

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

Renata Lopes Duarte

Modelo *Pesticide Water Calculator* para previsão do potencial de contaminação por agrotóxicos na bacia hidrográfica do ribeirão Espírito Santo JF- MG

Juiz de Fora

2023

Renata Lopes Duarte

Modelo *Pesticide Water Calculator* para previsão do potencial de contaminação por agrotóxicos na bacia hidrográfica do ribeirão Espírito Santo JF- MG

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil. Área de concentração: Saneamento e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dra. Renata de Oliveira Pereira

Coorientador: Prof. Dr. Jonathas Batista Gonçalves Silva

Juiz de Fora

2023

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

Duarte, Renata Lopes.

Modelo Pesticide Water Calculator para previsão do potencial de contaminação por agrotóxicos na bacia hidrográfica do ribeirão Espírito Santo JF - MG / Renata Lopes Duarte. -- 2023.

192 p.

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 Engenharia Civil, 2023.

1. Agrotóxicos. 2. Contaminação. 3. Modelagem. 4. Qualidade da água . I. Pereira, Renata de Oliveira, orient. II. Silva, Jonathas Batista Gonçalves, coorient.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA



ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

Nº PROPP: 784.20122023.40-M

Nº PPG: 50

Ata da sessão pública referente à defesa da **dissertação** intitulada: "Uso do modelo Pesticide Water Calculator (PWC - USEPA) para previsão do potencial de contaminação por agrotóxicos prioritários em uma bacia hidrográfica no município de Juiz de Fora, Minas Gerais", para fins de obtenção do título de **mestre(a)** em **Engenharia Civil**, área de concentração **Saneamento e Meio Ambiente**, pelo(a) discente **Renata Lopes Duarte** (matrícula 102470083 - início do curso em **17/05/2021**), sob orientação do(a) Prof.(*)Dr(*) **Renata de Oliveira Pereira** e coorientação do(a) Prof.(*)Dr(*) **Jonathas Batista Gonçalves Silva**.

No dia 20 do mês de dezembro do ano de 2023, às 14:00, **de forma virtual**, conforme Resolução nº 10/2022-CSPP, nº 16/2023-CSPP e com a Portaria 882/2022, da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), reuniu-se a Banca examinadora da **Dissertação** em epígrafe, aprovada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação conforme a seguinte composição:

Titulação Prof(a) Dr(a) / Dr(a)	Nome	Na qualidade de:
Prof(a) Dr(a)	Renata de Oliveira Pereira	Orientador(a) e Presidente da Banca
Prof(a) Dr(a)	Jonathas Batista Gonçalves Silva	Coorientador(a)
Prof(a) Dr(a)	Camila Ferreira de Pinho	Membro titular externo
Prof(a) Dr(a)	Cézar Henrique Barra Rocha	Membro titular interno
Prof(a) Dr(a)	Ana Sílvia Pereira Santos	Suplente externo
Prof(a) Dr(a)	Edgard Henrique Oliveira Dias	Suplente interno

***Na qualidade de (opções a serem escolhidas):**

- Membro titular interno
- Membro titular externo
- Membro titular externo e Coorientador(a)
- Orientador(a) e Presidente da Banca
- Suplente interno
- Suplente externo
- Membro titular interno e Presidente da Banca
- Orientador(a)
- Coorientador(a) e Presidente da Banca
- Coorientador(a)
- Membro titular externo (com participação remota, conforme Portaria n. 882/2022 - PROPP).



Documento assinado eletronicamente por **Marina Aparecida Sad Albuquerque de Carvalho, Servidor(a)**, em 05/12/2023, às 13:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **1609239** e o código CRC **51E0AF92**.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

Nº PROPP: 784.20122023.40-M

Nº PPG: 50

AValiação da Banca Examinadora

Tendo o(a) senhor(a) Presidente declarado aberta a sessão, mediante o prévio exame do referido trabalho por parte de cada membro da Banca, o(a) discente procedeu à apresentação de seu Trabalho de Conclusão de Curso de Pós-graduação *Stricto sensu* e foi submetido(a) à arguição pela Banca Examinadora que, em seguida, deliberou sobre o seguinte resultado:

APROVADO (Conceito A)

APROVADO CONDICIONALMENTE (Conceito B), mediante o atendimento das alterações sugeridas pela Banca Examinadora, constantes do campo Observações desta Ata.

REPROVADO (Conceito C), conforme parecer circunstanciado, registrado no campo Observações desta Ata e/ou em documento anexo, elaborado pela Banca Examinadora

Novo título da Dissertação/Tese (só preencher no caso de mudança de título):

Modelo Pesticide Water Calculator para previsão do potencial de contaminação por agrotóxicos na bacia hidrográfica do ribeirão Espírito Santo JF- MG

Observações da Banca Examinadora caso:

- O discente for Aprovado Condicionalmente
- Necessidade de anotações gerais sobre a dissertação/tese e sobre a defesa, as quais a banca julgue pertinentes.

Nada mais havendo a tratar, o(a) senhor(a) Presidente declarou encerrada a sessão de Defesa, sendo a presente Ata lavrada e assinada pelos(as) senhores(as) membros da Banca Examinadora e pelo(a) discente, atestando ciência do que nela consta.

INFORMAÇÕES

- Para fazer jus ao título de mestre(a)/doutor(a), a versão final da dissertação/tese, considerada Aprovada, devidamente conferida pela Secretaria do Programa de Pós-graduação, deverá ser tramitada para a PROPP, em Processo de Homologação de Dissertação/Tese, dentro do prazo de 90 dias a partir da data da defesa. Após a entrega dos dois exemplares definitivos, o processo deverá receber homologação e, então, ser encaminhado à CDARA.

- Esta Ata de Defesa é um documento padronizado pela Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa. Observações excepcionais feitas pela Banca Examinadora poderão ser registradas no campo disponível acima ou em documento anexo, desde que assinadas pelo(a) Presidente(a).

- Esta Ata de Defesa somente poderá ser utilizada como comprovante de titulação se apresentada junto à Certidão da Coordenadoria de Assuntos e Registros Acadêmicos da UFJF (CDARA) atestando que o processo de confecção e registro do diploma está em andamento.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Renata de Oliveira Pereira - Orientadora e Presidente da Banca
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Jonathas Batista Gonçalves Silva -- Coorientador
Universidade Federal de Juiz de Fora

Profa. Dra. Camila Ferreira de Pinho - Membro Titular Externo
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro- UFRRJ

Prof. Dr. Cézar Henrique Barra Rocha - Membro Titular Interno
Universidade Federal de Juiz de Fora

Renata Lopes Duarte - Discente

Juiz de Fora, 04 / 12 / 2023.



Documento assinado eletronicamente por **Renata de Oliveira Pereira, Professor(a)**, em 20/12/2023, às 18:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Jonathas Batista Gonçalves Silva, Professor(a)**, em 20/12/2023, às 19:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Cezar Henrique Barra Rocha, Professor(a)**, em 21/12/2023, às 10:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Renata Lopes Duarte, Usuário Externo**, em 21/12/2023, às 17:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **CAMILA FERREIRA DE PINHO, Usuário Externo**, em 22/12/2023, às 10:33, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **1609240** e o código CRC **007DC4C0**.

Renata Lopes Duarte

Modelo *Pesticide Water Calculator* para previsão do potencial de contaminação por agrotóxicos na bacia hidrográfica do ribeirão Espírito Santo JF- MG

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil. Área de concentração: Saneamento e Meio Ambiente.

Aprovado em 20 de dezembro de 2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Renata de Oliveira Pereira - Orientadora
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Jonathas Batista Gonçalves Silva
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. César Henrique Barra Rocha
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dra. Camila Ferreira de Pinho
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Dedico este trabalho a Deus e à minha família. Bases de tudo!

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, minha base maior e que sempre me dá forças para continuar e a certeza de que todo o esforço valerá a pena.

Agradeço aos meus pais, Marisa e Érico, meus portos seguros, os quais são os principais responsáveis por tudo que eu sou, e que sempre fizeram o máximo para me proporcionar todas as ferramentas necessárias para chegar até aqui.

Agradeço à minha irmã e meu cunhado, Carol e Cláudio, meus maiores exemplos profissionais e que sempre me encorajaram a seguir firme nos meus objetivos. Agradeço também à minha sobrinha, Luísa, que ainda não nasceu, mas que já me inspira a querer ser cada dia melhor.

Agradeço ao meu marido, Rogger, meu maior incentivador. Sempre me apoiou; estimulou a seguir o caminho que escolhi, mesmo nas dificuldades; aguentou meu mau humor pós noites viradas sem dormir, sempre com um gesto de amor e carinho, um café quentinho e uma piadinha para “descontrair”. Obrigada por tornar meus dias muito mais felizes!

Agradeço aos meus orientadores, professores Renata e Jonathas, que acreditaram em mim, me apoiaram durante todo o caminho, me fornecendo todas as orientações e ensinamentos necessários para a conclusão deste trabalho. Ainda, agradeço por sempre me acalmarem nos momentos de desespero, me ajudando a chegar à melhor solução. Com certeza o mestrado se tornou mais leve, por saber que eu poderia contar com as orientações e apoio de ambos.

Agradeço aos colegas do NAGEA, em especial ao professor César e ao colega Johnny, que sempre se mostraram dispostos a me ajudar ao longo de todo esse caminho.

Agradeço à Faculdade de Engenharia da UFJF, minha segunda casa, que me formou desde a graduação; aos mestres do PEC e do curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, cada um deles é responsável pela profissional que sou hoje e a que ainda pretendo ser. Levo com carinho cada um deles e todos os ensinamentos ao longo desses anos de formação.

Agradeço à CAPES pelo incentivo no desenvolvimento desta pesquisa.

Finalmente, agradeço aos meus colegas de curso do PEC, pelas riquíssimas trocas durante todo o caminho. Agradeço também aos amigos que fiz na ESA, aos quais sempre recorro em momentos de dúvidas, os quais sempre torceram por mim e se fizeram presentes nos momentos mais importantes da minha história.

“Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações.”

(CONSTITUIÇÃO DA REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL. BRASIL, 1988).

RESUMO

Agrotóxicos são compostos muito utilizados na agricultura e que quando presentes em água, mesmo que em baixas concentrações, podem conferir características de toxicidade ao meio, oferecendo riscos ecológicos e para a saúde, principalmente quando detectados em águas para consumo humano. O Brasil é um dos maiores consumidores de agrotóxicos no mundo, o que gera grandes preocupações quanto à possibilidade de contaminação de organismos não alvos. Nesse sentido, a modelagem se mostra importante ferramenta, capaz de representar sistemas reais, estimando o potencial de contaminação de recursos naturais, através de estudos que preveem o comportamento e destino de produtos químicos no meio, auxiliando na tomada de decisões ambientais. Destaca-se o modelo PWC (*Pesticide Water Calculator*), da USEPA, capaz de prever o risco de contaminação de mananciais superficiais e subterrâneos, surgindo como uma importante ferramenta. Nesse contexto, o estudo teve por objetivo utilizar o modelo PWC para estimar o potencial de contaminação por agrotóxicos da bacia hidrográfica do ribeirão Espírito Santo (BHRES), em Juiz de Fora (MG), a qual é voltada para abastecimento público de água do município. Para tal, a cultura do milho foi utilizada, por se tratar da mais representativa para a região. Os agrotóxicos avaliados foram os sete mais vendidos no Estado, e alguns de seus metabólitos: glifosato e AMPA, 2,4-D, atrazina e DEA, mancozebe e ETU, clorotalonil, acefato e metamidofós, clorpirifós. Foram avaliadas três simulações: os modelos padrão USEPA de lagoa (L) e de reservatório (R), bem como a parametrização (P) para a bacia em estudo. Foram propostos cenários, a fim de averiguar situações mais e menos críticas de contaminação. Os resultados mostraram que os agrotóxicos mais preocupantes para a BHRES foram atrazina + DEA, acefato + metamidofós e mancozebe + ETU, nessa ordem. A principal forma de transporte do contaminante para o corpo hídrico foi através da erosão, e o metabolismo foi o principal mecanismo de degradação do agrotóxico no meio. De forma geral, o PWC se mostrou eficiente para os fins propostos neste estudo e acredita-se que o modelo pode ser um importante instrumento de gestão, principalmente em estações de tratamento de água. No entanto, algumas observações devem ser feitas, principalmente no que diz respeito à dificuldade de obtenção de dados para alimentar o modelo, e à indisponibilidade de cenários que representem de forma mais real as particularidades climáticas, hidrológicas e pedológicas do país.

Palavras-chave: Agrotóxicos; Contaminação; Modelagem; Qualidade da água.

ABSTRACT

Pesticides are compounds widely used in agriculture and when present in water, even in low concentrations, they can impart toxic characteristics to the environment, offering ecological and health risks, especially when detected in water for human consumption. Brazil is one of the largest consumers of pesticides in the world, which raises great concerns regarding the possibility of contamination from non-target organisms. In this sense, modeling is an important tool, capable of representing real systems, estimating the potential for contamination of natural resources, through studies that predict the behavior and fate of chemical products in the environment, helping to make environmental decisions. The USEPA PWC (Pesticide Water Calculator) model stands out, capable of predicting the risk of contamination of surface and underground water sources, emerging as an important tool. In this context, the study aimed to use the PWC model to estimate the potential for contamination by pesticides in the Espírito Santo river basin (BHRES), in Juiz de Fora (MG), which is aimed at the municipality's public water supply. To this end, the corn crop was used, as it is the most representative for the region. The pesticides evaluated were the seven most sold in the State, and some of their metabolites: glyphosate and AMPA, 2,4-D, atrazine and DEA, mancozeb and ETU, chlorothalonil, acephate and methamidophos, chlorpyrifos. Three simulations were evaluated: the standard USEPA lagoon (L) and reservoir (R) models, as well as the parameterization (P) for the basin under study. Scenarios were proposed in order to investigate more and less critical contamination situations. The results showed that the pesticides of most concern for BHRES were atrazine + DEA, acephate + methamidophos and mancozeb + ETU, in that order. The main way of transporting the contaminant to the water body was through erosion, and metabolism was the main mechanism for degrading the pesticide in the environment. In general, the PWC proved to be efficient for the purposes of this study and it is believed that the model can be an important management tool, especially in water treatment plants. However, some observations must be made, mainly with regard to the difficulty of obtaining data to feed the model, and the unavailability of scenarios that represent in a more realistic way the country's climatic, hydrological and pedological particularities.

