios em determinadas regiões de seu território.

3.2.4 Demais indicadores

Através do arquivo vetorial do Censo Agropecuário do IBGE (2019) com dados referentes ao ano de 2017, foram obtidas as informações necessárias para a construção dos demais indicadores de risco de contaminação por agrotóxicos. Os indicadores selecionados do censo foram: "V- 34. Utilização de agrotóxicos"; "V-35. Despesa com agrotóxicos"; "V-16. Uso da terra por lavouras" e "V-1. Número de propriedades rurais". No Quadro 2 há uma descrição dos indicadores utilizados, com suas respectivas fontes e significados.

Quadro 2 - Indicadores utilizados no estudo com seus respectivos significados e fontes.

Indicador	Significado	Fonte
Área plantada	Somatório da área plantada (ha) anualmente com cada cultura entre 2007 e 2018 em cada município.	Sistema SIDRA – Produção Agrícola Municipal (PAM) - IBGE (2020B)
Utilização de agrotóxicos	Percentual de estabelecimentos agropecuários com declaração de uso de agrotóxicos em relação ao total de estabelecimentos agropecuários no município em 2017.	Censo Agropecuário Brasileiro – IBGE (2019).
Despesa com agrotóxicos	Participação da despesa com agrotóxicos na despesa total do estabelecimento agropecuário, por município em 2017.	Censo Agropecuário Brasileiro – IBGE (2019).
Uso da terra para lavoura	Percentual da área do município coberta por lavouras em 2017.	Censo Agropecuário Brasileiro – IBGE (2019).
Estabelecimentos agropecuário	Total de estabelecimentos agropecuários, por município em 2017.	Censo Agropecuário Brasileiro – IBGE (2019).

Fonte: Autor, baseado em IBGE (2019, 2020).

3.2.5 Construção da base de dados

A partir dos dados vetoriais gerados nas etapas de análise espacial da produção agrícola e dos indicadores selecionados do Censo Rural, foi construída a base de dados utilizada para a análise final da Etapa 2. Cada indicador selecionado no Censo Agropecuário foi individualizado em um arquivo *shapefile*, com exceção do indicador “Área Plantada” que já foi espacializado em um *shapefile* separado. Todos os arquivos vetoriais foram posteriormente convertidos para o formato *raster*. Os arquivos *raster* passaram por um processo de classificação por intervalos iguais, dividindo os valores de cada indicador em 5 classes dos menores aos maiores, que receberam valores de 1 a 5 conforme o risco que representam. As classes dos menores valores de cada indicador receberam valor 1, como sendo de um risco muito baixo, aumentando gradativamente até as classes dos valores maiores, que receberam valor 5, como sendo um risco muito alto. Uma vez classificados, os arquivos *raster* passaram a representar os planos de informações utilizados no processo de sobreposição ponderada (LEITE, PEREIRA & SILVA, 2020; 2021).

3.2.6 Sobreposição dos planos de informação

Para a sobreposição foi utilizada a ferramenta *Weighted Overlay*, que realiza uma média ponderada entre os valores dos pixels dos planos de informação sobrepostos que representam um mesmo ponto no espaço. Para a utilização dessa ferramenta, é necessário definir peso adequado para cada uma das variáveis envolvidas no processo, função que fica a critério dos responsáveis pela análise. Desta forma, foi adotado o método de Análise Hierárquica Ponderada (AHP), uma análise multicritérios onde realiza-se uma comparação pareada entre as variáveis que determinam o fenômeno estudado e, através da atribuição de graus de igualdade ou de preferência entre as variáveis, são gerados os pesos mais adequados para cada plano de informação (ESTOQUE, 2012). Este procedimento foi realizado com a extensão *AHP* do ArcGis. Na Tabela 2 estão os pesos determinados para cada plano de informação.

Tabela 2 - Pesos atribuídos aos planos de informação dos indicadores através do método AHP.

Plano de Informação	Peso definido pelo método AHP
Área plantada	43,026
Utilização de agrotóxicos	29,640
Despesas com agrotóxicos	17,247
Uso da terra para lavoura	5,484
Estabelecimentos agropecuários	4,603

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Os planos de informações “Área plantada” de cada uma das culturas prioritárias foram sobrepostos individualmente com os demais planos: “Utilização de agrotóxicos”, “Despesa com agrotóxicos”, “Uso da terra para lavoura” e “Estabelecimentos agropecuários”, conforme a Equação 1:

$$\text{Equação 1: } RCA = AP^{43,026} \times UA^{26,640} \times DA^{17,247} \times UTL^{5,484} \times EA^{4,603}$$

Onde:

RCA: Risco de contaminação por agrotóxicos

AP: Área plantada (ha)

UA: Uso de agrotóxicos (%)

DA: Despesas com agrotóxicos (%)

UTL: Uso da terra para lavoura (%)

EA: Estabelecimentos agropecuários

Os resultados do processo de sobreposição foram mapas com valores que foram divididos três classes, categorizados como 1 - baixo, 2 - médio e 3 - alto risco de contaminação por agrotóxicos, relacionados a cada uma das culturas.

Definir áreas específicas para a análise se fez importante devido a diversidade de condições ambientais encontradas no território do estado, o que torna difícil considerar toda sua extensão. Segundo o Ministério da Saúde (2016), devem ser priorizadas áreas de maior risco de contaminação, localizadas em bacias hidrográficas com histórico de aplicação de agrotóxicos. Desta forma, partir da análise dos resultados da sobreposição foi possível verificar as regiões em que estão inseridos os municípios prioritários, mais expostos à contaminação.

3.2.7 Mapa Síntese

Os resultados obtidos individualmente para cada uma das culturas foram sintetizados em um único mapa. O objetivo deste mapa é indicar aqueles municípios onde existe maior ou menor risco de contaminação ambiental por agrotóxicos considerando as principais culturas agrícolas do estado de forma conjunta. Neste procedimento foi utilizada a ferramenta *Weighted Sum*, que realiza uma soma dos valores atribuídos aos pixels dos planos de informação sobrepostos. Foi definido peso 1 para todos os planos de informação, de forma que nenhuma cultura interfira mais que as demais no resultado final. Uma vez que os resultados dos mapeamentos individuais de cada cultura apresentam 3 classes, sendo: 1–Baixo Risco, 2–Médio Risco e 3–Alto Risco, o resultado do mapa síntese varia entre 4, quando o município apresenta baixo risco para todas as culturas selecionadas (quatro culturas excederam o percentil 90%) e

12, caso o município apresente alto risco para todas culturas selecionadas. Desta forma, o arquivo de saída do processo, que apresentou valores entre 4 a 12 de soma foi dividido em 3 classes iguais, sendo: 4 a 6-Baixo Risco, 7 a 9 -Médio Risco e 10 a 12 - Alto Risco.

3.3 ETAPA 3 - IDENTIFICAÇÃO DOS IA'S PRIORITÁRIOS

3.3.1 Levantamento da comercialização de agrotóxicos no estado do Espírito Santo

Para o levantamento da quantidade de IA's comercializada, em toneladas, no estado do Espírito Santo, foram consultados os relatórios de comercialização de agrotóxicos do IBAMA (IBAMA, 2020). Foi analisado o período entre os anos de 2009 e 2018, maior intervalo com informações disponíveis. Realizou-se o somatório dos totais vendidos em cada ano para cada um dos IA's, identificando, assim, os compostos mais comercializados.

Esse processo buscou auxiliar na definição dos agrotóxicos com uso mais difundido no território do estado e, aliado a informações sobre as características físico-químicas dos IA's e do seu potencial de contaminação dos recursos hídricos, descritos nas seguintes seções, contribuir para a determinação dos IA's prioritários para o monitoramento. Foram desconsiderados da presente análise aqueles IA's que tiveram vendas iguais a zero em todos os anos do período analisado, aqueles que foram banidos do país segundo a ANVISA, aqueles que não possuem cadastro ativo no sistema do IDAF no momento da realização do estudo (2020) e os adjuvantes óleo mineral, óleo vegetal e nonil-fenol etoxilado.

Foi solicitado o acesso a informações de comercialização a nível municipal a órgãos públicos federais como o IBAMA, MAPA, Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) e, na esfera estadual, ao IDAF. Tais dados trariam uma maior precisão para a análise, uma vez que apontaria os agrotóxicos mais consumidos em cada município. Evitando, assim, a incerteza se um IA, mesmo que comercializado em grande quantidade no estado, é realmente aplicado em determinado município. Contudo, foi informado que tais dados não são disponibilizadas nesse nível de detalhamento, conforme reportado abaixo:

“...Informamos não ser possível fornecer ao requerente os dados solicitados sobre a comercialização de agrotóxicos por município, uma vez que este Instituto não dispõe de tais dados. Isso ocorre pelo fato do art. 41 do Decreto nº 4074 de 2002 exigir das empresas titulares de registro de agrotóxicos que os relatórios semestrais tragam os valores referentes à comercialização interna apenas por Unidade da Federação...”. IBAMA em resposta ao pedido de informação nº 2458/2019.

3.3.2 Caracterização físico-químicas dos ingredientes ativos

Realizou-se um levantamento das características físico-químicas de todos os IA's comercializados no estado do Espírito Santo durante o período estudado. Foram consultadas bases de dados disponíveis gratuitamente, como os sítios eletrônicos PubChem (2020), o da União Internacional da Química Pura e Aplicada (IUPAC) (2020), do Serviço de Pesquisas Agrícolas do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USARS) (2020) e as monografias dos IA's disponibilizadas pela ANVISA (2020). Também foram utilizados trabalhos científicos como Milhorne *et al.* (2009), Andrade *et al.* (2011) e Soares, Faria & Rosa (2017).

Foram selecionadas as principais características físico-químicas dos IA's, sendo elas: grupo químico; classe, toxicidade; solubilidade em água (S); coeficiente de partição octanol-água (Kow); coeficiente de adsorção ao carbono orgânico (Koc), constante de dissociação (pKa); pressão de vapor (mPa); constante da Lei de Henry (Kh); tempo de meia vida no solo; tempo de meia vida na água e tempo de meia vida devido a hidrólise.

Também foi consultado o potencial carcinogênico dos IA's conforme a IARC (2020). Essa informação foi usada como um fator de importância para os casos em que compostos com alto potencial carcinogênico em humanos sejam excluídos por alguns dos critérios apresentados mais adiante na seção 3.3.4. Nestes casos os compostos serão reconsiderados como prioritários devido ao risco a eles associado.

3.3.3 Potencial de contaminação dos recursos hídricos

As características físico-químicas dos IA's foram utilizadas para o cálculo de índices relacionados ao potencial de contaminação de recursos hídricos superficiais e subterrâneos, conforme sua mobilidade no ambiente. Os índices utilizados foram o de GOSS e o "Groundwater Ubiquity Score" (GUS), que foram calculados com uso do *software* AGROSCORE (PESSOA *et al.*, 2004), que permite o cálculo dos índices de maneira simultânea, agilizando o processo de análise.

O índice GOSS possibilita a triagem de agrotóxicos quanto ao seu potencial de contaminação dos recursos hídricos, associado ao sedimento ou diluído na água conforme suas características físico-químicas. As características físico-químicas dos IA's utilizadas para o cálculo do índice são solubilidade em água (S), tempo de meia-vida no solo (DT₅₀ solo) e coeficiente de adsorção ao carbono orgânico (Koc) (GOSS, 1992). Os resultados são classificados conforme os critérios descritos no Quadro 3.

Quadro 3 - Critérios para triagem de agrotóxicos conforme o índice GOSS.

Potencial de Transporte Associado ao Sedimento			
	DT ₅₀ solo (dias)	Koc (mL.g ⁻¹)	S (mg.L ⁻¹)
Alto potencial	≥ 40	≥ 1000	-
	≥ 40	≥ 500	≤ 0,5
Baixo potencial	< 1	-	-
	≤ 2	≤ 500	-
	≤ 4	≤ 900	≥ 0,5
	≤ 40	≤ 500	≥ 0,5
	≤ 40	≤ 900	≥ 2
Potencial de Transporte Diluído em Água			
	DT ₅₀ solo (dias)	Koc (mL.g ⁻¹)	S (mg.L ⁻¹)
Alto Potencial	>35	< 100000	≥ 1
	< 35	≤ 700	≥ 10 e ≤ 100
Baixo Potencial	-	≥ 100000	-.
	≤ 1	≥ 1000	-
	< 35	-	< 0,5

Fonte: Autor, baseado em Goss (1992).

O índice GUS avalia o potencial de contaminação de mananciais subterrâneos através da lixiviação de agrotóxicos. Seu método leva em conta a DT₅₀ solo e o Koc do IA a ser utilizado (GUSTAFSON, 1989; COHEN *et al.*, 1995), conforme a Equação 2:

$$\text{Equação 2: } GUS = \log (DT50 \text{ solo}) \times (4 - \log Koc)$$

onde:

GUS: Índice de vulnerabilidade da água subterrânea

DT₅₀ solo: Tempo de meia-vida no solo

K_{oc}: Coeficiente de sorção ao carbono orgânico

Seu resultado é agrupado nas seguintes classes:

- GUS < 1,8 = não lixivia;
- 1,8 > GUS < 2,8 = zona de transição;
- GUS > 2,8 = lixivia.

Os valores do índice GUS situados abaixo de 1,8 indicam que determinado composto possui baixo risco de lixiviação, podendo ser considerado mais seguro para os recursos hídricos subterrâneos. Os valores que se situam entre 1,8 e 2,8, na chamada zona de transição, necessitam de análises mais profundas quanto a sua dinâmica ambiental, não estando isentos de um possível risco de contaminação. Os valores acima de 2,8, por sua vez, sugerem que um composto possui elevado potencial de lixiviação, destacando seu risco de contaminação das águas subterrâneas (COHEN *et al.*, 1995).

3.3.4 Probabilidade de ocorrência em mananciais

Para a determinação daqueles IA's com maiores chances de serem encontrados em mananciais hídricos foram utilizados os critérios empregados na revisão dos agrotóxicos do anexo XX da PC nº 5 de 2017 (BASTOS *et al.*, 2019). No Quadro 4 é apresentado uma síntese dos critérios empregados. Aqueles IA's que se enquadram em pelo menos 1 dos critérios de baixo risco de ocorrência em mananciais foram considerados como não prioritários para o monitoramento.

Quadro 4 - Critérios de avaliação da presença potencial de agrotóxicos em água.

	Critério	Significado
1	$K_{oc} > 500 \text{ mL/g}$ e $DT_{50} \text{ solo} \leq 10 \text{ dias}$	Elevado potencial de adsorção ao solo e baixo tempo de meia-vida no solo.
2	$K_{oc} \leq 75 \text{ mg/L}$ e $DT_{50} \text{ água}$ ou $DT_{50} \text{ hidrólise} \leq 10 \text{ dias}$	Baixo potencial de adsorção ao solo e baixo tempo de meia-vida na água
3	$75 \text{ mL/g} > K_{oc} \leq 500 \text{ mL/g}$ e $DT_{50} \text{ água}$ e $DT_{50} \text{ solo} \leq 10 \text{ dias}$	Potencial intermediário de adsorção ao solo e baixo tempo de meia-vida, tanto na água como no solo
4	Índice de GOSS baixo, Índice de GUS Baixo e Índice de GOSS associado ao sedimento baixo ou médio	Baixo potencial de lixiviação (GUS), baixo potencial de transporte dissolvido na água (GOSS) e baixo ou médio potencial de transporte associado ao sedimento (GOSS).
5	$KH' > 10^{-4}$ e $KH'/K_{ow} > 10^{-9}$	Baixa probabilidade de ser encontrada em água devido à elevada volatilidade.

Fonte: Adaptado de Bastos *et al.* (2019).

O potencial carcinogênico dos IA's conforme a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC, 2020) foi utilizado como um critério para a reconsideração de produtos devido

seu elevado risco à saúde humana. Neste caso, compostos excluídos pelos critérios anteriores serão reconsiderados se associados ao surgimento de câncer.

3.4 ETAPA 4 - IDENTIFICAÇÃO DAS ÉPOCAS PRIORITÁRIAS PARA O MONITORAMENTO

3.4.1 Caracterização climática das áreas prioritárias

Uma vez definidas as áreas prioritárias para o monitoramento de agrotóxicos, foi realizado um levantamento de suas características climáticas. Segundo Monteiro (2019), o desenvolvimento da cultura, assim como a ocorrência das pragas e doenças são determinadas, entre outros fatores, pelas condições climáticas da região onde o cultivo é realizado. Portanto, foram consultados dados da série história de 30 anos do Instituto Capixaba de Pesquisa e Extensão Rural (INCAPER, 2020) a respeito do regime pluviométrico e das variações de temperatura nos municípios analisados.

Foram utilizados os dados das estações meteorológicas mais próximas aos municípios de alto risco de contaminação por agrotóxicos de cada cultura. Para os municípios de risco relacionado à cultura do café foram utilizados dados das estações de Linhares, São Mateus e Sooretama na região norte do estado e a estação Muniz Freire na região central. Nos municípios de risco para a cultura da cana-de-açúcar foram utilizados dados das estações Linhares e São Mateus. Para os municípios de risco relacionados ao milho, consultou-se a estação de Muniz Freire e para a banana, a estação de Alfredo Chaves. Tal procedimento permitiu a visualização das variações das condições climáticas ao longo do ano, possibilitando a determinação dos meses mais quentes e mais frios, assim como os mais chuvosos e mais secos.

3.4.2 Fenologia e fitossanidade das culturas

A partir da definição das culturas prioritárias, realizou-se um levantamento de informações a respeito da época de plantio, do ciclo fenológico e da fitossanidade das mesmas. Foram levadas em consideração informações a respeito dos estádios fenológicos pelos quais as culturas passam ao longo de seu desenvolvimento e a duração destes. A respeito da fitossanidade das culturas, foram analisadas informações sobre as principais pragas e doenças que afetam as culturas, as condições ambientais que as favorecem, estádios fenológicos e épocas de maior incidência, e os agrotóxicos comumente empregados para seu controle.

Visto que o sistema do IDAF permite a triagem dos IA's por cultura, foram separados para cada uma das culturas prioritárias, os IA's autorizados no estado com registro ativo no IDAF, separando-os por classe de uso. No IDAF também foram obtidos os nomes comerciais

de produtos formulados a base dos IA's registrados para as culturas. Com estes nomes, procedeu-se uma busca pelas bulas destes produtos no sistema Agrofite (MAPA, 2020b). As bulas contêm informações relevantes, como a época de aplicação e as principais pragas e doenças controladas pelos produtos.

3.4.3 Cruzamento das informações

Foi realizado um cruzamento entre as informações levantadas nas seções anteriores para se chegar a um método que auxilie na escolha da época adequada para a realização do monitoramento de agrotóxicos na água de consumo humano. Primeiramente foram definidos os estágios fenológicos das culturas e a sua duração. As condições pluviométricas e térmicas do ambiente foram utilizadas para determinar os meses secos e úmidos, frios e quentes das regiões produtoras. A partir da revisão sobre o modo de ação e as condições favoráveis à ocorrência das pragas e doenças previstas nas bulas dos agrotóxicos, foram determinados os meses de maior e menor incidência, além de períodos de desenvolvimento da cultura cruciais para seu controle. A partir das informações a respeito dos métodos de controle químico e das indicações de uso contidas nas próprias bulas dos agrotóxicos, chegou-se então aos meses do ano em que deve ser realizada a aplicação destes produtos.

Todas as informações foram dispostas em linhas do tempo partindo do mês de janeiro até dezembro, permitindo a visualização da distribuição temporal das condições climáticas, do desenvolvimento da cultura e do uso de agrotóxicos para controle das pragas e doenças. Aliado às informações a respeito do potencial de contaminação dos recursos hídricos e das características físico-químicas é possível se chegar aos produtos e épocas prioritárias para o monitoramento da qualidade da água, conferindo maior precisão e eficiência ao processo de monitoramento.

3.3.4. Análise conjunta da prioridade de monitoramento

Para sintetizar a prioridade de monitoramento dos IA's identificados como prioritários para as 4 culturas prioritárias, foi atribuído valor 1 a cada mês em que cada IA é empregado em cada cultura e valor zero para os meses em que não é empregado. Através do somatório dos valores, foi possível identificar os meses do ano que concentram maior uso dos IA's e aqueles em que seu uso é inexistente para as 4 culturas. Desta forma, torna-se mais simples a visualização dos meses onde há maiores chances de detecção dos agrotóxicos na água e aqueles em que, provavelmente, não serão detectados pois não estão em uso.

3.5 ETAPA 5 – VERIFICAÇÃO DE USO DO MÉTODO

3.5.1 Triagem dos meses prioritários

De modo a facilitar a validação do método proposto foi utilizado para os IA's prioritários que contam com dados de monitoramento na água, um esquema baseado em uma linha do tempo contendo os meses em que os compostos são passíveis de utilização nas culturas de risco para as quais são autorizados. Para cada mês em que o IA pode ser utilizado em uma cultura foi atribuído valor 1, enquanto para os meses em que o IA não é utilizado deu-se valor 0. Realizou-se então o somatório dos valores atribuídos a cada mês em cada uma das culturas para as quais o IA é autorizado. Desta forma, os resultados variaram de 0, em meses onde o IA não é utilizado em nenhuma cultura, a 4, em meses nos quais o IA pode ser utilizado nas 4 culturas de risco, permitindo assim a triagem dos meses quanto a sua prioridade de monitoramento dos IA's.

Os resultados foram interpretados individualmente para cada IA apenas como indicativo dos meses de maior ou menor prioridade, sem definir classes específicas de prioridade. A definição de classes de prioridade conforme valores fixos, poderia deturpar os resultados visto que nem todos os IA's prioritários estão autorizados para todas as culturas de risco. Neste caso, os IA's não atingiriam valores altos o suficiente para serem enquadrados na classe de alta prioridade devido à ausência de convergências de seu uso para mais de uma ou duas culturas, por exemplo.

3.5.2 Análise estatística

Na validação do método proposto foram utilizados dados de monitoramento da qualidade da água de abastecimento humano no Espírito Santo para parâmetros de agrotóxicos, disponibilizados através do SISAGUA, obtidos no Portal Brasileiro de Dados Abertos (BRASIL, 2020). Foram consultadas informações referentes aos anos de 2014, 2018 e 2019, únicos com dados disponíveis para o estado.

Devido à inexistência de dados completos para todos os anos, foi construída uma base de dados de 12 meses (janeiro a dezembro), unindo informações dos anos de 2018 e 2019. Também não estão disponíveis dados dos 12 meses do ano para todos os municípios que realizaram monitoramento. Assim, foram considerados, para cada mês, os dados de todos os municípios disponíveis, de forma indiscriminada. Esse processo teve a finalidade de garantir que todos os 12 meses do ano possuam dados, permitindo a realização desta etapa do estudo.

Para a construção da base de dados foram utilizados os dados do ano de 2018 para os meses de julho, agosto, setembro, outubro, novembro e dezembro, e do ano de 2019 para os meses de janeiro, fevereiro, março, abril, maio e junho. O ano de 2014 foi desconsiderado por ser aquele com menor número de meses com dados disponíveis. Foram utilizadas todas as análises com resultados quantificados, independentemente de serem superiores ou não ao valor máximo permitido conforme o Anexo XX da PC nº 5 de 2017. Foi calculada a concentração mediana ($\mu\text{g/L}$) de cada mês do ano, para cada um dos 6 IA's prioritários com dados de monitoramento disponíveis. Desta forma, foi possível verificar os meses em que apresentam as maiores e menores concentrações dos IA's na água de abastecimento público.

Para avaliar estatisticamente a significância das diferenças entre os valores observados nos meses de maior e menor concentração foi empregado, a priori, o teste de Shapiro-Wilk a um nível de confiança de 95 % ($\alpha = 0,05$), com uso do *software* PAST! (HAMMER; HARPER; RYAN, 2001). Tal teste tem a finalidade de verificar se a distribuição de um conjunto de dados se aproxima de uma distribuição normal, quando o valor de p é maior que o nível de significância estabelecido (aceita-se a hipótese nula de que sua distribuição é normal), ou não, quando o valor de p é menor que o limite de confiança (rejeita-se a hipótese nula) (LOPES; BRANCO; SOARES, 2013; MIOT, 2017).

Uma vez verificada a distribuição não-normal dos dados, foi utilizado o software Statistica (STAT SOFT INC., 2011) para a aplicação do teste de Kruskal- Wallis, também a um nível de confiança de 95 % ($\alpha = 0,05$). Segundo Coelho *et al.* (2017) este é um teste não paramétrico recomendado para a aferição de diferenças significativas entre as medianas de múltiplas variáveis independentes. Caso o valor de p seja menor que o nível de significância estabelecido ($\alpha = 0,05$), rejeita-se a hipótese nula de que as amostras são estatisticamente iguais. Para o presente estudo, foram definidas as seguintes hipóteses: a hipótese nula (H_0), de que não existem diferenças nas concentrações dos IA's na água entre os meses de maior e menor prioridade; e a hipótese alternativa (H_1), de que existem diferenças entre as concentrações dos IA's na água entre os meses de maior e menor prioridade. Casos onde as maiores concentrações de um composto coincidam com meses de maior prioridade para seu monitoramento ou, da mesma forma, os meses com menores concentrações coincidam com meses de menor prioridade, e existam diferença significativas entre eles, demonstram a eficiência do método.

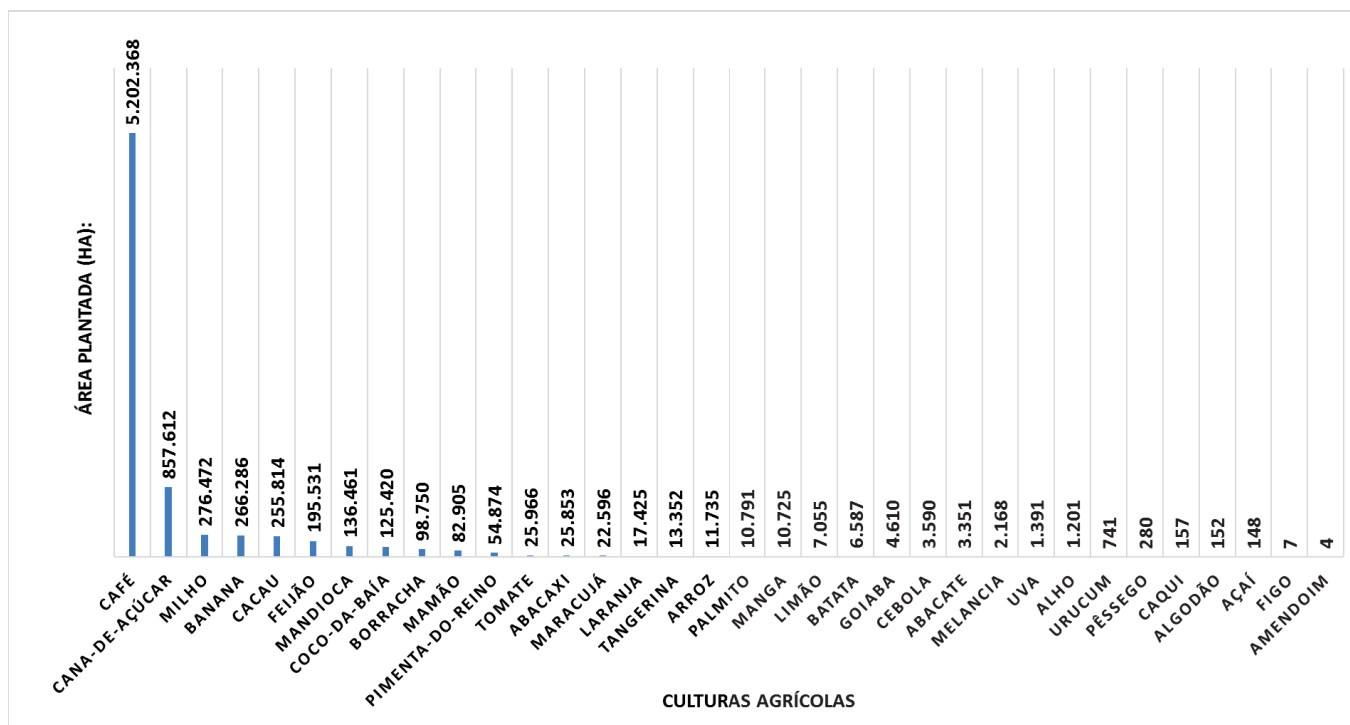
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CULTURAS E ÁREAS PRIORITÁRIAS

4.1.1 Área plantada

Conforme a análise das informações do sistema SIDRA do IBGE observa-se que foram cultivadas 34 culturas no estado do Espírito Santo no período entre 2007 e 2018. Em relação à área plantada, considerando o percentil 90%, as principais culturas no cenário estadual são o café, a cana-de-açúcar, o milho e banana. Tais culturas foram definidas como prioritárias para um maior detalhamento. O café se encontra em primeiro lugar, com um total de 5.202.368 ha plantados entre os anos de 2007 a 2018. A cana-de-açúcar, segunda colocada no ranking de área plantada, teve um total de 857.612 ha, valor aproximadamente 6 vezes menor que o do café, apesar de apresentar uma produção 6 vezes maior. O milho se encontra em terceiro lugar, com 276.472 ha plantados, seguido pela banana com 266.286 ha. Na Figura 8 são apresentados o total de hectares cultivados com cada cultura durante o período analisado.