Keywords: Pesticides; Contamination; Modeling; Water quality.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Modelo conceitual utilizado pela USEPA para estimar o destino e transporte de agrotóxicos para água superficial	12
Figura 2 – Estrutura do PWC com os submodelos, entradas e saídas	13
Figura 3 – Interface do PWC, versão 2.001	14
Figura 4 – Esquemas dos modelos padrões USEPA para lagoa e reservatório, respectivamente	19
Figura 5 – Mapa de localização da Bacia Hidrográfica do Córrego Espírito Santo.....	23
Figura 6 – Gráfico dos principais cultivos no município de Juiz de Fora - MG	26
Figura 7 – Análise do CAR para a bacia hidrográfica do Ribeirão Espírito Santo	27
Figura 8 – Organograma das etapas para escolha dos agrotóxicos avaliados	29
Figura 9 – Estimando o calor de Henry, através do <i>software</i> USEPA <i>EPI Suite</i>	32
Figura 10 – PWC: Coluna “ <i>Daughter</i> ”.....	35
Figura 11 – Médias das precipitações dos últimos 10 anos, mensalmente, para o município de Juiz de Fora.....	38
Figura 12 – Ciclo do milho e datas para cada etapa	38
Figura 13 – Parte do arquivo meteorológico criado	44
Figura 14 – Mapa pedológico da bacia hidrográfica do Ribeirão Espírito Santo.....	46
Figura 15 – Mapa de uso e ocupação da bacia hidrográfica do Ribeirão Espírito Santo	51
Figura 16 – Apresentação gráfica das concentrações médias anuais mais altas em um dia para o glifosato, simulação P – 100%. Resultados do PWC.	59
Figura 17 – Apresentação gráfica das concentrações médias anuais mais altas em um dia para o AMPA, simulação P – 100%. Resultados do PWC.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Marcos regulatórios dos agrotóxicos no Brasil	5
Tabela 2 – Principais mecanismos de transporte e/ou dissipação de agrotóxicos no ambiente .	9
Tabela 3 – Parâmetros que devem ser inseridos na aba <i>Chemical</i> do PWC	14
Tabela 4 - Dados que devem ser inseridos na aba <i>Applications</i> do PWC.....	15
Tabela 5 – Dados que devem ser inseridos na aba <i>Runoff</i> do PWC.....	17
Tabela 6 – Parâmetros de entrada para a simulação parametrizada	19
Tabela 7 – Parâmetros de entrada na aba “ <i>Chemical</i> ”, coluna parental, do PWC	34
Tabela 8 – Dados de entrada da aba “ <i>Chemical</i> ”, coluna de metabólitos	36
Tabela 9 – Dados de aplicação dos agrotóxicos avaliados	41
Tabela 10 – Fatores de correção para os dados de entrada do arquivo meteorológico	43
Tabela 11 – Resumo dos dados de entrada na aba “ <i>Land</i> ” do PWC.....	45
Tabela 12 – Parâmetros de entrada para o campo “ <i>Soil Layers</i> ”.....	47
Tabela 13 – Resumo dos dados de entrada na aba “ <i>Crop</i> ” do PWC.....	48
Tabela 14 – Parâmetros de entrada da aba “ <i>Runoff</i> ” do PWC.....	49
Tabela 15 – Dados de entrada para a parametrização do corpo hídrico e da bacia hidrográfica	52
Tabela 16 – Resultados das concentrações ambientais estimadas para glifosato e AMPA	55
Tabela 17 – Estimativas realizadas pelo PWC dos principais mecanismos de transporte e dissipação do glifosato	60
Tabela 18 – Estimativas da porcentagem da concentração do agrotóxico aplicado no campo que chega ao corpo hídrico e tempo de meia-vida na coluna de água, realizadas pelo modelo PWC, para o glifosato e AMPA	61
Tabela 19 – Estimativas realizadas pelo PWC dos principais mecanismos de transporte e dissipação do AMPA.....	62
Tabela 20 – Estudos relacionando os efeitos deletérios à saúde humana, causados pelo glifosato	63

Tabela 21 – Resultados das concentrações ambientais estimadas para 2,4-D nas simulações parametrizada e padrão USEPA de reservatório e de lagoa	64
Tabela 22 – Estimativas realizadas pelo PWC para os principais mecanismos de transporte e dissipação do 2,4-D	66
Tabela 23 – Estimativas da porcentagem da concentração do agrotóxico aplicado no campo que chega ao corpo hídrico e tempo de meia-vida na coluna de água, realizadas pelo modelo PWC, para o 2,4-D	67
Tabela 24 – Estudos relacionando os efeitos deletérios à saúde humana, causados pelo 2,4-D	68
Tabela 25 – Resultados das concentrações ambientais estimadas para atrazina e DEA	70
Tabela 26 – Resultados da simulação adaptada realizada para estimativa da concentração ambiental da atrazina e DEA	71
Tabela 27 – Estimativas realizadas pelo PWC dos principais mecanismos de transporte e dissipação da atrazina	73
Tabela 28 – Estimativas realizadas pelo PWC dos principais mecanismos de transporte e dissipação do DEA	74
Tabela 29 – Estimativas de concentração e tempo de meia-vida, realizadas pelo modelo PWC, para atrazina e DEA.....	74
Tabela 30 – Estudos relacionando os efeitos deletérios à saúde humana, causados pela atrazina.....	75
Tabela 31 – Resultados das concentrações ambientais estimadas para mancozebe e ETU	77
Tabela 32 – Estimativas realizadas pelo PWC dos principais mecanismos de transporte e dissipação do mancozebe.....	79
Tabela 33 – Estimativas realizadas pelo PWC dos principais mecanismos de transporte e dissipação do ETU.....	80
Tabela 34 – Estimativas de concentração e tempo de meia-vida, realizadas pelo modelo PWC, para mancozebe e ETU.....	80
Tabela 35 – Estudos relacionando os efeitos deletérios à saúde humana, causados pelo mancozebe e ETU.....	81

Tabela 36 – Resultados das concentrações ambientais estimadas para o clorotalonil, nas simulações P (10% e 100%), R (10% e 100%) e L	82
Tabela 37 – Estimativas realizadas pelo PWC dos principais mecanismos de transporte e dissipação do clorotalonil	84
Tabela 38 – Estimativas de concentração e tempo de meia-vida para o clorotalonil	85
Tabela 39 – Estudos relacionando os efeitos deletérios à saúde humana, causados pelo clorotalonil.....	85
Tabela 40 – Resultados das concentrações ambientais estimadas para acefato e metamidofós	87
Tabela 41 – Resultados da simulação adaptada, realizada para estimativa da concentração ambiental do acefato e metamidofós	88
Tabela 42 – Estimativas realizadas pelo PWC dos principais mecanismos de transporte e dissipação do acefato	89
Tabela 43 – Estimativas realizadas pelo PWC dos principais mecanismos de transporte e dissipação do metamidofós.....	89
Tabela 44 – Estimativas de concentração e tempo de meia-vida, realizadas pelo modelo PWC, para acefato e metamidofós	90
Tabela 45 – Estudos relacionando os efeitos deletérios à saúde humana, causados pelo acefato e metamidofós	91
Tabela 46 – Resultados das concentrações ambientais estimadas para clorpirifós nas simulações parametrizada, padrão USEPA de reservatório e de lago.....	92
Tabela 47 – Estimativas realizadas pelo PWC para o agrotóxico clorpirifós.	93
Tabela 48 – Estudos relacionando os efeitos deletérios à saúde humana, causados pelo clorpirifós.	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGROFIT	Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários
ANA	Agência Nacional das Águas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ARA	Avaliação do Risco Ambiental
BHRES	Bacia Hidrográfica do Ribeirão Espírito Santo
CAR	Cadastro Ambiental Rural
DDT	Dicloro-Difenil-Tricloroetano
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ERA	Avaliação do Risco Ecológico
FEAM	Fundação Estadual do Meio Ambiente
FIFRA	<i>Federal Insecticide, Fungicide, and Rodenticide Act</i>
FIOCRUZ	Fundação Oswaldo Cruz
GENEEC	<i>GENeric Estimated Environmental Concentration</i>
GUS	<i>Ground Ubiquity Score</i>
IA	Ingrediente Ativo
IARC	Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer
IBAMA	Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Naturais
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IDW	<i>Inverse distance weighted interpolation</i>

IMA	Instituto Mineiro de Agropecuária
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
KABAM	<i>Kow-based Aquatic Bioaccumulation Model</i>
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
OMM	Organização Meteorológica Mundial
PET	Potencial de Evapotranspiração
PFAM	<i>Pesticide in Flooded Applications Model</i>
PJF	Prefeitura de Juiz de Fora
PNDA	Programa Nacional dos Defensivos Agrícolas
PPA	Avaliação do Potencial de Periculosidade
PRZM	<i>Pesticide Root Zone Model</i>
PWC	<i>Pesticide in Water Calculator</i>
SCI-GROW	<i>Screening Concentration in Ground Water</i>
SIG	Sistema de Informação Geográfica
SISolos	Sistema de Informações de Solos Brasileiros
USEPA	<i>United States Enviromental Protecion Agency</i>
USLE	Equação Universal de Perda de Solos

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	OBJETIVOS.....	3
1.1.1	Objetivo Geral.....	3
1.1.2	Objetivos Específicos.....	3
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1	USO DE AGROTÓXICOS NO BRASIL.....	3
2.1.1	Histórico das normativas legais referentes ao uso de agrotóxicos no Brasil.....	5
2.2	AGROTÓXICOS E MEIO AMBIENTE.....	6
2.2.1	Classificação e propriedades físico-químicas dos agrotóxicos.....	7
2.2.2	Processos de contaminação das águas por agrotóxicos.....	8
2.2.3	Mecanismos de transporte e degradação de agrotóxicos no ambiente.....	9
2.2.4	Legislações para regularização da presença de agrotóxicos na água de consumo humano e padrões de potabilidade.....	10
2.3	MODELAGEM PARA ESTIMATIVA DA CONCENTRAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM ÁGUA SUPERFICIAL – <i>PESTICIDE WATER CALCULATOR (PWC)</i>	11
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	22
3.1	ÁREA DE ESTUDO.....	22
3.2	DEFINIÇÃO DAS CULTURAS E AGROTÓXICOS PRIORITÁRIOS.....	24
3.2.1	Definição da cultura a ser avaliada.....	25
3.2.2	Definição dos agrotóxicos a serem avaliados.....	28
3.3	MODELAGEM PARA ESTIMATIVA DO POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO – <i>PESTICIDE WATER CALCULATOR (PWC)</i> – USEPA.....	30
3.3.1	<i>Aba Chemical</i> (físico-química).....	30
3.3.2	<i>Aba Applications</i> (aplicações).....	36
3.3.3	<i>Aba Land</i> (terreno).....	42

3.3.4	<i>Aba Crop</i> (cultura)	47
3.3.5	<i>Aba Runoff</i> (escoamento superficial)	48
3.3.6	<i>Aba Watershed</i> (bacia hidrográfica).....	49
3.3.7	Abas de saída: “ <i>Out</i> ”	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1	GLIFOSATO E AMPA	54
4.2	2,4-D	64
4.3	ATRAZINA E DEA	69
4.4	MANCOZEBE E ETU	76
4.5	CLOROTALONIL	82
4.6	ACEFATO E METAMIDOFÓS	86
4.7	CLORPIRIFÓS.....	91
4.8	ANÁLISE CRÍTICA	94
5	CONCLUSÕES	96
	REFERÊNCIAS	99
	APÊNDICE A – RESULTADOS DO PWC PARA OS CENÁRIOS E AGROTÓXICOS AVALIADOS.....	125

1 INTRODUÇÃO

Agrotóxicos, ou agrotóxicos, são compostos utilizados na agricultura, como forma de garantir a sanidade da planta, por meio da proteção contra ataques de pragas, doenças ou, ainda, para reduzir a competição do vegetal com outras plantas daninhas (CARRIQUIRIBORDE *et al.*, 2014). Entretanto, devido às suas propriedades, quando presentes em água, mesmo que em baixas concentrações, podem conferir à matriz características de toxicidade (SILVA, ZINI & GARIBOTTI, 2016). Como agrotóxicos são compostos biologicamente ativos, os quais interferem nos processos metabólicos e, conseqüentemente, oferecem diversos riscos ecológicos, bem como para a saúde humana, é necessário avaliar quando seu uso pode representar riscos potenciais para os organismos não alvos (CARRIQUIRIBORDE *et al.*, 2014).

Sendo assim, o uso dos agrotóxicos é regulamentado em diversas partes do mundo. No Brasil, esse controle é realizado desde a publicação do Decreto nº 24.114, de 1934, o qual estabeleceu as diretrizes e obrigações para a produção, importação, exportação, comercialização e uso de agrotóxicos no país (BRASIL, 1934). Nos Estados Unidos, a *Federal Insecticide, Fungicide, and Rodenticide Act* (FIFRA) regula a venda e distribuição dos agrotóxicos no país, baseando-se em um padrão de avaliação de riscos e benefícios, sendo um importante marco a publicação de 1998 do *Guideline on Ecological Risk Assessment*, pela agência ambiental americana *United States Environmental Protection Agency* (USEPA, 1998) quanto ao uso de agrotóxicos.

Apesar da Europa, Canadá e Austrália terem desenvolvido documentos semelhantes, o guia produzido pela USEPA foi considerado o mais completo e mais utilizado na avaliação do risco ecológico (ERA). O guia contempla um processo sistemático para avaliar e organizar dados, informações, estimativas e incertezas, a fim de entender e prever as relações entre os agentes e os efeitos ecológicos, a partir de diversas características que contribuem para uma tomada de decisão ambientalmente favorável (USEPA, 1998). De forma simplificada, uma avaliação de risco estima a probabilidade de efeitos adversos ocorrerem, como resultado da exposição a um ou mais agentes.

Em relação aos agrotóxicos no Brasil, a previsão do potencial de contaminação é fundamental uma vez que, somente em 2020, foram identificados 309 ingredientes ativos (IA) no país, com ampla variedade de propriedades físicas, químicas e biológicas, para os quais deve ser avaliado se seu uso não causará efeitos indesejáveis em organismos não alvos. Entre

os IA químicos e bioquímicos avaliados, os dez mais comercializados foram: glifosato; 2,4-D; mancozebe; atrazina; acefato; clorotalonil; malationa; enxofre; imidacloprido e clorpirifós. Ainda, segundo o Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Naturais (IBAMA); órgão responsável pelo processo de avaliação e registro de agrotóxicos no país; a comercialização interna total desses produtos em 2020 foi de 685.746 toneladas de IA, o que representou um aumento de mais de 10% em relação ao ano anterior (IBAMA, 2022).

Assim, é necessário quantificar a concentração de determinado produto químico, a qual não irá prejudicar a estrutura e função ecológica dos ecossistemas naturais (DE LAENDER *et al.*, 2014). Existem diversos modelos capazes de realizar a avaliação de riscos ambientais. A modelagem é a representação de sistemas reais e, através dela, é possível estimar o potencial de contaminação por agrotóxicos, a partir de estudos que preveem o comportamento e o destino dos produtos químicos no ambiente (SPADOTTO & MINGOTI, 2019).

A USEPA adota alguns modelos aquáticos para estimar as concentrações de agrotóxicos na água, sendo essas concentrações utilizadas para avaliar a exposição dos organismos não alvos. Atualmente, os modelos aquáticos mais adotados pela USEPA são: *Pesticide in Water Calculator (PWC)*, *Tier I Rice Model*, *Pesticide in Flooded Applications Model (PFAM)* e *Kow-based Aquatic Bioaccumulation Model (KABAM)* (USEPA, 2022).

Além dos modelos atualmente utilizados pela USEPA, outros modelos também são citados pela literatura, com a finalidade de prever, de forma teórica, o risco de contaminação em mananciais superficiais e subterrâneos: o método *Screening Concentration in Ground Water (SCI-GROW)*, também da USEPA; o índice *Ground Ubiquity Score (GUS)*, baseado nas propriedades do princípio ativo do agrotóxico e avalia seu potencial de ser lixiviado, atingindo águas subterrâneas; o método de GOSS, baseado nas propriedades físico-químicas dos agrotóxicos, e sua capacidade de atingir águas superficiais; os modelos *GENeric Estimated Environmental Concentration (GENEEC)* e *Pesticide Root Zone Model (PRZM)*, ambos da USEPA; e o modelo ARAquá, desenvolvido no Brasil, pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA, 2023; USEPA, 2023; LIU *et al.*, 2021).

Dessa forma, devido ao crescente uso de agrotóxicos no Brasil e às suas propriedades prejudiciais aos organismos não alvos, se faz necessário investigar o potencial de contaminação dos mananciais por esses químicos, a fim de prever cenários de risco; bem

como estabelecer prioridades na gestão do meio, subsidiando a tomada de decisões e o estabelecimento de planos e medidas mitigadoras.

1.1 OBJETIVOS

A partir das premissas levantadas, a presente pesquisa teve por objetivos os que seguem.

1.1.1 Objetivo Geral

Estimar o potencial de contaminação por agrotóxicos em uma bacia hidrográfica, voltada para o abastecimento público de água, do município de Juiz de Fora, Minas Gerais; utilizando o modelo matemático e probabilístico PWC, desenvolvido pela USEPA.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Compreender o modelo e adaptar o PWC para atender ao cenário proposto;
- Realizar uma análise comparativa entre o método parametrizado do PWC para o cenário proposto, e o aplicado a partir dos modelos padrão de lagoa e reservatório da USEPA;
- Avaliar, a partir das previsões teóricas, os riscos associados à contaminação do manancial hídrico por agrotóxicos, visando atender ao padrão de qualidade da água para consumo humano, visto que a bacia estudada é utilizada para tal finalidade;
- Fornecer embasamento teórico para o desenvolvimento de trabalhos futuros que ensejem utilizar a ferramenta do PWC.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 USO DE AGROTÓXICOS NO BRASIL

O uso de fertilizantes e defensivos químicos na agricultura se consolidou a partir da Segunda Guerra Mundial, quando o mundo buscava uma retomada da economia, abalada pelos efeitos do pós-guerra. Além disso, as preocupações com a fome, bem como o crescimento da indústria química, fortaleceram os cenários favoráveis ao desenvolvimento de culturas de alto rendimento, como arroz, milho, trigo e soja; financiadas por grandes fundações privadas americanas, como *Ford* e *Rockefeller*; permitindo aumentar

significativamente o rendimento de grãos em diversos países da Ásia, África e América Latina (MAZOYER & ROUDART, 2010).