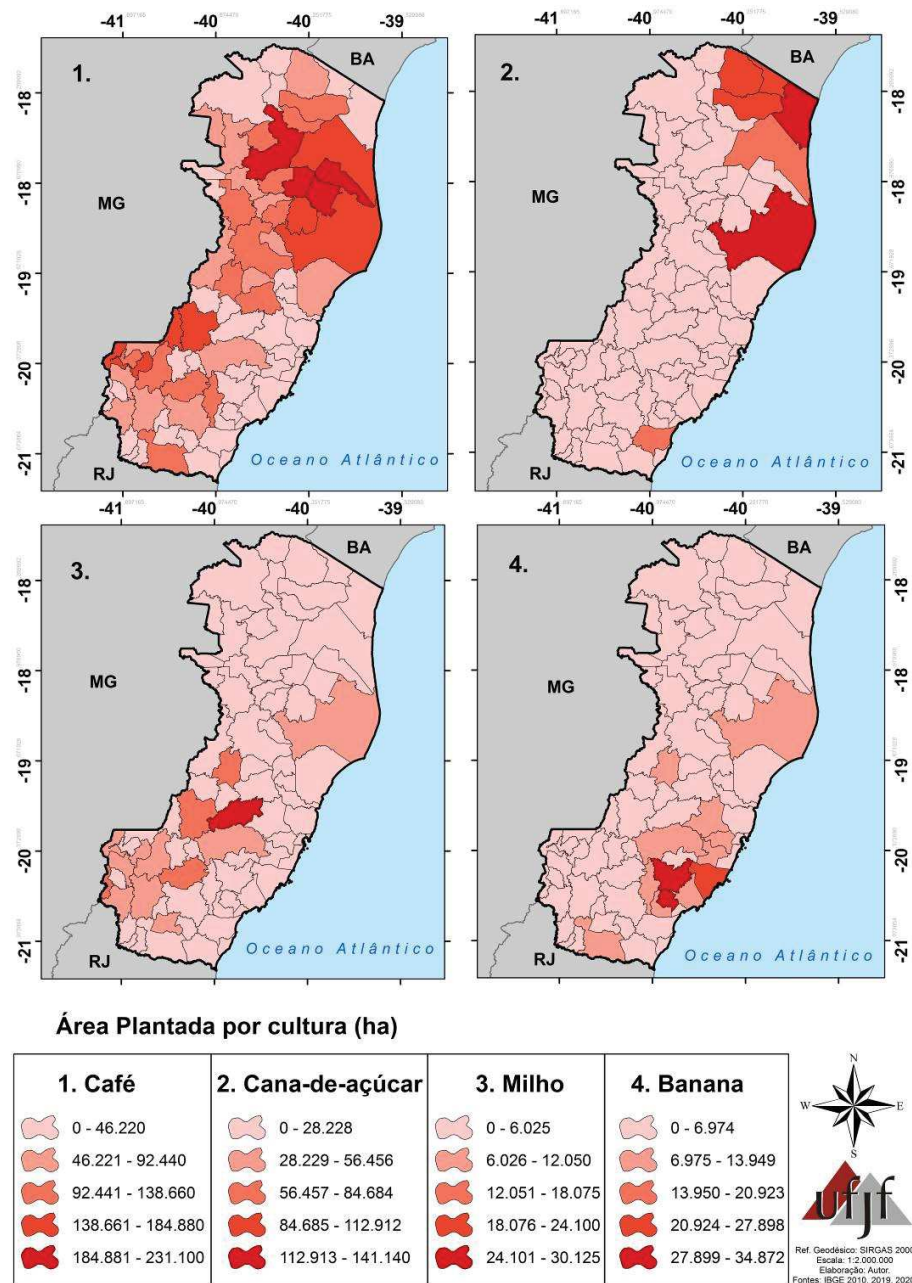
Figura 8 -Total de área plantada em hectares entre 2007 e 2018 para cada cultura agrícola no estado do Espírito Santo.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Analisando a distribuição espacial das extensões de área plantada com cada uma das 4 culturas prioritárias (Figura 9), é possível observar a concentração de maiores cultivos em determinadas regiões do estado.

Figura 9 - Mapa com a distribuição espacial da classificação dos totais de área plantada em hectares entre 2007 e 2018 para as culturas do café, cana-de-açúcar, milho e banana no estado do Espírito Santo, Brasil.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Para a cultura do café, as maiores extensões de área plantada foram observadas na região noroeste do estado. A região concentra um total de 1.607.823 ha plantados entre 2007 e

2018, o que representa 31 % do total plantado no estado. Em segundo lugar encontra-se a região sul, com 1.277.125 ha, o que representa 25 % do total do estado. A região norte ocupa a terceira colocação, com 1.234.938 ha, representando aproximadamente 24 % do total do estado. A região com as menores extensões de terras plantadas com café é a região central, com 1.082.482 ha, aproximadamente 21 % do total estadual.

Considerando a extensão de área plantada a nível municipal, os 4 principais municípios enquadrados na classe das maiores extensões de área plantada para a cultura do café conforme a Figura 9 são, em ordem decrescente: Vila Valério (231.100 ha), localizado na região noroeste; Jaguaré (244.350 ha), localizado na região norte; Nova Venécia (197.798 ha), localizado na região noroeste e Sooretama (186.735 ha), inserido na região norte do estado. Juntos os 4 municípios são responsáveis por um total de 17 % (859.983 ha) dos 5.202.368 ha plantados com café no estado.

Para a cultura da cana-de-açúcar, existe uma grande concentração de extensões de área plantada na região norte do estado. Essa, sozinha, concentra um total de 666.089 ha, representando 78 % do total de área plantada com cana-de-açúcar entre os anos de 2007 e 2018 no estado. A região sul concentra o segundo maior total de área plantada, 133.261 ha, ou seja, 16 % do total estadual. Em terceiro lugar encontra-se a região noroeste, com 35.934 ha, aproximadamente 4 % do total. A região central, por sua vez, ocupa a última colocação, com 22.328 ha, o que representa 3 % do total estadual.

Em escala municipal, apenas 2 municípios se destacam como os principais em termos de área plantada com cana-de-açúcar, inseridos na classe dos maiores valores para a cultura (Figura 9), são eles: Linhares, com 141.140 ha e Conceição da Barra com 116.115 ha, ambos inseridos na região norte do estado. Juntos os dois municípios são responsáveis por 30 % (257.255 ha) do total de 857.612 ha plantados com cana-de-açúcar no estado.

Para a cultura do milho a região sul concentra as maiores extensões de área plantada com a cultura no estado. Essa região concentra um total de 115.047 ha, o que representa aproximadamente 42 % do total de área plantada com milho no estado. A região central ocupa a segunda colocação, com um total de 98.841 ha, ou seja, 36 % do total. Na terceira colocação vigora a região noroeste com 34.513 ha, representando 12 % do total do estado. A última colocação é ocupada pela região norte, com 28.071 ha, o que representa 10 % do total estadual.

A nível municipal, apenas o município de Santa Maria de Jetibá se destaca no cenário estadual em termos de área plantada com milho, estando inserido na classe dos maiores valores de área plantada (Figura 9). Sozinho, o município é responsável por 10 % (30.125 ha) do total de 276.472 ha plantados com a cultura no estado entre 2007 e 2018.

Para a cultura da banana as maiores extensões de área plantada com a cultura estão concentradas na região central do estado. Esta região é responsável por um total de 188.165 ha, representando aproximadamente 71 % do total de área plantada com banana no estado. A região sul se encontra na segunda colocação, com 38.068 ha, ou seja, 14 % do total do estado. A terceira colocação é ocupada pela região norte, com 25.934 ha, 10 % do total estadual. Na última colocação vigora a região noroeste, com um total de 14.119 ha, aproximadamente 5 % do total estadual.

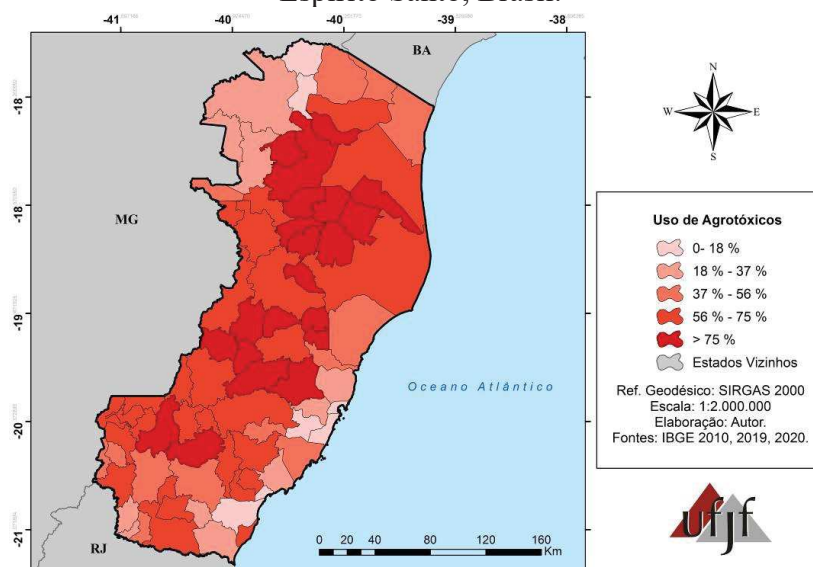
Analisando os resultados a nível municipal, 3 municípios se destacam como os principais em termos de área plantada com banana no cenário estadual estando inseridos na classe dos maiores valores para a cultura (Figura 9), são eles: Iconha, com 34.872 ha; Alfredo Chaves, com 33.000 ha; e Guarapari com 25.870 ha. Juntos os municípios representam 35 % (93.742) do total de 266.286 ha plantados com a cultura no estado entre 2007 e 2018.

4.1.2 Demais indicadores

4.1.2.1 Utilização de agrotóxicos

Quanto ao indicador utilização de agrotóxicos (Figura 10), nos municípios do Espírito Santo, em média, 58 % dos estabelecimentos agropecuários declararam ter utilizado agrotóxicos no ano de 2017. A região noroeste do Espírito Santo concentra a maior porcentagem de propriedades rurais que declararam fazer uso de agrotóxicos. Nos municípios desta região, em média, 67 % dos estabelecimentos agropecuários declaram ter utilizado agrotóxicos, valor superior à média estadual. Nos municípios da região norte do estado, segunda maior, em média 64 % dos estabelecimentos agropecuários declararam o uso de tais substâncias, também estando acima da média estadual. Nos municípios inseridos na região central do estado, em média 58 % dos municípios declararam ter utilizado agrotóxicos. A região sul do estado, por sua vez, é a única abaixo da média estadual, onde em média 57 % dos estabelecimentos agropecuários de seus municípios declaram ter utilizado agrotóxicos.

Figura 10 - Mapa da distribuição espacial do indicador Uso de Agrotóxicos no estado do Espírito Santo, Brasil.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

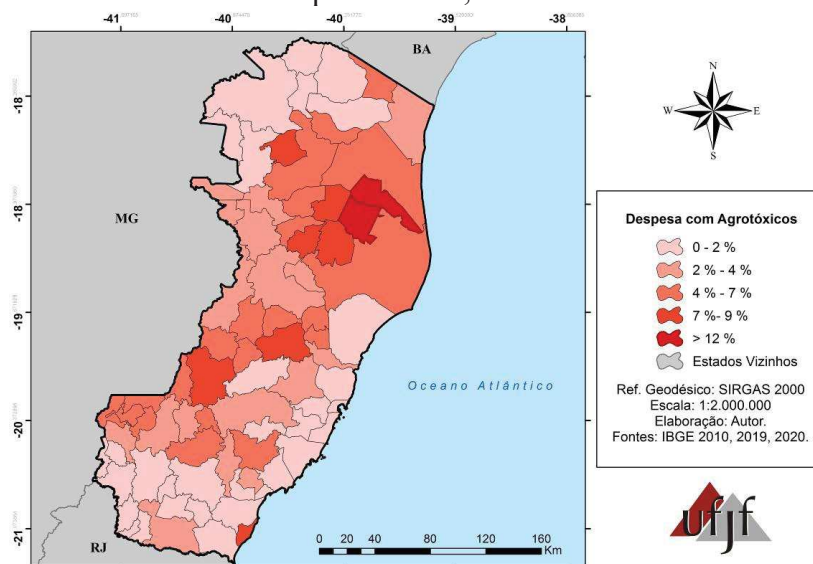
Ao analisar os resultados na escala municipal, 21 municípios se destacam quanto ao número de estabelecimentos agropecuários que declaram ter utilizado agrotóxicos, tendo sido incluídos na classe dos maiores valores (Figura 10). Se agrupados em ordem decrescente, são eles: Governador Lindenberg (94 %); Rio Bananal (94 %); Sooretama (93 %); Marilândia (91 %); Vila Valério (90 %); Jaguaré (88 %); São Gabriel da Palha (87 %); Castelo (85 %); Itarana (82 %); Ibirapu (81 %); Vila Pavão (80 %); Itaguaçu (79 %); São Roque do Canaã (78 %); Nova Venécia (78 %); Boa Esperança (77 %); São Domingos do Norte (77 %); Santa Maria de Jetibá (77 %); Laranja da Terra (77 %); Santa Maria Leopoldina (76 %); Muniz Freire (75 %) e João Neiva (75 %).

4.1.2.2 Despesa com agrotóxicos

Conforme o indicador despesa com agrotóxicos (Figura 11), estas substâncias foram responsáveis, em média, por 4 % das despesas totais dos estabelecimentos agropecuários do Espírito Santo em 2017. As regiões noroeste e norte são aquelas com maior participação dos agrotóxicos nos gastos dos estabelecimentos agropecuários. Em ambas as regiões esta despesa constitui 5 % do total, estando acima da média estadual. Na região central do estado, a despesa com agrotóxicos representa, em média, 4 % das despesas totais, estando de acordo com a média do estado. A região sul é a única abaixo da média estadual, onde a despesa com agrotóxicos representa 3 % das despesas totais dos estabelecimentos agropecuários.

Tal resultado se mostra de acordo com o resultado observado para o indicador uso de agrotóxicos, demonstrando que em regiões onde mais propriedades declararam fazer uso de agrotóxicos, a despesa com tais substâncias foi maior. Enquanto a região sul, onde menos propriedades declararam o uso, a despesa foi, também, reduzida.

Figura 11 - Mapa da distribuição espacial do indicador Despesa com Agrotóxicos no estado do Espírito Santo, Brasil.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Analisando os resultados na escala municipal, apenas dois municípios destacam-se em relação à despesa com agrotóxicos, estando inclusos na classe dos maiores valores, são eles: Sooretama (12 %) e Jaguaré (10 %), ambos inseridos na região norte do estado.

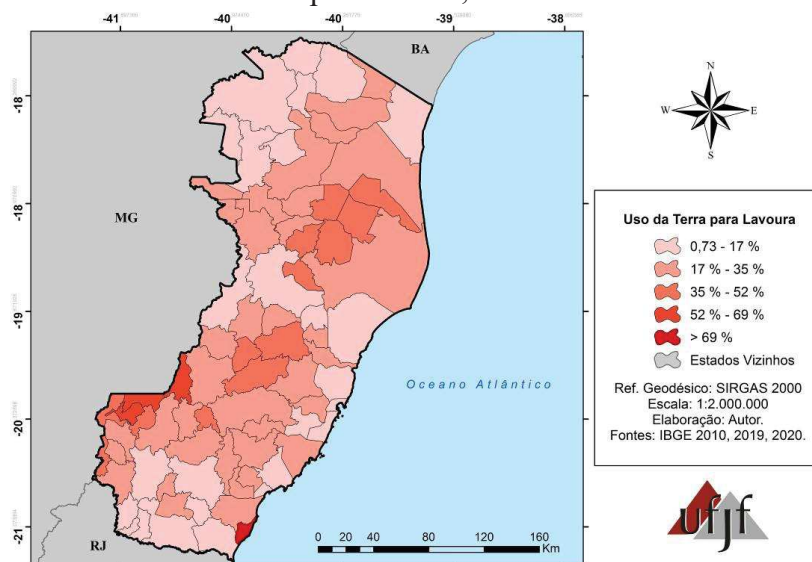
4.1.2.3 *Uso da terra para lavouras*

Conforme o indicador Uso da Terra para Lavouras (Figura 12), os municípios do Espírito Santo, apresentam, em média 25 % de suas terras destinadas a esse uso no ano de 2017. A maior concentração é observada na região sul do estado, onde os municípios apresentam, em média, 29 % de suas terras ocupadas por lavouras, estando acima da média estadual. A região central do estado encontra-se de acordo com a média estadual, tendo, em média, 25 % de suas terras destinadas a lavouras. As regiões noroeste e norte, por sua vez, encontram-se abaixo da média estadual. Na região noroeste os municípios apresentaram, em média 24 % de terras ocupadas por lavoura, enquanto na região norte esse percentual foi de 23 %.

O resultado observado para a região norte pode estar relacionado ao maior tamanho de seus municípios em relação às demais regiões. Considerando as extensões de terra usada para

lavouras em seus municípios temos uma média de 11.408 ha, valor superior ao observado nas regiões central (8.669 ha), noroeste (7.521 ha), e sul (7.020 ha).

Figura 12 - Mapa da distribuição espacial do indicador Uso da Terra para Lavoura no estado do Espírito Santo, Brasil.



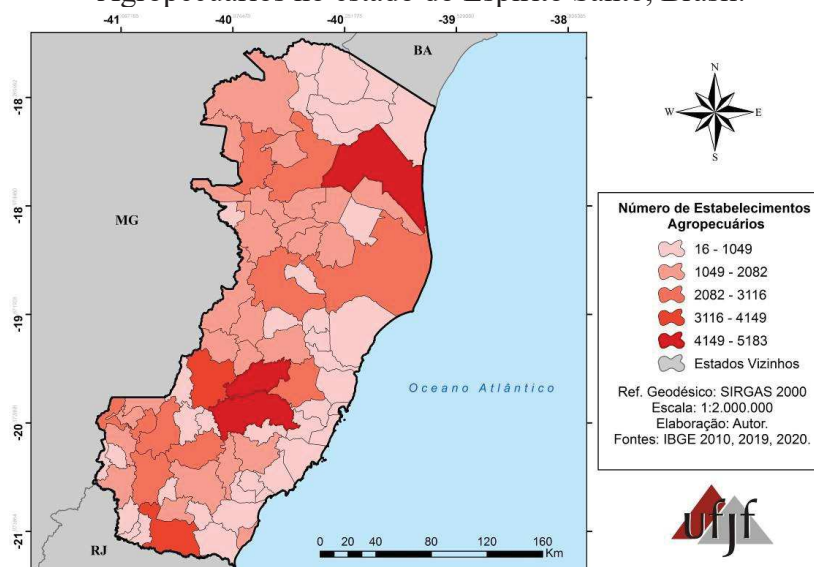
Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Analisando os resultados a nível municipal, apenas o município de Marataízes se destaca no cenário estadual em termos de área ocupada por lavouras, estando incluso na classe dos maiores valores para este indicador. O município apresenta um percentual de 87 % de seu território destinado a lavouras, valor aproximadamente 3 vezes maior que a média estadual.

4.1.2.4 Número de estabelecimentos agropecuários

Conforme o indicador Número de Estabelecimentos Agropecuários (Figura 13), observa-se que no ano de 2017 existiam 172.942 estabelecimentos deste tipo no estado do Espírito Santo, sendo, em média, 1400 estabelecimentos por municípios. A região central do estado é aquela que concentra o maior número de estabelecimentos, 47.172 no total, aproximadamente 27 % do total estadual. A região ocupa a segunda colocação, com 45.299 estabelecimentos, 26 % do total estadual. A região sul, por sua vez, apresenta 43.907 estabelecimentos, representando 25 % do total estadual. A região norte é aquela que possui o menor número de estabelecimentos agropecuários, 36.564, representando 21 % do total do estado.

Figura 13 - Mapa da distribuição espacial do indicador Número de Estabelecimentos Agropecuários no estado do Espírito Santo, Brasil.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Analisando os resultados a nível municipal, 3 municípios se destacam pelo número de estabelecimentos agropecuários, estando inclusos na classe dos maiores valores para este indicador (Figura 13). Em ordem decrescente, são eles: Santa Maria de Jetibá (5.183) e Domingos Martins (4.511), localizados na região central e São Mateus (4.189) localizado na região norte. Juntos, os municípios abrangem 8 % do número de estabelecimentos agropecuários do estado no ano de 2017. Cabe destacar que os dados analisados neste indicador consideram apenas o número de estabelecimentos agropecuários independente do seu porte. Desta forma, são contabilizadas tanto pequenas propriedades com uso de agrotóxicos reduzido ou inexistente, quanto grandes propriedades que empregam agrotóxicos em larga escala. Portanto, o indicador deve ser encarado como uma representação da vocação agrícola dos municípios podendo, conseqüentemente, sugerir um alto risco de contaminação hídrica com agrotóxicos.

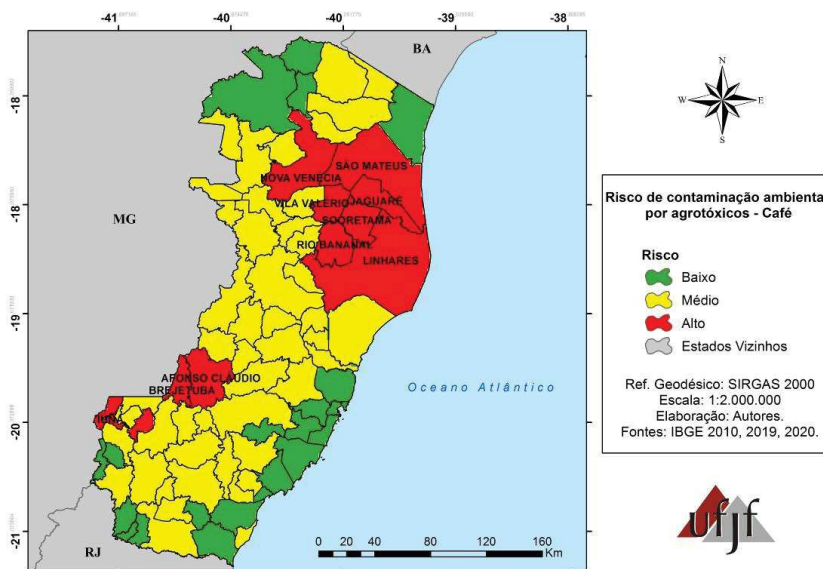
4.1.3 Áreas de risco de contaminação ambiental por agrotóxicos

Conforme o mapeamento do risco de contaminação por agrotóxicos associado à cultura do café (Figura 14), 10 municípios são enquadrados na classe de alto risco, são eles: Nova Venécia, na mesorregião noroeste do estado, São Mateus, Jaguaré, Vila Valério, Sooretama, Rio Bananal e Linhares, inseridos na mesorregião do litoral norte espírito-santense, Afonso Cláudio e Brejetuba na mesorregião central e Iúna, na mesorregião sul do estado. A região do litoral norte é a que concentra o maior número de municípios com alto risco de contaminação

de agrotóxicos associados ao café, com 6 municípios. A área total classificada como de alto risco é de 1.134.880 ha, correspondendo a 25 % do território do estado. A classe de médio risco é a que abrange mais municípios, um total de 47, cobrindo 55 % do território do estado (2.515.533 ha) enquanto a classe de baixo risco abrange 21 municípios, 21 % das terras do estado (943.453 ha).

Se ranqueados em ordem decrescente conforme o total de área plantada com café, no cenário estadual, os municípios classificados como de alto risco são: 1º Vila Valério (231.100 ha), 2º Jaguaré (224.350 ha), 3º Nova Venécia (197.798 ha), 4º Sooretama (186.735 ha), 5º Rio Bananal (166.845 ha), 6º Linhares (162.904 ha), 7º Brejetuba (151.880 ha), 8º São Mateus (151.844 ha), 9º Iúna (145.218 ha) e 10º Afonso Cláudio (139.774 ha). Em termos de produção em toneladas, se ordenados da mesma maneira, os municípios indicados como de alto risco possuem as seguintes colocações: 1º Jaguaré (402.372 ton), 2º Vila Valério (380.017 ton), 3º Sooretama (337.249 ton), 4º Nova Venécia (310.706 ton), 5º Linhares (306.081 ton), 6º Rio Bananal (301.844 ton), 7º Brejetuba (250.903 ton), 8º São Mateus (249.028 ton), 11º Iúna (200.764 ton) e 20º Afonso Cláudio (168.839 ton).

Figura 14 - Mapa de risco de contaminação ambiental por agrotóxicos associados à cultura do café no estado do Espírito Santo, Brasil.

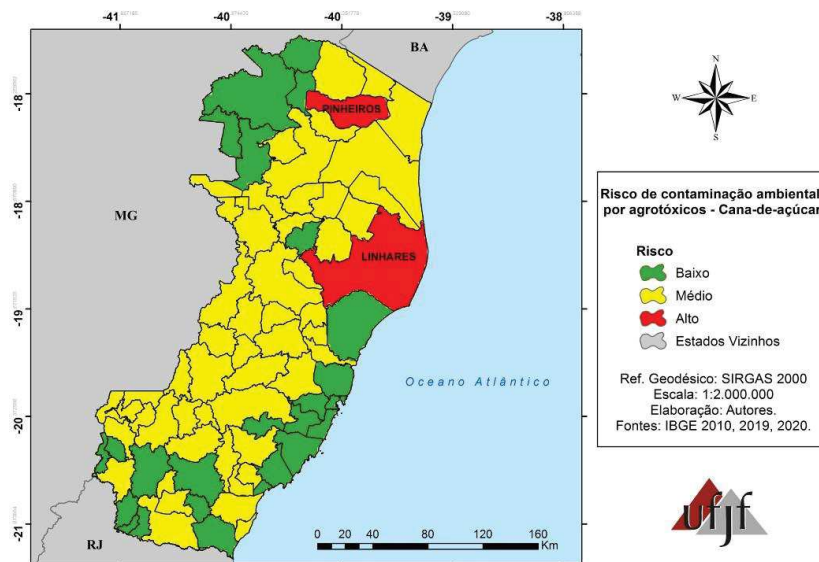


Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Em relação à cana-de-açúcar, 2 municípios apresentaram alto risco de contaminação por agrotóxicos, são eles: Linhares e Pinheiros, localizados na mesorregião litoral norte do estado (Figura 15). A área de 446.393 ha ocupada pelos dois municípios representa 10 % do território do estado. A classe de médio risco é a mais ampla, abrangendo 51 municípios, 63 % do

território do estado (2.896.452 ha). A classe de baixo risco abrange 25 municípios, representando 31 % da área total do estado (1.439.606 ha). O município de Linhares é o líder em área plantada com cana-de-açúcar no estado, com um total de 101.140 ha cultivados entre os anos de 2007 e 2018, sendo também o líder em termos de produção, com um total de 9.258.404 toneladas produzidas no mesmo período. Pinheiros é o terceiro município do estado com mais área plantada com cana-de-açúcar, um total de 107.943 ha cultivados no período estudado, entretanto, é o segundo maior produtor do estado, com 6.366.735 toneladas de cana-de-açúcar produzidas no mesmo período.

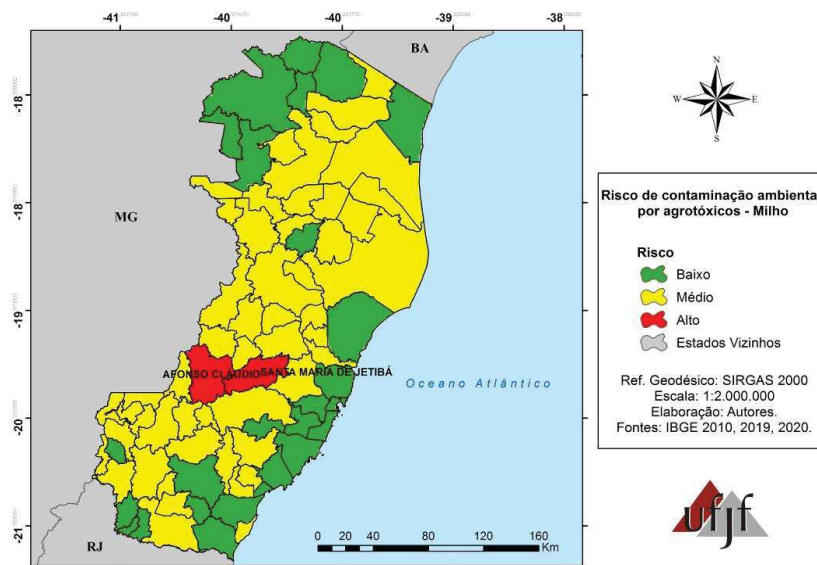
Figura 15 - Mapa de risco de contaminação ambiental por agrotóxicos associados à cultura da cana-de-açúcar no estado do Espírito Santo, Brasil.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Para o cultivo do milho, a classe de alto risco abrange 2 municípios, são eles: Santa Maria de Jetibá e Afonso Cláudio, inseridos na mesorregião central do estado (Figura 16). Juntos, os dois municípios cobrem uma área de 166.846 ha, que representa apenas 4 % da área total do estado. A classe de médio risco é a mais abrangente, abarcando 50 municípios, 65 % do território do estado (2.987.400 ha). Na classe de baixo risco, por sua vez, estão inclusos 26 municípios, aproximadamente 31 % do território do estado (1.439.606 ha). O município de Santa Maria de Jetibá é o líder do estado em termos de área plantada com milho, um total de 30.125 ha entre 2007 e 2018, sendo líder também em produção, com 139.060 toneladas produzidas no mesmo período. Afonso Cláudio por sua vez é o segundo município em termos de área plantada com milho no estado, com 16.745 ha, e o sétimo em termos de produção, com 30.572 toneladas no período analisado.

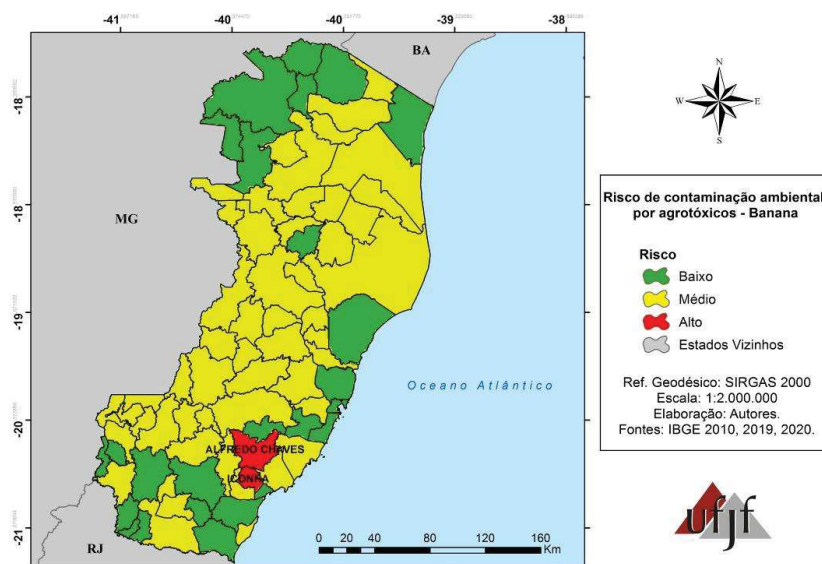
Figura 16 - Mapa de risco de contaminação ambiental por agrotóxicos associados a cultura do milho no estado do Espírito Santo, Brasil.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Em relação à banana, 2 municípios apresentam alto risco de contaminação por agrotóxicos, são eles: Iconha e Alfredo Chaves, inseridos na mesorregião central do estado (Figura 17). Se somada, a área dos municípios é de 80.985 ha, que representa aproximadamente 2 % do território do estado. A classe de médio risco é a com maior representatividade, abrangendo 51 municípios, um total de 68 % do território do estado (3.111.471 ha). A classe de baixo risco abrange 25 municípios, uma área de 1.401.396 ha, 31% do território do estado. O município de Iconha é líder estadual em termos de área plantada com banana e também em produção, com totais de 34.882 ha cultivados e 366.120 toneladas produzidas entre 2007 e 2018. O município de Alfredo Chaves, por sua vez, é o segundo maior no estado em termos de área plantada e produção de banana, com 33.000 ha cultivados e 362.400 toneladas produzidas no período analisado.

Figura 17 - Mapa de risco de contaminação ambiental por agrotóxicos associados à cultura da banana no estado do Espírito Santo, Brasil.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Ao confrontar os resultados do mapeamento, nota-se que o café é a cultura que possui maior risco associado de contaminação ambiental por agrotóxicos no estado do Espírito Santo entre as culturas analisadas. O seu número de municípios classificados como de alto risco é 5 vezes superior as demais culturas. Sua extensão de terras classificadas como de alto risco é aproximadamente 2 vezes superior que a cana-de-açúcar, 5 vezes superior ao milho e mais de 10 vezes superior a banana.

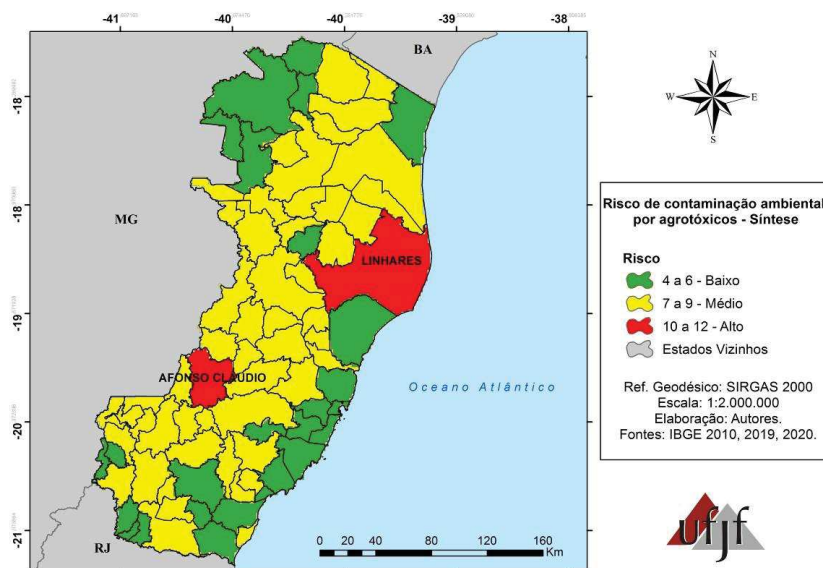
O estado é o segundo maior produtor de café do Brasil, ficando atrás apenas do estado de Minas Gerais, apesar do ES ser líder nacional no que se trata da variedade conilon (FERRÃO *et al.*, 2017). O café foi responsável, sozinho, por 36,2 % e 38,9 % do valor bruto da produção agropecuária no estado nos anos de 2016 e 2017, respectivamente (GALEANO, 2017; GALEANO *et al.*, 2018). Tal fato, demonstra a importância da cultura no cenário estadual e sugere a necessidade de cautela no uso de agrotóxicos em seu manejo. O mesmo se aplica à cana-de-açúcar, que apesar de ter menos municípios de alto risco que o café, é líder estadual em termos de produção. Sua extensão de terras de alto risco é mais de 2 vezes maior que a do milho e 5 vezes superior à da banana.

Em contrapartida, milho e banana são as culturas que apresentam menor risco associado ao uso de agrotóxicos no estado. O milho possui o maior número de municípios classificados como de baixo risco, assim como a maior extensão de terras inseridas nesta classe dentre as

culturas analisadas. A banana, por sua vez, é a cultura com a menor extensão de terras classificadas como de alto risco apesar de apresentar uma extensão de terras inseridas na classe de médio risco maior que todas as outras culturas. Tais resultados sugerem que apesar do menor risco relacionado ao milho e a banana, não devem ser desconsideradas as boas práticas e cautela no uso de agrotóxicos.

Quanto ao mapa síntese dos riscos de contaminação ambiental por agrotóxicos no estado (Figura 18), nota-se que predominam as áreas de médio risco, de forma similar aos resultados individuais de cada cultura, abrangendo 51 municípios, uma área total de 2.799.990 ha, representando 61 % do território do estado. A classe de baixo risco está em segundo lugar, abrangendo 25 municípios, com uma área de 1.349.317 ha, aproximadamente 29 % do território do estado. A classe de alto risco é a de menor abrangência, apenas 2 municípios, uma área de 439.125 ha, 10 % do território do estado.

Figura 18 - Mapa síntese do risco de contaminação ambiental por agrotóxicos no estado do Espírito Santo, Brasil.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Os municípios inseridos na classe de alto risco são Linhares e Afonso Cláudio. Cabe destacar que nenhum dos dois municípios incluídos nesta classe foram considerados de alto risco para todas as culturas. Linhares, na verdade, apresenta alto risco associado ao café e a cana-de-açúcar, enquanto apresenta médio risco para milho e banana. Afonso Cláudio, por sua vez, apresenta alto risco associado ao café e o milho, e médio risco associado a cana-de-açúcar e banana. Quanto aos municípios classificados como de baixo risco, 15 dos 25 apresentam baixo risco para todas as culturas, são eles: Apiacá; Atilio Vivacqua; Bom Jesus do Norte;

Divino de São Lourenço; Ecoporanga; Marechal Floriano; Mucuri; Piúma; Ponto Belo; Presidente Kennedy; São José do Calçado; Serra; Viana; Vila Velha e Vitória.

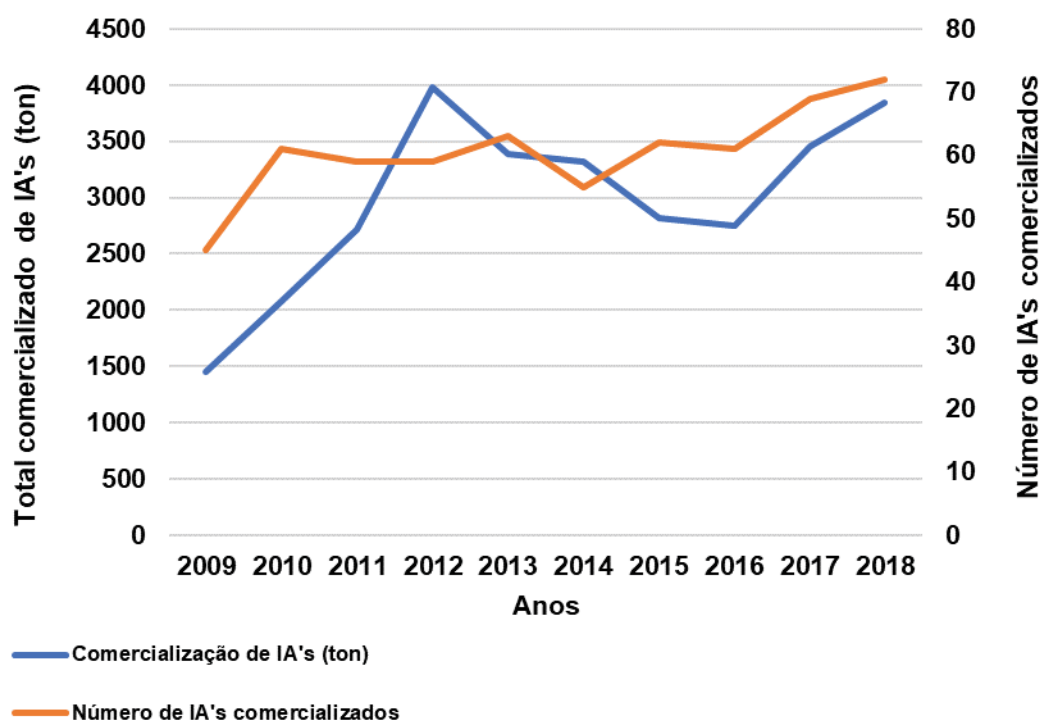
Os resultados obtidos nestes municípios podem estar ligados ao seu baixo potencial agrícola. Dos 15 municípios citados, 13 se encontram entre os 15 menores totais de área plantada no estado (Apiacá, Atilio Vivacqua, Bom Jesus do Norte, Divino de São Lourenço, Ecoporanga, Mucurici, Piúma, Ponto Belo, São José do Calçado, Serra, Viana, Vila Velha e Vitória); 8 se encontram entre as 11 menores despesas com agrotóxicos no estado (Bom Jesus do Norte, Ecoporanga, Piúma, Ponto Belo, São José do Calçado, Viana, Vila Velha e Vitória), 8 se encontram entre os 10 menores usos de agrotóxicos por estabelecimentos agropecuários (Bom Jesus do Norte, Mucurici, Piúma, Ponto Belo, São José do Calçado, Viana, Vila Velha e Vitória), 9 se encontram entre os 10 com menores áreas cobertas por lavoura (Bom Jesus do Norte, Ecoporanga, Mucurici, Piúma, Ponto Belo, Presidente Kennedy, Serra, Vila Velha e Vitória) e 5 representam os municípios com menos estabelecimentos agropecuários no estado (Bom Jesus do Norte, Piúma, Serra, Vila Velha e Vitória).

Todos os municípios inclusos na área de alto risco de contaminação ambiental por agrotóxicos tanto associado às cultura predeterminadas ou no mapa síntese devem ser considerados prioritários para o monitoramento de agrotóxicos na água de consumo humano. Isso se dá devido à combinação dos fatores representados por cada um dos indicadores que podem estar presentes em seus territórios indicando, assim, um risco eminente ao qual o meio ambiente e a população local se encontra exposta.

4.2 LEVANTAMENTO DA COMERCIALIZAÇÃO DE AGROTÓXICOS NO ESTADO DO ESPÍRITO SANTO

Em relação à comercialização de agrotóxicos no estado do Espírito Santo, de acordo com os dados do IBAMA (2020) foram comercializadas no estado, entre os anos de 2009 e 2018, um total de 29.606,58 toneladas de agrotóxicos com um total de 101 substâncias. É possível observar um crescimento no número de IA's comercializados ao longo dos anos, o mesmo ocorre em termos de toneladas comercializadas, conforme evidenciado pela Figura 19.

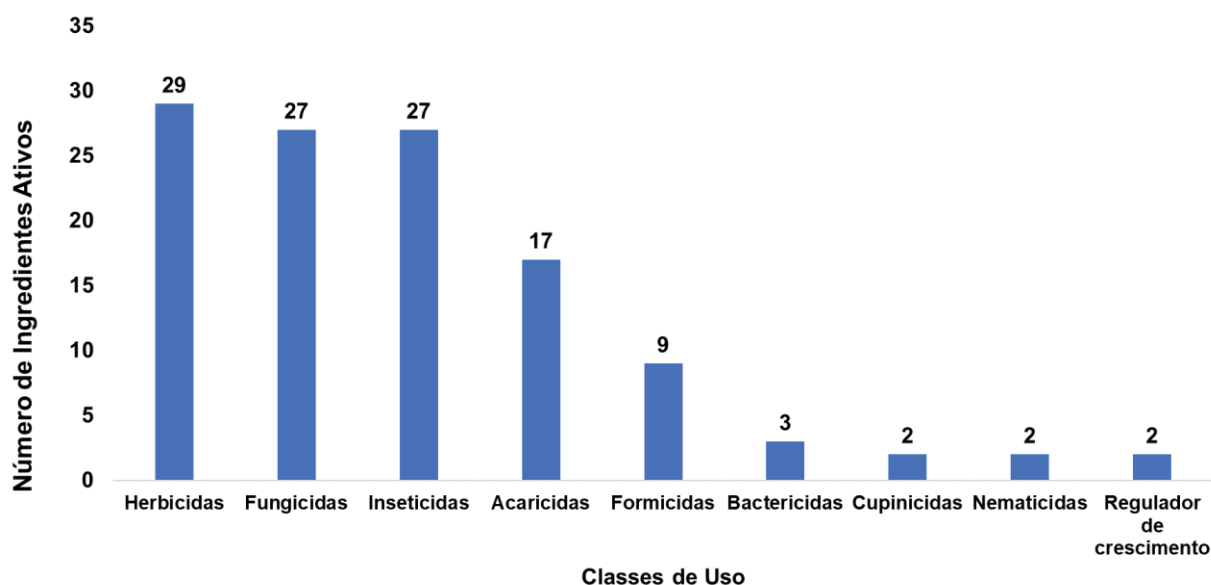
Figura 19 - Progressão do número de ingredientes ativos e do total comercializado em toneladas entre 2009 e 2018 no estado do Espírito Santo, Brasil.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Os agrotóxicos comercializados no estado durante o período estudado estão divididos em 9 classes de uso, conforme a Figura 20. Em relação às classes de uso, os herbicidas, fungicidas e inseticidas são os que possuem um maior número de IA's, 29, 27 e 27, respectivamente. Cabe destacar que alguns IA's pertencem a mais de uma classe de uso podendo ser, por exemplo, acaricida e inseticida, ou fungicida e inseticida.

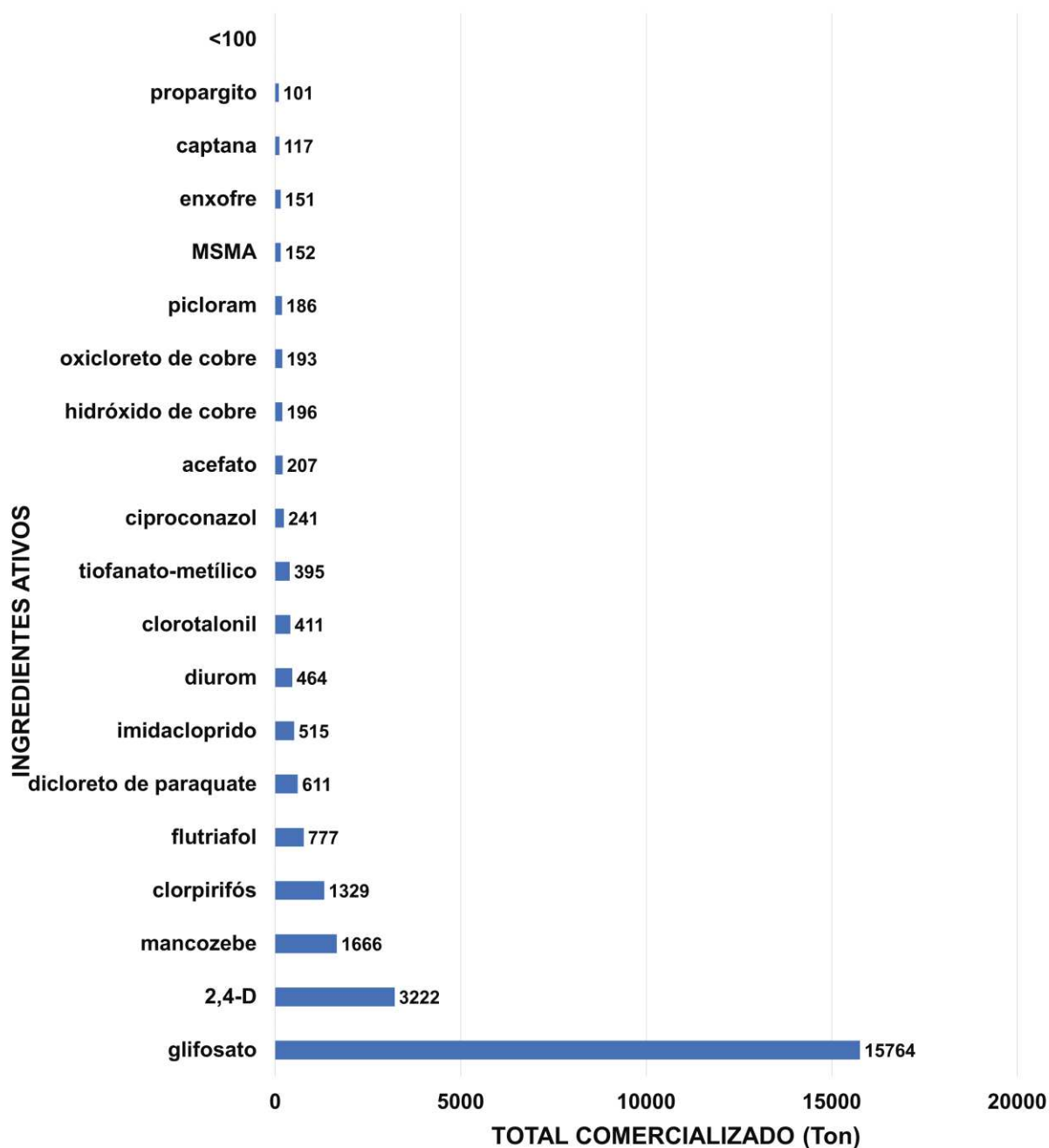
Figura 20 - Número de ingredientes ativos comercializados no estado do Espírito Santo entre 2009 e 2018 por classe de uso.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Quanto à quantidade comercializada, observa-se que a distribuição do consumo dos IA's se dá de forma desigual, onde poucos IA's são consumidos em larga escala enquanto muitos possuem consumos reduzidos (Figura 21). Dos 101 IA's comercializados no período, 86 foram considerados no presente estudo, dos quais apenas 4 possuem comercializações totais maiores que 1.000 toneladas e apenas 1 possui apresenta valor superior a 10.000 toneladas. Se somados os totais comercializados dos 5 IA's mais vendidos, estes são, sozinhos, responsáveis por 81 % do total de agrotóxicos comercializados no estado entre 2009 e 2018. O herbicida glifosato, IA mais consumido, é responsável por aproximadamente 56 % do total comercializado no estado, com 15.764 toneladas, valor aproximadamente 4 vezes superior ao segundo colocado, o herbicida 2,4-D, responsável por aproximadamente 11 % (3.222 toneladas). O mancozebe, terceiro IA mais vendido, é responsável por 6 % do total vendido no estado, com 1.666 toneladas. A quarta colocação é ocupada pelo IA clorpirifós, responsável por 5 % (1.329 toneladas) das vendas estaduais, seguido pelo IA flutriafol, com 3 % (777 toneladas).

Figura 21 - Total comercializado por ingrediente ativo entre 2009 e 2018 no estado do Espírito Santo, Brasil.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS INGREDIENTES ATIVOS

Dos 86 IA's comercializados no estado do Espírito Santo entre 2009 e 2018 com registro ativo no IDAF, 48 contam com informações sobre todas as características físico-químicas analisadas no presente estudo nas bases de dados consultadas. Os 38 IA's restantes não contam informações para ao menos 1 das características analisadas. Solubilidade em água e

tempo de meia-vida no solo são as características com mais dados para os IA's analisados, estando disponíveis para todos os IA's. Coeficiente de partição octanol-água e Pressão de Vapor estão disponíveis para 85 dos IA's. A constante de lei de Henry está disponível para 76 e, o tempo de meia vida de hidrólise e coeficiente de adsorção ao carbono orgânico para 83 IA's. Solubilidade em solventes orgânicos, constante de dissociação e tempo de meia-vida na água são as características físico-químicas com menos informações, estando disponível para 80, 75 e 62 IA's, respectivamente.

Os IA's estão divididos em 49 grupos químicos diferentes, sendo os triazóis o grupo com mais IA's comercializados com 7, todos eles na classe dos fungicidas.

Quanto a classificação de toxicidade (Monografias da ANVISA) (Quadro 5), a Classe I – Produto extremamente tóxico abrange 13 IA's. Na Classe II – Produto altamente tóxico enquadram-se 14 IA's. A Classe III – Produto moderadamente tóxico é a mais representativa no estado do Espírito Santo, englobando 37 IA's. A Classe IV – Produto pouco tóxico abrange 14 IA's. Tal fato, demonstra algum risco tendo em vista a predominância de produtos moderadamente tóxicos que se aplicados de maneira desordenada podem apresentar risco à saúde humana e ao meio ambiente em geral.

Quadro 5 - Separação dos ingredientes ativos comercializados no estado do Espírito Santo conforme a classificação toxicológica contida em sua monografia da ANVISA.

Classificação Toxicológica	Ingredientes Ativos
Classe I – Produto extremamente tóxico	2,4-D, bamectina, brometo de metila, dicloreto de paraquate, difenoconazol, etefom, fluazinam, fosfeto de alumínio, mesotriona, metomil, óxido de fembutatina, picloram, sulfentrazone
Classe II – Produto altamente tóxico	Azadiractina, bifentrina, cipermetrina, cletodim, clorpirifós, dimetoato, fenoxaprop-P-etílico, fenpiroximato, fipronil, MSMA, propiconazol, tebutiurom, tetraconazol, tiodicarbe
Classe III – Produto moderadamente tóxico	Acefato, acetamiprido, ametrina, atrazina, azoxistrobina, benalaxil, bentazona, carbendazim, cimoxanil, ciproconazol, clomazona, clorantraniliprole, cloreto de mepiquate, clorimurom-etílico, clorotalonil, cresoxim-metílico, deltametrina, diafentiurom, diuron, epoxiconazol, flutriafol, glufosinato - sal de amônio, hexazinona, imazetapir, imidacloprido, lambda-cialotrina, lufeniurom, malationa, mancozebe, metribuzim, metsulfurom-metílico, nicossulfurom, permetrina, propargito, simazina, triclopir-butotílico, trifluralina
Classe IV – Produto pouco tóxico	Captana, diflubenzurom, enxofre, folpete, glifosato, iprodiona, novalurom, piriproxifem, procimidona, protioconazol, sulfluramida, tebuconazol, tiofanato-metílico, triflumurom

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Quanto ao potencial carcinogênico (IARC, 2020), 8 IA's se enquadram na classe “Não classificável quanto a sua carcinogenicidade para humanos”, são eles: atrazina, brometo de metila, captana, deltametrina, permetrina, picloram, simazina e trifluralina. Os IA's glifosato e malationa, enquadram-se na classe “Provavelmente carcinogênico para humanos”, enquanto apenas o IA 2,4-D se enquadra na classe “Possivelmente carcinogênico”. Não existem informações nesta base de dados dos 78 IA's restantes. Tal fato, se demonstra preocupante, tendo em vista que o glifosato e o 2,4-D são os compostos mais comercializados no estado.

4.4 RISCO DE CONTAMINAÇÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS

Quanto ao índice GUS, observa-se que 46 IA's enquadram-se na classe “Não Lixivia”, 16 encontram-se na “Faixa de Transição” e 20 localizam-se na classe “Lixivia”. Desta forma, é possível notar a existência de risco de contaminação das águas subterrâneas do estado, visto que 22 % dos IA's comercializados têm potencial de lixiviação, além daqueles que estão na

faixa de transição e carecerem de estudos mais detalhados para que seja possível descartar seu risco.

Quanto ao índice GOSS, em relação ao transporte associado ao sedimento, 19 IA's apresentam alto risco, 29 apresentam médio risco e 34 apresentam um baixo risco. Quanto ao transporte diluído em água, 28 IA's apresentam alto risco, 35 apresentam médio risco e 19 baixo risco. Dos 86 IA's, 5 não contam com alguma das informações físico-químicas necessárias para o cálculo dos índices.

De modo geral, nota-se que existe um número elevado de IA's com potencial de contaminação dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos, conforme os três índices analisados, em média, 56% dos IA's analisados apresentam médio ou alto risco. Levando em conta os resultados dos índices GUS (16 na zona de transição e 20 lixiviam) e GOSS (29 com médio e 19 com alto risco associado ao sedimento e; 35 com médio e 28 com alto risco diluído em água), os mananciais superficiais do estado do Espírito Santo podem estar mais expostos ao risco de contaminação do que os subterrâneos pela maior probabilidade de contaminação por escoamento.

4.4.1 Probabilidade de ocorrência em mananciais

Considerando os critérios de baixa probabilidade de ocorrência em mananciais, um total de 32 dos 86 IA's iniciais podem ser considerados não prioritários por se enquadrarem em pelo menos um dos critérios elencados no quadro 6, são eles: acetamiprido, bifentrina, captana, cimoxanil, cletodim, cloreto de mepiquate, clorotalonil, clorpirifós, diafenturiom, diflubenzurom, enxofre, etefom, fenoxafopre-P-etílico, fluxopir-meptílico, folpete, fosfeto de alumínio, glufosinato sal de amônio, haloxifope-P-metílico, malationa, mancozebe, mesotriona, metomil, novalurom, permetrina, piriproxifem, procimidona, sulfentrazona, sulfuramida, tiofanato-metílico, triclopir-butotílico, triflumurom e trifluralina. Restam 55 IA's considerados prioritários para serem analisados na próxima etapa, dos quais 9 apresentam falta de informação sobre alguma das características necessárias para a análise pelos critérios, são eles: abamectina, brometo de metila, hidróxido de cobre, lufenurom, MSMA, oxicloreto de cobre, óxido cuproso, tetraconazol e triclopir-butotílico. O Quadro 6 apresenta de forma sintetizada os resultados de todos os critérios.