O cenário desenhado no pós-guerra permitiu, a partir dos anos 1960 e principalmente nos países em desenvolvimento, a intensificação de um movimento que ficou conhecido como Revolução Verde. Esse movimento foi baseado na ampla utilização de fertilizantes químicos e produtos de tratamento, a fim de aumentar o rendimento das culturas de exportação: os chamados agrotóxicos (MAZOYER & ROUDART, 2010). De acordo com a Lei Federal nº 7.802, de 11 de julho de 1989, a qual dispõe, entre outros, sobre o controle e fiscalização dos agrotóxicos no território brasileiro, essas substâncias são definidas 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, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento. (Art. 2º, Inciso I. Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. BRASIL, 1989).

No Brasil, a consolidação da produção, comércio e uso de agrotóxicos aconteceu entre as décadas de 1960 e 1980, a partir dos Planos Nacionais de Desenvolvimento, os quais fortaleceram a indústria de agrotóxicos, sobretudo através do Programa Nacional dos Defensivos Agrícolas (PNDA); do uso intensivo de agrotóxicos como política de modernização do campo; e das políticas de incentivos às indústrias químicas, através de isenções fiscais (PELAEZ; TERRA; SILVA, 2010; ALMEIDA *et al.*, 2017).

A partir de então, o Brasil começou a se destacar no cenário mundial de países produtores e consumidores de agrotóxicos. Entre as décadas de 1970 e 1990, o país apresentou aumento de 276% no consumo de agrotóxicos, o levando a ocupar o quarto lugar no *ranking* mundial (CAMPANHOLA & BETTIOL, 2003). Buscando cada vez mais aumentar a produtividade rural, desde 2008 o Brasil aparece em primeiro lugar como o maior consumidor de agrotóxicos do mundo, destacando-se como um dos maiores produtores e exportadores de alimentos, o que justifica seu elevado consumo de defensivos agrícolas (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Com a crescente no uso e produção de agrotóxicos no país, foi preciso controlar e fiscalizar as quantidades produzidas, importadas, exportadas e comercializadas destes produtos no território brasileiro. Assim, através do artigo 41 do Decreto nº 4.074, de 2002, foi

determinado que as empresas do ramo, registradas no Brasil, enviassem anualmente relatórios aos órgãos federais responsáveis, o que permite o acompanhamento dessas atividades por ingrediente ativo e classe de uso (BRASIL, 2002; IBAMA, 2022). Assim, desde 2009, o IBAMA divulga os Boletins Anuais de produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos no Brasil, sendo o boletim de 2020 o mais atual disponível, até o momento (IBAMA, 2022).

2.1.1 Histórico das normativas legais referentes ao uso de agrotóxicos no Brasil

No Brasil, a fabricação, comercialização e uso de agrotóxicos são legislados pela Lei nº 7.802/ 1989 e regulamentados pelo Decreto nº 4.074/ 2002. Os órgãos ambientais independentes, responsáveis por gerir a questão dos agrotóxicos no país, são o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), o qual é responsável por avaliar o potencial poluidor de determinado produto; a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), a qual avalia a toxicidade do produto, e os riscos associados à saúde da população; e o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), o qual avalia o potencial do uso de determinado produto na agricultura (BRASIL, 2002; CRUZ, 2021). A Tabela 1 resume alguns dos principais marcos regulatórios dos agrotóxicos no Brasil.

Tabela 1 – Marcos regulatórios dos agrotóxicos no Brasil

Marco Regulatório	Objetivo
Decreto nº 24.114, de 1934	Aprova o Regulamento de Defesa Sanitária Vegetal. Regulamenta o registro de inseticidas e fungicidas no território nacional.
Lei nº 7.802 de 11 de julho em 1989	Estabeleceu a exigência de realização da avaliação ambiental dos produtos agrotóxicos, seus componentes e afins, previamente à concessão de registro, denotando a preocupação da sociedade brasileira com o impacto desses agentes ao meio ambiente.
Portaria Normativa Ibama nº 139, de 21 de dezembro de 1994	Estabeleceu novas diretrizes e parâmetros de avaliação do potencial de periculosidade ambiental (PPA).
Decreto nº 4.074 de 2002	Dispõe sobre registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências.
Instrução Normativa Conjunta nº 32, de 26/10/2005	Estabelece procedimentos a serem adotados para efeito de registro de produtos bioquímicos que se caracterizem como produtos técnicos, agrotóxicos e afins, segundo definições estabelecidas no Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002, art. 1º, incisos IV e XXXVII.
Instrução Normativa Conjunta nº 01, de 23/01/2006	Estabelece procedimentos a serem adotados para efeito de registro de produtos semioquímicos que se caracterizem como produtos técnicos, agrotóxicos ou afins, segundo definições estabelecidas no Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002, art. 1º, incisos IV e XXXVII.

Continua...

Instrução Normativa Conjunta nº 02, de 23/01/2006	Estabelece procedimentos a serem adotados para efeito de registro de Agentes Biológicos de Controle.
Decreto, nº 5.981 de 2006	Dispõe sobre o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins.
Instrução Normativa Conjunta nº 01, de 18/04/2013	Estabelece critérios e procedimentos para a alteração de formulação de agrotóxicos e afins registrados.
Instrução Normativa Conjunta nº 01, de 16/06/2014	Estabelece as diretrizes e exigências para o registro dos agrotóxicos, seus componentes e afins para culturas com suporte fitossanitário insuficiente, bem como o limite máximo de resíduos permitido.
Aprovado em 09/02/2022 - Lei (PL) nº 6.299 de 2002	Dispõe que o registro prévio do agrotóxico será o do princípio ativo; dá competência à União para legislar sobre destruição de embalagem do defensivo agrícola.

Fonte: Adaptado de BRASIL (1934); BRASIL (2006); IBAMA, 2022a; CÂMARA DOS DEPUTADOS, 2022.

De acordo com pesquisadores da Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ) que trabalham na pesquisa sobre agrotóxicos e saúde, a aprovação do Projeto de Lei (PL) nº 6.299/2002 gera preocupações quanto aos prejuízos para o ambiente e a saúde da população, além de causar danos aos processos de registro, monitoramento e controle de riscos, afirmando que o processo *“Irá impor graves retrocessos à sociedade, ampliando a contaminação ambiental e a exposição humana aos agrotóxicos, que podem se materializar em adoecimento e morte da população, em especial daqueles em maior situação de vulnerabilidade”* (FIOCRUZ, 2022).

Entre outras ações, o Projeto de Lei flexibiliza as normas de adoção de agrotóxicos no país, permite o registro de novos agrotóxicos e concentra no Ministério da Agricultura, Pesca e Abastecimento (MAPA) o poder de decisão sobre esses produtos, retirando atribuições de estados, municípios e dos ministérios da Saúde (MS) e do Meio Ambiente (MMA). Para os pesquisadores do Grupo, o PL ainda fragiliza ações desempenhadas pelo SUS, como as de monitoramento e vigilância, e coloca sob responsabilidade exclusiva do MAPA a divulgação dos resultados sobre monitoramento (FIOCRUZ, 2022).

2.2 AGROTÓXICOS E MEIO AMBIENTE

A principal característica dos agrotóxicos é a sua composição, ou seja, a substância que compõe esse produto, conferindo ao mesmo a eficiência desejada em relação à sua finalidade (IBAMA, 2022b). A essa substância, dá-se o nome de Ingrediente Ativo (IA). O IBAMA possui uma série de informações, disponíveis e de livre acesso em sua página eletrônica, referentes aos dados de cada ingrediente ativo de produtos químicos e biológicos submetidos à sua avaliação, para fins de registro. Esses documentos, denominados Perfis

Ambientais, consistem em fichas técnicas que organizam informações sobre o IA apresentado pelos requerentes de registro, segundo a legislação específica (IBAMA, 2022b).

Dessa forma, o IBAMA é capaz de realizar a avaliação ambiental desses compostos, através de duas ferramentas: a Avaliação do Potencial de Periculosidade (PPA), a qual é baseada na toxicidade do produto e em seu comportamento no meio ambiente; e a Avaliação de Risco Ambiental (ARA), complementar à PPA, que consiste numa avaliação considerando a exposição potencial do organismo não alvo ao contaminante. Para compor o banco de dados, o requerente do registro encaminha ao IBAMA estudos físico-químicos, toxicológicos e ecotoxicológicos de cada produto a ser registrado (IBAMA, 2022b).

2.2.1 Classificação e propriedades físico-químicas dos agrotóxicos

Os agrotóxicos podem ser classificados em vários grupos distintos e uma forma de categorizá-los é com base em suas espécies-alvo, como inseticidas, herbicidas, fungicidas, nematicidas, acaricidas, raticidas, entre outros. Outra forma de classificá-los, mais conveniente, é através de suas propriedades físico-químicas (PLIMMER, 2001). A seguir são apresentadas algumas das principais características físico-químicas dos agrotóxicos.

A solubilidade em água (S_w) diz respeito à concentração máxima da molécula ou ingrediente ativo puro do agrotóxico solúvel em água a determinada temperatura (VILLA *et al.*, 2011). A pressão de vapor (P_v) representa a tendência de volatilização de uma determinada substância em seu estado puro, em função da temperatura (ANDREA *et al.*, 2002). A constante da lei de Henry (K_h) aponta a tendência de volatilização de um agrotóxico ou sua capacidade de permanecer ligado à fase aquosa (MACKAY *et al.*, 2006). O Coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) é a razão entre a concentração de um agrotóxico na fase n-octanol saturado em água, e a sua concentração na fase aquosa saturada em n-octanol (PIASAROLO *et al.*, 2008). O coeficiente de adsorção ao carbono orgânico (K_{oc}) é o coeficiente de distribuição de dada substância por unidade de CO. Mede a afinidade do agrotóxico com o carbono orgânico (SOUZA *et al.*, 2001). O tempo de meia-vida (DT_{50}) representa o tempo transcorrido, em dias, para o decaimento exponencial do agrotóxico à metade da sua concentração inicial (USEPA, 2013). A constante de equilíbrio ácido (pK_a) representa a tendência de um agrotóxico em se ionizar (OLIVEIRA JR, 2002). Já a constante de equilíbrio básico (pK_b) está relacionada à força básica do agrotóxico. Quanto maior for o pK_b do agrotóxico, mais fraca é a sua força básica e menor a chance dele ficar catiônico (PRATA, 2002).

2.2.2 Processos de contaminação das águas por agrotóxicos

Os agrotóxicos são considerados microcontaminantes ambientais que podem ser encontrados nas águas. Ou seja, caracterizam-se como compostos químicos que, mesmo em baixas concentrações, conferem a essa água características de toxicidade e, conseqüentemente, a tornam imprópria a grande parcela dos usos previstos (BRASIL, 2006).

A USEPA considera como uma das principais fontes de contaminação da atualidade as poluições difusas, através das quais os poluentes são propagados no meio, até que finalmente atingem o corpo hídrico; resultado do escoamento superficial, precipitação, deposição atmosférica, drenagem, infiltração ou modificação hidrológica. Nesse sentido, a contaminação oriunda das atividades agrícolas, que resulta na contaminação dos corpos d'água por agrotóxicos, é considerada majoritariamente do tipo difusa sendo, portanto, de difícil identificação, monitoramento e controle (USEPA, 1996).

Em 2001 a União Europeia identificou 33 compostos orgânicos como prioritários no controle da poluição das águas, sendo que desses, 16 eram agrotóxicos (EUROPEAN UNION, 2001). A partir de então, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos, em várias partes do mundo, com a finalidade de identificar as principais formas e fontes de contaminação por agrotóxicos, em águas superficiais.

Syafrudin *et al.* (2021) realizaram um amplo estudo de revisão, onde reuniram dados da ocorrência de agrotóxicos na água potável e seu possível tratamento. Nele foram reunidas informações de mais de 50 trabalhos científicos, além de terem sido discutidos estudos de caso de contaminação por agrotóxicos em diversos países da Ásia. Para os autores, a ocorrência de agrotóxicos na água representa um efeito deletério à saúde humana, onde a magnitude desse efeito depende da solubilidade, tempo de meia-vida, capacidade de adsorção e biodegradabilidade dos agrotóxicos. Segundo os autores, como os agrotóxicos desempenham e continuarão a desempenhar um papel importante no controle de pragas, seus potenciais efeitos adversos devem ser levados em consideração, para alcançar o manejo sustentável de pragas, em longo prazo (SYAFRUDIN *et al.*, 2021).

De acordo com Triegel e Guo (2018), o destino dos agrotóxicos no meio ambiente é determinado por muitos processos, que são funções tanto das condições ambientais quanto das propriedades dos mesmos. Devido à baixa solubilidade de alguns agrotóxicos em água, as medições de adsorção são geralmente difíceis de serem realizadas. Ainda segundo os autores, o balanço hídrico determina as perdas potenciais por lixiviação e escoamento, permitindo

compreender o destino desses contaminantes no meio ambiente e, conseqüentemente, monitorar e avaliar o potencial de contaminação das águas. Como os aspectos de degradação de um agrotóxico, combinados com sua solubilidade em água, afetam seu potencial de contaminação de águas superficiais ou subterrâneas, é importante o conhecimento das propriedades físico-químicas dos contaminantes, bem como dos processos envolvidos no transporte dos mesmos no meio ambiente (TRIEGEL & GUO, 2018).

2.2.3 Mecanismos de transporte e degradação de agrotóxicos no ambiente

Após a aplicação dos agrotóxicos na cultura, o agrotóxico que não for absorvido pelas plantas ficará retido no solo ou ocorrerá à degradação em outras formas químicas. Os agrotóxicos solúveis irão sofrer percolação para as camadas mais baixas do solo, principalmente após os eventos de precipitação, podendo atingir as águas subterrâneas. No caso de não ocorrer a percolação, os agrotóxicos insolúveis, fortemente ligados às partículas de solo, podem sofrer escoamento ou erosão, atingindo as águas superficiais e, conseqüentemente, contaminando os corpos hídricos. Os agrotóxicos são mais suscetíveis ao escoamento imediatamente após a aplicação na superfície do solo, entre 0,25 a 0,85 cm (AYDINALP & PORCA, 2004).

Outra forma de contaminação por agrotóxicos é o transporte através da volatilização na atmosfera, a partir da deposição nas chuvas e posterior contaminação do solo e águas superficiais. Entretanto, para diversos autores, esse tipo de mecanismo é praticamente insignificante no balanço geral, sendo, ainda, a perda de superfície e lixiviação através das camadas do solo as principais formas de entrada dos agrotóxicos nos sistemas hidrológicos. Dessa forma, o grau de contaminação sofre influência das propriedades dos agrotóxicos, das características do solo, condições do local e das práticas de aplicação e gestão dos contaminantes (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1993; SYAFRUDIN *et al.*, 2021).

Tabela 2 – Principais mecanismos de transporte e/ou dissipação de agrotóxicos no ambiente

Tipo de Transporte	Descrição	Referência
Sorção	Atração entre um químico e as partículas do solo, que são transportados em conjunto. Abrange tanto o processo de adsorção quanto de absorção.	KERLE; JENKINS; VOGUE, 2007
Volatilização	Processo físico-químico pelo qual um composto é transferido da solução do solo e/ou da superfície das plantas para a atmosfera.	GAVRILESCU, 2005
Escoamento	Transporte de agrotóxicos dissolvidos na água, ou ligados a sedimentos do solo, até corpos hídricos.	SPADOTTO <i>et al.</i> , 2010

Continua...

Continuação...

Lixiviação	Transporte físico de uma substância pela água em sentido descendente no solo.	SARMAH; MÜLLER; AHMAD, 2004
Erosão	Transporte de partículas de solo com presença de agrotóxicos, levando à contaminação da água.	WICKERT <i>et al.</i> , 2023
Deriva de pulverização (<i>Drift</i>)	Transporte do agrotóxico pelo vento, durante a aplicação.	SPADOTTO, 2006
Metabolismo	Decomposição do agrotóxico através de mecanismos de degradação química ou microbiana. Geralmente envolve múltiplas etapas: oxidação, redução e hidrólise.	FANTKE & JURASKE, 2013
Lavagem	Processo de remoção de agrotóxicos, o qual depende da solubilidade do mesmo em água ou em diferentes solventes químicos.	DORDEVIC & DUROVIC-PEJCEV, 2016
Fotólise	Processo químico de degradação do agrotóxico que ocorre, preferencialmente, no ar e na água.	LYONS & HAGEMAN, 2021
Hidrólise	Reação química na qual um composto é convertido em outro, pela absorção de água.	USEPA, 2023c

2.2.4 Legislações para regularização da presença de agrotóxicos na água de consumo humano e padrões de potabilidade

Como o Brasil é um dos maiores consumidores mundiais de agrotóxicos e, devido principalmente às propriedades desses contaminantes, normalmente associadas a diversos tipos de disfunções endócrinas, desregulações imunológicas e ao câncer; diversos autores vêm desenvolvendo estudos nos quais avaliam a presença dos agrotóxicos em águas de consumo, bem como seus efeitos na saúde humana. Panis *et al.* (2022) realizaram estudos no estado do Paraná, o segundo maior produtor de grãos do Brasil e, conseqüentemente, um dos principais consumidores de agrotóxicos no país. Os autores avaliaram a contaminação das águas de abastecimento por agrotóxicos e relacionaram com as ocorrências de cânceres na população. De acordo com os mesmos, na maioria dos municípios, as concentrações de agrotóxicos potencialmente cancerígenos estavam significativamente acima dos limites estabelecidos pela legislação e, ainda, houve uma forte correlação entre a contaminação e os casos de câncer no Estado, chegando a mais de 80% dos casos registrados da doença serem atribuídos aos agrotóxicos mancozebe-ETU e diuron; evidenciando como a contaminação das águas pode aumentar o risco da ocorrência de doenças, como o câncer (PANIS *et al.*, 2022).

Fica então evidenciada a importância de se regulamentar os agrotóxicos e as concentrações aceitáveis desses contaminantes, presentes nas águas destinadas ao consumo humano. A partir do Decreto Federal nº 79.367 de 1977 ficou definida a competência do Ministério da Saúde para legislar sobre as normas e padrões de potabilidade da água para consumo humano no Brasil (BRASIL, 1977).

Nesse sentido, a Portaria GM/ MS nº 888, de 04 de maio de 2021, a qual altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017, do Ministério da Saúde (antiga Portaria MS nº 2.914 de 2011), traz uma lista contendo os padrões de potabilidade de alguns dos agrotóxicos utilizados no país, bem como de outras substâncias consideradas perigosas para os seres humanos. O atual padrão de potabilidade regulamenta 40 padrões contendo 54 compostos e metabólitos, sendo deixados de fora diversos contaminantes que, mesmo não contemplados, merecem atenção, uma vez que alguns deles estão no topo da lista dos mais vendidos no país, além do fato de que suas propriedades aumentam as chances de sua ocorrência em corpos hídricos (BRASIL, 2021; DE DEUS, BRANDT & PEREIRA, 2022).

2.3 MODELAGEM PARA ESTIMATIVA DA CONCENTRAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM ÁGUA SUPERFICIAL – *PESTICIDE WATER CALCULATOR (PWC)*

O PWC é uma ferramenta regulatória disponibilizada gratuitamente pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), que a utiliza com a finalidade de modelar a concentração de agrotóxicos em águas superficiais. Conforme pode ser observado através do modelo conceitual apresentado na Figura 1, o PWC simula um campo tratado com agrotóxico e um corpo d'água adjacente ao mesmo. Dessa forma, processa e estima as concentrações que serão encontradas nas águas superficiais, permitindo o uso na avaliação do risco ecológico e para a saúde humana (YOUNG, 2019).

Figura 1 – Modelo conceitual utilizado pela USEPA para estimar o destino e transporte de agrotóxicos para água superficial



Fonte: Adaptado de YOUNG (2019).

Assim, o modelo leva em consideração o método de aplicação do agrotóxico e o mecanismo de transporte do mesmo, bem como mecanismos de sorção e dissipação. Durante a precipitação e eventos de irrigação, o agrotóxico pode ser transportado para o corpo d'água, via escoamento superficial e através de processos erosivos, enquanto o transporte aéreo para o corpo d'água pode ocorrer no momento de aplicação. No corpo d'água, o agrotóxico pode se dissipar ainda mais, como resultado do metabolismo, hidrólise, fotólise, depuração e soterramento. Dessa forma, os processos envolvidos podem ser parametrizados com estudos e dados apresentados pelos fabricantes dos agrotóxicos, combinados com algumas outras suposições ambientais padrão (YOUNG, 2019).

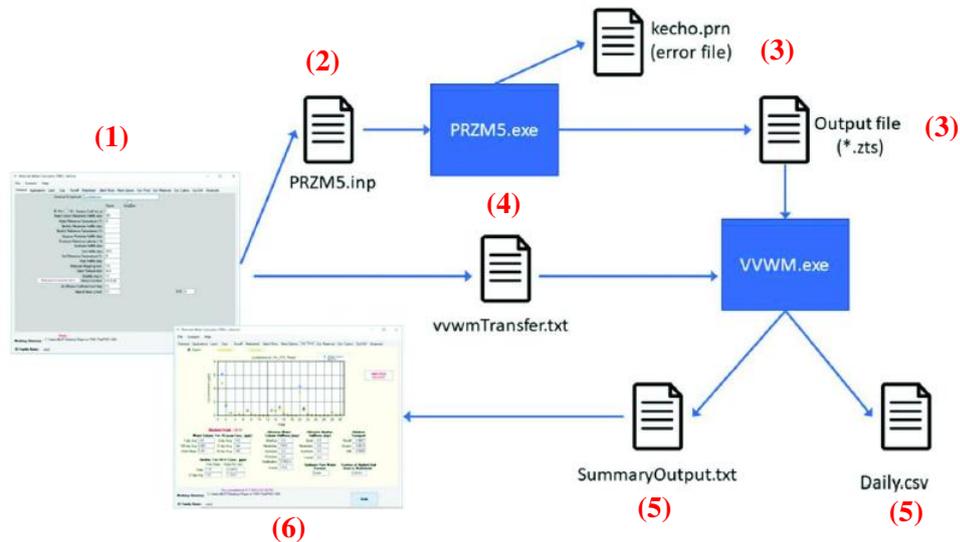
O PWC é uma interface gráfica que compreende três componentes principais: um modelo do campo, um modelo para o corpo hídrico e a interface com o usuário. O modelo do campo é simulado através da ferramenta *Pesticide Root Zone Model* (PRZM), já o modelo para o corpo hídrico é simulado pelo *Variable Volume Waterbody Model* (VVWM). Ambos os modelos foram desenvolvidos pela USEPA, de forma independente do PWC (YOUNG, 2019). Assim, o PWC utiliza o PRZM a fim de modelar a hidrologia da paisagem, bem como o destino químico e os processos de transporte do contaminante. Em seguida, vincula as saídas do PRZM a um modelo aplicado à água superficial do corpo receptor, o VVWM.

De forma simplificada, o PRZM simula o movimento dos agrotóxicos no solo insaturado, dentro e imediatamente abaixo da zona radicular da planta. Dessa forma, é

responsável por indicar as concentrações das massas que serão emitidas, como resultado das aplicações feitas em campo (escoamento superficial, erosão e deriva). Esses servirão de entrada para o modelo VVWM, o qual simulará o transporte e destino dessas substâncias químicas, levando em consideração fatores hidrológicos e os processos dos agrotóxicos, resultando nas concentrações que serão encontradas nas águas superficiais (YOUNG & FRY, 2014; YOUNG & FRY, 2019).

Dessa forma, os arquivos de texto de saída de uma ferramenta se tornam a entrada da seguinte. Assim, os passos a seguir são: (1) o usuário deve inserir dados na interface PWC; (2) a interface PWC cria uma entrada PRZM (przm5.inp); (3) O PRZM5 executa e cria um arquivo de saída (*.zts) e um arquivo de captura de erro (kecho.prn); (4) o VVWM lê a saída PRZM5 com informações adicionais específicas do corpo hídrico (vwwmTransfer.txt) a partir da interface com o PWC; (5) O VVWM executa e cria um arquivo de saída (SummaryOutput.txt), bem como um arquivo de saída auxiliar (Daily.csv), o qual contém as concentrações diárias para uma análise mais detalhada e finalmente, (6) a interface PWC lê a saída VVWM e o apresenta em um formato que facilita as avaliações do risco (YOUNG, 2019). A Figura 2 mostra, de forma simplificada, a estrutura do PWC, com suas ferramentas de interface, submodelos, entradas e saídas.

Figura 2 – Estrutura do PWC com os submodelos, entradas e saídas



Fonte: Adaptado de YOUNG (2019).

Como a modelagem aplicada no PWC utiliza as características do local a ser modelado; como clima, solo, hidrologia e práticas locais de plantio específicos da cultura; é

possível realizar simulações a partir de cenários pré-estabelecidos, como os disponibilizados pela própria USEPA, desenvolvidos para os mais diversos estados norte americanos. Além disso, o *software* permite que o usuário realize parametrizações, a partir de dados específicos da região a qual se deseja estudar, bem como os cenários da cultura e agrotóxico a serem avaliados (USEPA, 2020).

A ferramenta do PWC utiliza como dados de entrada os cenários que deverão ser modelados. Dessa forma, apresenta seis abas principais que devem, obrigatoriamente, ser preenchidas com todas as informações necessárias ao *software*. Conforme pode ser observado através da Figura 3, a primeira aba que deve ser preenchida é a *Chemical* (físico-química), em seguida as abas *Applications* (aplicações), *Land* (terreno), *Crop* (cultura), *Runoff* (escoamento superficial) e *Watershed* (bacia hidrográfica a ser modelada) (USEPA, 2020).

Figura 3 – Interface do PWC, versão 2.001



Fonte: USEPA (2022).

Na Aba “*Chemical*” devem ser inseridas as informações referentes às propriedades físico-químicas do agrotóxico avaliado, conforme disposto na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros que devem ser inseridos na aba *Chemical* do PWC

Parâmetro	Observação
Koc	Indica que Kd deve ser calculado multiplicando o coeficiente de sorção pelo conteúdo de carbono orgânico de cada horizonte.
Kd	Indica que o coeficiente de sorção é o valor Kd inserido diretamente no programa, sem ajustes. Todas as camadas de solo terão o mesmo Kd com esta opção.
Tempo de meia vida na coluna d'água	Representa o tempo de meia-vida de degradação que se aplica a todas as formas do produto químico na coluna de água. Deve corresponder à temperatura de referência da coluna de água.
Temperatura de referência da água	Temperatura na qual a degradação da coluna de água se aplica.
Tempo de meia vida aquática anaeróbica	Representa um tempo de meia-vida de degradação que se aplica a todas as formas do produto químico na camada bentônica. O tempo de meia-vida inserido deve corresponder à referência de temperatura bentônica.
Temperatura de referência anaeróbica em água	Temperatura na qual a degradação bentônica se aplica.

Continua...

Continuação...

Tempo de meia-vida devido a Fotólise em água	Representa a taxa média de fotólise próxima à superfície em 24 horas.
Latitude de referência da fotólise	Latitude na qual o teste de fotólise foi projetado a representar.
Tempo de meia-vida devido a Hidrólise	Representa o tempo de meia-vida via hidrólise relevante.
Tempo de meia vida na superfície do solo	Representa o tempo de meia-vida total do sistema, normalmente obtido a partir de um teste de degradação realizado em solo úmido (metabolismo aeróbio do solo).
Temperatura de ref. do solo	Temperatura na qual a degradação do solo se aplica.
Tempo de meia vida de degradação foliar	Representa o tempo de meia-vida de um agrotóxico na folhagem.
Peso molecular	Peso molecular do agrotóxico.
Pressão de vapor	Pressão de vapor do agrotóxico a 25 °C.
Solubilidade	Solubilidade do agrotóxico em água a 25 °C.
Constante de Henry	Constante adimensional da Lei de Henry (KH).
Coefficiente de difusão de ar	Está relacionado com a energia cinética associada ao movimento molecular e é dependente do peso molecular do composto.
Calor de Henry	Entalpia da mudança de fase de solução aquosa para solução de ar.

Fonte: Adaptado de USEPA (2015). Legenda: Koc = coeficiente de sorção normalizado pela fração de carbono orgânico do solo. Kd = coeficiente de distribuição.

A aba *Applications* foca em dados de entrada que irão descrever as características de aplicação do produto químico no solo e utiliza, entre outros, dados constantes na bula do agrotóxico aplicado. Nela devem ser inseridas informações sobre a dose e as práticas agrícolas do uso de produtos à base do agrotóxico. A Tabela 4 resume os dados que devem ser inseridos nesta aba.

Tabela 4 - Dados que devem ser inseridos na aba *Applications* do PWC

Dado de Entrada		Observação
Número de aplicações	-	Podem ser especificadas até 50 aplicações do agrotóxico por ano.
Datas de aplicação absolutas e relativas	-	Ao selecionar o botão de opção apropriado, as datas de aplicação de agrotóxicos podem ser inseridas como datas absolutas (Dia/Mês), ou como datas relativas à data de emergência (por exemplo, 10 dias após a emergência).
Especificar Anos	-	O usuário pode especificar o ano para cada data de inscrição clicando nesta caixa de seleção (opcional).
Método de Aplicação	Dias desde o surgimento	Em relação à data de emergência da cultura para cada aplicação.

Continua...

Continuação...

	Quantidade (Kg/ha)	Massa aplicada do agrotóxico, por área.
	Abaixo da cultura	Distribui o agrotóxico sob a copa no solo, com profundidade de 4 cm.
	Acima da Cultura	Agrotóxico interceptado pela folhagem na proporção da cobertura aérea da folhagem, no momento da aplicação.
	Uniforme	O agrotóxico é aplicado uniformemente na profundidade especificada pelo usuário.
	Profundidade @	O agrotóxico é colocado inteiramente em uma profundidade específica.
	Banda T	O agrotóxico é distribuído a uma profundidade especificada pela profundidade de incorporação, com uma fração especificada, colocada nos 2 cm superiores.
	Δ	A massa de agrotóxicos é distribuída no solo de forma linear, aumentando com a profundidade até a profundidade especificada pelo usuário.
	∇	O agrotóxico é distribuído no solo de forma linear, diminuindo com a profundidade até a profundidade especificada pelo usuário.
Profundidade	cm	Profundidade de incorporação de agrotóxicos para os métodos de aplicação <i>Incorporate</i> , <i>@Depth</i> e <i>T-Band</i> .
Divisão da Banda-T	-	Fração da taxa de aplicação que será aplicada aos 2 cm superiores em uma aplicação de banda T.
Continuação...	-	-
Continua...	Eff.: A eficiência, que é um multiplicador da taxa de aplicação no PRZM.	Os valores de eficiência e deriva de pulverização dependem de qual corpo d'água é usado.
Informações de Aplicação Específicas do Corpo d'água:	Deriva (Drift): A fração de deriva de pulverização é usada para calcular a carga de deriva.	
Ocultar Reservatório, Ocultar Lagoa e Ocultar Personalizado	-	O usuário pode selecionar qualquer uma dessas três caixas de seleção para ocultar os valores de eficiência e deriva de pulverização na interface para um corpo d'água específico.
Refinamentos da aplicação	As aplicações ocorrem a cada [] Ano(s).	As aplicações podem ser retidas por intervalos definidos durante as simulações.
	As aplicações ocorrem a partir do ano:	Este parâmetro permite que as aplicações ocorram em algum momento posterior ao primeiro ano da simulação.
	As aplicações ocorrem ao ano:	Este parâmetro permite que as aplicações terminem em algum momento anterior ao último ano da simulação.
Análise de lote na janela de aplicação	Aplique agrotóxicos em uma janela de tempo	Isso iniciará uma execução em lote de simulações com diferentes datas de aplicação.

Continua...

Continuação...

Janela	Ao usar a janela de tempo do aplicativo, essa entrada é o comprimento da janela.
Etapa	Ao usar a janela de tempo, a etapa permite pular dias dentro da janela do aplicativo ao iniciar a próxima simulação na execução em lote.

Fonte: Adaptado de USEPA (2015).

A aba “*Land*” é subdividida em campos para entrada do arquivo .dvt, do PRZM5, com os parâmetros meteorológicos, dados dos fatores hídricos, de irrigação e das camadas dos solos. Para uma simulação padrão, esses valores são especificados pelos cenários padrões da USEPA e os usuários não interagem com esta aba. Já para aplicações de parametrizações, esta aba facilita a criação e manipulação de cenários. Nela também é possível fazer a identificação do cenário, identificação esta que constará no arquivo de saída.

Na aba “*Crop*” devem ser inseridos os dados da cultura selecionada para o estudo, como: data de emergência da cultura, data de maturação, data de colheita, profundidade da raiz (cm), cobertura do dossel (%), altura (cm), retenção de água na folha (cm) e remoção da folhagem.

A aba de “*Runoff*” reúne os parâmetros relacionados ao escoamento superficial. A Tabela “*Day Mon CN C N*” especifica o dia, mês, números de curva e parâmetros de erosão USLE (fator de gerenciamento de cobertura de perda de solo universal [C] e número de produtos químicos na simulação [N]) por até 40 vezes por ano. A Tabela 5 resume outros dados que devem ser inseridos nesta aba.