Quadro 6 - Número e nome dos ingredientes ativos excluídos por cada um dos critérios.

Crítérios	Número de IA's excluídos	IA's excluídos
Critério 1	12	Cimoxanil, cletodim, clorotalonil, diafentiurum, diflubenzurom, fenoxaprope-P-etílico, fluoxipir-meptílico, glufosinato - sal de amônio, malationa, mancozebe, piriproxifem e triclopir-butotílico.
Critério 2	4	Etefom, haloxifope-P-metílico, metomil e sulfentrazona.
Critério 3	8	Acetamiprido, captana, folpete, fosfeto de alumínio, haloxifope-P-metílico, mesotriona, procimidona e tiofanato-metílico.
Critério 4	13	Bifentrina, cimoxanil, cletodim, cloreto de mepiquate, diafentiurum, diflubenzurom, enxofre, fenoxaprope-P-etílico, fluoxipir-meptílico, malationa, permetrina, piriproxifem e triflumuro.
Critério 5	4	Clorpirifós, novalurum, sulfluramida e trifluralina.
Falta Informação	9	Abamectina, brometo de metila, hidróxido de cobre, lufenurom, MSMA, oxiclreto de cobre, óxido cuproso, tetraconazol e triclopir-butotílico.

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

O critério 1 excluiu 12 IA's por apresentarem alta adsorção ao solo e curto tempo de meia vida nessa matriz. Segundo Kerle, Jenkins & Vogue (2007) agrotóxicos com elevado Koc tendem a manter-se fortemente ligados ao solo, tornando-se menos móveis. Nesse caso, o movimento descendente pelo perfil do solo ocorre de maneira lenta, dando oportunidade para que diferentes mecanismos de degradação atuem, reduzindo a concentração de tais substâncias (FUHER *et al.*, 2004). No caso dos IA's excluídos pelo critério 1, o curto tempo de meia vida contribui para este processo visto que compostos de baixa persistência no solo são mais rapidamente degradados (RAO; HORNSBY, 1993).

O critério 2 excluiu 4 IA's por possuírem um baixo potencial de adsorção ao solo e um curto tempo de meia vida na água ou por hidrólise. Conforme relatam Ferruzzi & Gan (2004), agrotóxicos com baixo koc possuem uma fraca ligação com o solo, movendo-se facilmente por lixiviação ou escoamento superficial, se diluídos em água, podendo chegar aos mananciais superficiais e subterrâneos. Contudo, a baixa persistência destes compostos no meio aquoso os torna facilmente degradáveis nesta matriz, reduzindo assim seus riscos de contaminação prolongada (FUHRER *et al.*, 2004).

O critério 3 excluiu 8 IA's que apresentam uma moderada adsorção ao solo e curto tempo de meia vida tanto no solo quanto na água. Apresentando um Koc intermediário, apesar

de ligarem-se ao solo, tais compostos estão suscetíveis, em algum grau, a serem transportados. Entretanto, sua baixa persistência tanto no solo quanto na água, sugere uma rápida degradação e, portanto, um menor risco de contaminação.

O critério 4 exclui 13 IA's que apresentam um baixo potencial de lixiviação e de transporte diluído em água, e baixo ou médio risco de transporte associado ao sedimento conforme os índices GOSS e GUS. Solubilidade, Koc e tempo de meia-vida são as principais características que afetam o movimento dos agrotóxicos no solo (FERRUZZI; GAN, 2004; BRANDFORD; JACKSON; RHODES, 2018). Segundo Fuhrer *et al.*, (2004) uma baixa solubilidade reduz o potencial de movimento de um agrotóxico diluído na água da chuva ou da irrigação. Aliado a isso, uma forte adsorção torna estes compostos menos sujeitos a movimentação, enquanto uma baixa persistência no solo indica uma rápida degradação, de forma que os compostos sejam reduzidos antes de alcançarem mananciais (KERLE; JENKINS; VOGUE, 2007).

O critério 5 excluiu 4 compostos devido sua elevada volatilidade. Segundo Kerle, Jenkins & Vogue (2007) compostos com elevado K_h' tendem a volatilizar de forma mais rápida, passando da água contida no solo para a atmosfera onde são degradados. Desta forma, esses compostos tendem a afetar a qualidade do ar e colocar a saúde de moradores e trabalhadores rurais em risco ao entrar em áreas recém aplicadas (RAO; HORNSBY, 1993). Contudo, tendem a não representar elevado risco de contaminação dos mananciais superficiais e subterrâneos.

É importante destacar, entretanto, que avaliar o potencial de ocorrência em mananciais de agrotóxicos é uma questão que envolve diversos aspectos. Como descrevem Ferruzzi & Gan (2004), em locais onde a lixiviação é predominante, como em zonas de relevo plano ou de solo poroso, IA's com elevado Koc, baixa solubilidade e tempo de meia vida curto podem ser ideais para minimizar a contaminação hídrica. Contudo, em zonas onde predomina o escoamento superficial e a erosão, tais características tem pouca interferência tendo em vista que podem ser deslocados os sedimentos aos quais estão aderidos os IA's, sendo necessário maior cuidado quanto a toxicidade dos compostos. O mesmo se aplica à perda dos IA's por volatilização, que pode ser afetada por períodos de tempo nublado e baixas temperaturas que reduzem os índices de transporte por esse mecanismo (KERLE; JENKINS; VOGUE, 2007).

Ao considerar o potencial carcinogênico dos compostos conforme a IARC (2020), verificou-se que 8 IA's se enquadram na classe "Não classificável quanto a sua carcinogenicidade para humanos", são eles: atrazina, brometo de metila, captana, deltametrina, permetrina, picloram, simazina e trifluralina. Os IA's glifosato e malationa, enquadram-se na classe "Provavelmente carcinogênico para humanos", enquanto apenas o IA 2,4-D se enquadra

na classe “Possivelmente carcinogênico”. Não existem informações para os 79 IA’s restantes. Tendo em vista que o glifosato e o 2,4-D são os compostos mais comercializados no estado, é importante destacar a necessidade de cautela em seu uso. Uma vez que ambos já foram indicados como prioritários, apenas o IA malationa, excluído pelos critérios 1 e 4, poderia ser reconsiderado devido seu potencial carcinogênico, entretanto, o mesmo não é autorizado atualmente para nenhuma das culturas prioritárias.

4.4.2 Ingredientes ativos associados às culturas prioritárias

Quanto ao número de IA’s autorizados, café e milho possuem o maior número, ambos com 52 compostos. Cana-de-açúcar e milho são as culturas com menos IA’s autorizados, com 40 e 21, respectivamente.

Em relação ao café, dos 52 IA’s autorizados, 16 são classificados como de baixa probabilidade de ocorrência em mananciais, desta forma restam 36 compostos considerados prioritários para o monitoramento, são eles: abamectina, ametrina, azadiractina, azoxistrobina, cipermetrina, ciproconazol, clorimurrom-etílico, clorotalonil, clorpirifós, cresoxim-metílico, deltametrina, dibrometo de diquate, dicloreto de paraquate, difenaconazol, diflubenzurom, diuron, epoxiconazol, fenpiroximato, flutriafol, glifosato, hidróxido de cobre, imidacloprido, iprodiona, lambda-cialotrina, metribuzim, metsulfurom-metílico, MSMA, oxiclreto de cobre, óxido de cuproso, propargito, propiconazol, simazina, tebuconazol, tetraconazol, tiodicarbe e triflumurom.

Dos 52 IA’s autorizados para o milho, 17 são classificados como de baixa probabilidade de ocorrência em mananciais, desta forma restam 34 compostos considerados prioritários para o monitoramento, são eles: abamectina, ametrina, atrazina, azadiractina, azoxistrobina, bentazona, carbendazim, cipermetrina, ciproconazol, clorotalonil, clorantranilprole, clorotalonil, clorpirifós, deltametrina, dicloreto de paraquate, difenoconazol, diuron, epoxiconazol, fipronil, flutriafol, glifosato, imidacloprido, lambda-cialotrina, lufenurom, mesotriona, nicossulfurom, permetrina, propiconazol, protioconazol, simazina, tebuconazol, tetraconazol, tiodicarbe, triclopir-butotílico e triflumurom.

Para a cana-de-açúcar, dos 40 IA’s autorizados, 13 se enquadram em alguns dos critérios de baixo risco de ocorrência em mananciais. Desta forma, restam 26 compostos considerados prioritários para o monitoramento, são eles: abamectina, ametrina, atrazina, azadiractina, azoxistrobina, ciproconazol, cloreto de mepiquate, dicloreto de paraquate, diuron, epoxiconazol, fipronil, flutriafol, glifosato, imidacloprido, lambda-cialotrina, lufenurom,

mesotriona, metribuzim, metsulfurom-metílico, MSMA, oxiclreto de cobre, picloram, tebutiorom, tiodicarbe, tiofanato-metílico e triflumurom.

Quanto à banana, dos 21 IA's autorizados, 5 se enquadram em algum dos critérios de baixa probabilidade de ocorrência em mananciais. Assim, restam 16 compostos considerados prioritários para o monitoramento, são eles: azoxistrobina, clorpirifós, cresoxim-metílico, dicloreto de paraquate, difenoconazol, diuron, epoxiconazol, flutriafol, glifosato, hidróxido de cobre, imidacloprido, oxiclreto de cobre, óxido cuproso, propiconazol, tebuconazol e tetraconazol.

Vale destacar a presença de compostos inorgânicos como oxiclreto de cobre, oxido cuproso e hidróxido de cobre entre os IA's prioritários para as culturas, que poderiam ser monitorados indiretamente pela presença do cobre na lista de parâmetros do Anexo XX da PC nº 5/2017. Tais compostos ainda foram considerados na análise por serem classificados como IA's, contudo, a necessidade de seu monitoramento como agrotóxicos deve ser discutida.

4.5 ÉPOCA DE MONITORAMENTO DOS INGREDIENTES ATIVOS

4.5.1 Café

O café é uma planta de origem africana, pertencente ao gênero *Coffea*, que possui mais de 124 espécies catalogadas, sendo *Coffea arabica* (café arábica) e *Coffea canephora* (café conilon e robusta), responsáveis por quase a totalidade do café consumido no mundo (Ferrão *et al.* 2017). No estado do Espírito Santo, o café conilon é responsável por mais de 77 % da produção da cultura (CONAB, 2015).

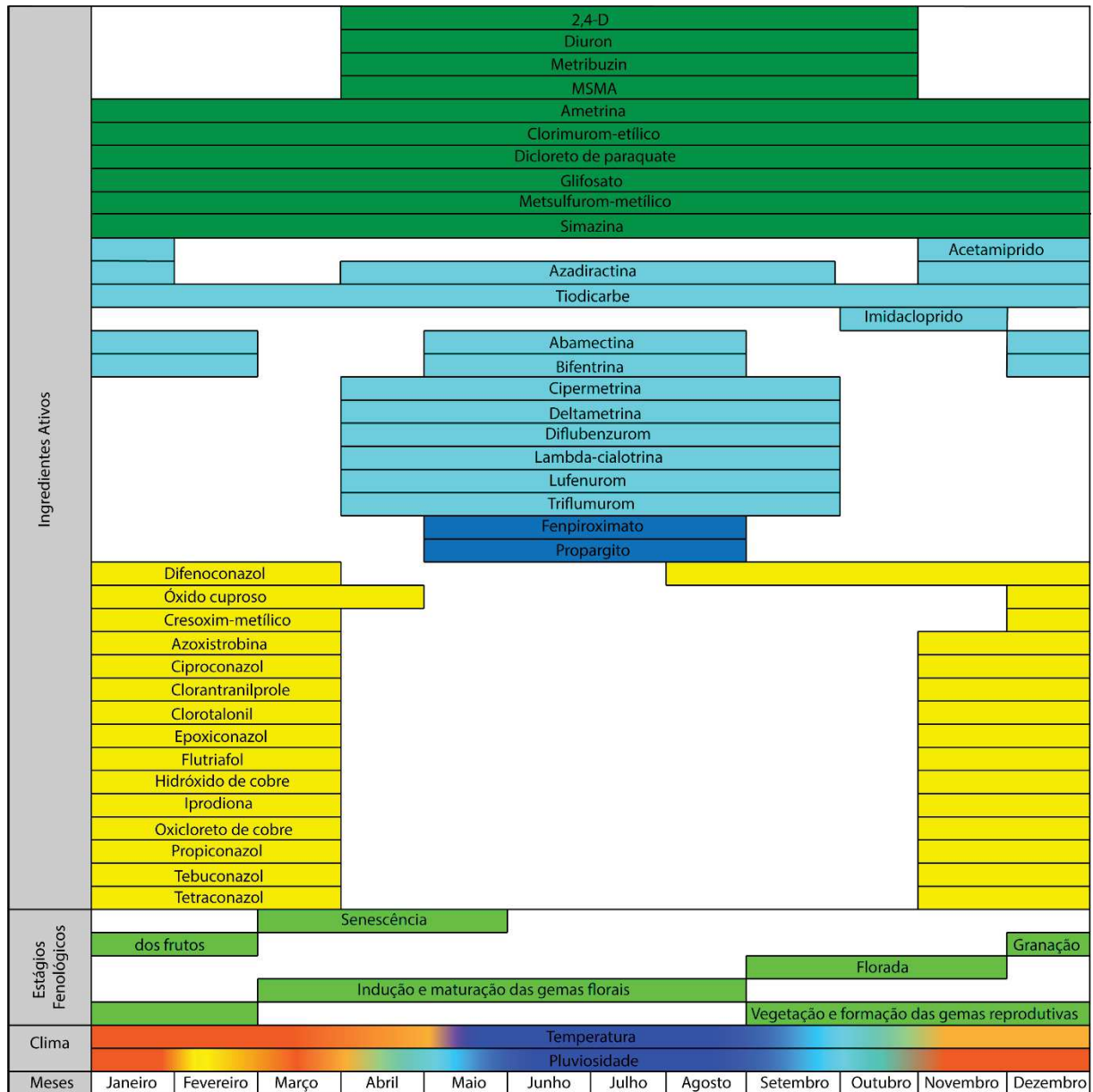
O plantio da cultura pode ser realizado entre setembro e novembro, período com condições climáticas favoráveis (FERRÃO *et al.* 2017). Em seu desenvolvimento, o café possui 6 estágios fenológicos (Figura 22), sendo 2 deles vegetativos (1º e 2º) e 4 reprodutivos (demais estágios) (Monteiro, 2019). Por se tratar de uma cultura perene, em um ciclo, do plantio até o repouso e senescência de seus ramos, leva aproximadamente 24 meses.

Quanto às pragas e doenças que acometem a cultura, indicadas nas bulas dos agrotóxicos autorizados, são observadas 8 pragas e 4 doenças. As pragas citadas são: Bicho-mineiro-do-café, broca-do-café, ácaro-vermelho, taturana-verde, lagarta-mede-palmo, lagarta-cor-parda, ácaro-da-leprose e nematoide-das-galhas. As doenças mencionadas são: Seca-de-ponteiros, ferrugem-do-cafeeiro, mancha-de-phoma e antracnose.

Grande parte dos IA's prioritários utilizados na cultura do café podem ser aplicados no período entre novembro e março, época chuvosa do ano (Figura 22). É o caso dos fungicidas azoxistrobina, ciproconazol, clorantranilprole, clorotalonil, epoxiconazol, flutrafol, hidróxido

de cobre, iprodiona, oxiclreto de cobre, propiconazol, tebuconazol e tetraconazol. São exceções os ingredientes cresoxim-metílico, que é aplicado a partir de dezembro até março, difenoconazol que pode ser aplicado a partir de agosto devido especificidades da mancha-de-phoma, e o óxido cuproso que é aplicado de dezembro até abril. O inseticida acetamiprido também se enquadra neste grupo, tendo suas aplicações concentradas entre novembro e janeiro. Os meses de dezembro, janeiro, fevereiro e março podem ser ideais para monitorar tais compostos.

Figura 22 - Distribuição temporal das condições de pluviosidade e temperatura, dos estágios fenológicos da cultura do café e da aplicação dos ingredientes ativos nos municípios prioritários.



Legenda:

- Maiores temperaturas e pluviosidades
- Menores temperaturas e pluviosidades
- Acaricidas
- Fungicidas
- Herbicidas
- Inseticidas

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

No período seco do ano concentra-se o uso dos inseticidas e acaricidas nas lavouras de café. É o caso dos IA's cipermetrina, deltametrina, diflubenzurom, lambda-cialotrina, lufenurom e triflumurom, que tem suas aplicações restritas entre abril e setembro e dos acaricidas fenproximoato e propargito que são aplicados entre maio e agosto. Alguns

compostos, apesar de serem aplicados neste período, também podem ser usados em outros meses. Enquadram-se nesse grupo a abamectina e a bifentrina, que também podem ser aplicadas de dezembro a fevereiro, além da azadiractina que pode ser aplicada entre novembro e janeiro e o tiodicarbe que pode ser aplicado durante o ano todo. De modo geral, tais compostos podem ser monitorados nos meses de maio a agosto por fins de praticidade, enquanto aqueles aplicados em outros períodos podem ser monitorados também em dezembro e janeiro. Apenas o inseticida imidacloprido deve ser monitorado de forma isolada nos meses de outubro e novembro, visto que suas aplicações são restritas ao início do período chuvoso.

Torna-se difícil determinar a época adequada de aplicação dos herbicidas devido à variedade de espécies daninhas e a quantidade de fatores que afetam sua ocorrência, como condições climáticas, topografia, tipo de solo, densidade de plantio, além da falta de estudos que descrevam o ciclo fenológico das mesmas (SANTOS, 2004). Desta forma, se fazem necessários estudos *in loco* para a determinação da época de maior interferência no desenvolvimento da cultura. Segundo Ronchi (2002), o café sofre maior interferência nas fases iniciais do seu desenvolvimento. De acordo com o autor, até seus 2 anos de idade o cafeeiro deve ser mantido livre de plantas daninhas nas entrelinhas de cultivo. Como destacam Dias, Alves & Lemes (2005), tal competição tende a se agravar no período seco do ano, devido a menor umidade relativa e baixa disponibilidade de água no substrato. Desta forma, o período de uso de tais produtos foi generalizado para todo o ano.

Os herbicidas 2,4-D, diuron, metribuzim e MSMA tem suas aplicações restritas ao período de arruação e esparramação da cultura, o que ocorre entre nos meses de abril a outubro. Portanto, podem ser monitorados nos meses de junho, julho e agosto junto com os inseticidas e acaricidas por fins de praticidade. Ametrina, clorimurrom, dibrometo de diquate, dicloreto de paraquate, glifosato, metsulfurom-metílico e simazina podem ser utilizados tanto no período seco do ano quando há maior competição entre as plantas infestantes e a cultura ou no período chuvoso do ano onde há maior crescimento das plantas infestantes (DIAS; ALVES; LEMES, 2005). Desta forma, sugere-se o monitoramento de tais compostos tanto entre junho e agosto quanto entre dezembro e março.

4.5.2 Cana-de-açúcar

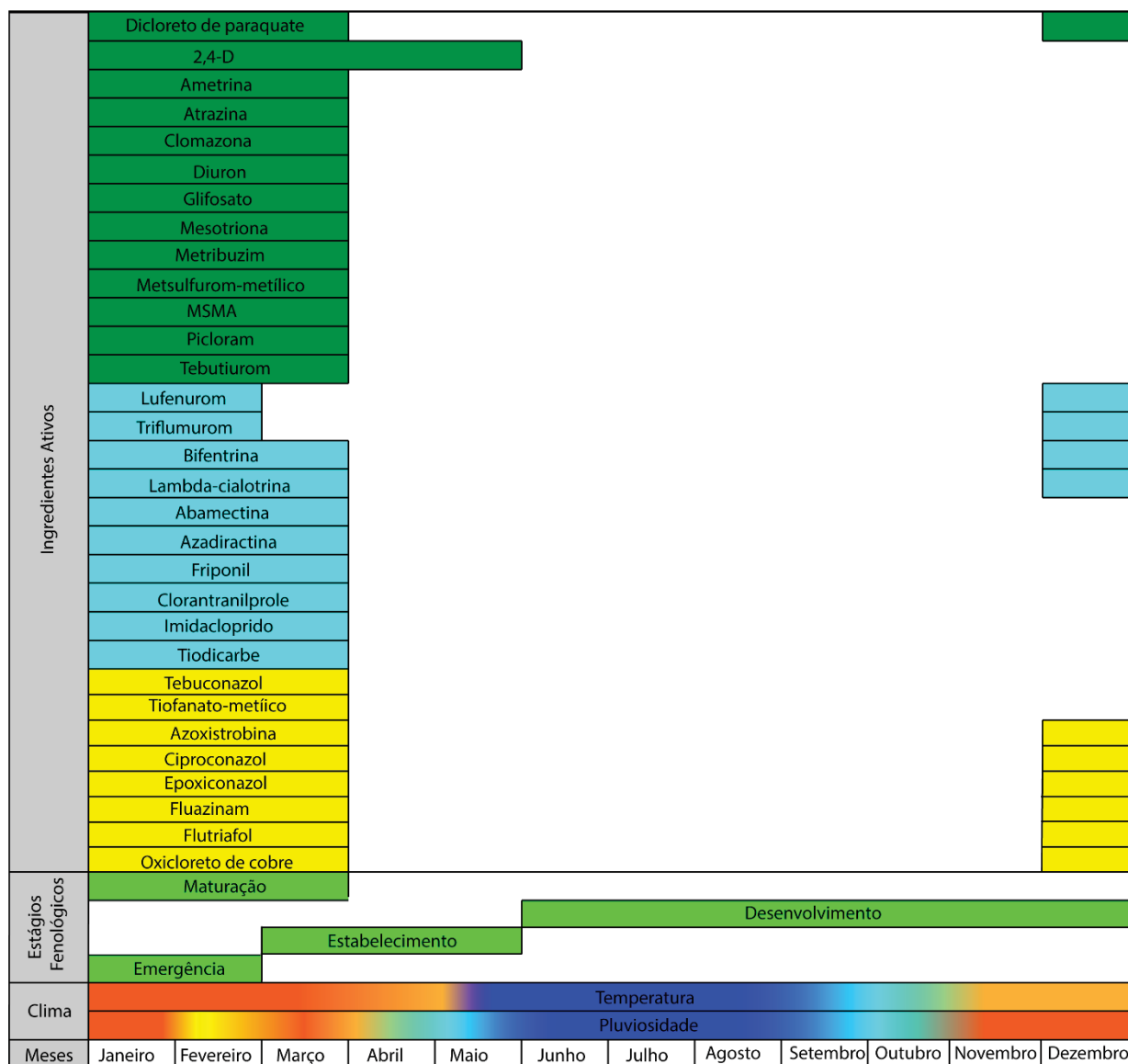
A cana-de-açúcar (*Saccharum* spp.), planta da família *Poacea*, tem origem do sudeste da Ásia e da Índia Ocidental e atualmente é classificada nas espécies *S. officinarum*, *S. spontaneum*, *S. sinensis*, *S. barberi* e *S. robustum* (MONTEIRO, 2019). Seu cultivo é temporário, apresentando 4 estágios fenológicos principais (Figura 23). A cultura leva em

média de 11 a 15 meses desde a emergência até a maturação (MONTEIRO, 2019). Cabe destacar, entretanto, que existem diferentes sistemas de plantio, como o plantio de ano-e-meio, o plantio de ano e o plantio de inverno, desta forma, a depender do método adotado o tempo de desenvolvimento pode variar (SILVA *et al.*, 2015).

O plantio mais realizado no estado do Espírito Santo é o de ano-e-meio. Nesta modalidade, o plantio é realizado, geralmente nos meses de janeiro e fevereiro, permanecendo, em média, 18 meses no campo (MONTEIRO, 2019). Nas bulas dos agrotóxicos autorizados para a cana-de-açúcar no estado são mencionadas 7 pragas e 4 doenças. As pragas citadas são: nematoide-das-galhas, nematoide-das-lesões, nematoide-espinalado, broca-da-cana, cupim, cigarrinha-das-raízes e pão-de-galinha. As doenças são: Ferrugem-comum, ferrugem-alaranjada, podridão-abacaxi e estria-vermelha.

A maioria dos IA's considerados prioritários para o monitoramento relacionados à cana-de-açúcar tem suas aplicações concentradas no período chuvoso do ano (Figura 23). Os fungicidas azoxistrobina, ciproconazol, epoxiconazol, fluazinam, flutriafol e oxicloreto de cobre, os inseticidas bifentrina e lambda-cialotrina, e o herbicida dicloreto de paraquate são aplicados entre os meses de dezembro e março. Os inseticidas abamectina, azadiractina, clorantranilprole, friponil, imidacloprido e tiodicarbe, assim como os herbicidas ametrina, atrazina, clomazona, diuron, glifosato, mesotriona, metribuzim, metsulfurom-metílico, MSMA, picloram e tebutiurom tem suas aplicações realizadas entre janeiro e março. Por sua vez, os inseticidas lufenurom e triflumurom são aplicados entre janeiro e fevereiro. Quanto ao herbicida 2,4-D, este é o único IA que pode ter suas aplicações estendidas até o início do período seco, tendo aplicações realizadas entre janeiro e maio. Desta forma, os meses de janeiro, fevereiro e março são ideais para o monitoramento de todos os IA's.

Figura 23 - Distribuição temporal das condições de pluviosidade e temperatura, dos estágios fenológicos da cultura da cana-de-açúcar e da aplicação dos ingredientes ativos nos municípios prioritários.



Legenda:

- Maiores temperaturas e pluviosidades
- Menores temperaturas e pluviosidades
- Fungicidas
- Herbicidas
- Inseticidas

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

A concentração do uso dos agrotóxicos nos primeiros meses após o plantio, realizado em janeiro para o cultivo de ano-e-meio, se dá devido ao fato da maioria dos compostos serem empregados antes, no momento ou logo após o plantio. A cultura da cana-de-açúcar é mais sensível à competição com as plantas infestantes em seus estágios iniciais de desenvolvimento, desta forma, estes produtos usados antes ou após o plantio em pré ou pós-emergência da cultura e das plantas infestantes. O mesmo se aplica aos inseticidas, que são, em sua maioria, aplicados

no momento do plantio. Quanto aos fungicidas, no período entre dezembro e março concentram-se as maiores pluviosidades e temperaturas, condições ideais para a proliferação de doenças fúngicas (SATHE *et al.*, 2009).

Desta forma, os meses de janeiro, fevereiro e março são propícios para o monitoramento dos agrotóxicos usados na cultura visto que a maioria dos compostos se encontram em uso neste período, tornando esse processo mais prático.

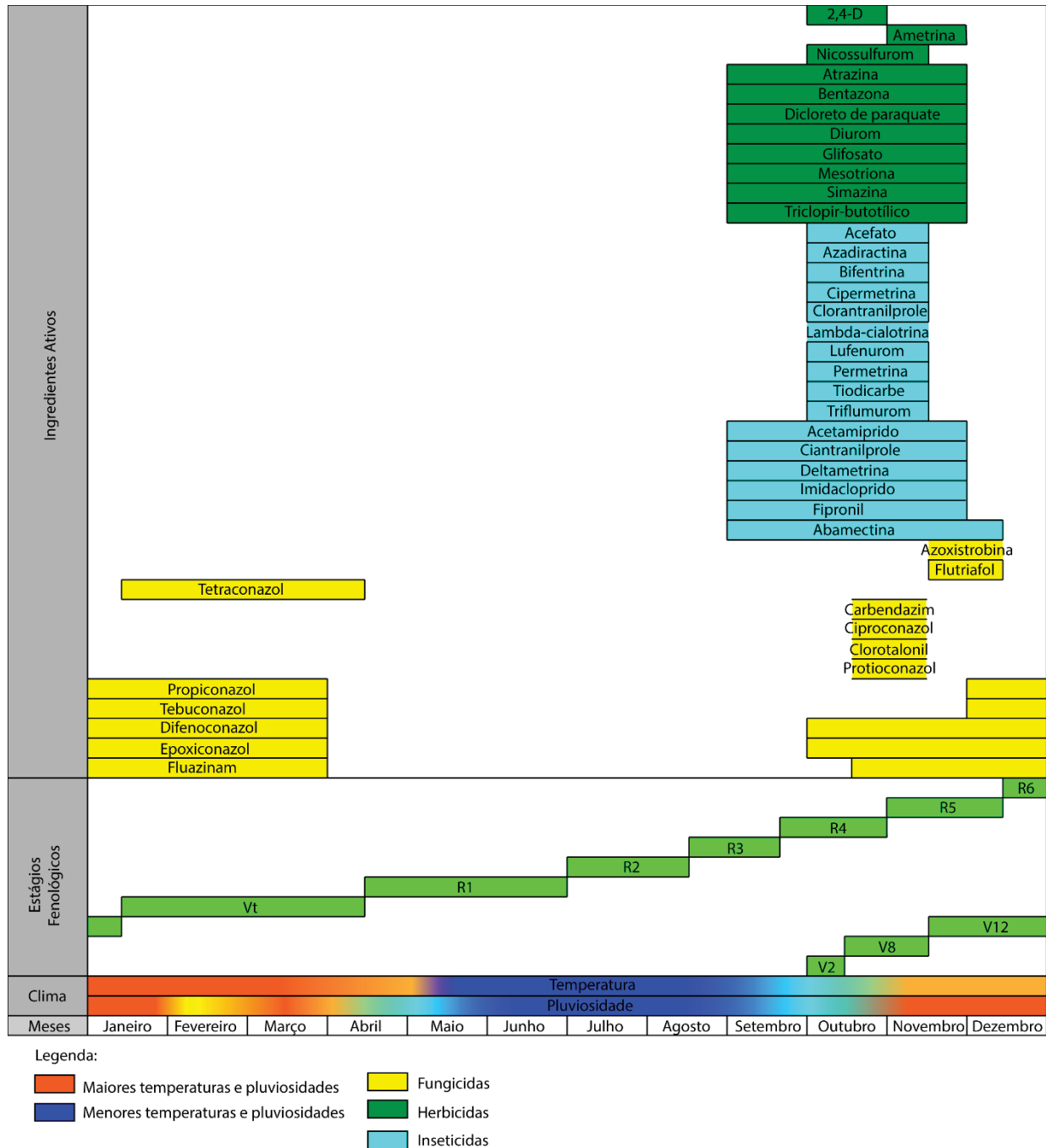
4.5.3 Milho

O milho (*Zea mays* L.) pertencente à família Gramineae/Poaceae, é uma cultura temporária e possui 11 estágios fenológicos (Figura 24), 5 deles vegetativos (1° ao 5°) e 6 reprodutivos (demais estágios). A cultura leva em média 4 meses e meio desde a emergência até a maturação dos grãos (FANCELLI, 2015). Contudo, de forma parecida com a cana-de-açúcar, o milho também possui diferentes modos de plantio que podem alterar seu tempo de desenvolvimento. O plantio tradicional, chamado de primeira safra ou plantio de verão, é realizado no início período chuvoso do ano (outubro e novembro), enquanto o plantio de safrinha ou segunda safra é realizado extemporaneamente em fevereiro ou março (EMBRAPA, 2012a).

As pragas e doenças citadas nas bulas dos agrotóxicos autorizados para o milho estão divididos entre 14 pragas e 5 doenças. As pragas são: besouro, cigarrinha-do-milho, cigarrinha-das-pastagens, coró, cupim, gorgulho, lagarta-do-cartucho, lagarta-elasma, lagarta-rosca, nematoide-espiralado, percevejo -barriga-verde, pulgão-do-milho, traça-dos-cereais, tripes. As doenças são: cercosporiose, ferrugem-comum, ferrugem-pollisora e helmintosporiose.

Em relação ao milho, a maioria dos IA's caracterizados como prioritários tem suas aplicações realizadas no período entre setembro e novembro (Figura 24). Este período é caracterizado pelo fim do período seco e início do período chuvoso. Nesta época do ano são aplicados os herbicidas atrazina, bentazona, dicloreto de paraquate, diuron, glifosato, mesotriona, simazina e triclopir butotílico, sendo todos eles indicados para uso antes ou pouco tempo após o plantio, no período entre setembro e novembro (EMBRAPA, 2012a). O composto nicossulfurom, entretanto, é aplicado em outubro e meados de novembro, e a ametrina é aplicada apenas no mês de novembro. De modo geral, os herbicidas podem ser monitorados entre os meses de setembro e novembro.

Figura 24 - Distribuição temporal das condições de pluviosidade e temperatura, dos estágios fenológicos da cultura do milho e da aplicação dos ingredientes ativos nos municípios prioritários.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Quanto aos fungicidas, carbendazim, clorotalonil, azoxistrobina, ciproconazol, protioconazol, e flutriafol são aplicados entre outubro e meados de dezembro para prevenção das doenças para as quais são recomendados conforme os estágios fenológicos da cultura, podendo ser monitorados entre setembro e novembro junto com os herbicidas. Excetuam-se a

esta regra os fungicidas difenoconazol, fluazinam e epoxiconazol, que podem ser aplicados de forma preventiva a partir de outubro, se estendendo até março, assim como propiconazol e tebuconazol que podem ser aplicados entre dezembro e março. Os meses de janeiro e fevereiro são mais favoráveis para monitoramento por fins de praticidade.

Todos os inseticidas também tem sua aplicação concentrada entre setembro e novembro. A maioria deles é aplicado diretamente no momento do plantio ou é previamente aplicado às sementes que são então plantadas já tratadas com os produtos. Desta forma, seu monitoramento pode ser realizado de forma conjunta com os demais IA's aplicados nesses meses, tornando mais prático o processo de amostragem.

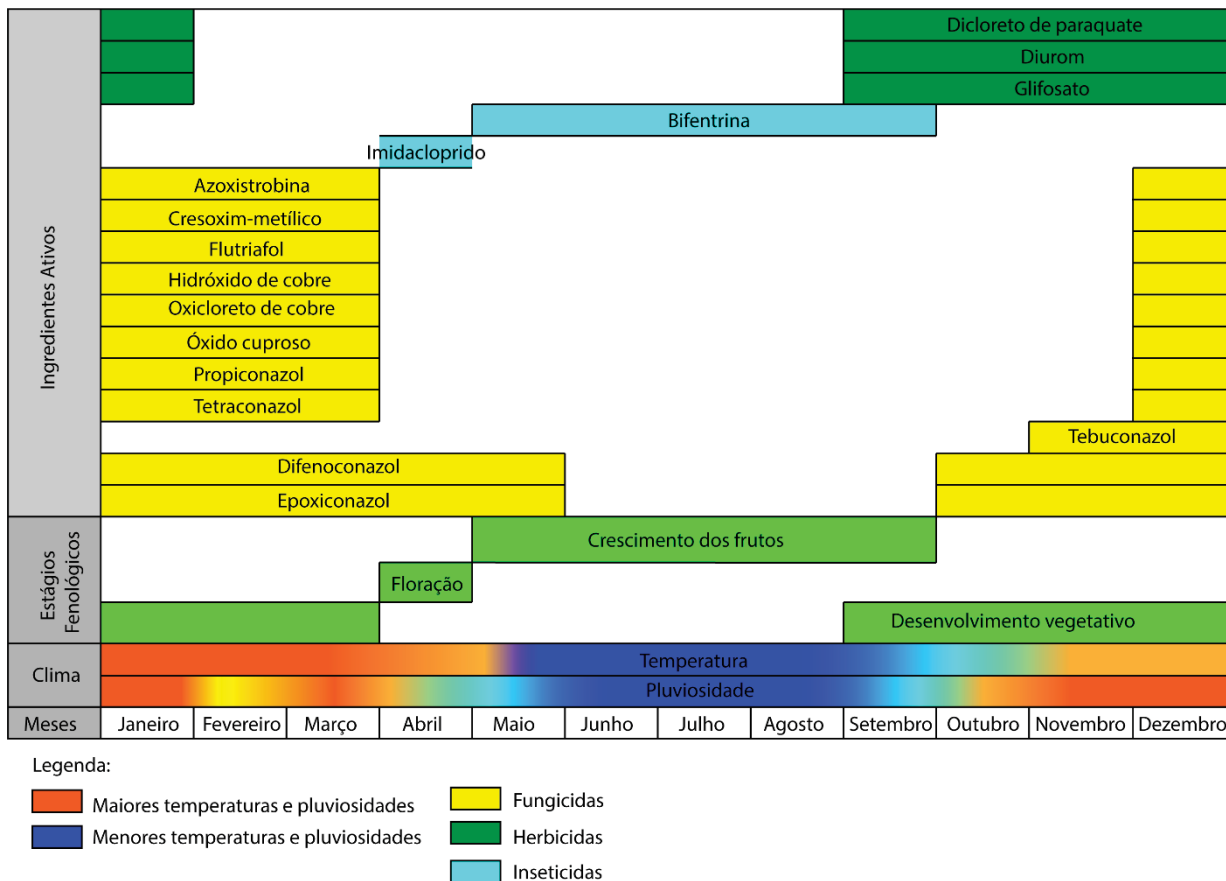
4.5.4 Banana

A bananeira que produz frutos comestíveis (*Musa spp.*) é uma monocotiledônea da classe Liliopsidia, subclasse Liliidae, da família musaceae, originária do sudoeste do continente Asiático (EMBRAPA, 2012b; MONTEIRO, 2019). Trata-se de um cultivo permanente e seu desenvolvimento pode ser dividido 3 estágios fenológicos (Figura 25), levando aproximadamente 13 meses até a maturação dos frutos (MONTEIRO, 2019). No estado do Espírito Santo predomina a variedade Prata, com plantio sendo realizado a partir de setembro até março (VENTURA; GOMES, 2005).

Nas bulas dos agrotóxicos autorizados para a banana no estado são citadas 2 pragas e 3 doenças. As pragas são: trípes-da-ferrugem-da-fruta e trípes-da-erupção-dos-frutos. Quanto as doenças são citadas: podridão do engaço, sigatoka amarela e sigatoka negra.

Grande parte dos IA's prioritários para o monitoramento utilizados na cultura da banana tem suas aplicações realizadas no período entre setembro e março, são eles: azoxistrobina, cresoxim, dicloreto de paraquate, duirom, flutriafol, glifosato, hidróxido de cobre, oxiclreto de cobre, óxido cuproso, propiconazol e tebuconazol (Figura 25). São exceções os fungicidas difenocinazol e epoxiconazol que apesar de terem as aplicações iniciadas em outubro, seu uso pode se estender até maio, assim como o tebuconazol, que é aplicado restritamente entre novembro e dezembro. Por fins de praticidade, o período entre novembro, dezembro e janeiro pode ser ideal para seu monitoramento tendo em vista que todos os compostos citados podem estar em uso neste período.

Figura 25 - Distribuição temporal das condições de pluviosidade e temperatura, dos estágios fenológicos da cultura da banana e da aplicação dos ingredientes ativos nos municípios prioritários.



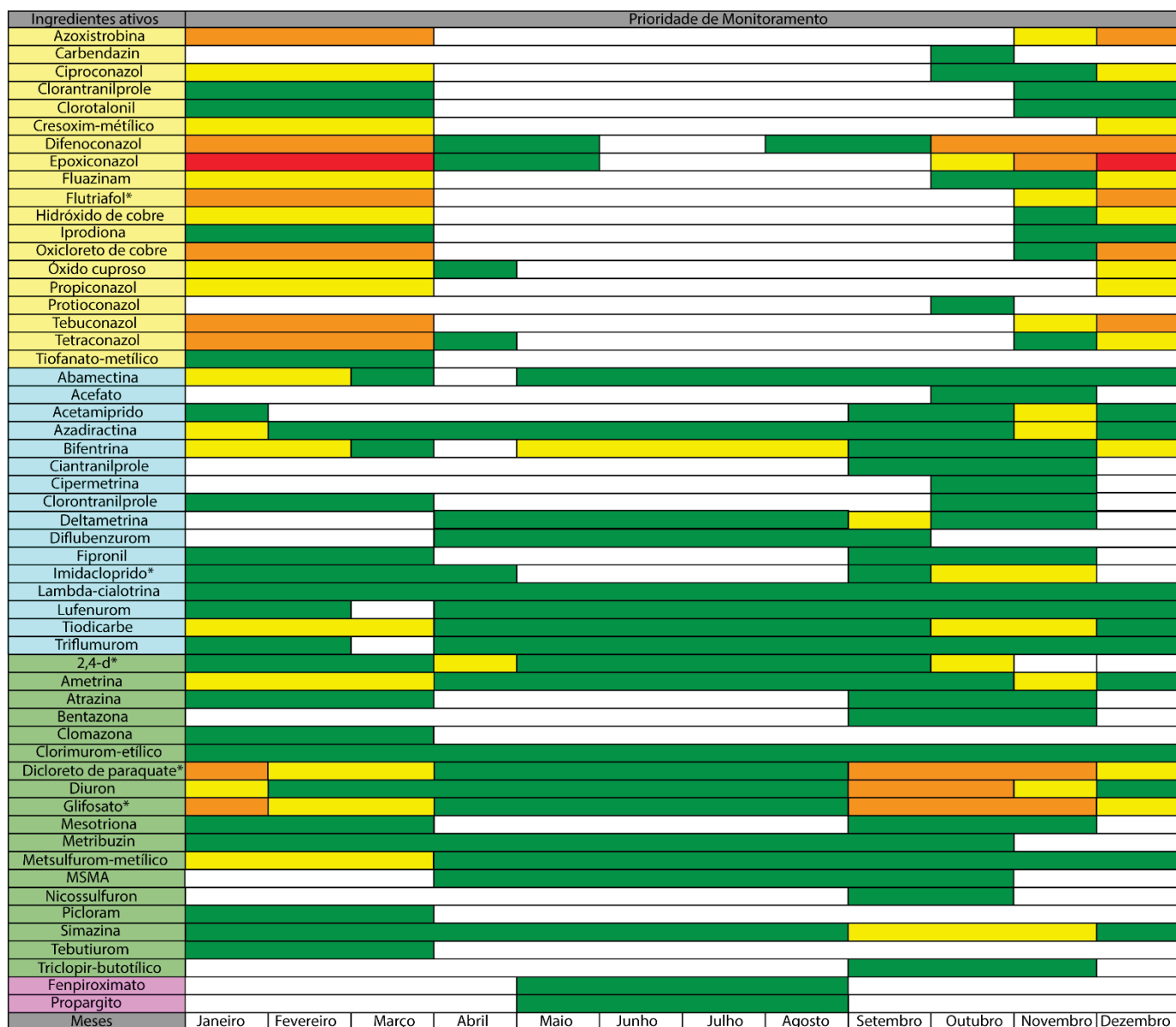
Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Apenas 2 IA's são aplicados no período seco do ano, são eles o composto imidacloprido, usado especificamente no período de floração da bananeira no mês de abril e o inseticida bifentrina, utilizado entre maio e setembro na frutificação. Tais compostos devem ser monitorados isoladamente neste período.

4.6 ANÁLISE CONJUNTA DA PRIORIDADE DE MONITORAMENTO

Na Figura 26 estão representadas as épocas prioritárias de monitoramento dos IA's considerando as 4 culturas prioritárias de forma conjunta.

Figura 26 – Distribuição temporal da prioridade de monitoramento dos ingredientes ativos empregados nos cultivos de café, cana-de-açúcar, milho e banana no estado do Espírito Santo, Brasil. Nos meses em branco os IA's não são empregados em nenhuma cultura, nos meses em verde, em apenas 1 cultura; nos meses em amarelo, em 2 culturas; meses em laranja, em 3 culturas e; meses em vermelho, em 4 culturas. * 5 IA's mais comercializados.



Legenda:



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Ao analisar a prioridade de monitoramento dos IA's autorizados para uso no Espírito Santo, considerando as 4 culturas prioritárias de forma conjunta é possível observar que, para os fungicidas, assim como observado para as culturas isoladamente, os meses de maior

prioridade são aqueles do período chuvoso, entre novembro e março. No período seco do ano, entre abril e outubro, há menor prioridade, havendo poucos casos onde IA's desta classe estão em uso. Os meses entre abril e setembro, por exemplo, apresentam apenas 4 IA's em uso, todos para apenas 1 cultura, representando menores chances de ocorrência nos mananciais.

Para os inseticidas, acaricidas e nematicidas, observa-se um padrão diferente dos fungicidas. Os IA's desta classe apresentam uma distribuição mais uniforme ao longo do ano, havendo meses de média prioridade tanto no período seco quanto no período chuvoso do ano. O mesmo se aplica aos herbicidas, que também possuem suas épocas prioridade para monitoramento mais distribuídas ao longo do ano, mesmo considerando as 4 culturas conjuntamente.

De todos os IA's identificados como prioritários para o monitoramento conforme o presente estudo, apenas 6 estão inclusos nos padrões de qualidade da água de consumo humano do Anexo XX da PC 5/2017, são eles: 2,4-D, atrazina, diuron, glifosato, simazina e tebuconazol. Esse total representa apenas 10% dos ingredientes ativos utilizados nos cultivos de café, cana-de-açúcar, milho e banana. Desta forma, recomenda-se a inclusão dos demais compostos aos padrões de qualidade da água a nível estadual. Considerando os 5 IA's mais comercializados entre os prioritários, apenas glifosato e 2,4-D estão inseridos nos padrões de qualidade da PC 5/2017, enquanto flutriafol, dicloreto de paraquate e imidacloprido não foram contemplados, apesar de terem comercializações superiores a 500 toneladas no estado entre 2009 e 2018.

4.7 VERIFICAÇÃO DE USO DO MÉTODO

Os IA's 2,4-D, atrazina, diuron, glifosato, simazina e tebuconazol, únicos IA's prioritários contemplados nos padrões de qualidade do Anexo XX da PC 5/2017, também são os únicos que contam com dados de monitoramento na água de abastecimento público no estado do Espírito Santo entre os anos de 2018 e 2019 conforme a base de dados do SISAGUA (BRASIL, 2020). Este fato demonstra que o monitoramento de agrotóxicos na água no estado se limita aos IA's previstos na portaria. Observa-se que as análises realizadas são de amostras obtidas nas estações de tratamento, soluções alternativas de abastecimento, pontos domiciliares e prediais, e nos pontos de captação, tanto superficiais quanto subterrâneos.

Ao analisar a distribuição temporal das análises de qualidade da água realizadas para o monitoramento destes agrotóxicos, conforme a Tabela 3, é possível observar que há um maior número de análises sendo realizadas no período chuvoso do ano (entre outubro e março), enquanto no período seco do ano (entre abril e setembro) são realizadas menos análises.

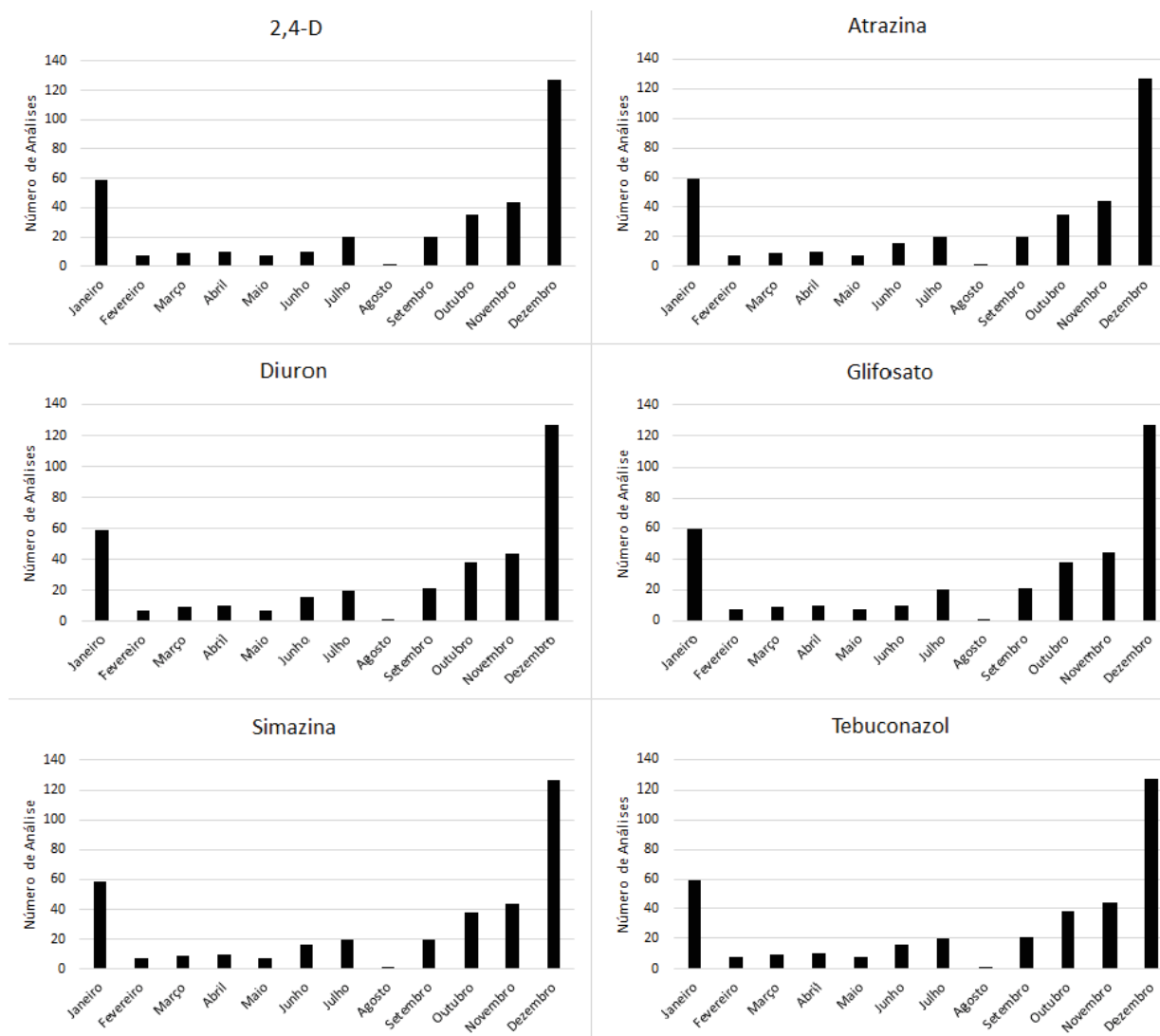
Tabela 3 - Estatística descritiva das análises de qualidade da água realizadas para os ingredientes ativos 2,4-D, atrazina, glifosato, simazina e tebuconazol no Estado do Espírito Santo entre os anos de 2018 e 2019.

Ingrediente Ativo	Número de Análises		Concentração Mediana (µg/L)		Desvio Padrão	
	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso
2,4-D	68	281	0,99	0,90	0,024	0,025
Atrazina	74	275	0,03	0,03	0,32	0,31
Diuron	65	284	1	0,90	7,48	11,37
Glifosato	65	284	15	14,90	6,30	6,28
Simazina	74	294	0,03	0,03	0,20	0,25
Tebuconazol	74	294	0,99	0,90	0,28	18,35

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Na Figura 27 é apresentada de forma mais clara a distribuição temporal das análises realizadas para os IA's. Percebe-se um padrão no número de análises realizadas para todos os IA's ao longo dos meses do ano. No período seco do ano o mês de agosto se destaca por ter apenas uma análise realizada para cada composto, enquanto no período chuvoso do ano, dezembro se destaca como mês com mais análises realizadas para todos os IA,s.

Figura 27 - Número de análises realizadas por mês para os ingredientes ativos 2,4-D, atrazina, diuron, glifosato, simazina e tebuconazol na água de consumo humano do estado do Espírito Santo entre os anos de 2018 e 2019.



Fonte: Autor (2020).

Ainda conforme a Tabela 3 é possível observar que alguns IA's apresentam concentrações medianas maiores no período seco do ano, como é o caso dos IA's 2,4-D, diuron, glifosato e tebuconazol. Por sua vez, as concentrações de atrazina e simazina não apresentaram diferenças entre tais períodos. É importante destacar que, apesar de ter-se considerado todas as amostras com resultados quantificados, independentemente de serem superiores ou inferiores ao padrão de qualidade, não existem análises com resultados superiores ao VMP para nenhum dos IA's prioritários com dados de monitoramento disponíveis.

Os valores de desvio padrão (Tabela 3) também demonstram que as concentrações da maioria dos IA's variam mais em relação à média no período chuvoso do ano, o que pode estar

relacionado ao maior número de análises realizadas neste período, ou mesmo a um maior uso destes compostos. Enquadram-se neste caso os IA's 2,4-d, diuron, simazina e tebuconazol. Apenas atrazina e glifosato apresentam maiores variações no período seco do ano.

O resultado do esquema de linha do tempo elaborado para facilitar a análise de efetividade do método proposto no presente estudo está descrito na Figura 28.

Figura 28 - Distribuição temporal da época de uso dos ingredientes ativos prioritários com dados de monitoramento disponíveis no SISAGUA para o estado do Espírito Santo, da prioridade para seu monitoramento e das suas concentrações medianas na água de abastecimento público ($\mu\text{g/L}$).

IA's	Culturas	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maior	Junho	Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro
2,4-D	Café				1	1	1	1	1	1	1		
	Cana	1	1	1	1	1							
	Milho										1		
	Prioridade	1	1	1	2	2	1	1	1	1	2	0	0
Concentração		0,09	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
Atrazina	Cana	1	1	1									
	Milho									1	1	1	
	Prioridade	1	1	1	0	0	0	0	0	1	1	1	0
	Concentração		0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,90	0,90	0,03
Diuron	Café				1	1	1	1	1	1			
	Cana	1	1	1									
	Milho									1	1	1	
	Banana	1								1	1	1	1
Prioridade		2	1	1	1	1	1	1	1	3	3	2	1
Concentração		0,9	1	1	1	1	1	0,9	0,9	21,9	21,9	1	0,9
Glifosato	Café	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Cana	1	1	1									
	Milho									1	1	1	
	Banana	1								1	1	1	1
Prioridade		3	2	2	1	1	1	1	1	3	3	3	2
Concentração		14,9	15	15	15	15	22,5	14,9	15	99,9	99,9	15	14,9
Simazina	Café	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Cana									1	1	1	
Prioridade		1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	1
Concentração		0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,49	0,49	0,03	0,03
Tebuconazol	Café	1	1	1								1	1
	Cana	1	1	1									
	Milho												1
	Banana											1	1
Prioridade		2	2	2	0	0	0	0	0	0	0	2	3
Concentração		0,90	1	1	1	1	1	0,90	0,95	0,49	0,95	0,90	0,90

Legenda:

- Baixas prioridades e concentrações
- Médias prioridades e concentrações
- Moderadas prioridades e concentrações
- Altas prioridades e concentrações

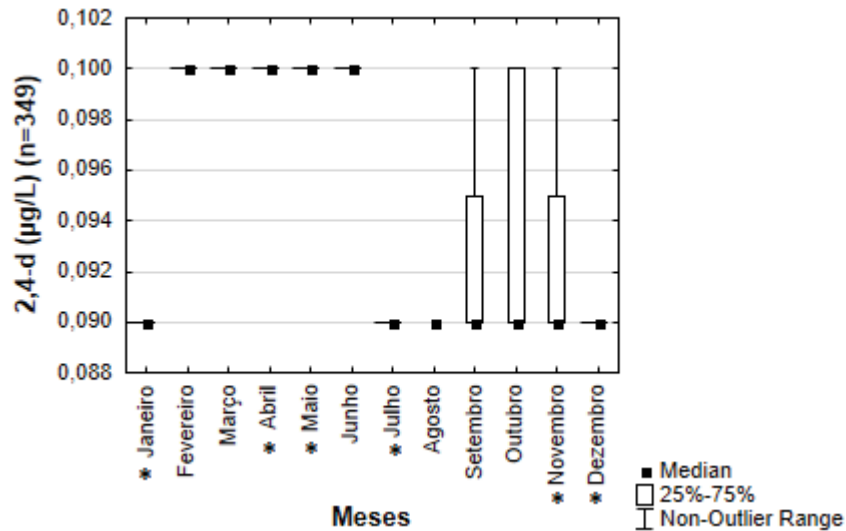
Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Os meses indicados como de maior prioridade para o monitoramento do herbicida 2,4-D são abril e maio (Figura 28), quando pode ser utilizado nos cultivos de café e cana-de-açúcar, e outubro, quando pode ser empregado para café e milho. Os meses de menor prioridade são novembro e dezembro quando o composto não é empregado em nenhuma das culturas de risco.

De acordo com os dados de monitoramento (Apêndice A), as maiores concentrações do composto na água de consumo humano foram observadas nos meses de fevereiro a junho (Figuras 28 e 29). O resultado encontra-se parcialmente em conformidade com o esperado visto

que abril e maio são meses de alta prioridade, enquanto fevereiro, março e junho possuem uma prioridade moderada. O mês de outubro, que também foi classificado com alta prioridade demonstrou, entretanto, uma concentração baixa.