Tabela 5 – Dados que devem ser inseridos na aba *Runoff* do PWC

Dado de Entrada	Observação
USLE K	Especifique a equação universal de perda de solo da erodibilidade do solo.
USLE LS	Especifique o fator topográfico da equação universal de perda de solo.
USLE P	Especifique o fator de prática da equação universal de perda de solo
IREG	Especifique a localização do hietógrafo de 24 horas do NRCS*
<i>Slope (%)</i>	Especifique a inclinação do caminho do fluxo hidráulico.
Extração de Escoamento e Erosão PRZM5	
I. Distribuição do Escoamento na Superfície:	
R-Depth (cm)	Insira a profundidade mais baixa na qual o escoamento interage com o solo.
R-Dcline (cm)	Insira o declínio exponencial da interação de escoamento em função da profundidade.

Continua...

Continuação...

<i>Efficiency</i>	Insira a quantidade de escoamento que interage com o solo.
II. Distribuição de Solos Erodidos:	
E-Depth (cm)	Insira a profundidade mais baixa na qual a erosão interage com o solo.
E-Divide (1/cm)	Insira o declínio exponencial da interação da erosão em função da profundidade.
<i>Efficiency</i>	A contribuição do solo erodido no escoamento. Insira a fração do solo erodido que interage com a superfície para remoção do agrotóxico.
*Natural Resources Conservation Service (EPA, 2020a).	

Fonte: Adaptado de USEPA (2015).

Na aba “*Watershed*” é possível executar vários corpos d’água simultaneamente. O corpo hídrico que a USEPA utiliza para avaliação dos impactos ambientais causados por agrotóxicos, referido como “Lagoa Padrão”, possui características específicas, como área superficial de 1 hectare, com coluna d’água de 2 metros de profundidade e 5 centímetros de profundidade na região bentônica. Ainda, nesse modelo, é considerado que a bacia hidrográfica associada a esta lagoa possui uma área de 10 hectares, e que a cultura cubra 100% da área disponível para aplicação do agrotóxico (YOUNG, 2019).

Já o modelo de “Reservatório Padrão”, utilizado pela USEPA para estimar os efeitos dos agrotóxicos na saúde humana, através da avaliação em água potável, consiste em um corpo hídrico maior que a lagoa, com 5,2 hectares de área, com profundidade fixa de 2,74 metros, o qual admite que a água flua através do sistema, permitindo que o agrotóxico saia do reservatório padrão, o que não é possível no modelo da lagoa padrão. No modelo de reservatório, a bacia hidrográfica associada possui uma área igual a 172 hectares. Dessa forma, o maior tamanho da bacia implica no fato de ser improvável que 100% da bacia seja ocupada pela cultura e, conseqüentemente, seja tratada com agrotóxico. Dessa forma, a USEPA admite que apenas uma fração desta área esteja disponível para a aplicação do agrotóxico, sendo a fração de área coberta pela cultura o único parâmetro que o usuário pode alterar na tabela de dimensões da bacia hidrográfica e do corpo hídrico, na coluna referente ao reservatório padrão USEPA (YOUNG, 2019).

A Figura 4 resume, de forma esquemática, os modelos padrões estabelecidos pela USEPA, tanto para a lagoa (*EPA Pound*) quanto para o reservatório (*EPA Reservoir*).

Figura 4 – Esquemas dos modelos padrões USEPA para lagoa e reservatório, respectivamente

Modelo Lagoa Padrão USEPA Modelo Reservatório Padrão USEPA



Fonte: Adaptado de Young (2019).

Para a simulação parametrizada, a qual utiliza dados próprios da bacia hidrográfica estudada, é necessário montar uma base de dados contendo parâmetros de entrada, conforme Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros de entrada para a simulação parametrizada

Dado de Entrada	Observação:
Field Area (m ²)	Área do campo
Water Body Area (m ²)	Área superficial do corpo hídrico
Initial Depth (m)	Profundidade em que a simulação começa
Max Depth (m)	Profundidade em que ocorrerá o transbordamento
Hydraulic Length (m)	Comprimento hidráulico
Cropped Area Fraction	Fração da bacia hidrográfica que será utilizada para aplicação de agrotóxicos
Base Flow (m ³ /s)	Fluxo básico - Configuração padrão = 0.0

Fonte: Adaptado de USEPA (2015).

Ainda, como pôde ser observado através da Figura 3, existem outras sete abas seguintes às abas de inserção de dados, sendo elas: *Batch Runs* (execução em “lotes”), a qual permite a execução de vários cenários, caso desejado; *More Options* (mais opções), que permite inserir saídas adicionais do PRZM5; *Out: Pond* (saída: lagoa), aba que fornece os resultados para o modelo de lagoa da USEPA; *Out: Reservoir* (saída: reservatório), fornece os resultados para o modelo de reservatório de água potável da USEPA; *Out: Custom* (saída: personalizado), fornece os resultados para o corpo hídrico definido pelo usuário; *Out: GW*

(saída: *Ground Water*), fornece os resultados quando selecionado o modo de águas subterrâneas; *Advanced* (avançado), esta aba é usada principalmente pelos desenvolvedores do programa, com a finalidade de testes (YOUNG, 2016).

Dessa forma, a aplicação do PWC, como ferramenta de cálculo e estimativa da contaminação de corpos hídricos por agrotóxicos, vem sendo amplamente reportada em diversos estudos, tendo em vista que é a mais recente e completa utilizada para fins regulatórios, tanto nos Estados Unidos quanto no Canadá (USEPA, 2020).

Em 2018 Laetz *et al.* realizaram uma avaliação de risco a partir da toxicidade de misturas de agrotóxicos, com finalidades regulatórias. Para tal, foram avaliadas três categorias de misturas de agrotóxicos: produtos formulados (um produto contendo vários ingredientes ativos), misturas em tanques (múltiplos agrotóxicos aplicados simultaneamente) e misturas ambientais (resultantes do uso de agrotóxicos no campo). As concentrações das exposições foram calculadas a partir do uso do modelo PWC, da USEPA. De acordo com os autores, os resultados mostraram que é possível prever a toxicidade das misturas, utilizando os dados disponíveis inseridos no PWC, sendo as informações e previsões geradas possíveis de serem usadas em situações regulatórias e avaliações de riscos ecológicos.

Sinnathamby *et al.* (2019) utilizaram o modelo PWC para a previsão da concentração de agrotóxicos em águas superficiais e sedimentos, em habitats de piscinas vernais. Foram implementadas abordagens determinísticas e probabilísticas, bem como o modelo parametrizado para três bacias hidrográficas agrícolas vernais localizadas em San Joaquin, Bacia hidrográfica no Vale Central da Califórnia. Foram avaliados os agrotóxicos clorpirifós, diazinon e malathion. De acordo com os autores, os resultados gerados a partir da calculadora do PWC foram consistentes com os observados em campo. Para a análise da sensibilidade, os parâmetros número da curva (CN), taxa de aplicação, eficiência de aplicação, ponto de murcha da planta e a capacidade de campo foram os mais importantes na simulação da concentração de agrotóxicos na coluna d'água em piscinas vernais. Os quatro parâmetros da equação universal de perda de solo (USLE K, LS, P e C) também foram identificados como parâmetros-chaves para a determinação da concentração de agrotóxicos na coluna de água e zona bentônica, especialmente para diazinon e clorpirifós. Segundo os autores, os resultados indicam que o escoamento e a erosão do solo podem ser os processos reguladores para esses agrotóxicos.

Rumschlag, Bessler e Rohr (2019) utilizaram o PWC para gerar concentrações ambientais máximas (EECs) para 31 herbicidas e inseticidas previamente selecionados. Para cada agrotóxico, os autores geraram EECs para lagoas e reservatórios em cada um dos cinco Estados norte-americanos selecionados (Illinois, Mississippi, Carolina do Norte, Ohio e Pensilvânia). A partir das avaliações realizadas, foi possível concluir que concentrações ambientais estimadas a partir do destino do contaminante por modelos de transporte representam, atualmente, o melhor método de análise, uma vez que são de baixo custo, baixo esforço e apresentam metodologia consistente. No entanto, afirmam que os modelos devem ser constantemente melhorados, para aumentar ainda mais a precisão das previsões.

Purucker (2020) analisou o modelo regulatório PWC para avaliar seu desempenho em ambientes urbanos e para identificar parâmetros sensíveis. Para tal, empregou abordagens determinísticas e probabilísticas para simular a concentração de bifentrina no escoamento superficial de 4 drenos pluviais urbanos, localizados em Placer e no condado de Sacramento. A abordagem determinística utilizou estimativas conservadoras (altas) para os dados do modelo para calcular as concentrações. Já a abordagem probabilística buscou abordar variabilidade, através do modelo. Em seguida, o autor realizou uma análise de sensibilidade global, a fim de identificar parâmetros sensíveis em relação à variabilidade dos resultados do modelo, com o intuito de fornecer as informações necessárias para priorizar os esforços de redução da incerteza, concentrando-se em parâmetros altamente sensíveis, além de fornecer informações sobre as relações de entrada-produto do modelo.

D'Andrea *et al.* (2020) utilizaram o PWC para prever o destino dos agrotóxicos em cinco localidades da região do Pampa da Argentina, simulando aplicações dos agrotóxicos 2,4-D (móvel, baixo Kd) e glifosato (ligação ao solo, alto Kd). Os autores destacam a importância do estudo como um primeiro passo para o desenvolvimento e expansão de modelos probabilísticos de avaliação de risco de contaminação de corpos d'água na Argentina, bem como em diversos outros locais.

De forma análoga, nos estudos realizados por Indoval, Cassiraga e Rodrigo-Illarri (2020) foi aplicado o PWC para simular o destino e transporte de agrotóxicos na zona não saturada de um aquífero em Valência, na Espanha, onde as concentrações de agrotóxicos encontradas nas águas eram maiores que os valores máximos permitidos pela legislação espanhola. Os autores simularam diversos cenários, a fim de verificar a sensibilidade do modelo. Assim como D'Andrea *et al.* (2020), os autores salientam a importância do PWC

como um primeiro passo para o desenvolvimento da ERA e realçam a validade da ferramenta numérica, como forma de prever e analisar o destino e transporte dos contaminantes no solo e nas águas.

No Brasil, De Oliveira Kaminski e Vieira (2022) realizaram uma parametrização do modelo PWC da USEPA, para um cenário brasileiro. Para tal, consideraram como ingrediente ativo o glifosato, aplicado na cultura de cana-de-açúcar. As autoras conseguiram demonstrar, através de seus estudos, a importância de gerar cenários mais realistas para o Brasil, ao se aplicar o PWC, uma vez que o mesmo considera apenas as condições locais norte-americanas.

Casallanovo *et al.* (2023) realizaram uma análise de sensibilidade qualitativa, a fim de entender quais os parâmetros mais importantes no PWC para estimar concentrações ambientais em águas superficiais, em cenários brasileiros. Para tal, foram propostos dois cenários de plantação de milho, em duas regiões distintas: Uberlândia (Minas Gerais) e Arapoti (Paraná); bem como dois herbicidas com diferentes propriedades, os quais os autores identificaram como Herbicida 1 e Herbicida 2. Os parâmetros avaliados foram: %OC, CN, USLE.C, N, USLE.K, USLE.P, Slope, IREG, USLE.LS, Dias desde a emergência. Os resultados demonstraram que os parâmetros de importância eram diferentes para cada local, provavelmente devido às características do solo e padrões meteorológicos de cada área. Assim como De Oliveira Kaminski e Vieira (2022), os autores destacaram a importância do desenvolvimento de cenários locais, a fim de fornecer mais realismo para estimar a exposição a agrotóxicos.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Serão apresentados e detalhados os passos metodológicos seguidos neste trabalho, iniciando com a área selecionada para o desenvolvimento da pesquisa; a definição da cultura e dos agrotóxicos prioritários; e finalizando com a modelagem para estimativa da contaminação.

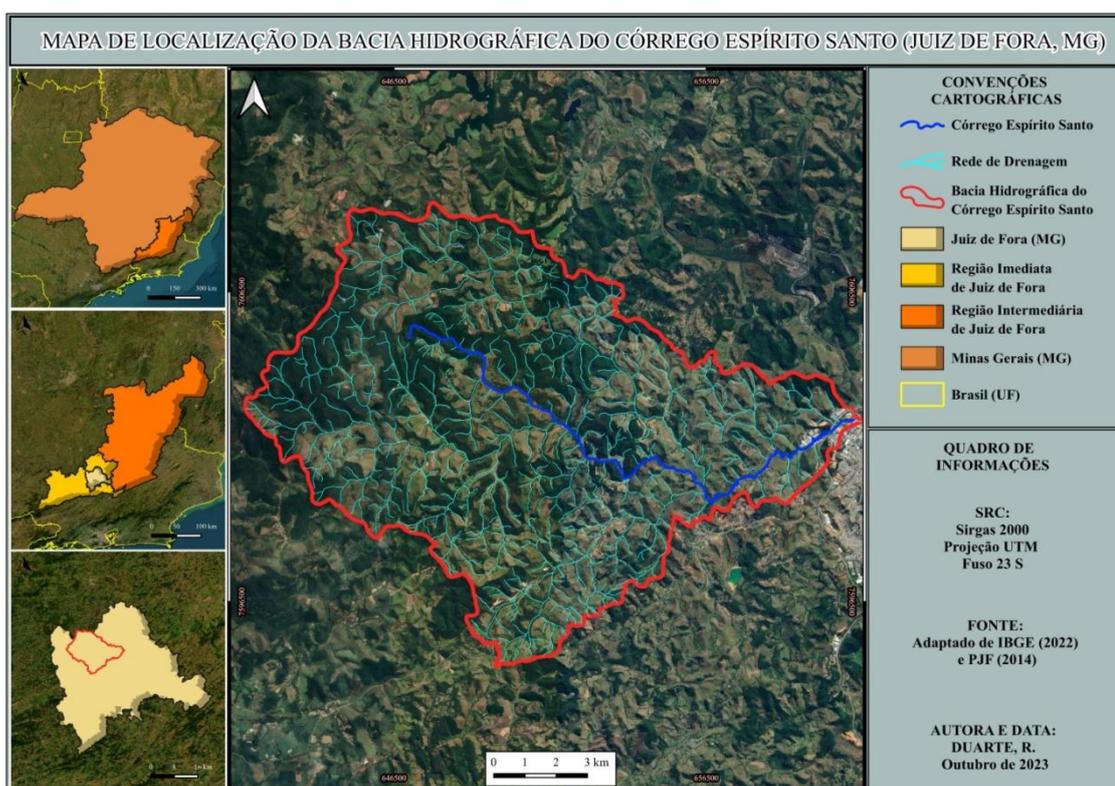
3.1 ÁREA DE ESTUDO

Para a realização da estimativa da contaminação de água superficial por agrotóxicos foi selecionada a bacia hidrográfica do Ribeirão Espírito Santo (ou Córrego Espírito Santo), localizado no município de Juiz de Fora, Minas Gerais. A área de estudo foi selecionada por apresentar algumas das características desejadas à finalidade da pesquisa, bem como por estar

localizada no município onde este estudo foi conduzido. Dessa forma, buscou-se trazer contribuições científicas para a região.

A Figura 5 consiste em um mapa de localização do manancial de estudo, o qual foi desenvolvido no *software* livre de geoprocessamento QGIS (QGIS, 2022), assim como os demais mapas produzidos neste estudo. Tal mapa foi gerado a partir da obtenção dos limites municipais, mesorregião e o contorno do estado, todos obtidos no repositório de Malhas Territoriais do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2022). Por sua vez, a área da bacia hidrográfica do Córrego Espírito Santo foi extraída a partir das bases cartográficas da Prefeitura de Juiz de Fora (PJF, 2014).

Figura 5 – Mapa de localização da Bacia Hidrográfica do Córrego Espírito Santo



Fonte: Adaptado de IBGE (2022); PJF (2014). Elaborado pela autora.

O município de Juiz de Fora fica localizado ao sudoeste do Estado de Minas Gerais, mesorregião geográfica da Zona da Mata Mineira, sob as coordenadas 21°41'20" Sul e 43°20'40" Oeste (Estação climatológica da UFJF). Possui área territorial de aproximadamente 1.435 km², sendo sua altitude máxima de 1.104 m e mínima de 467 m. O clima de Juiz de Fora é caracterizado como Tropical de Altitude (CWA, segundo Koeppen), com dois períodos distintos, um menos quente e mais seco (de abril a setembro) e outro mais quente e chuvoso (de outubro a março), com média anual de 1.494,87 mm de chuva. O bioma predominante é a

Mata Atlântica (TAVARES *et al.*, 2021; IBGE, 2022; PJF, 2022) e os solos da região são predominantemente latossolos vermelhos e vermelhos amarelados, latossolos amarelos e cambissolos (PINTO *et al.*, 2014).

A bacia hidrográfica do Ribeirão Espírito Santo (BHRES) tem como curso d'água principal o Ribeirão Espírito Santo, o qual atravessa todo o distrito industrial da cidade, até desaguar no rio Paraibuna (MACHADO, 2012; DA SILVA *et al.*, 2020). Apresenta como uso principal o abastecimento público de água potável para a população do município de Juiz de Fora. Além disso, também serve ao consumo industrial, bem como às atividades agropecuárias da região, chegando a produzir mais de 620 litros de água por segundo e abastecendo cerca de 40% do município. Por ser um manancial de passagem, ou seja, a captação da água é feita diretamente no leito do curso d'água, o Ribeirão Espírito Santo não possui barragem de reserva (CESAMA, 2023).

A maior parte da bacia está localizada em zona rural, a noroeste do município de Juiz de Fora, entre as coordenadas geográficas 21°36'41" e 21°44'48" Sul e 43°26'30" e 43°37'46" Oeste. A BHRES é afluente da bacia do Rio Paraibuna pela margem direita, pertencendo à grande bacia do Rio Paraíba do Sul. Seu ponto de maior altitude está localizado próximo à Fazenda da Laje, com 914 m de altitude; e o mais baixo, 640 m de altitude, fica localizado na foz do Ribeirão do Espírito Santo, em sua chegada ao Rio Paraibuna. Seus principais afluentes são o Córrego Gouveia e o Córrego Vermelho, pela margem esquerda, e os córregos Barreiro e Penido, pela margem direita (CESAMA, 2023; PINTO, 2014).

A ocupação da BHRES é predominantemente composta por propriedades rurais, sendo mais de 95% de sua área ocupada por pastagens, silvicultura e matas; fator que justifica a escolha deste manancial de abastecimento, frente aos demais existentes no município. Quanto à ocupação antrópica, a maior parte está concentrada próxima ao seu exutório, onde está localizada parte do distrito industrial do município (PINTO, 2014).

3.2 DEFINIÇÃO DAS CULTURAS E AGROTÓXICOS PRIORITÁRIOS

Para realizar a modelagem para estimativa da contaminação por agrotóxicos, usando o PWC, são fundamentais o estabelecimento da cultura a ser avaliada, bem como dos agrotóxicos aplicados nessa cultura. Praticamente todos os parâmetros de entrada no programa dependem da definição desses componentes. Cada cultura é processada juntamente com apenas um dos agrotóxicos e seus metabólitos. Assim, no caso de se avaliar uma cultura e dois agrotóxicos selecionados, por exemplo, é necessário preencher dois conjuntos de dados,

em arquivos diferentes: um para a cultura com o agrotóxico I e metabólitos; e outro para a cultura com o agrotóxico II e metabólitos.

3.2.1 Definição da cultura a ser avaliada

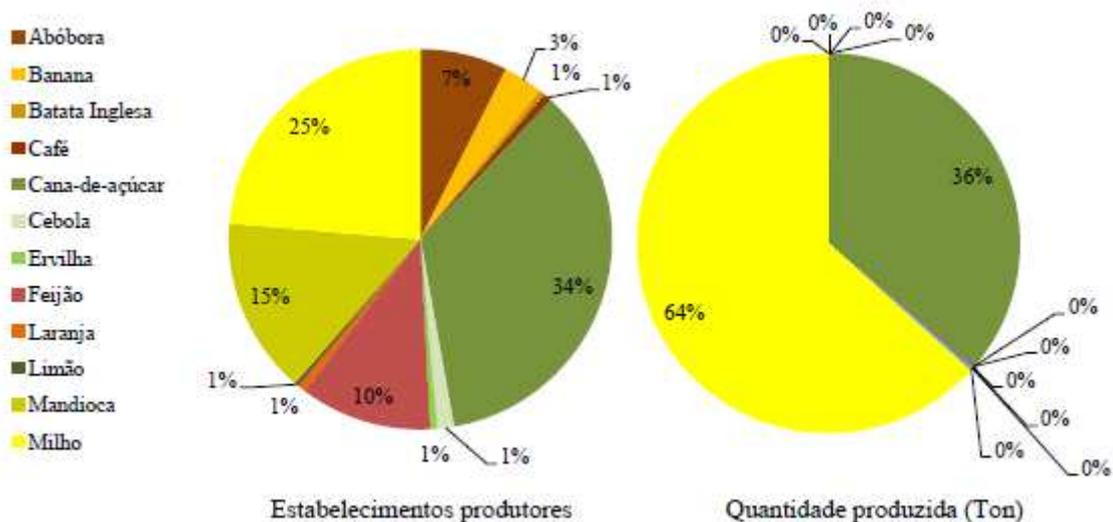
Definida Juiz de Fora como a cidade onde o estudo seria desenvolvido, para estabelecer qual cultura seria mais representativa na região, foi realizada consulta ao banco de dados do IBGE, a partir do Censo Agropecuário do município (IBGE, 2017).

O censo agropecuário fornece um conjunto de informações a respeito dos estabelecimentos agropecuários, bem como as atividades neles desenvolvidas. A partir dessas informações, foi possível obter dados como: todos os cultivos praticados no município, o número de estabelecimentos que produzem cada cultura, além da quantidade produzida (IBGE, 2017).

Para a definição da cultura a ser avaliada, foi utilizado o método proposto por Motta, Leite e Pereira (2022), através do qual são identificadas as culturas mais significativas para a área de estudo, através do percentil de 25% do número de estabelecimentos que as produzem, bem como de suas produções totais, como ponto de corte. Segundo os autores, que realizaram sua pesquisa na mesma região deste estudo, o cálculo deste percentil representa um valor a partir do qual se encontram 75% dos dados, o que apresenta boa representatividade e exclui culturas com produção baixa e/ ou insignificante. Assim, foram determinadas aquelas culturas que, de acordo com dados do IBGE, se apresentaram neste percentil de 25%.

Ao analisar os dados do IBGE, foi possível identificar que alguns dos principais cultivos praticados no município de Juiz de Fora são, em ordem decrescente de produção: milho, cana-de-açúcar, mandioca, feijão, banana, abóbora, café, laranja, batata inglesa, limão, cebola e ervilha. Dentre tais cultivos, os que mais se destacaram, com percentil igual ou acima de 25%, foram o do milho e da cana-de-açúcar, como é ilustrado através da Figura 6.

Figura 6 – Gráfico dos principais cultivos no município de Juiz de Fora - MG



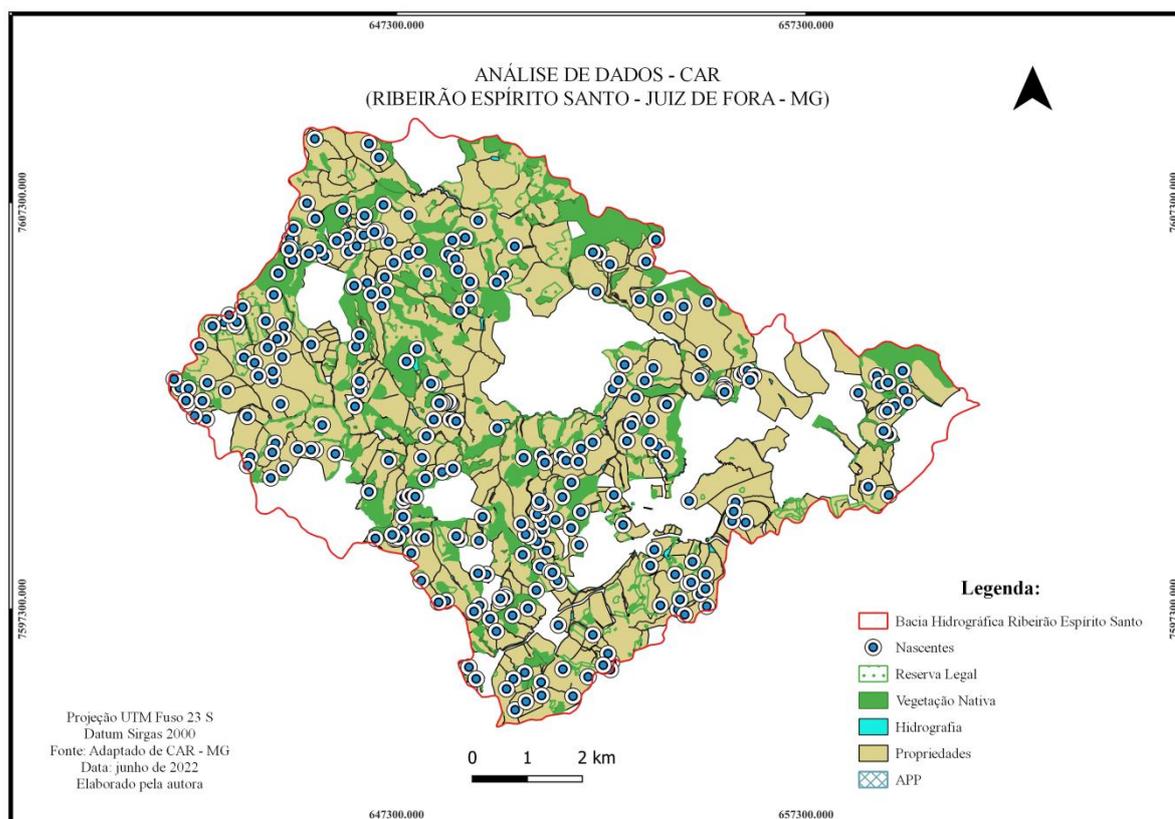
Fonte: Adaptado de IBGE (2017).

No que diz respeito ao número de estabelecimentos produtores, as demais dez culturas somam um total de 351 estabelecimentos. No entanto, a soma da produção dessas dez culturas é de apenas 253 toneladas, não chegando a representar nem 1% da produção total do município. Apesar de mais propriedades produzirem cana-de-açúcar (301 propriedades), o milho (202 propriedades) destaca-se por representar mais de 60% de toda produção do município (24.786 toneladas).

Ao estabelecer os principais cultivos praticados em Juiz de Fora, foi necessário refinar o filtro, reduzindo a apenas uma cultura, já que a modelagem para cada cultura requer a construção de uma base de dados de entrada para alimentar o programa muito grande, o que não caberia ser processado em um primeiro momento, neste estudo.

Assim, para escolha da cultura prioritária específica para a região do estudo, foi realizado um mapeamento de toda a área da bacia hidrográfica do Ribeirão Espírito Santo, a partir dos dados disponibilizados pelo CAR (Cadastro Ambiental Rural), demarcando e limitando as propriedades rurais, ao longo da bacia, conforme Figura 7. Os espaços em branco no mapa se justificam por indisponibilidade de dados, uma vez que o próprio usuário é responsável por alimentar o sistema; ou, ainda, por estarem dentro da mancha urbana.

Figura 7 – Análise do CAR para a bacia hidrográfica do Ribeirão Espírito Santo



Fonte: Adaptado de CAR - MG (2023).

Em seguida, com o mapeamento realizado e, para validação da metodologia de escolha da cultura, foram realizadas visitas de campo na região de estudo, nos dias 07 e 15 de maio de 2022, nas quais foi percorrida toda a área pública da bacia selecionada, com o auxílio do aplicativo gratuito para Android MAPinr. O aplicativo permite gerenciar arquivos kml/ kmz e exibir seus arquivos gpx em diferentes mapas. Dessa forma, foi possível importar um documento com a delimitação da bacia e, assim, percorrer toda a área, com atualização de localidade do operador em tempo real. Além disso, foi possível filmar e fotografar as áreas de interesse para, posteriormente, importar as informações para o *software* QGIS, no qual foi feito o mapa de uso e ocupação, que será utilizado adiante.

Nas visitas de campo, foi possível observar que existem algumas plantações de milho ao longo da área pública da bacia. Uma das dificuldades em se mapear com precisão as áreas de ocorrência de cada cultivo foi o fato de grande parte da bacia ser composta por propriedades rurais particulares, como mostrado na Figura 8, dificultando o acesso ao interior das mesmas e, portanto, inviabilizando a realização de tal quantitativo. No entanto, como foram identificadas também diversas propriedades onde é praticada a bovinocultura e, sendo o

milho um dos principais alimentos para esses animais, esperou-se que, no interior dessas propriedades, também exista majoritariamente plantações de milho. Assim, tais premissas justificaram a escolha da cultura do milho como representativa para a bacia hidrográfica do Ribeirão Espírito Santo.

3.2.2 Definição dos agrotóxicos a serem avaliados

Para a definição dos agrotóxicos a serem avaliados nesse estudo, a princípio foram identificados todos os Ingredientes Ativos (IA's) utilizados no cultivo do milho, através da plataforma governamental AGROFIT (MAPA, 2022), a qual oferece uma listagem dos IA's autorizados nacionalmente para cada cultura; realizando ainda um paralelo com aqueles indicados pela EMBRAPA Milho e Sorgo para essa cultura (EMBRAPA, 2023). Aqueles que apareciam em ambas as referências foram selecionados, totalizando 155 compostos.

Em seguida, foram consultados dados relativos à comercialização de agrotóxicos no estado de Minas Gerais, disponibilizado pelo IBAMA, para o ano de 2020 (IBAMA, 2021); bem como dados de agrotóxicos com permissão de uso no Estado, disponibilizados pelo Instituto Mineiro de Agropecuária (IMA), reduzindo a busca para um total de 139 compostos autorizados no Estado, para uso no cultivo do milho (IMA, 2022).

A partir de então, dentre esses 139 compostos, buscou-se selecionar os agrotóxicos que contemplariam uso em todas as fases de desenvolvimento da cultura do milho, sendo elas: o pré-plantio, no qual pode ser realizada a capina química do terreno, ou ainda, utilizar o agrotóxico antes do plantio, incorporado ao solo, para uma melhor eficiência no controle das plantas daninhas; a pré-emergência, na qual é realizado o controle das plantas daninhas no estágio mais inicial, quando as sementes estão germinando e as plântulas ainda não emergiram; e o pós-emergência, no qual os agrotóxicos são aplicados depois da emergência das plantas daninhas e/ ou para o controle das pragas, antes ou depois da emergência do milho (EMBRAPA, 2023).

Na seleção dos agrotóxicos a serem avaliados, foi tomado o cuidado de selecionar, no mínimo, dois compostos de cada grupo: herbicidas, fungicidas e inseticidas. Foram selecionados aqueles desses grupos que se apresentaram como os mais vendidos no Estado de Minas Gerais.

De forma simplificada, a seleção foi feita segundo os seguintes critérios: i. ingredientes ativos mais utilizados na cultura do milho; ii. dos ingredientes ativos

selecionados em i, foram filtrados aqueles cuja comercialização e uso é autorizado no estado de Minas Gerais; e iii. dos filtros aplicados em i e ii, selecionou-se, no mínimo, dois ingredientes ativos de cada grupo, entre os mais vendidos em Minas Gerais, segundo o último levantamento realizado (IBAMA, 2021).

Assim, os herbicidas selecionados foram: glifosato, 2,4-D e atrazina. Os fungicidas foram: mancozebe e clorotalonil. Os inseticidas foram: acefato e clorpirifós. Ainda, alguns dos compostos selecionados possuem subprodutos de degradação (metabólitos), são eles: glifosato; atrazina; mancozebe e acefato. Seus principais metabólicos são, respectivamente: AMPA (ácido aminometilfosfônico); DEA (desetilatrizona); ETU (etilenotiourea) e metamidofós. Apesar de a atrazina possuir como metabólicos também o DIA (desisopropilatrizona) e DACT (diaminoclorotriazina), ambos não foram considerados neste estudo, por indisponibilidade de um grande número de dados, o que tornaria a base muito incompleta e, conseqüentemente, geraria resultados que se afastariam bastante da realidade.

A Figura 8 mostra, de maneira esquemática, as etapas do processo de seleção.

Figura 8 – Organograma das etapas para escolha dos agrotóxicos avaliados



Fonte: Elaborado pela autora. Legenda: Em vermelho está a ordem dos IA's mais vendidos em Minas Gerais, no ano de 2021 (MAPA, 2023).

Legenda: Entre parênteses e em vermelho, a ordem no ranking dos agrotóxicos mais vendidos no Estado de Minas Gerais, segundo dados do IBAMA, para o ano de 2020 (IBAMA, 2021).