Figura 29 - Distribuição temporal das concentrações do ingrediente ativo 2,4-d na água de abastecimento público no estado do Espírito Santo, Brasil. n: número de dados disponíveis. *: meses com diferenças significativas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Foram evidenciadas diferenças significativas entre o mês de abril, prioritário e com altas concentrações, e os meses de novembro e dezembro, não prioritários e com baixas concentrações do IA. Também existem diferenças significativas de abril e maio para janeiro e julho, que apresentam baixas concentrações e moderada prioridade. O mesmo se aplica ao mês de maio em relação a dezembro. Esse resultado corrobora com a eficiência do método proposto.

O município de Baixo Guandú é o detentor de todas as análises realizadas para o 2,4-D nos meses de fevereiro a julho (Tabela 4). A cana-de-açúcar é a 9º cultura agrícola com mais área plantada no município entre 2007 e 2018 com 150 ha, valor mais de 450 vezes menor que o do café, que ocupa a 1º colocação com 67.511 ha cultivados. Desta forma, pode ter contribuído para as concentrações verificadas nos meses de abril, maio e junho onde o IA encontra-se em uso para a cultura. Entretanto, nos meses de fevereiro e março, onde apenas a cana-de-açúcar pode ter uso do IA dentre as culturas de risco, o resultado pode estar associado, entre outros fatos, ao seu uso em outras culturas mais significativas no cenário municipal.

Tabela 4 - Distribuição espacial das análises de qualidade da água realizadas para o ingrediente ativo 2,4-D no estado do Espírito Santo, Brasil.

2,4-D	Municípios	Jan.	Fev.	Mar.	Abr.	Mai.	Jun.	Jul.	Ago.	Set.	Out.	Nov.	Dez.	Total
	Baixo Guandu	5	7	9	9	7	10	0	0	0	5	6	5	63
Colatina	12	0	0	0	0	0	0	0	9	16	12	11	60	
Linhares	42	0	0	1	0	0	20	1	11	14	26	111	226	
Total	59	7	9	10	7	10	20	1	20	35	44	127	349	

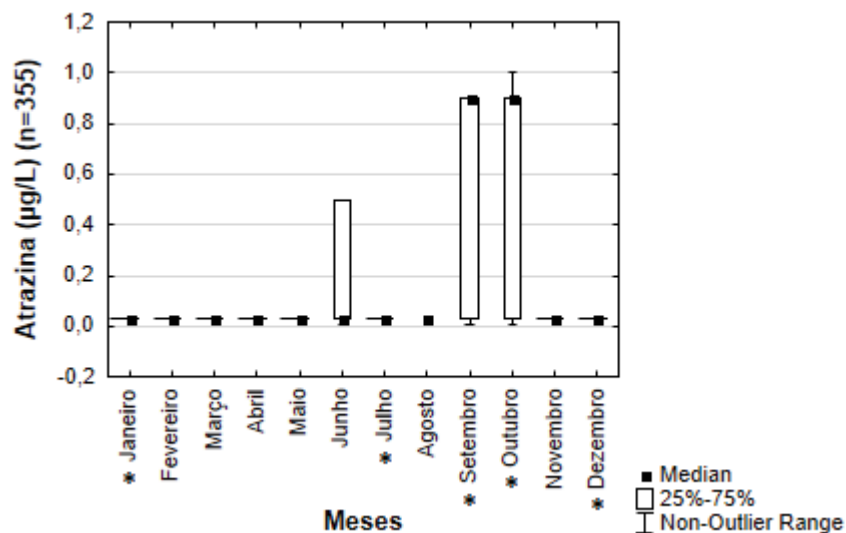
Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Para os meses de julho a janeiro a maioria das análises foram realizadas no município de Linhares. Neste período, o IA encontra-se em uso apenas para cultivos de café até setembro e, em outubro, também é usado para cultivos de banana. Linhares apresenta uma extensão de área plantada com café entre 2007 e 2018 (162.904 ha) mais de 2 vezes maior que a de Baixo Guandu, além de ter a 5ª maior extensão de área plantada com banana no estado. Contudo, o resultado não foi afetado pelas diferenças nas extensões dos cultivos de café e nem pela banana, desta forma, a cana-de-açúcar parece ser uma cultura importante para promover maiores concentrações do IA na água.

Os meses de maior prioridade para o monitoramento do herbicida atrazina são janeiro, fevereiro e março, onde o composto pode ser utilizado em cultivos de cana-de-açúcar e, setembro, outubro e novembro, onde pode ser empregado para o milho (Figura 28). Não existem convergência do uso do composto em mais de uma cultura em nenhum mês. Desta forma, o período de abril a agosto e o mês de dezembro possuem baixa prioridade, pois o IA não está passível de uso em nenhuma das culturas de risco.

Os meses de setembro e outubro apresentam as maiores concentrações do IA na água segundo seus dados de monitoramento (Apêndice B), demonstrando conformidade com os resultados de prioridade de monitoramento (Figuras 28 e 30). Todos os demais meses apresentam menores concentrações. Para dezembro, abril, maio, julho e agosto este resultado mostra conformidade com o esperado visto que são meses onde o IA não está em uso em nenhuma das culturas de risco.

Figura 30 - Distribuição temporal das concentrações do ingrediente ativo atrazina na água de abastecimento público no estado do Espírito Santo, Brasil. n: número de dados disponíveis. *: meses com diferenças significativas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Foram verificadas diferenças significativas entre os meses de setembro e outubro, prioritários e com altas concentrações, e os meses de julho e dezembro, não prioritário e com baixas concentrações. Esse resultado corrobora com a eficiência do método proposto. Contudo, também foram evidenciadas diferenças de setembro e outubro para janeiro, mês que também é prioritário, enquanto meses não prioritários como abril, maio e agosto, por exemplo, não diferiram significativamente de setembro e outubro. Este é um resultado controverso que carece de análises mais aprofundadas.

Os municípios de Colatina e Linhares concentram os maiores números de análises realizadas para o IA nos meses de setembro e outubro (Tabela 5), onde foram observadas as maiores concentrações. Para os meses de julho e agosto, onde observaram-se as menores concentrações do IA, apenas Linhares realizou análises. Desta forma, os dados representam uma mesma realidade, não contendo dados de municípios diferentes para meses diferentes.

Tabela 5 - Distribuição espacial das análises de qualidade da água realizadas para o ingrediente ativo atrazina no estado do Espírito Santo, Brasil.

	Municípios	Jan.	Fev.	Mar.	Abr.	Mai.	Jun.	Jul.	Ago.	Set.	Out.	Nov.	Dez.	Total
Atrazina	Aracruz	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	4
	Baixo Guandu	5	7	9	9	7	10	0	0	0	5	6	5	63
	Colatina	12	0	0	0	0	0	0	0	9	16	12	11	60
	Linhares	42	0	0	1	0	0	20	1	11	14	26	111	226
	Total	59	7	9	10	7	10	20	1	20	39	44	127	349

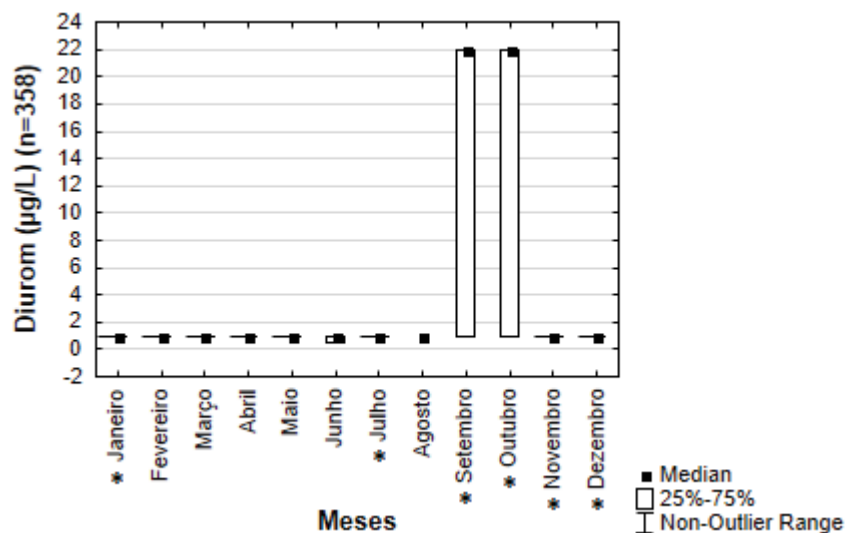
Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

O milho, cultura na qual o IA encontra-se passível de uso durante setembro e outubro, é o 2º principal cultivo em termos de área plantada em Colatina, enquanto é o 8º em Linhares. No entanto, Linhares é o 7º município no estado com mais área plantada com milho entre 2007 e 2018 (9.950 ha) enquanto Colatina ocupa a 16º colocação (5.460 ha). O destaque da produção de milho nestes municípios pode estar relacionado aos valores do IA encontrados na água nesses meses.

Os meses indicados como de maior prioridade para o monitoramento do herbicida diuron são setembro e outubro, quando o composto se encontra em uso nas culturas do café, milho e banana (Figura 28). Os meses de dezembro e de fevereiro a agosto apresentam menor prioridade, onde IA encontra-se em uso apenas para a cana-de-açúcar entre fevereiro e março e apenas para o café de abril a agosto.

Segundo os dados de monitoramento (Apêndice C), os meses de setembro e outubro apresentaram as maiores concentrações do IA na água de abastecimento público (Figuras 28 e 31). Tal resultado está de acordo com o esperado, visto que esses foram os meses indicados como maior prioridade para o monitoramento. Por sua vez, os meses de janeiro, junho, julho e dezembro apresentam as menores concentrações do IA. Junho, julho e dezembro estão de acordo com o esperado, sendo meses de baixa prioridade e com baixas concentrações do IA. Janeiro, entretanto, apresenta uma baixa concentração enquanto possui uma moderada prioridade.

Figura 31 - Distribuição temporal das concentrações do ingrediente ativo diuron na água de abastecimento público no estado do Espírito Santo, Brasil. n: número de dados disponíveis. *: meses com diferenças significativas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Existem diferenças significativas dos meses de setembro e outubro, prioritários e com altas concentrações, para julho, não prioritário e com baixas concentrações do IA na água. Deste modo, reforçando a eficiência do método proposto. Agosto, apesar de possuir baixa concentração do IA e baixa prioridade, não demonstrou diferença significativa com nenhum outro mês. Os meses de novembro, dezembro e janeiro também apresentam diferenças significativas em relação a setembro e outubro. Apesar das diferenças nas concentrações do IA entre tais meses serem adequadas para novembro e dezembro, não estão totalmente de acordo com a moderada prioridade atribuída para o mês janeiro.

Os municípios que possuem os maiores números de análises realizadas para o IA diuron nos meses de julho, agosto, setembro, outubro, novembro, dezembro e janeiro são Colatina e Linhares (Tabela 6). Em Colatina o café é a cultura com mais área plantada entre 2007 e 2018 (166.428 ha), enquanto no município de Linhares, ocupa a 3º colocação, com 306.081 ha. Linhares se destaca como 6º município do estado com mais área plantada com café neste período enquanto Colatina é o 13º. Quanto à banana, esta é a 4º principal cultura em área plantada no município de Colatina e a 6º em Linhares, 5º município em termos de área plantada com a cultura. Como relatado anteriormente o milho também é uma cultura importante nestes municípios. Desta forma, as concentrações do IA observadas na água em setembro e outubro em ambos os municípios podem estar relacionadas ao seu uso nestas culturas.

Tabela 6 - Distribuição espacial das análises de qualidade da água realizadas para o ingrediente ativo diuron no estado do Espírito Santo, Brasil.

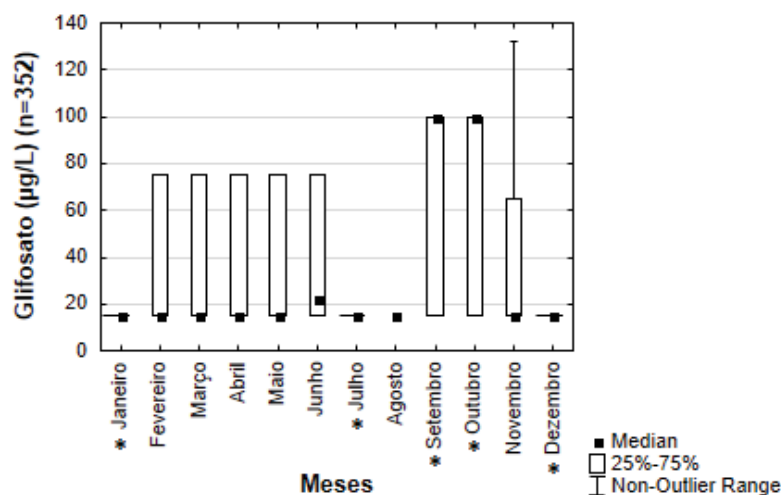
Municípios	Jan.	Fev.	Mar.	Abr.	Mai.	Jun.	Jul.	Ago.	Set.	Out.	Nov.	Dez.	Total
	Baixo Guandu	5	7	9	9	7	10	0	0	1	5	6	5
Colatina	12	0	0	0	0	0	0	0	9	16	12	11	60
Linhares	42	0	0	1	0	0	20	1	11	14	26	111	226
Marilândia	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	3
Total	59	7	9	10	7	10	20	1	21	38	44	127	353

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Os meses prioritários para o monitoramento do herbicida glifosato são janeiro, onde o composto pode ser empregado para café, cana-de-açúcar e banana, e setembro, outubro e novembro, onde pode ser utilizado para café, milho e banana. Os meses de abril a agosto, por sua vez, são os de menor prioridade, onde o composto encontra-se passível de uso apenas para o café (Figura 28).

Conforme os dados de monitoramento (Apêndice D), setembro e outubro são os meses com as maiores concentrações do IA na água, ambos indicados como meses prioritários para o seu monitoramento. Janeiro, julho e dezembro são aqueles com as menores concentrações. Julho mostra conformidade com esperado, tendo baixa prioridade. Janeiro e dezembro, entretanto, apesar das baixas concentrações, são meses de alta e moderada prioridade para o monitoramento, respectivamente (Figuras 28 e 32).

Figura 32 - Distribuição temporal das concentrações do ingrediente ativo glifosato na água de abastecimento público no estado do Espírito Santo, Brasil. n: número de dados disponíveis. *: meses com diferenças significativas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Foram observadas diferenças significativas entre os meses de setembro e outubro, prioritários e com altas concentrações do IA, e os meses de janeiro, julho e dezembro. A diferença verificada no mês de julho reforça a eficiência do método proposto visto a baixa concentração e prioridade do mês. Entretanto, as diferenças para os meses de dezembro e janeiro necessitam de um melhor entendimento. Considerando as diferenças entre as concentrações do IA nestes meses, e em setembro e outubro, as diferenças se mostram adequadas ao distinguir meses com maiores e menores concentrações. Contudo, esperava-se que maiores concentrações fossem observadas em janeiro e dezembro, devido suas altas prioridades.

Os municípios de Colatina e Linhares concentram os maiores números de análises realizadas para o composto nos meses de setembro e outubro, assim como para janeiro e dezembro (Tabela 7). No mês de julho, que demonstrou baixa prioridade, baixas concentrações do IA e diferenças significativas dos meses prioritários, as análises são apenas do município de Linhares. De modo geral, os resultados das análises destes meses representam uma mesma realidade, sendo a maioria dos dados de todos os meses, dos mesmos municípios.

Tabela 7 - Distribuição espacial das análises de qualidade da água realizadas para o ingrediente ativo glifosato no estado do Espírito Santo, Brasil.

	Municípios	Jan.	Fev.	Mar.	Abr.	Mai.	Jun.	Jul.	Ago.	Set.	Out.	Nov.	Dez.	Total
Glifosato	Baixo Guandu	5	7	9	9	7	10	0	0	1	5	6	5	64
	Colatina	12	0	0	0	0	0	0	0	9	16	12	11	60
	Linhares	42	0	0	1	0	0	20	1	11	14	26	111	226
	Marilândia	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	3
	Total	59	7	9	10	7	10	20	1	21	38	44	127	353

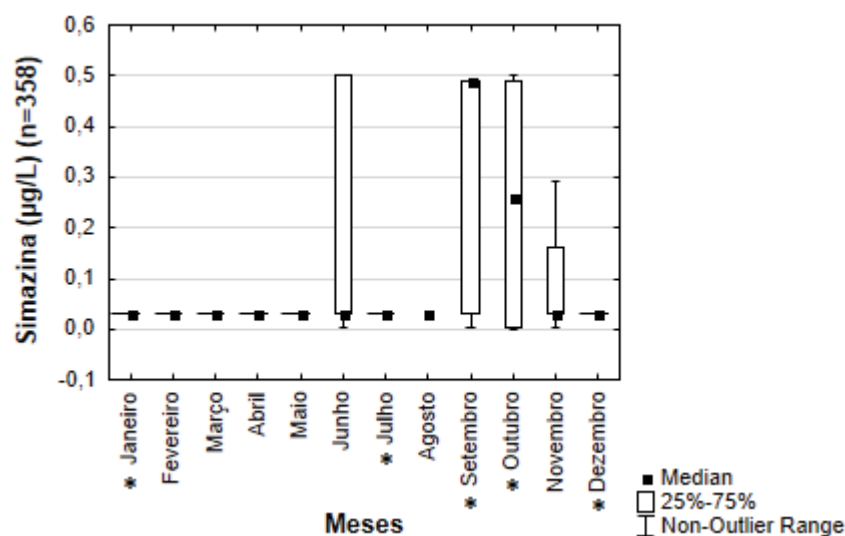
Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Nos meses de setembro e outubro, o IA encontra-se passível de uso nos cultivos de café, milho e banana, todos situados entre as 8 culturas agrícolas com mais área plantada nos municípios de Colatina e Linhares, o que pode ter determinado as altas concentrações. No mês de julho, apenas a cultura do café, dentre as culturas de risco, tem o IA em uso, o que pode justificar as baixas concentrações. Em janeiro o IA encontra-se em uso para café, cana-de-açúcar e banana, e em dezembro para café e banana. Contudo, as aplicações nestas culturas não estão restritas a esses meses, assim, podem ter sido realizadas nos demais meses, justificando as baixas concentrações.

Os meses de setembro, outubro e novembro são prioritários para o monitoramento do herbicida simazina, quando o IA pode ser utilizado nos cultivos de café e cana-de-açúcar. Todos os demais meses apresentam menor prioridade, estando o composto passível de uso apenas no cultivo de café, dentre as culturas de risco (Figura 28).

As maiores concentrações do composto na água de abastecimento público, segundo os dados de monitoramento (Apêndice E), foram observadas nos meses de setembro e outubro (Figuras 28 e 33). Resultado de acordo o esperado, uma vez que esses são meses indicados como prioritários para o monitoramento. Os meses de janeiro, julho, agosto, novembro e dezembro apresentaram baixas concentrações. Dentre tais meses apenas novembro não seguiu o esperado, sendo um mês prioritário, porém, com baixa concentração do IA.

Figura 33 - Distribuição temporal das concentrações do ingrediente ativo simazina na água de abastecimento público no estado do Espírito Santo, Brasil. n: número de dados disponíveis. *: meses com diferenças significativas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Foram identificadas diferenças significativas dos meses de outubro e setembro, prioritários e com altas concentrações do IA na água, para os meses de janeiro, julho e dezembro, não prioritários e com baixas concentrações. Tal resultado corrobora com a eficiência do método proposto. O mês de agosto, porém, não apresentou diferença significativa para nenhum outro mês do ano, apesar de suas baixas concentrações.

Os municípios de Colatina e Linhares são aqueles que concentram o maior número de análises para simazina nos meses de setembro e outubro (Tabela 8). Estes são também, os municípios com o maior número de análises nos meses de janeiro, julho e dezembro. Sendo

que, para julho, há somente dados de Linhares. De modo geral, os resultados das análises destes meses representam uma mesma realidade, sendo a maioria dos dados de todos os meses, dos mesmos municípios.

Tabela 8 - Distribuição espacial das análises de qualidade da água realizadas para o ingrediente ativo simazina no estado do Espírito Santo, Brasil.

Simazina	Municípios	Jan.	Fev.	Mar.	Abr.	Mai.	Jun.	Jul.	Ago.	Set.	Out.	Nov.	Dez.	Total
	Aracruz	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0	0
Baixo Guandu	5	7	9	9	7	16	0	0	0	0	5	6	5	69
Colatina	12	0	0	0	0	0	0	0	0	9	16	12	11	60
Linhares	42	0	0	1	0	0	20	1	11	14	26	111		226
Marilândia	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	3
Total		59	7	9	10	7	16	20	1	20	48	44	127	368

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

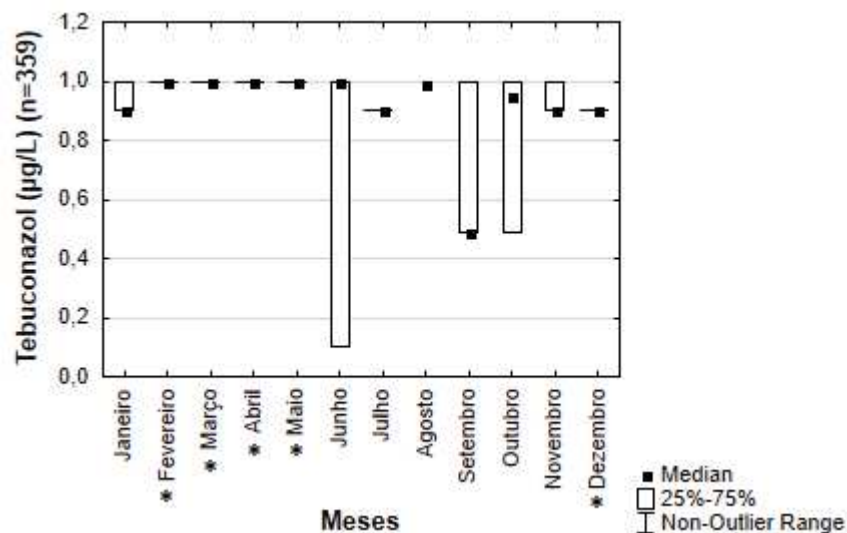
A cana-de-açúcar e o café, culturas onde o IA pode ser utilizado entre setembro e outubro, estão entre as 3 culturas com maior área plantada no município de Linhares entre 2007 e 2018. Em Colatina, o café é a cultura com maior área plantada no mesmo período enquanto a cana-de-açúcar ocupa a 8^o colocação. O destaque de tais culturas no cenário agrícola municipal pode ter contribuído para os resultados das análises feitas em setembro e outubro. Em todos os outros meses o IA só se encontra passível de uso para o café, dentre as culturas de risco, o que pode justificar as menores concentrações obtidas.

O mês de maior prioridade para o monitoramento do IA tebuconazol é dezembro, onde pode ele ser empregado para o café, milho e banana. Novembro, janeiro, fevereiro e março também apresentam alguma prioridade, estando o IA passível de uso para café e cana-de-açúcar (Figura 26). Os meses de abril a outubro, por sua vez, apresentam baixa prioridade pois o composto não se encontra em uso para nenhuma das culturas de risco.

Segundo os dados de monitoramento (Apêndice F), as maiores concentrações do IA na água de consumo humano foram observadas nos meses de fevereiro, março, abril, maio e junho (Figuras 28 e 34). No entanto, apenas fevereiro e março apresentam alguma conformidade com o esperado, visto que são meses de moderada prioridade. Todos os demais meses, mesmo dezembro, que foi indicado como de alta prioridade, tiveram concentrações menores.

Figura 34 - Distribuição temporal das concentrações do ingrediente ativo tebuconazol na água de abastecimento público no estado do Espírito Santo, Brasil. n: número de dados disponíveis.

*: meses com diferenças significativas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Foram verificadas diferenças significativas entre o mês de dezembro, prioritário, e os meses de fevereiro, março, abril e maio. Estes são meses que apresentam concentrações maiores do IA que dezembro, mesmo com prioridades menores. Desta forma, os resultados observados não validam a eficácia do método proposto.

O município de Linhares é aquele que apresenta o maior número de análises para tebuconazol no mês de dezembro. No entanto, para os meses de fevereiro, março, abril e maio, as análises foram realizadas apenas no município de Baixo Guandu (Tabela 9). Por serem de municípios distintos, os dados representam, conseqüentemente, realidades distintas. Nos meses de fevereiro e março, o IA pode ser utilizado nos cultivos de café e cana-de-açúcar, no entanto, em Baixo Guandu, a extensão de área plantada com café entre 2007 e 2018 é mais de 2 vezes menor que a extensão plantada em Linhares. Da mesma forma, a sua extensão de área cultivada com cana-de-açúcar é mais de 9 vezes inferior. Além desta discrepância nos cenários agrícolas dos dois municípios, o resultado pode estar associado ao uso do IA em outras culturas agrícolas não identificadas como prioritárias no presente estudo.

Tabela 9 - Distribuição espacial das análises de qualidade da água realizadas para o ingrediente ativo tebuconazol no estado do Espírito Santo, Brasil.

Tebuconazol	Municípios	Jan.	Fev.	Mar.	Abr.	Mai.	Jun.	Jul.	Ago.	Set.	Out.	Nov.	Dez.	Total
	Aracruz	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0
Baixo Guandu	5	7	9	9	7	16	0	0	0	1	5	6	5	69
Colatina	12	0	0	0	0	0	0	0	0	9	16	12	11	60
Linhares	42	0	0	1	0	0	20	1	11	14	14	26	111	226
Marilândia	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	3
Total		59	7	9	10	7	16	20	1	21	42	44	127	368

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Baseando-se resultados verificados para os IA's 2,4-D, atrazina, diuron, glifosato e simazina é possível rejeitar a hipótese nula, de que as diferenças nas concentrações dos IA's na água de abastecimento público não são diferentes entre os meses de maior e menor prioridade para seu monitoramento. Aceita-se, então, a hipótese alternativa, demonstrando que existem diferenças entre as concentrações destes compostos na água entre meses prioritários e não prioritários. No caso dos IA's supracitados, tais resultados demonstram a eficiência do método proposto para indicar meses ideais para seu monitoramento. Apenas o IA tebuconazol, demonstrou resultado contrário ao esperado, não sendo possível, no seu caso, afirmar a eficiência do método.

Nota-se, de um modo geral, uma baixa disponibilidade de dados sobre o monitoramento de agrotóxicos na água de abastecimento do estado. Existem poucos dados disponíveis a longo prazo, sendo apenas dos anos de 2014, 2018 e 2019, e um número limitado de municípios fornecendo esses dados. Também são verificados maiores números de análises para alguns meses do ano, como os do período chuvoso (outubro a março), enquanto há poucas análises no período seco (abril a setembro). Estas inconsistências na base de dados podem representar uma dificuldade para análises como a do presente estudo, pois tornam difícil a identificação de padrões claros de sazonalidade nas concentrações de agrotóxicos na água e sua variação entre os municípios.

É importante salientar o fato do município de Linhares, indicado no mapa síntese de risco de contaminação ambiental por agrotóxicos (Figura 18) como um município de alto risco, ser o município que detêm o maior número de análises realizadas para todos os IA's prioritários com dados de monitoramento disponíveis. Apesar de não ser possível afirmar a verdadeira justificativa do maior número de análises realizadas no município, este fato pode ser

interpretado como um indicativo da eficiência da metodologia de determinação de áreas prioritárias para o monitoramento de agrotóxicos proposta no presente estudo.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método proposto de análise espaço-temporal para priorização do monitoramento de agrotóxicos em mananciais de abastecimento humano se mostrou eficaz na determinação das culturas agrícolas de maior representatividade no estado do Espírito Santo, assim como na identificação dos IA's e a época prioritária para análise dos mesmos em mananciais de abastecimento humano. Café, cana-de-açúcar, milho e banana são os cultivos de maior risco de contaminação por agrotóxicos no estado. Mais da metade dos agrotóxicos com uso autorizado no estado são considerados prioritários para o monitoramento. Nota-se um maior número de IA's em uso no período chuvoso do ano, sendo essa uma época prioritária para o monitoramento destes compostos.

A baixa disponibilidade de dados e a pluralidade de informações necessárias, tornam complexa a definição de estratégias para o monitoramento de agrotóxicos no ambiente, sendo essa uma realidade no Brasil. Neste sentido, o método proposto possui potencial para auxiliar estados, municípios e regiões a selecionarem, priorizarem e monitorarem agrotóxicos em seus mananciais de forma mais assertiva e adaptada às singularidades de cada região.