3.3 MODELAGEM PARA ESTIMATIVA DO POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO – *PESTICIDE WATER CALCULATOR (PWC) – USEPA*

Como citado anteriormente, apesar de existirem diversos métodos desenvolvidos para a avaliação e estimativa da contaminação por agrotóxicos, para o presente estudo, foi proposto trabalhar com o modelo PWC (USEPA), por ser uma ferramenta atual e completa.

Foram consideradas três simulações distintas: a simulação L, na qual se admitiu que o sistema funcionaria como modelo de lagoa (*Pound*) estabelecido pela USEPA; a simulação R, onde se admitiu que o sistema funcionaria como modelo de reservatório (*Reservoir*) da USEPA; e a simulação P, na qual se utilizou uma parametrização para a realidade do local de estudo.

Para entrada de dados no modelo, foram utilizadas as seis primeiras abas do PWC, nas quais foram inseridos os parâmetros definidos para o corpo hídrico, cultura e agrotóxicos selecionados. Além disso, as abas “*Out: Pond*”, “*Out: Reservoir*” e “*Out: Custom*” foram utilizadas para gerar os resultados obtidos através da modelagem. As demais abas não foram utilizadas, por não ser o escopo desta pesquisa.

3.3.1 Aba *Chemical* (físico-química)

Nesta aba, foi inserida a identificação do produto químico analisado (*Chemical ID*), importante para identificar qual o agrotóxico utilizado na simulação. Ainda, na caixa denominada “Q10”, que determina o fator pelo qual a degradação aumenta para cada aumento de 10°C na temperatura (EPA, 2015), foi adotado o valor igual a 2, por se tratar do padrão definido pelo manual do programa (EPA, 2015).

Para todos os agrotóxicos avaliados neste estudo, foram inseridos os dados referentes ao Koc (mg/L) do contaminante, indicando, portanto, que o coeficiente de sorção foi ajustado, considerando o conteúdo de carbono orgânico de cada horizonte do solo local.

Para os parâmetros tempo de meia-vida do metabolismo bentônico, temperatura de referência bentônica e tempo de meia-vida foliar, foi adotado o valor igual a zero, exceto para o glifosato, por indisponibilidade de dados. Quando um valor igual a zero é adotado ou, ainda, quando os campos desses parâmetros são deixados em branco, isso indica para o programa que esse processo de degradação não ocorre para o agrotóxico em questão (USEPA, 2015).

Para o coeficiente de difusão do ar também foi adotado o valor igual a zero, por indisponibilidade de dados. Uma entrada zero para este parâmetro indica a interrupção efetiva da dissipação do produto químico, devido à volatilização (USEPA, 2015).

O calor de Henry pode variar entre 20.000 a 100.000 J/mol (USEPA, 2015). Para inserir os dados referentes a este parâmetro, foi realizada uma pesquisa na literatura de referência. Como não é um dado de fácil aquisição, foi utilizado o valor calculado a partir da entalpia de vaporização, utilizando o software USEPA EPI *Suite*, versão 4.11, disponível na própria página da EPA (USEPA, 2023a). Como o EPI (*Estimation Programs Interface Suite*) é um *software* de estimativa de propriedades físicas e químicas de agrotóxicos, desenvolvido pela USEPA e pela *Syracuse Research Corp*, seu uso só foi justificado uma vez que não se dispõe de dados confiáveis (USEPA, 2023a).

Para estimar entalpias usando o *software*, bastou abri-lo e selecionar a aba “HENRYWIN”, à esquerda da tela. No menu superior do item da janela “HENRYWIN”, selecionou-se “ShowOptions” e então “Show Temperature Variation with Results”. Em “Enter NAME”, foi selecionado o botão “Name Lookup”, onde foi inserido o nome do agrotóxico (em inglês) no retângulo “Chemical Name”, em seguida, “OK”. O programa, então, abriu uma lista com os nomes dos agrotóxicos, na qual foi selecionado o de interesse. O programa voltou para a tela anterior, com os campos “Enter SMILES” e “Enter NAME” preenchidos. Em seguida, bastou acionar o botão “Calculate”, na parte superior da tela. Isso fez com que o *software* gerasse um arquivo de texto. Nesse arquivo, os resultados da variação de temperatura foram fornecidos na forma de uma equação:

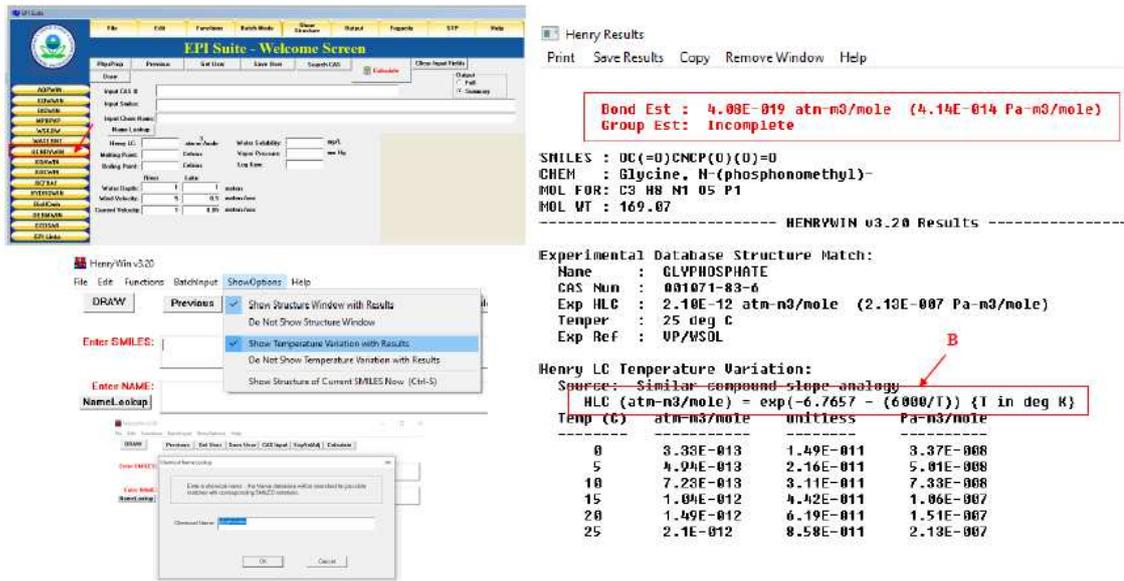
$$\text{HLC (atm} - \text{m}^3/\text{mol)} = \exp(A - (B/T)) \{T \text{ em K}\} \text{(Equação 1)}$$

Em que:

- A e B são valores apresentados na equação, que variam de acordo com o agrotóxico selecionado;
- T = Temperatura (em Kelvin).

Para o cálculo da entalpia em Joules/mol, bastou multiplicar o valor de “B” da equação pelo fator de multiplicação 8,314. A Figura 9 mostra de forma esquemática os passos descritos.

Figura 9 – Estimando o calor de Henry, através do *software* USEPA EPI Suite



Fonte: Elaborado pela autora. Adaptado de USEPA (2023a).

Alguns agrotóxicos apresentam tempos de meia-vida de hidrólise e fotólise aquática estáveis, de acordo com o *Pesticide Properties DataBase* (IUPAC, 2022). Para esses casos, o valor de entrada adotado foi igual a zero. Assim, o *software* entende que esses processos de degradação não ocorrem para tais produtos químicos (USEPA, 2015).

Na Tabela 7 apresentam-se os dados de entrada que foram inseridos no *software* PWC, na coluna parental, para todos os agrotóxicos avaliados neste estudo. Todos os dados da Tabela 7 foram preferencialmente retirados da IUPAC (2022), com algumas exceções devidamente referenciadas.

Tabela 7 – Parâmetros de entrada na aba “Chemical”, coluna parental, do PWC

Parâmetro:	Agrotóxico (Chemical ID) - Coluna Parental (Parent)						
	Glifosato	2,4-D	Atrazina	Mancozebe	Clorotalonil	Acefato	Clorpirifós
Koc (mL/g)	1424	39,3	100	998	2632	302	5509
Tempo de meia-vida na coluna d'água (dias)	9,9	7,7	7,5 ⁴	0,2	0,82	18 ⁵	5
Temperatura de referência da água (°C)	20	20	20	20	20	20	20
Tempo de meia-vida do metabolismo bentônico (dias) ¹	208 ⁶	0	0	0	0	0	0
Temperatura de referência bentônica (°C) ¹	25 ⁶	0	0	0	0	0	0
Tempo de meia-vida fotólise aquática (dias)	69	38	2,6	0 ³	0,72	2	29,6
Latitude de referência da fotólise (°N)	-21	-21	-21	-21	-21	-21	-21
Tempo de meia-vida de hidrólise (dias)	0 ³	0 ³	86	1,3	29,6	50	53,5
Tempo de meia-vida no solo (dias)	6,45	28,8	29	0,05	17,9	3	27,6
Temperatura de referência no solo (°C)	20	20	20	20	20	20	20
Tempo de meia-vida foliar (dias) ¹	0	0	0	0	0	0	0
Peso molecular (g/mol)	169,1	221,04	215,68	271,3	265,91	138,17	350,58
Pressão de vapor (torr)	9,826E-08	6,751E-08	2,925E-07	4,200E-07	5,700E-07	1,695E-03	1,073E-05
Solubilidade (mg/L)	100000	24300	35	6,2	0,81	790000	1,05
Coefficiente de Henry ²	8,94E-12	3,3E-11	9,69E-08	9,88E-07	1,01E-05	1,59E-08	0,000193
Coefficiente de difusão do ar (cm ² /dia) ¹	0	0	0	0	0	0	0
Calor de Henry (J/mol) ⁷	49884	45727	81477	37413	49884	49884	52129

Fonte*: Adaptado de IUPAC (2022). * Exceto ⁴, ⁵, ⁶ e ⁷. Legenda: ¹ Indisponibilidade de dados (valor igual a 0 considera que o processo não ocorre); ² Valor estimado pelo PWC; ³ Estável (adota-se valor igual a 0); ⁴ Fonte: Queiroz (1997); ⁵ Fonte: NLM (2023); ⁶ Fonte: USEPA, 2023; ⁷ Fonte: USEPA, 2023a.

É possível observar também, nesta aba, caixas denominadas “*Daughter*” e “*Granddaughter*”, as quais permitem simular produtos e subprodutos da degradação dos agrotóxicos da coluna parental.

Uma vez que a coluna “*Daughter*” foi selecionada, uma nova seção de parâmetros foi ativada para preenchimento, conforme Figura 10. Tais parâmetros, denominados “*Molar Formation: Decline Ratio*”, dizem respeito à razão de declínio da formação molar dos metabólicos; e nada mais é do que a proporção entre o produto degradado produzido e o agrotóxico original degradado, para cada um dos processos. Assim, caso 1 mol do químico parental se decomponha e produza 1 mol do degradado, então essa proporção é igual a 1. Um valor de entrada igual a zero indica para o programa que o processo não produz um metabólito de interesse (USEPA, 2015). Dessa forma, foram adotados valores iguais a 1 (um) para todos os parâmetros desta seção. A coluna “*Granddaughter*” não foi utilizada neste estudo.

Figura 10 – PWC: Coluna “*Daughter*”

The screenshot shows the Pesticide Water Calculator (PWC) interface. The 'Daughter' column is selected, and the 'Molar Formation: Decline Ratio' section is highlighted with a red box. The 'Molar Formation: Decline Ratio' section includes the following parameters and values:

Parameter	Parent	Daughter	Granddaughter
Water Column Metabolism			
Benthic Metabolism			
Photolysis			
Hydrolysis			
Soil			
Foliar			

The 'Molar Formation: Decline Ratio' section also includes a 'Q10' input field with a value of 2.

Fonte: Adaptado de EPA (2022).

Na Tabela 8 apresentam-se os dados de entrada que foram inseridos no *software* PWC, na coluna referente aos produtos de degradação, para todos os metabólicos avaliados neste estudo, com seus respectivos agrotóxicos parentais.

Tabela 8 – Dados de entrada da aba “Chemical”, coluna de metabólitos

Parâmetro:	Agrotóxico (<i>Chemical ID</i>) - Coluna Filha (<i>Daughter</i>)			
	Glifosato	Atrazina	Mancozebe	Acefato
	AMPA	DEA	ETU	Metamidofós
Koc (mL/g)	2002	3000	13	5
Tempo de meia-vida na coluna d'água (dias)	5,47	100	7	16
Temperatura de referência da água (°C)	20	25	20	20
Tempo de meia-vida do metabolismo bentônico (dias) ¹	0	0	0	0
Temperatura de referência bentônica (°C) ¹	0	0	0	0
Tempo de meia-vida fotólise aquática (dias)	0 ³	60	1	87
Latitude de referência da fotólise (°N)	-21	-21	-21	-21
Tempo de meia-vida de hidrólise (dias)	0 ³	200	0 ³	5
Tempo de meia-vida no solo (dias)	419	45	120	3,3
Temperatura de referência no solo (°C)	<i>same</i>	<i>same</i>	<i>same</i>	<i>same</i>
Tempo de meia-vida foliar (dias) ¹	0	0	0	0
Peso molecular (g/mol)	111,04	187,63	102,16	141,13
Pressão de vapor (torr)	0 ¹	9,33E-05	2,02E-06	1,73E-05
Solubilidade (mg/L)	1466561	3200	5000	200000
Coeficiente de Henry ²	0	2,94E-07	2,22E-09	6,57E-10
Coeficiente de difusão do ar (cm ² /dia) ¹	0	0	0	0
Calor de Henry (J/mol) ¹	49884	54041	37413	49884

Fonte: Adaptado de IUPAC (2022) e NLM (2023). Legenda: ¹ Indisponibilidade de dados (valor igual a 0 considera que o processo não ocorre); ² Valor estimado pelo PWC; ³ Estável (adota-se valor igual a 0).

3.3.2 Aba *Applications* (aplicações)

Nesta aba, foi selecionado o botão “*Absolute dates*”, indicando que a aplicação do agrotóxico foi feita em datas específicas, no formato Dia e Mês. No entanto, não foi especificado o ano de aplicação, indicando que as aplicações ocorrem anualmente, nas mesmas datas.

O número de aplicações pode variar até 50. Nesse estudo, foram determinadas aplicações específicas para cada agrotóxico, considerando os dois períodos distintos de aplicação, conforme o plantio: milho safra e safrinha.

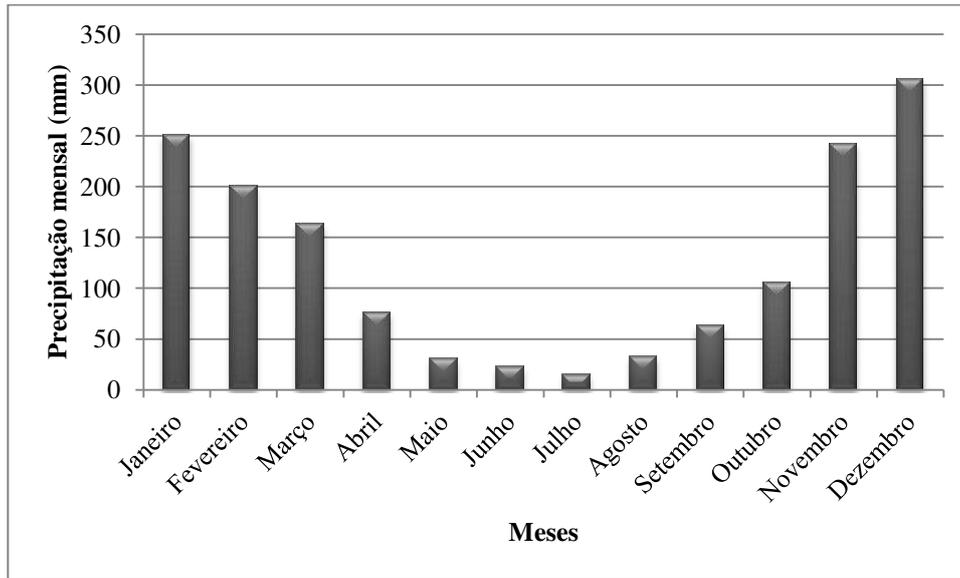
De acordo com a EMBRAPA (2023), na região sudeste do país, o plantio das lavouras de milho é concentrado entre os meses de outubro e novembro. Já o milho safrinha é plantado no final da época recomendada, e depende da época de plantio do milho safra. Como o milho safrinha é plantado após uma cultura de verão, possui sua produtividade bastante prejudicada pelas condições climáticas menos favoráveis. Dessa forma, o ideal é que seja plantado o mais cedo possível, logo após a liberação da área, evitando maiores perdas decorrentes de secas e/ou geadas (EMBRAPA, 2023).