Deve-se ressaltar que os índices e critérios utilizados para determinar o risco de ocorrência em mananciais com agrotóxicos são baseados apenas em suas características físico-químicas e, portanto, limitados para a previsão de sua dinâmica ambiental. Desta forma, a complementação do método em trabalhos futuros com análises mais detalhadas da dinâmica ambiental dos IA's, considerando inclusive informações ambientais, pode contribuir para uma melhor compreensão do comportamento dos compostos.

A validação estatística do método corrobora com sua eficiência, contudo verificou-se a baixa disponibilidade de dados sobre qualidade da água para agrotóxicos no estado. Desta forma, o monitoramento de IA's na água a longo prazo, pode contribuir com dados de melhor qualidade para a validação do método, permitindo a visualização de padrões na variação temporal das concentrações dos compostos na água e, assim, facilitando a tomada de decisão acerca do tema.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- US EPA - AGÊNCIA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DOS ESTADOS UNIDOS (2009). **National Primary Drinking Water Guidelines**. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-06/documents/npwdr_complete_table.pdf>. Acesso: 30 jul. 2020.
- US EPA - AGÊNCIA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DOS ESTADOS UNIDOS (2020). **Overview of Safe Drinking Water Act**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sdwa/overview-safe-drinking-water-act>>. Acesso em: 30 jul. 2020.
- IARC - AGÊNCIA INTERNACIONAL DE PESQUISA EM CÂNCER (2020). **IARC Monographs on the Identification of Carcinogenic Hazards to Humans**. Disponível em: <<https://monographs.iarc.fr/list-of-classifications/>>. Acesso em: 30 jul. 2020.
- ANA - AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS. **Fatos e tendências: água**. Conselho Empresarial Brasileiro para o Desenvolvimento Sustentável. Brasília, DF, 2009. Disponível em: < [Figura3 \(ana.gov.br\)](#)>. Acesso em: 30 jul. 2020.
- ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Portal Anvisa: monografias**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/registros-e-autorizacoes/agrotoxicos/produtos/monografia-de-agrotoxicos>>. Acesso em: 30 jul. 2020.
- ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução Da Diretoria Colegiada - Nº 294, de 29 de Julho de 2019**. Brasília, DF, 2019.
- AMARAL, G. F.; GUIMARÃES, D. D. **Panoramas setoriais 2030: desafios e oportunidades para o Brasil**. Rio de Janeiro: Banco Nacional do Desenvolvimento Econômico e Social, 2017. Disponível em: <<https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/14214/2/PanoramasSetoriais-2030.pdf>>. Acesso em: 30 jul. 2020.
- AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, vol. 18, nº 3, p. 187-204, 2013.
- ANDRADE, A. S.; QUEIROZ, V. T.; LIMA, D. T.; DRUMOND, L. C. D.; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A. Análise de Risco de Contaminação de Águas Superficiais e

Subterrâneas Por Pesticidas Em Municípios Do Alto Paranaíba - MG. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p.1129–1135, 2011.

ABRASCO - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE SAÚDE COLETIVA. **Dossiê Técnico e Científico Contra o Projeto de Lei Do Veneno (PL 6.229/2002) e a Favor Do Projeto de Lei Que Institui a Política Nacional de Redução de Agrotóxicos – PNARA**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Saúde Coletiva, 2018. Disponível em: <https://www.abrasco.org.br/site/wp-content/uploads/2018/08/DOSSIE_NOVO_26_JULHO_Final-compressed2.pdf>. Acesso em: 30 jul. 2020.

BARBOSA, A M. C.; SOLANO, M. L. M; UMBUZEIRO, G. A. Pesticides in Drinking Water – The Brazilian Monitoring Program. **Frontiers in Public Health**, vol. 3, novembro, p. 1–10, 2015.

BASTOS, R. K. X.; AQUINO, S. F.; PEREIRA, R. O.; BRANDT, E. M. F.; VEKIC, A. M.; VIANA, D. B.; MAGALHÃES, T. B.; CAVENDISH, T. A. **Revisão Do Anexo XX Da Portaria de Consolidação No 5 de 28 de Setembro de 2017 Do Ministério Da Saúde (Antiga Portaria MS Nº 2914 / 2011)**. Ministério da Saúde, 2019.

BOLOGNESI, C.; MERLO, F. D. Pesticides: Human Health Effects. In: **Encyclopedia of Environmental Health**, Elsevier Inc, 2019, p. 132 - 158. DOI: 10.1016/B978-0-12-409548-9.11818-4.

BRANDFORD, P. R., JACKSON, M.; RHODES, J. **Identification of Pesticides with a Low Risk of Leaching to Groundwater**. Knaresborough: Agência Dinamarquesa de Proteção Ambiental, 2018.

BISHOP, K. C. **Industry’s perspective on agricultural chemicals in water supply and drainage**. In: **Proceedings “Toxic Substances in agricultural water supply and drainage**. U.S. Comittee of irrigation and drainage, 1986. Disponível em: <<http://agris.fao.org/agrissearch/search.do?recordID=US8844824>>. Acesso em: 23 mar. 2020.

BRASIL. **Decreto Nº 24.114 de 12 de abril de 1934**. Brasília, DF, 1934.

BRASIL. **Lei Nº 7.802, de 11 de julho de 1989**. Brasília, DF, 1989.

BRASIL. **Decreto Nº 4.074 de 4 de janeiro de 2002**. Brasília, DF, 2002.

BRASIL. **Decreto Nº 5.981, de 6 de dezembro de 2006**. Brasília, DF, 2006.

- BRASIL. **Portaria De Consolidação Nº 5, de 28 de setembro de 2017**. Brasília, DF, 2017.
- BRASIL. **SISAGUA - Amostras de Vigilância**. Programa Nacional de Vigilância em Qualidade da Água de Consumo Humano, 2020. Disponível em: <<http://www.dados.gov.br/dataset/sisagua-amstras-de-vigilancia-demais-parametros>>. Acesso em: 30 jul. 2020.
- BU, Q.; WANG, D.; WANG, Z. Review of screening systems for prioritizing chemical substances. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 43:10, 1011-1041, 2013.
- CARAZO-ROJAS, E.; PEREZ-ROJAS, G.; PEREZ-VILLANUEVA, M.; CHINCHILLASOTO, C.; CHINPAMPILLO, J.S.; AGUILAR-MORA, P.; ALPÍZAR-MARÍN, M.; MASÍS-MORA, M.; RODRÍGUEZRODRÍGUEZ, C.E.; VRYZAS, Z. Pesticide monitoring and ecotoxicological risk assessment in surface water bodies and sediments of a tropical agro-ecosystem. **Environ. Pollut.** 241, 800–809, 2018.
- CARBO, L.; SOUZA, V.; DORES, E. F. G. C.; RIBEIRO, M. L. Determination of Pesticides Multiresidues in Shallow Groundwater in a Cotton-growing Region of Mato Grosso, Brazil. **Journal of Brazilian Chemical Society**, vol. 19, nº 6, p. 1111-1117, 2008.
- CARNEIRO, F. F.; AUGUSTO, L. G. S.; RIGOTO, R. M.; FRIEDERICH, K.; BÚRIGO, A. C. **Dossiê ABRASCO: Um Alerta Sobre Os Impactos Dos Agrotóxicos Na Saúde**. São Paulo: Expressão Popular, 2015.
- CARNIEL, L. S. C.; NIEMEYER, J. C.; OLIVEIRA, L. C. I.; ALEXANDRE, D.; GEBLER, L.; KLAUBERG-FILHO, O. The fungicide mancozeb affects soil invertebrates in two subtropical Brazilian soils. **Chemosphere**, n. 232, p. 180-185, 2019.
- CARVALHO, M. M. X.; NODARI, E. S.; NODARI, R. O. "Defensivos" Ou "Agrotóxicos"? História Do Uso e Da Percepção Dos Agrotóxicos No Estado de Santa Catarina, Brasil, 1950-2002." **História, Ciências, Saúde - Manguinhos, Rio de Janeiro**, vol. 24, nº 1, p. 75–91, 2017.
- CHAPMAN, D. V.; BRADLEY, C.; GETTEL, G. M.; HATVANI, I. G.; HEIN, T.; KOVÁCS, J.; LISKA, I.; OLIVER, D. M.; TANOS, P.; TRÁSY, B.; VÁRBÍRÓ, G. Developments in Water Quality Monitoring and Management in Large River Catchments Using the Danube River as an Example. **Environmental Science and Policy**, vol. 64, p. 141–54, 2016.
- CHOW, R.; SCHEIDEGGER, R.; DOPPLER, T.; DIETZEL, A.; FENICIA, F.; STAMM, C. A

review of long-term pesticide monitoring studies to assess surface water quality trends.

Water Research X, n. 9, 100064, 2020.

COELHO, M.; FERNANDES, C. V. S.; DETZEL, D. H. M.; MANNICH, M. Statistical validity of water quality time series. **RBRH**, Vol. 22, e. 51, 2017.

COHEN, S. Z.; WAUCHOPE, R. D.; KLEIN, A. W.; EADSFORTH, C. V.; GRANNEY, R. Offsite Transport of Pesticides in Water: Mathematical Models of Pesticide Leaching and Runoff. **Pure and Applied Chemistry**, Vol. 67, p. 2109-2148, 1995.

CONAB - OMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Séries históricas**. 2015. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br/>>. Acesso em: 30 jun. 2020.

CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA. **Diretiva 98/83/CE de 3 de Novembro de 1998 Relativa à Qualidade Da Água Destinada Ao Consumo Humano**. 1998. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:01998L0083-20151027&from=EN>>. Acesso em: 30 jun. 2020.

DADALTO, G. G.; SILVA, A. E. S.; COSTA, E. B.; GALVÊAS, P. A. O.; LOSS, W. R. LOSS. 2016. **Transformações Da Agricultura Capixaba: 50 Anos**. Vitória, ES: CEDAGRO, INCAPER, SAEG, 2016.

DAHSHAN, H.; MEGAHED, A. M.; ABD-ELALL, A. M. M.; ABD-EL-KADER, M. A.; NABAWY, E.; ELBANA, M. H. Monitoring of pesticides watter pollution - The egyptian River Nile. **Journal of Environmental Health Science & Engineering**, 14:15, 2016. DOI 10.1186/s40201-016-0259-6

DAMALAS, C. A; KOUTROUBAS, S. D. Farmers' Exposure to Pesticides: Toxicity Types and Ways of Prevention. **Toxics**, vol. 4, n° 1, p.1–10, 2016.

DE DEUS, R. M.; BAKONYI, S, M. C. 2012. O Impacto da Agricultura Sobre o Meio Ambiente. **Revista Eletrônica Em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, vol. 7, n° 7, p. 1306–1315, 2012.

DEPARTAMENTO DE SAÚDE E SERVIÇOS HUMANOS DOS ESTADOS UNIDOS. **PubChem**. Institutos Nacionais de Saúde, 2020. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>>. Acesso em: 30 jul. 2020.

DHANANJAYAN, V.; RAVICHANDRAN, B. Occupational Health Risk of Farmers Exposed to Pesticides in Agricultural Activities. **Current Opinion in Environmental Science and Health**, vol. 4, p. 31–37, 2018.

- DIAS, T. C. S.; ALVES, P. L. C. A.; LEMES, L. N. Períodos de Interferência de *Commelina Benghalensis* Na Cultura Do Café Recém-Plantada. **Planda Daninha**, vol. 23, n° 3, p. 397–404, 2005.
- DROUILLARD, K. G. Biomagnification. In: JORGENSEN, S.E. **Encyclopedia of Ecology**, p. 441–448, Elsevier Science, 2008.
- EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **MILHO: O Produtor Pergunta e a Embrapa Responde**. 2° edição. Lima, M. B; Silva, S. O.; Ferreira, C. F. (eds). Brasília DF: Ebrapa, 2012a. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/952716/1/500perguntasbanana.pdf>>. Acesso em: 30 jul. 2020.
- EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **BANANA: O Produtor Pergunta e a Embrapa Responde**. 2° edição. Lima, M. B; Silva, S. O.; Ferreira, C. F. (eds). Brasília DF: Ebrapa, 2012b. Disponível em: <<https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwiDpJ-TnIPvAhUqILkGHZ2PAu4QFjAAegQIAhAD&url=https%3A%2F%2Fwww.infoteca.cnptia.embrapa.br%2Finfoteca%2Fbitstream%2Fdoc%2F921542%2F1%2F500perguntasmilho.pdf&usq=AOvVaw3EJLWO4QeHQxWN7UiVy08b>>. Acesso em: 30 jul. 2020.
- ESRI. **Arcgis Desktop**. Version 10.2.1. 2011.
- ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA. **Public Law 93-523 - 16 de Dezembro de 1974 - Safe Drinking Water Act**, 1974.
- ESTOQUE, R. Analytic Hierarchy Process in Geospatial Analysis. In: MURAYAMA, Y. **Progress in Geospatial Analysis**. Springer Japan. 157–181, 2012. DOI: 10.1007/978-4-431-54000-7.
- FANCELLI, A. L. Manejo baseado na fenologia aumenta eficiência de insumos e produtividade. **Visão Agrícola**, n° 13, jul-dez, p. 24-29, 2015. Disponível em: <https://www.esalq.usp.br/visaoagricola/sites/default/files/VA_13_Fisiologia-artigo2.pdf>. Acesso em: 30 jul. 2020.
- FENNER, K., CANONICA, S.; WACKETT, L. P.; ELSNER, M. 2013. Evaluating Pesticide Degradation in the Environment: Blind Spots and Emerging Opportunities. **Science**, vol. 341, n° 6147, p. 52–58, 2013.

- FERRÃO, R. G.; FONSECA, A. F. A.; FERRÃO, M. A. G.; MUNER, L. H. **Café Conilon**. 2º edição. Vitória, ES: INCAPER, 2017.
- FERRUZZI, G.; GAN, J. **Pesticide Selection to Reduce Impacts on Water Quality**. Universidade da Califórnia, Divisão de Agricultura e Recursos Naturais, 2004. Disponível em: < <https://anrcatalog.ucanr.edu/pdf/8119.pdf>>. Acesso em: 30 jul. 2020.
- FREITAS, J. S.; GIROTTO, L.; GOULART, B. V.; ALHO, L. O. G.; GEBARA, R. C.; MONTAGNER, C. C.; SCHIESARI, L.; ESPÍNDOLA, E. L. G. Effects of 2,4-D-Based Herbicide (DMA® 806) on Sensitivity, Respiration Rates, Energy Reserves and Behavior of Tadpoles. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, vol. 182, p. 109446, 2019.
- FUHER, G. J.; MORACE, J. L.; JOHNSON, H. M.; RINELLA, J. F.; EBBERT, J. C.; EMBERY, S. S.; WAITE, I. R.; CARPENTER, K. K.; WISE, D. R.; HUGHES, C. A. **Water Quality in the Yakima River Basin, Washington, 1999-2000**. Virgínia, VA: Pesquisa Geológica dos Estados Unidos, 2004.
- FUNASA - FUNDAÇÃO NACIONAL DA SAÚDE. **Manual de Controle da Qualidade da Água para Técnicos que Trabalham em ETAS**. Ministério da Saúde: Brasília, 2014. Disponível em: < [85bbdcbc-8cd2-4157-940b-90b5c5bcfc87 \(funasa.gov.br\)](https://85bbdcbc-8cd2-4157-940b-90b5c5bcfc87.funasa.gov.br)>. Acesso em: 30 jul. 2020.
- GALASSI, S.; VALESCCHI, S.; TARTARI, G.A. The distribution of PCB's and chlorinated pesticides in two connected Himalayan lakes. **Water, Air, & Soil Pollution**, vol. 99, n° 1-4, p. 717-725, 1997.
- GALEANO, E. A. V. **Boletim Da Conjuntura Agropecuária Capixaba**. Vol. 3. Vitória, ES: INCAPER, 2017. Disponível em: <<https://biblioteca.incaper.es.gov.br/digital/handle/123456789/2976>>. Acesso em: 30 jul. 2020.
- GALEANO, E. A. V.; MORATTI, D. G.; CADE, A. M. E.; FERRARI, F. A. **Boletim Da Conjuntura Agropecuária Capixaba**. Vol. 4. Vitória, ES: INCAPER, 2018. Disponível em: <<https://biblioteca.incaper.es.gov.br/digital/bitstream/123456789/3287/1/Boletimdaconjunturaagroecuariva4-n15-2018.pdf>>. Acesso em: 30 jul. 2020.
- GARCÍA-GARCÍA, C. R.; PARRÓN, T.; REQUENA, M.; ALARCÓN, R.; TSATSAKIS, A. M.; HERNÁNDEZ, A. F. Occupational Pesticide Exposure and Adverse Health Effects at

- the Clinical, Hematological and Biochemical Level. **Life Sciences**, vol.145, p. 274–283, 2016.
- GEBLER, L.; SPADOTTO, C. A. Comportamento Ambiental Dos Herbicidas. In: VARGAS, R. S. L. L. **Manual de manejo e controle de plantas daninhas**, p. 39–69. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2004.
- GOMES, M. A. F., SPADOTTO, C. A.; CERDEIRA, A. L. (2020). **Dinâmica de Agroquímicos**. Disponível em: <https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agricultura_e_meio_ambiente/arvore/CO_NTAG01_6_299200692525.html>. Acesso em: 30 jul. 2020.
- GOSS, D. W. Screening Procedure for Soils and Pesticides for Potential Water Quality Impacts. **Weed Technology**, vol. 6, n° 3, p. 701–708, 1992.
- GUSTAFSON D. I. Groundwater Ubiquity Score: A Simple Method for Assessing Pesticide Leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, vol. 8, n° 4, p. 339–357, 1989.
- GRÜTZMACHER, D. D.; GRÜTZMACHER, A. D.; AGOSTINETTO, D.; LOECK, A. E.; ROMAN, R.; PEIXOTO, S. C.; ZANELLA, R. Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais hídricos no sul do Brasil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, vol. 12, n° 6, p. 632-637, 2008.
- HAMMER, O.; HARPER, D. A. T.; RYAN, P. D. 2001. PAST: Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis. **Palaeontologia Electronica**, vol. 4, n° 1, 9 pp.
- HEALTH CANADÁ (2006). **Guidelines for Canadian Drinking Water Quality Summary Table**. Disponível em: <<https://www.canada.ca/en/health-canada/services/environmental-workplace-health/reports-publications/water-quality/guidelines-canadian-drinking-water-quality-summary-table.html>>. Acesso em: 30 jul. 2020.
- HEALTH CANADÁ (2020). **Canadian Drinking Water Guidelines**. Disponível em: <<https://www.canada.ca/en/health-canada/services/environmental-workplace-health/water-quality/drinking-water/canadian-drinking-water-guidelines.html>>. Acesso em: 30 jul. 2020.
- HELLER, L.; PÁDUA, V. L. **Abastecimento de Água Para Consumo Humano**. 2° edição. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2010.
- HORNSBY, A. G.; BUTTLER, T. M.; BROWN, R. B. Managing pesticides for crop

production and water quality protection: practical grower guides. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 46, n. 1/4, p. 187-196, 1993.

IBAMA - INSTITUTO BRASILEIRO DE MEIO AMBIENTE E RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Portiaria Normativa Nº 84, de 15 de Outubro de 1996**. Brasília DF, 1996.

IBAMA - INSTITUTO BRASILEIRO DE MEIO AMBIENTE E RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS (2020). **Relatórios de Comercialização de Agrotóxicos**. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#boletinsanuais>>. Acesso em: 30 jul. 2020.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Atlas Do Saneamento: 2011**. Rio de Janeiro: IBGE, 2011. Disponível em: <<https://biblioteca.ibge.gov.br/pt/biblioteca-catalogo?view=detalhes&id=253096>>. Acesso em: 30 jul. 2020.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (2015). **Bases e Referências**. Disponível em: <<https://mapas.ibge.gov.br/bases-e-referenciais/bases-cartograficas/malhas-digitais>>. Acesso em: 30 jul. 2020.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Censo Agropecuário : Resultados Definitivos 2017**. Rio de Janeiro: IBGE, 2019. Disponível em: <<https://biblioteca.ibge.gov.br/index.php/biblioteca-catalogo?view=detalhes&id=73096>>. Acesso em: 30 jul. 2020.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (2020a). **Cidades e Estados: Espírito Santo**. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados/es.html>>. Acesso em: 30 jul. 2020.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (2020b). **Produção Agrícola Municipal**. Sistema IBGE de Recuperação Automática. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/home/ipca15/brasil>>. Acesso em: 30 jul. 2020.

IDAF - INSTITUTO DE DEFESA AGROPECUÁRIA E FLORESTAL (2020). **E-IDAF**. Disponível em: <<https://app.idaf.es.gov.br/eidaf/consultas-agrotoxicos>>. Acesso em: 30 jul. 2020.

INCAPER - INSTITUTO CAPIXABA DE PESQUISA ASSISTÊNCIA TÉCNICA E EXTENSÃO RURAL. **Gráficos Da Série Histórica**. Disponível em:

- <<https://meteorologia.incapere.gov.br/graficos-da-serie-historica>>. Acesso em: 30 jul. 2020.
- IORI, S.; ROVERE, G. D.; EZZAT, L.; SMITS, M.; FERRARESSO, S. S.; BABBUCCI, M.; MARIN, M. G.; MASIERO, L.; FABRELLO, J.; GARRO, E.; CARRARO, L.; CARDAZZO, B.; PATARNELLO, T.; MATOZZO, V.; BARGELLONI, L.; MILAN, M. The Effects of Glyphosate and AMPA on the Mediterranean Mussel *Mytilus Galloprovincialis* and Its Microbiota. **Environmental Research**, vol. 182, p. 108984, 2019.
- ITURBURU, F.G.; CALDERON, G.; AMÉ, M.V.; MENONE, M.L. Ecological Risk Assessment (ERA) of pesticides from freshwater ecosystems in the Pampas region of Argentina: Legacy and current use chemicals contribution. **Sci. Total Environ.** 691, 476–482, 2019.
- JI, C.; SONG, Q.; CHEN, Y.; ZHOU, Z.; WANG, P.; LIU, J.; SUN, Z.; ZHAO, M. The Potential Endocrine Disruption of Pesticide Transformation Products (TPs): The Blind Spot of Pesticide Risk Assessment. **Environment International**, vol.137, p.105490, 2020.
- JOUTEY, N. T.; BAHAFID, W.; SAYEL, H.; GHACHTOULI, N. E.;. 2013. Biodegradation: Involved Microorganisms and Genetically Engineered Microorganisms. In: CHAMY, F.; ROSENKRANZ, F. **Biodegradation: Life of Science**, p. 289–320, Rijeka: InTech, 2013.
- KATYAL, A.; MORRISON, R. D. 2007. Forensic Applications of Contaminant Transport Models in the Subsurface. In: MURPHY, B. L.; MORRISON, R. D. **Introduction to Environmental Forensics**, p. 513–575, Elsevier, 2007.
- KERLE, E. A.; JENKINS, J. J.; VOGUE, P. A. **Understanding Pesticide Persistence and Mobility for Groundwater and Surface Water Protection**. Universidade do Estado de Oregon, 2007. Disponível em: <file:///C:/Users/Luan/AppData/Local/Temp/em8561-e.pdf> Acesso em: 30 jul. 2020.
- KIM, K. H.; KABIR, E.; JAHAN, S. A. Exposure to Pesticides and the Associated Human Health Effects. **Science of the Total Environment**, vol. 575, p. 525–535, 2016.
- KOGAN, M.; ROJAS, S.; GÓMEZ, P.; SUÁREZ, F.; MUÑOZ, J. F.; ALISTER, C. Evaluation of Six Pesticides Leaching Indexes Using Field Data of Herbicide Application

in Casablanca Valley, Chile. **Water Science and Technology**, vol. 56, n° 2, p.169–78, 2007.

LEE, G. H.; CHOI, K. C. Adverse Effects of Pesticides on the Functions of Immune System. **Comparative Biochemistry and Physiology Part - C: Toxicology and Pharmacology**, vol. 235, p. 108789, 2020.

LEITE, L. C. O. F.; PEREIRA, R. O.; SILVA, J. B. G. Mapeamento de áreas de risco de contaminação por agrotóxicos: um estudo de caso no estado do Espírito Santo, Brasil. **Revista Nacional de Gerenciamento de Cidades**, vol. 8, n° 60, p. 89-106, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.17271/2318847286020202423>

LEITE, L. C. O. F.; PEREIRA, R. O.; SILVA, J. B. G. Mapping areas at risk of contamination by pesticides: a case study in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **Revista Nacional de Gerenciamento de Cidades**, vol. 9, n. 69, 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.17271/2318847296920212787>

LINDE, C. D. **Physico -Chemical Properties and Environmental Fate of Pesticides**. Sacramento: Programa de Avaliação de Riscos Ambientais, 1994.

LOPES, C. V. A.; ALBUQUERQUE, C. S. G. Agrotóxicos e Seus Impactos Na Saúde Humana e Ambiental: Uma Revisão Sistemática. **Saúde Em Debate**, vol. 42, n° 117, p. 518–534, 2018.

LOPES, M. D.; BRANCO, V. T. F. C.; SOARES, J. B. Utilização Dos Testes Estatísticos de Kolmogorov-Smirnov e Shapiro-Wilk Para Verificação Da Normalidade Para Materiais de Pavimentação. **Transportes**, vol. 21, n° 1, p. 59-66, 2013.

MACKAY, D.; SHIU, W. Y.; MA, K.; LEE, S. C. **Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals**. 2° edição. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006.

MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. **Química, Um Curso Universitário**. 4° edição. São Paulo: Blucher, 2014.

MARQUES, M. N. **Avaliação do Impacto de Agrotóxicos em Áreas de Proteção Ambiental, Pertencentes à Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape, São Paulo. Uma Contribuição à Análise Crítica da Legislação sobre o Padrão de Potabilidade**. Tese (Doutorado em Ciências). São Paulo, SP: Universidade de São Paulo, 2005.

MARQUES, J. G. C.; LYRA, M. R. C. C.; CARVALHO, R. M. C. M. O.; NASCIMENTO, R.

- M.; SILVA, J. A. A.; MONTENEGRO, S. M. G. L. Comparação Entre Índices de Potencial de Lixiviação Para Agrotóxicos Utilizados Na Sub-Bacia Do Natuba, Vitória de Santo Antão-Pernambuco. **Águas Subterrâneas**, vol. 33, n° 1, p. 58–67, 2019.
- MATTOS, M. L. T.; MARTINS, J. F. S.; COSTA, F. A. **Monitoramento de Resíduos de Agrotóxicos na Bacia Hidrográfica do Rio Santa Maria**. 1° edição. Pelotas, RS: Embrapa Clima Temperado, 2017.
- MENEZES, C. T. **Método para priorização de ações de vigilância da presença de agrotóxicos em águas superficiais: um estudo de caso em Minas Gerais**. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente e Recursos Naturais). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte: 2006.
- MILHOME, M. A. L.; SOUSA, D. O. B.; LIMA, F. A. F.; NASCIMENTO, R. F. Assessment of Surface and Groundwater Potential Contamination by Agricultural Pesticides Applied in the Region of Baixo Jaguaribe, CE, Brazil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, vol.14, n° 3, p. 363–372, 2009.
- MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (2020a). **Portal de Dados Abertos Sobre Agrotóxicos**. Disponível em: <<https://dados.contraosagrototoxicos.org/organization/mapa>>. Acesso em: 30 jul. 2020.
- MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (2020b) **Agrofit**. Disponível em: <http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 30 jul. 2020.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Protocolo de Atenção à Saúde Dos Trabalhadores Expostos a Agrotóxicos**. SILVA, J. M.; FARIA, H. P.; SILVA, E. N.; PINHEIRO, T. M. M. (orgs.), 2006. Disponível em: <http://bvsmis.saude.gov.br/bvs/publicacoes/protocolo_atencao_saude_trab_exp_agrotoxicos.pdf>. Acesso em: 30 jul. 2020.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Orientações Técnicas Para o Monitoramento de Agrotóxicos Na Água de Consumo Humano**. Secretaria de Vigilância em Saúde, 2014. Disponível em: <<http://www.saude.gov.br/images/pdf/2014/agosto/29/Orienta----es-t--cnicas-para-o-monitoramento-de-agrot--xicos-na---gua-para-consumo-humano--2014.pdf>>. Acesso em: 30 jul. 2020.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Diretriz Nacional Do Plano de Amostragem Da Vigilância Ambiental Em Saúde Relacionada à Qualidade Da Água Para Consumo Humano - Vigiaqua**. Brasília, DF: Ministério da Saúde, 2016.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Relatório Nacional de Vigilância Em Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos**. 1º edição. Secretaria de Vigilância em Saúde (edt.). Brasília DF: Ministério da Saúde, 2018.

MINISTÉRIO DA SAÚDE, TRABALHO E BEM-ESTAR (2015). **Water Supply in Japan**. Disponível em: <https://www.mhlw.go.jp/english/policy/health/water_supply/4.html>. Acesso em: 30 jul. 2020.

MIOT, H. A. Avaliação Da Normalidade Dos Dados Em Estudos Clínicos e Experimentais. **Jornal Vascular Brasileiro**, vol. 16, nº 2, p. 88–91, 2017.

MOHAMED, A. O.; PALEOLOGOS, E. K. Sources and Characteristics of Wastes. In: MOHAMED, A. O. **Fundamentals of Geoenvironmental Engineering**, p. 43–62, Elsevier, 2018.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D.; JARDIM, W. F.; JARDIM, I. C. S. F.; UMBUZEIRO, G. A. Trace Analysis of Pesticides and an Assessment of Their Occurrence in Surface and Drinking Waters from the State of São Paulo (Brazil). **Analytical Methods**, vol. 6, nº 17, p. 6668–6677, 2014.

MONTEIRO, J. (org) *et al.*, **Agrometeorologia Dos Cultivos: O Fator Meteorológico Na Produção Agrícola**. 1º Edição. Brasília, DF: Instituto Nacional de Meteorologia, 2019.

MORAES, R. F. **Agrotóxicos No Brasil: Padrões de Uso, Política Da Regulação e Prevenção Da Captura Regulatória**. Texto para Discussão. Rio de Janeiro, RJ: Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada, 2019. Disponível em: <https://www.ipea.gov.br/portal/images/stories/PDFs/TDs/td_2506.pdf>. Acesso em: 30 jul. 2020.

MOSHOU, H., KARAKITSOU, A.; YFANTI, F.; HELA, D.; VLASTOS, D.; PASCHALIDOU, A. K.; KASSOMENOS, P.; PETROU, I. Assessment of Genetic Effects and Pesticide Exposure of Farmers in NW Greece. **Environmental Research**, vol. 186, p. 109558, 2020.

MUNTHE, J.; BRORSTROM-LUNDEN, E.; RAHMBERG, M.; POSTHUMA, L.; ALTENBURGER, R.; BRACK, W.; BUNKE, D.; ENGELEN, G.; GAWLIK, B.M.; VAN

- GILS, J.; HARRAEZ, D.L.; RYDBERG, T.; SLOBODNIK, J.; VAN WEZEL, A. An expanded conceptual framework for solution-focused management of chemical pollution in European waters. *Environ. Sci. Eur.* 29, 13–29, 2017.
- NEGRÃO, S. L. **Uma Análise do Ciclo de Produção Agroindustrial de Suínos e Aves, à Luz da Ética Global**. Tese (Doutorado em Ciências Humanas) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.
- NETO, A. J. M.; COSTA, E. C. M. Agrotóxicos e projeto de lei n. 6.299/2002: retrocesso agroambiental. *Veredas do Direito, Belo Horizonte*, v. 17, n. 38, p. 189-217, 2020.
- NORMAM, J. E.; KUIVILA, K. M.; NOWELL, L. H. **Prioritizing pesticide compounds for analytical methods development**. Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS), Reston, Virginia: 2012. Disponível em: < [Prioritizing pesticide compounds for analytical methods development \(usgs.gov\)](http://www.usgs.gov/prioritizing-pesticide-compounds-for-analytical-methods-development)>. Acesso em: 30 jul. 2020.
- FAO - ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA ALIMENTAÇÃO E AGRICULTURA. **Guidelines for Personal Protection When Working With Pesticides in Tropical Climates**. Roma: FAO, 1990. Disponível em: <http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Code/Old_guidelines/PROTECT.pdf>. Acesso em: 30 jul. 2020.
- FAO - ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA ALIMENTAÇÃO E AGRICULTURA. **Water Pollution from Agriculture: A Global Review**. Roma: FAO, 2017. Disponível em: < <http://www.fao.org/3/a-i7754e.pdf> >. Acesso em: 30 jul. 2020.
- OMS - ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Guidelines for Drinking-Water Quality**. 2017. Disponível em: <<https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/254637/9789241549950-eng.pdf;jsessionid=8EA496E4053751F7A6FFFB51B4E3DE3C?sequence=1>>. Acesso em: 30 jul. 2020.
- OMS - ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Preventing Health Risks from the Use of Pesticides in Agriculture**. Centro Internacional de Segurança de Pesticidas, 2001. Disponível em: <https://www.who.int/occupational_health/publications/en/oehpesticides.pdf?ua=1>. Acesso em: 30 jul. 2020.
- PALMA, D. C. A.; LOURENCETTI, C. Agrotóxicos em Água e Alimentos: Risco à Saúde

Humana. **Revista Brasileira Multidisciplinar**, vol. 14, n° 2, p. 7-21, 2011.

PARWEEN, T.; JAN, S. Pesticides and Environmental Ecology. In: PARWEEN, T.; JAN, S. **Ecophysiology of Pesticides**, p. 1–38, Academic Press, 2019.

PAZ, A. R. **Hidrologia Aplicada**. Apostila, 2004. Disponível em: <http://www.ct.ufpb.br/~adrianorpaz/artigos/apostila_HIDROLOGIA_APLICADA_UEERGS.pdf>. Acesso em: 30 jun. 2020.

PELAEZ, V. M., SILVA, L. R.; GUIMARÃES, T. A.; RI, F. D.; TEODOROVICZ, T. A (Des)Coordenação de Políticas Para a Indústria de Agrotóxicos No Brasil. **Revista Brasileira de Inovação**, vol. 14, p. 153–78, 2015.

PELAEZ, V. M.; TERRA, F. H. B.; SILVA, L. R. A Regulamentação Dos Agrotóxicos No Brasil: Entre o Poder de Mercado e a Defesa Da Saúde e Do Meio Ambiente. **Revista de Economia**, vol. 36, n° 1, p. 27–48, 2010.

PEREIRA, V. J.; CUNHA, J. P. R.; MORAIS, T. P.; RIBEIRO-OLIVEIRA, J. P.; MORAIS, J. B. Propriedades Físico-Químicas Dos Agrotóxicos: Conceitos, Aplicações e Interações Com o Ambiente. **Bioscience Journal**, vol. 32, n° 3, p. 627–641, 2016.

PERES, F.; MOREIRA, J. C.; DUBOIS, G. S. Agrotóxicos, Saúde e Ambiente: Uma Introdução Ao Tema. In: PERES, F.; MOREIRA, J. C. **É Veneno Ou É Remédio?: Agrotóxicos, Saúde E Ambiente**, p. 21–41. Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, 2003.

PESSOA, M. C. P. Y.; FERRACINI, V. L.; CHAIM, A.; SCRAMIN, S. **Programa computacional de apoio a avaliação de tendências de transporte de princípios ativos de agrotóxicos - Agroscre**. Jaguariúna, SP: EMBRAPA MEIO AMBIENTE, 2004.

PORTO, M. F. S. The Tragic "Poison Package": Lessons for Brazilian Society and Public Health. **Cadernos de Saude Publica**, vol. 34, n° 7, p. 1-5, 2018.

PORTO, M. F.; MILANEZ, B. Eixos de Desenvolvimento Econômico e Geração de Conflitos Socioambientais No Brasil: Desafios Para a Sustentabilidade e a Justiça Ambiental. **Ciência & Saúde Coletiva**, vol.14, n° 6, p.1983–1994, 2009.

POVH, F. P.; RODRIGUES, V. M.; MEIRELES, M. A. A.; PINHEIRO, N. Determinação Da Pressão de Vapor de Compostos Orgânicos Por Cromatografia Gasosa. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, vol. 26, n° 2, p. 465–474, 2006.

QUEIROZ, A. C. L.; CARDOSO, L. S. M.; SILVA, S. C. F.; HELLER, L.; CAIRNCROSS, S.

- Programa Nacional de Vigilância Em Saúde Ambiental Relacionada à Qualidade Da Água Para Consumo Humano (Vigiagua): Lacunas Entre a Formulação Do Programa e Sua Implantação Na Instância Municipal. **Saude e Sociedade**, vol. 21, n° 2, p. 465–78, 2012.
- RAIBEEMOL, K. P.; CHITRA, K. C. Induction of Immunological, Hormonal and Histological Alterations after Sublethal Exposure of Chlorpyrifos in the Freshwater Fish, *Pseudotroplus Maculatus* (Bloch, 1795). **Fish and Shellfish Immunology**, vol. 102, p. 1-12, 2020.
- RAO, P. S. C.; HORNSBY, A. G. Behavior of Pesticides in Soils and Water. Instituto de Ciências Agrárias e Alimentares, Universidade da Florida, 1993. Disponível em: <https://www.fws.gov/panamacity/resources/Envirothon%20Study%20Guides/2017/Pesticides%201_Behavior%20of%20Pesticides%20in%20Soils%20and%20Water.pdf>. Acesso em: 30 jul. 2020.
- REUS, J.; LEENDERTSE, P.; BOCKSTALLER, C.; FOMSGAARD, I.; GUTSCHE, V.; LEWIS, K.; NILSSON, C.; PUSSEMIER, L.; TREVISAN, M.; VAN DER WERF, H.; ALFARROBA, F.; BLÜMEL, S.; ISART, J.; MCGRATH, D.; SEPPÄLÄ, T. Comparison and Evaluation of Eight Pesticide Environmental Risk Indicators Developed in Europe and Recommendations for Future Use. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, vol. 90, n° 2, p. 177–187, 2002.
- REUS, J. A. W. A.; LEENDERTSE, P. C. The Environmental Yardstick for Pesticides: A Practical Indicator Used in the Netherlands. **Crop Protection**, vol. 19, n° 8, p. 637–641, 2000.
- ROGERS, H. R. Sources, behavior and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. **The Science of the Total Environment**, vol. 185, n° 1-3, p. 3-26, 1996.
- RONCHI, C. P. **Interferência e Controle de Plantas Daninhas Na Cultura Do Café (Coffea Arábica L.)**. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2002.
- RUBBO, J. P. **Avaliação dos Controles de Agrotóxicos na Água para Consumo Humano dos Sistemas de Abastecimento de Água Do Rio Grande Do Sul em 2016**. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização em Saúde). Porto Alegre - RS, 2017.
- SATHE, T. V.; SHINDE, K. P.; SHAIKH, A. L.; RAUT, D. K. Sugarcane Pests and Diseases. Delhi, INDIA: Manglan Publications, 2009.

- SANDER, R. Compilation of Henry's Law Constants (Version 4.0) for Water as Solvent. **Atmospheric Chemistry and Physics**, vol.15, n° 8, p. 4399–4981, 2015.
- SANTOS, J. C. F. **Manejo Integrado Das Plantas Infestantes Do Cafezal**. Porto Velho, RO: EMBRAPA, 2004. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/72104/1/0000004037-ct69-cafe.pdf>>. Acesso em: 30 jul. 2020.
- SARMAH, A. K.; MÜLLER, K.; AHMAD, R. Fate and Behaviour of Pesticides in the Agroecosystem - A Review with a New Zealand Perspective. **Australian Journal of Soil Research**, vol. 42, n° 2, p. 125–154, 2004.
- SARWAR, M. The Dangers of Pesticides Associated with Public Health and Preventing of the Risks. **International Journal of Bioinformatics and Biomedical Engineering**, vol. 1, n° 2, p. 130–136, 2015.
- SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M; IMBODEN, D. M. **Environmental Organic Chemistry**. 2° edição. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2003.
- USRAS - SERVIÇO DE PESQUISA AGRÍCOLA DOS ESTADOS UNIDOS. **Pesticides Propriets Database**. Disponível em: <<https://www.ars.usda.gov/northeast-area/beltsville-md-barc/beltsville-agricultural-research-center/adaptive-cropping-systems-laboratory/docs/ppd/pesticide-list/>>. Acesso em: 30 jul. 2020.
- SILVA, F. O.; BARREIRA, H. C. S.; NETO, W. C.; ARAÚJO, R. B.; ROCHA, M. C. L. S. A.; VIANA, B. F. **Agrotóxicos & Polinizadores**: Rio de Janeiro, RJ: FUNBIO, 2014.
- SILVA, F. C.; ANTONIOLLI, A.; FREITAS, P. L.; ZOTELLI, H. B.; DONAGEMMA, G. K.; MAMEDE, R. Q.; PIRES, R. F.; CARVALHO, J. R. P.; SCHIAVINATO, S. R. **Avaliação da produtividade agrícola da cana-planta e cana-soca sob diferentes espaçamentos entre plantas para produção de açúcar e etanol**. Embrapa Informática Agropecuária, Campinas: 2015. Disponível em: <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwjWoNH_i4LvAhVxD7kGHfCoBx4QFjABegQIAhAD&url=https%3A%2F%2Fwww.infoteca.cnptia.embrapa.br%2Finfoteca%2Fbitstream%2Fdoc%2F1039010%2F1%2FBolPesq40Silva.pdf&usg=AOvVaw07_2UjX6nHqBywLDOaplUt>. Acesso em: 30 jul. 2020.
- SOARES, D. F.; FARIA, A. M.; ROSA, A. H. Análise de Risco de Contaminação de Águas Subterrâneas Por Resíduos de Agrotóxicos No Município de Campo Novo Do Parecis

- (MT), Brasil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, vol. 22, n° 2, p. 277–284, 2017.
- SOUZA, G. S., COSTA, L. C. A.; MACIEL, A. C.; REIS, F. D. V.; PAMPLONA, Y. A. P. Presence of Pesticides in Atmosphere and Risk to Human Health: A Discussion for the Environmental Surveillance. **Ciência & Saúde Coletiva**, vol. 22, p. 3269–3280, 2017.
- SPADOTTO, C. A.; SCORZA JÚNIOR, R. P.; DORES, E. F. G. C.; GEBLER, L.; MORAES, D. A. C. **Fundamentos e Aplicações Da Modelagem Ambiental de Agrotóxicos**. 1ª edição. Campinas, SP: Embrapa Monitoramento por Satélite, 2010.
- SPADOTTO, C. A. Comportamento e Destino Ambiental de Produtos Fitossanitários. In: CUNHA, J. P. A. R.; ANTUNIASSI, U. R.; ALVARENGA, C. B. **Avanços na tecnologia de aplicação de produtos fitossanitários**, p. 109, Botucatu, SP: FEPAF, 2015.
- SPADOTTO, C. A. Screening Method for Assessing Pesticide Leaching Potential. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 12, p. 69-78, 2002.
- SPADOTTO, C. A. Transporte De Agrotóxicos No Ambiente. **Boletim SBMET**, p. 15–20, 2006.
- SPEIGHT, J. G. Mechanisms of Transformation. In: SPEIGHT, J. G. **Reaction Mechanisms in Environmental Engineering**, p. 337–384, Butterworth-Heinemann, 2018.
- SPONSLER, D. B.; GROZINGER, C. M.; HITAJ, C.; RUNDLÖF, M.; BOTÍAS, C.; CODE, A.; LONSDORF, E. V.; MELATHOPOULOS, A. P.; SMITH, D. J.; SURYANARAYANAN, S.; THOGMARTIN, W. E.; WILLIAMS, N. E.; ZHANG, M.; DOUGLAS, M. R. Pesticides and Pollinators: A Socioecological Synthesis. **Science of the Total Environment**, vol. 662, p. 1012–1027, 2019.
- SRIVASTAVA, A.; JANGID, N. K.; SRIVASTAVA, M.; RAWAT, V. Pesticides as Water Pollutants. In: WANI, K. A.; MAMTA. **Handbook of Research on the Adverse Effects of Pesticide Pollution in Aquatic Ecosystems**, IGI Global, 2018. DOI: 10.4018/978-1-5225-6111-8.
- STAT SOFT INC. **Statistica Software**. 2011.
- STEINBERG, C. E. W.; . PAUL, A. Photolysis. In: JORGENSEN, S.E. **Encyclopedia of Ecology**, p. 2724–32, Elsevier Science, 2008.
- SUGENG, A. J.; BEAMER, P. I.; LUTZ, E. A.; ROSALES, C. B. Hazard-Ranking of

Agricultural Pesticides for Chronic Health Effects in Yuma County, Arizona. **Science of the Total Environment**, vol. 463–464, p. 35–41, 2013.

SZÉKÁCS, A.; MORTL, M.; DARVAS, B. Monitoring pesticide residues in surface and groundwater in Hungary: Surveys in 1990-2015. **Journal of Chemistry**, vol. 2015. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/717948>

TAIWO, A. M. A Review of Environmental and Health Effects of Organochlorine Pesticide Residues in Africa. **Chemosphere**, vol. 220, n° 1126–1140, 2019.

TERRA, F. H. B. **A Indústria de Agrotóxicos No Brasil**. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Econômico), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

TOUSOVA, Z.; OSWALD, P.; SLOBODNIK, J.; BLAHA, L.; MUZ, M.; HU, M.; BRACK, W.; KRAUSS, M.; DI PAOLO, C.; TARCAI, Z.; SEILER, R. B.; HOLLERT, H.; KOPRIVICA, S.; AHEL, M.; SCHOLLEE, J.E.; HOLLENDER, J.; SUTER, M.J.F.; HUDASI, A.O.; SCHIRMER, K.; SONAVANE, M.; AIT-AISSA, S.; CREUSOT, N.; BRION, F.; FROMENT, J.; ALMEIDA, A.C.; THOMAS, K.; TOLLEFSEN, K.E.; TUFI, S.; OUYANG, X.; LEONARDS, P.; LAMOREE, M.; TORRES, V.O.; KOLKMAN, A.; SCHRIKS, M.; SPIRHZANLOVA, P.; TINDALL, A.; SCHULZE, T. European demonstration program on the effect-based and chemical identification and monitoring of organic pollutants in European surface waters. **Sci. Total Environ.** 601–602, 1849–1868, 2017.

IUPAC - UNIÃO INTERNACIONAL DA QUÍMICA PURA E APLICADA. The Pesticids **Propriets Database**. Disponível em: <<https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/atoz.htm>>. Acesso em: 30 jul. 2020.

VENTURA, J. A.; GOMES, J. A. **Recomendações técnicas para o cultivo de bananeira no estado do Espírito Santo**. Incaper. Vitória, ES: 2005. Disponível em: <[BRT-recomendacoestecnicasparaocultivodebananeiranoestadodoes-Incaper.pdf](#)>. Acesso em: 30 jul. 2020.

VIEIRA, M. G.; STEINKE, G.; ARIAS, J. L. O.; PRIMEL, E. G.; CABRERA, L. C. Avaliação da Contaminação por Agrotóxicos em Mananciais de Municípios da Região Sudoeste do Paraná. **Revista Virtual de Química**, vol. 9, n° 5, p. 1800-1812, 2017.

VRYZAS, Z.; RAMWELL, C.; SANS, C. Pesticide prioritization approaches and limitations in environmental monitoring studies: from Europe to Latin America and the Caribbean.

Environment International, n. 143, 105917, 2020.

WILKERSON, M. R.; KIM, K. D. **The pesticide contamination prevention act: setting specific numeral values**. California: California Department of Food and Agriculture – CDFA, 1986. 29 p.

ZELIGER, H. I. **Humam Toxicology of Chemical Mixtures: Toxic Consequences beyond the Impact of One-Component Product and Environmental Exposures**. Norwich, NY: William Andrew Inc., 2008.

APÊNDICE A - Resultados das análises de qualidade da água realizadas para o monitoramento do ingrediente ativo 2,4-D no estado do Espírito Santo entre os anos de 2018 e 2019.

Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maiο	Junho	Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro
0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,09	0,09	0,01	0,0035	0,01	0,1
0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,09		0,1	0,01	0,01	0,01
0,01	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,09		0,01	0,01	0,1	0,1
0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,09		0,1	0,01	0,1	0,01
0,01	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,09		0,1	0,1	0,1	0,01
0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		0,1	0,1	0,01	0,1
0,1	0,1	0,02	0,1	0,1	0,1	0,09		0,01	0,1	0,1	0,1
0,1		0,1	0,1		0,01	0,09		0,1	0,1	0,1	0,01
0,1		0,1	0,1		0,1	0,009		0,01	0,1	0,01	0,1
0,01			0,09		0,1	0,09		0,09	0,01	0,01	0,01
0,01						0,09		0,09	0,1	0,001	0,1
0,1						0,09		0,09	0,1	0,1	0,1
0,1						0,09		0,09	0,01	0,01	0,01
0,01						0,09		0,09	0,1	0,09	0,1
0,1						0,09		0,09	0,01	0,1	0,09
0,1						0,09		0,09	0,1	0,09	0,09
0,09						0,09		0,09	0,09	0,1	0,09
0,09						0,09		0,09	0,09	0,09	0,09
0,09						0,09		0,09	0,1	0,1	0,01
0,09						0,09		0,09	0,09	0,09	0,09
0,09						0,09		0,09	0,09	0,09	0,09
0,09						0,09		0,09	0,09	0,09	0,09
0,09						0,09		0,09	0,1	0,09	0,09
0,09						0,09		0,09	0,1	0,1	0,09
0,09						0,09		0,09	0,09	0,1	0,09
0,09						0,09		0,09	0,09	0,09	0,09
0,09						0,09		0,09	0,09	0,09	0,09
0,09						0,09		0,09	0,09	0,09	0,09
0,09						0,09		0,09	0,09	0,09	0,09
0,09						0,09		0,09	0,09	0,09	0,09
0,09						0,09		0,09	0,09	0,09	0,09
0,09						0,09		0,09	0,09	0,09	0,09
0,09						0,09		0,09	0,09	0,09	0,09
0,09						0,09		0,09	0,09	0,09	0,09
0,09						0,09		0,09	0,09	0,09	0,09
0,09						0,09		0,09	0,09	0,09	0,09
0,09						0,09		0,09	0,09	0,09	0,09
0,09						0,09		0,09	0,09	0,09	0,1
0,09						0,09		0,09	0,09	0,09	0,14
0,09						0,09		0,09	0,09	0,09	0,09
0,09						0,09		0,09	0,09	0,09	0,09
0,09						0,09		0,09	0,09	0,09	0,09
0,09						0,09		0,09	0,09	0,09	0,09
0,09						0,09		0,09	0,09	0,09	0,09

(Continua)

										0,09
										0,09
										0,09
										0,09
										0,09
										0,09
										0,09
										0,09
										0,09
										0,09
										0,09
										0,09
										0,09
										0,09
										0,09
										0,09
										0,09
										0,09
										0,09
										0,09
										0,09
										0,1
										0,09
										0,09
										0,09
										0,09
										0,09
										0,09
										0,09
										0,09
										0,09
										0,09
										0,09
										0,09
										0,029

Fonte: Brasil (2020).

**APÊNDICE B - Resultados das análises de qualidade da água realizadas para o
monitoramento do ingrediente ativo Atrazina no estado do Espírito Santo entre os anos
de 2018 e 2019.**

Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maió	Junho	Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro
1	0,03	0,03	0,03	0,03	0,5	0,029	0,029	0,03	0,03	0,005	1
0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,029		0,03	0,005	0,005	0,005
0,005	0,03	0,03	0,03	0,03	0,5	0,029		0,03	0,03	1	0,03
0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,5	0,029		0,03	0,005	0,03	0,03
0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,029		0,005	0,005	0,03	0,03
0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,029		0,005	0,03	0,005	0,0218
0,03	0,03	0,03	0,029	0,03	0,03	0,029		0,005	1	0,03	0,03
0,005		0,006	0,03		0,03	0,029		0,03	0,005	0,03	0,005
0,005		0,03	0,03		0,03	0,029		0,9	0,005	0,03	0,005
0,03			0,03		0,5	0,029		0,9	0,03	0,005	0,0108
0,005					0,03	0,029		0,9	0,03	0,03	0,0892
0,03					0,03	0,029		0,005	0,005	0,005	0,03
0,005					0,03	0,029		0,9	0,03	0,005	0,005
0,005					0,5	0,029		0,9	0,03	0,9	0,0797
0,03					0,005	0,029		0,9	0,03	1	0,9
0,03					0,5	0,03		0,9	0,9	0,9	0,9
0,029						0,029		0,9	0,9	0,03	0,9
0,029						0,029		0,9	0,9	0,9	1
0,029						0,029		0,9	0,005	1	0,029
0,029						0,029		0,9	1	0,029	0,029
0,029									0,9	0,029	0,029
0,029									0,03	1	0,029
0,029									1	0,029	0,029
1									0,9	0,029	0,029
0,029									0,9	0,029	0,029
0,029									0,9	0,029	0,029
0,029									1	0,9	0,029
0,029									0,9	0,029	0,029
0,029									0,9	0,029	0,029
0,029									0,9	0,9	0,029
0,029									0,9	0,029	0,029
0,029									0,9	0,029	0,029
0,029									0,9	0,029	0,029
0,029									0,9	0,029	0,029
0,029									0,029	0,029	0,029
0,029									0,9	0,029	0,029
0,029									1	0,029	0,029
0,029										0,029	0,029
0,029										1	0,029
0,029										0,029	0,029
0,029										0,019	0,029
0,029										0,029	0,029
0,029										0,029	0,029
0,029										0,029	0,029
0,029										0,029	0,029
0,029											0,029
0,029											0,9
0,029											0,9
0,029											0,029

(Continua)

											0,029
											0,029
											0,029
											0,029
											0,029
											0,029
											0,029
											1
											0,029
											0,029
											0,029
											0,029
											0,029
											0,029
											0,029
											0,29
											0,029
											0,029
											0,029
											0,029
											0,029

Fonte: Brasil (2020).

14,9											14,9
14,9											14,9
14,9											14,9
14,9											29,9
14,9											14,9
14,9											14,9
14,9											14,9
14,9											14,9
14,9											14,9
14,9											14,9
29,9											14,9
14,9											14,9
											100
											14,9
											14,9
											14,9
											14,9
											14,9
											14,9
											14,9
											14,9
											14,9
											14,9
											100
											74,9
											29,9
											14,9
											14
											14,9
											14,9
											14,9
											14,9
											14,9
											14,9
											14
											14,9
											14,9
											14,9
											14,9
											14,9
											14,9
											14,9
											29,9
											14,9
											14,9
											14,9
											14,9
											14,9

(Continuação)

**APÊNDICE E - Resultados das análises de qualidade da água realizadas para o
monitoramento do ingrediente ativo Simazina no estado do Espírito Santo entre os anos
de 2018 e 2019.**

Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maiο	Junho	Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro
0,005	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,029	0,029	0,005	0,5	0,005	0,03
0,005	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,029		0,03	0,03	0,005	0,005
0,005	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,029		0,03	0,03	0,005	0,005
0,5	0,03	0,03	0,03	0,03	0,5	0,029		0,005	0,03	0,03	0,5
0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,5	0,029		0,03	0,005	0,03	0,03
0,005	0,03	0,03	0,03	0,03	0,5	0,029		0,03	0,005	0,005	0,005
0,03	0,03	0,006	0,029	0,03	0,03	0,029		0,005	2	0,005	0,005
0,03		0,03	0,03		0,5	0,029		0,49	0,005	0,03	0,03
0,03		0,03	0,03		0,03	0,029		0,03	0,005	0,03	0,005
0,03			0,03		0,03	0,029		0,005	0,03	0,005	0,03
0,03					0,5	0,029		0,49	0,005	0,5	0,03
0,03					0,5	0,029		0,49	0,03	0,03	0,03
0,005					0,005	0,029		0,49	0,03	0,03	0,03
0,005					0,03	0,029		0,49	0,005	0,49	0,005
0,03					0,03	0,029		0,49	0,03	0,49	0,49
0,03					0,03	0,029		0,49	0,03	0,5	0,49
0,029						0,029		0,49	2	0,03	0,49
0,029						0,029		0,49	0,005	0,49	0,029
0,029						0,029		0,49	2	0,029	0,029
0,029						0,029		0,49	0,49	0,29	0,029
0,029									0,5	0,029	0,029
0,029									0,49	0,029	0,029
0,029									0,49	0,029	0,029
0,029									0,49	0,029	0,029
0,029									0,03	0,5	0,029
0,029									0,49	0,029	0,029
0,029									0,49	0,029	0,5
0,029									0,49	0,029	0,5
0,029									0,49	0,029	0,029
0,029									0,029	0,029	0,029
0,029									0,49	0,029	0,029
0,029									0,49	0,029	0,029
0,029									0,49	0,029	0,029
0,029									0,5	0,029	0,029
0,029									0,49	0,029	0,029
0,029									0,5	0,029	0,029
0,029									0,49	0,49	0,029
0,029										0,029	0,029
0,029										0,029	0,029
0,029										0,029	0,029
0,029										0,49	0,029
0,029										0,5	0,029
0,029										0,029	0,029
0,029											0,029

(Continua)