Sendo assim, para efeito das simulações deste estudo, admitiu-se que o plantio do milho safra foi realizado considerando o início do período mais chuvoso no município de Juiz de Fora, com base na análise dos índices pluviométricos disponibilizados pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), referentes aos últimos 10 anos. Para maximizar a produção do milho safrinha, admitiu-se que o mesmo foi plantado em um intervalo de aproximadamente um mês após a colheita do milho safra, tempo necessário aos preparos do solo para receber a nova plantação.

Ainda, segundo a EMBRAPA (2023), a duração média do ciclo do milho, desde o plantio até a colheita, é de cerca de 120 dias (aproximadamente 4 meses). Considerando condições de temperatura e umidade adequadas, a planta emerge dentro de 4 ou 5 dias e, entre 12 a 20 dias após sua emergência, atinge a maturidade (EMBRAPA, 2023). Tais informações foram utilizadas para fixar datas e tempos dos eventos necessários ao ciclo do milho, importantes para entrada no modelo.

Assim, admitiu-se que o plantio do milho safra foi realizado no dia 01 do mês de outubro, considerado o início do período mais chuvoso no município de Juiz de Fora, como pode ser observado através da Figura 11, a qual evidencia que, nos últimos 10 anos, os maiores índices se concentraram entre os meses de outubro, se estendendo até início de abril.

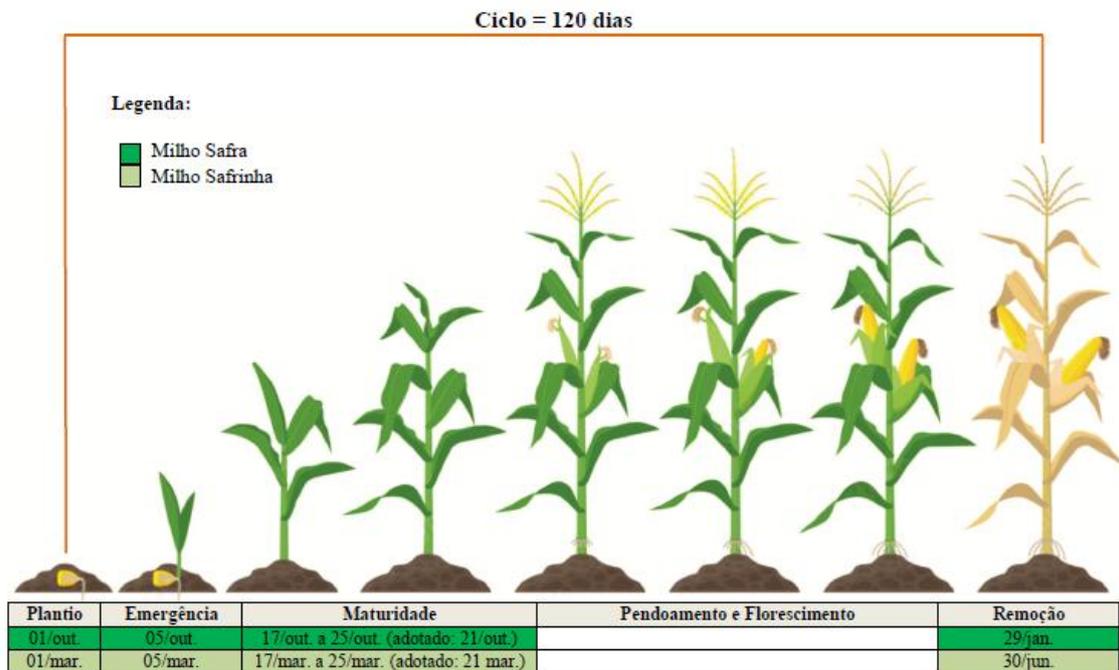
Figura 11 – Médias das precipitações dos últimos 10 anos, mensalmente, para o município de Juiz de Fora



Fonte: Elaborado pela autora. Adaptado INMET (2023).

Na Figura 12 ilustram-se, de forma esquemática, as etapas do ciclo do milho, bem como as datas para cada uma, adotadas nesta pesquisa.

Figura 12 – Ciclo do milho e datas para cada etapa



Fonte: Elaborado pela autora. Adaptado de EMBRAPA (2023).

Para determinar a data exata de aplicação, bem como o número de aplicações por ano de cada agrotóxico, foi necessário identificar as especificações de cada um dos sete compostos avaliados.

De acordo com sua bula, o herbicida glifosato tem indicação no controle de plantas daninhas no pré-plantio da cultura, como forma de preparo do terreno, erradicando a vegetação invasora (capina química) e na pós-emergência das plantas daninhas, para o plantio direto do milho. Logo, admitiu-se sua aplicação em 4 momentos distintos, ao longo do ano: pré-plantio safra e safrinha, 15 dias antes do plantio, a fim de preparar o terreno; e no pós-emergência safra e safrinha, após o período de maturidade do milho (ADAPAR, 2023).

O herbicida 2,4-D deve ser aplicado na cultura do milho quando as plantas estiverem, no máximo, com 6 folhas. No entanto, o ideal é que seja aplicado quando estiverem com até 4 folhas, o que ocorre entre duas a quatro semanas após o plantio (EMBRAPA, 2023a). Importante destacar que produtos à base de 2,4-D só devem ser aplicados uma única vez durante todo o ciclo do milho, desde que não ultrapasse a dose de 1,5 L/ha (ADAPAR, 2023a). Assim, foi considerada a aplicação 15 dias após o plantio, em dois momentos: safra e safrinha.

A atrazina é um herbicida que pode ser aplicado na cultura do milho tanto na pré quanto na pós-emergência, dependendo das condições do solo. Na pré-emergência deve ser aplicada na área total, logo após a semeadura. Na pós-emergência, deve ser aplicada preferencialmente nos estágios iniciais de desenvolvimento, até 4 folhas (EMBRAPA, 2023a; ADAPAR, 2023b). Assim, adotou-se a aplicação deste agrotóxico em quatro momentos distintos: 1 dia após o plantio do milho safra e do safrinha; e novamente 14 dias após o plantio de ambos.

O fungicida mancozebe deve ser aplicado de forma preventiva no estágio vegetativo V8 a V10 da cultura do milho, que ocorre entre 4 a 6 semanas após o plantio. Ainda, deve ser reaplicado em intervalos de 7 a 10 dias, a fim de cobrir adequadamente o período de maior suscetibilidade da cultura (ADAPAR, 2023c). Assim, adotou-se 4 aplicações para este agrotóxico: 28 dias após o plantio para safra e safrinha; e novamente, após 35 dias do plantio, para ambos.

O clorotalonil é um fungicida cujo tratamento deve ser iniciado no estágio de pré-plantio da cultura do milho, que ocorre antes da oitava semana após o plantio; ou quando avistada presença dos primeiros sintomas da doença. Se necessário, repetir a aplicação, sendo que o número máximo deve ser de 3 aplicações por ciclo, em intervalos de 10 a 14 dias (ADAPAR, 2023d). Assim, a fim de atingir o pior cenário possível, foram

consideradas 6 aplicações: 56, 66 e 76 dias após o plantio, considerando milho safra e safrinha.

O inseticida acefato é utilizado na cultura do milho para combater principalmente o percevejo-barriga-verde (*Dichelops melacanthus*). O número máximo de aplicações no ciclo do milho deve ser de até 2 aplicações, com intervalos de 7 dias entre elas (ADAPAR, 2023e). Deve ser utilizado quando for identificada ocorrência dessa praga, que costuma aparecer nos estágios iniciais da cultura. Como não se pode misturar herbicida com inseticidas, pois poderá ocasionar fitotoxicidade à cultura do milho, devendo ser observado um período mínimo de sete dias entre a aplicação do herbicida e a do inseticida (ÁVILA *et al.*, 2000), foi considerada a aplicação deste agrotóxico em 4 momentos distintos: 7 dias após a aplicação do último herbicida, para safra e safrinha; e reaplicação, 7 dias após a primeira aplicação deste inseticida em ambos.

Finalmente, o clorpirifós é um inseticida muito utilizado no cultivo do milho, a fim de combater a lagarta-do-cartucho (*Spodoptera frugiperda*), uma das principais pragas da cultura. Deve ser aplicado da germinação até 60 ou 70 dias, com duas aplicações em intervalo de 10 dias entre elas (ADAPAR, 2023f). Dessa forma, foram consideradas 4 aplicações no ano, para safra e safrinha: 60 dias após a emergência e, novamente, 10 dias após a primeira aplicação.

A massa aplicada (*Amount*) variou para cada agrotóxico avaliado, de acordo com as indicações presentes na bula de cada um deles, e foi inserida em Kg/ha do ingrediente ativo. A dose adotada foi, em todos os casos, a maior indicada nas bulas, a fim de abordar o pior cenário possível (Tabela 9).

O método de aplicação variou para cada tipo de agrotóxico avaliado. Em alguns casos, adotou-se “*Below Crop*”, ou seja, abaixo da cultura. Isso indica para o programa que o agrotóxico se espalha sob plantação, com distribuição inversamente proporcional à profundidade de até 4 cm (USEPA, 2015). Em outros casos, adotou-se o método “*Above Crop*”, ou seja, acima da cultura. Isso indica, para o programa, que o agrotóxico é interceptado pelas folhas de forma proporcional à cobertura aérea da folhagem, no momento da aplicação. Neste caso, o agrotóxico não interceptado é tratado como aplicação terrestre e é distribuído no solo até uma profundidade de 4 cm (USEPA, 2015). Ao selecionar “*Below Crop*” ou “*Above Crop*”, os campos “*Depth (cm)*” e “*T-Band Split*” desaparecem, uma vez

que não se fazem mais necessários. Na Tabela 9 apresentam-se os dados de entrada referentes à aplicação de cada um dos agrotóxicos avaliados.

Tabela 9 – Dados de aplicação dos agrotóxicos avaliados

Agrotóxico	Aplicações		Quant. (kg/ha):	Método de Aplicação	Fonte:
	Safra	Safrinha			
	Dia / Mês	Dia / Mês			
Glifosato	16/09	14/02	1,80	<i>Below Crop</i>	ADAPAR, 2023
	26/10	26/03			
2,4-D	16/10	16/03	1,21	<i>Below Crop</i>	ADAPAR, 2023a
Atrazina	02/10	02/03	2,50	<i>Below Crop</i>	ADAPAR, 2023b
	15/10	15/03			
Mancozebe	29/10	29/03	3,00	<i>Above Crop</i>	ADAPAR, 2023c
	05/11	05/04			
Clorotalonil	26/11	26/04	1,00	<i>Above Crop</i>	ADAPAR, 2023d
	06/12	06/05			
	16/12	16/05			
Acefato	02/11	02/04	1,00	<i>Above Crop</i>	ADAPAR, 2023e
	09/11	09/04			
Clorpirifós	05/12	05/05	0,30	<i>Above Crop</i>	ADAPAR, 2023f
	15/12	15/05			

O campo “*Eff.*” diz respeito à eficiência, que é normalmente igual a 0,95 para pulverização aérea e de 0,99 para pulverização terrestre e jato de ar no pomar. Já para a deriva “*Drift*”, em avaliações de exposição ecológica aquática (lago), é usado 0,05 para pulverização aérea, 0,01 para pulverização terrestre ou 0,03 para jato de ar em pomares. Nas avaliações de água potável (reservatório), usa-se 0,16 para pulverização aérea, 0,064 para pulverização terrestre ou 0,063 para jato de ar em pomares (USEPA, 2015). Neste estudo, foi adotado o valor de eficiência igual a 0,99, para todos os casos. Já a deriva, variou: para simulação L (lago) utilizou-se o valor igual a 0,01; para as simulações R (reservatório) e P (parametrizada), utilizou-se valor igual a 0,064.

Em “*Application Refinements*”, é possível descrever como as aplicações do agrotóxico ocorrem. Assim, foi determinado que as aplicações ocorreriam a cada 1 ano, do ano 1 até o último ano, dentro do intervalo de 30 anos.

Na tabela “*Application Window Batch Analysis*”, o usuário pode analisar o impacto do dia de aplicação na simulação. Assim, a saída é entregue em um arquivo de resumo no

diretório de trabalho (USEPA, 2015). Ao selecionar o botão “*Apply Pesticide Over a Time Window*” (aplicar o agrotóxico em um intervalo de tempo), inicia-se uma execução em lote de simulações, com diferentes datas de aplicação. Em “*Window*” é possível inserir o comprimento da janela de aplicação, em dias. Isso indica para o programa que a execução deveria iniciar na data de aplicação especificada e encerrar depois que uma aplicação fosse feita na quantidade de dias após a data especificada. Em “*Step*” é possível pular dias dentro da janela da aplicação, ao iniciar a próxima simulação na execução em lote. Esse recurso do programa não foi utilizado, uma vez que os dias de aplicação foram estimados e inseridos de forma exata, no formato dia e mês. Assim, os campos desta tabela foram deixados em branco.

Em situações em que a modelagem resultou em concentrações do agrotóxico superiores aos valores máximos permitidos (VMP) estabelecidos pela Portaria GM/MS nº 888/ 2021, foram realizados ajustes e estabelecidos novos cenários, nos quais foram reduzidos o número de aplicações (para apenas uma aplicação em safra e outra em safrinha); bem como a dose do agrotóxico aplicada (quando esta era indicada como uma faixa de recomendação pela bula, adotou-se a menor dose). Tal procedimento foi feito a fim de verificar se, mesmo em situações ambientalmente mais favoráveis, as concentrações dos agrotóxicos permaneceriam elevadas.

3.3.3 Aba *Land* (terreno)

Para esta pesquisa, não foram usados os cenários padronizados pela USEPA, por apresentarem padrões climatológicos muito próprios dos estados e cidades norte americanos, distantes da realidade do local de estudo. A fim de tornar os resultados o mais próximo do real possível, foi gerado um arquivo climatológico próprio para o município de Juiz de Fora.

Para gerar o arquivo meteorológico do município de Juiz de Fora, no formato.dvf, a ser carregado no campo “*weather file*”, foram seguidas as recomendações metodológicas disponíveis no Manual do usuário PRZM5 (USEPA, 2014), bem como instruções presentes no arquivo *Pesticide Water Calculator Help Manual, version 1.8+*, disponibilizado pelos autores (YOUNG, 2020).

No primeiro momento, foi necessário adquirir os dados de entrada para a formação do arquivo meteorológico. Esses dados são, respectivamente: mês, dia, ano, precipitação (cm/dia), evaporação (cm/dia), temperatura (Celsius), velocidade do vento (cm/s) e radiação solar (*Langley*). Para uma boa representação e, seguindo as orientações dos manuais do programa, foram adotadas as normais climatológicas de Juiz de Fora. De acordo com

Organização Meteorológica Mundial (OMM), as normais climatológicas são entendidas como valores médios, calculados para um período relativamente longo e uniforme, compreendendo no mínimo três décadas consecutivas (INMET, 2023). Assim, o período adotado foi igual a 30 anos, iniciando em 01 de janeiro de 1993 e finalizando em 31 de dezembro de 2022.

Os dados meteorológicos foram disponibilizados pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET, 2023), para a estação de Juiz de Fora (código 83692), que se encontra operante, a uma altitude de 936,9 m, sob as coordenadas geográficas -21.76999999 de latitude e -43.36444444 de longitude, e realiza medições diárias.

Como alguns dados meteorológicos vieram faltantes, ou com a mensagem “NULL”, esses espaços foram substituídos pelo número 0 na planilha, indicando a indisponibilidade de dados. Uma vez que foi processada uma quantidade muito grande de dados meteorológicos, esses valores não afetam grandemente os resultados, sendo a conversão necessária, uma vez que não pode haver espaços em branco (onde deveriam existir números) nem letras no arquivo final.

Para adequação de unidades, algumas conversões tiveram que ser realizadas, multiplicando os dados disponibilizados pelo INMET por um fator de conversão, como detalhado na Tabela 10.

Tabela 10 – Fatores de correção para os dados de entrada do arquivo meteorológico

Parâmetro	Unidade INMET	Unidade PRZM5	Fator de Correção
Precipitação	mm/dia	cm/dia	x 0,1
Evaporação	mm/dia	cm/dia	x 0,1
Velocidade dos Ventos	m/s	cm/seg	x 100
Radiação Solar	W/m ²	<i>Langley</i>	x 0,08598
Pontuação	,	.	

Com os dados meteorológicos da região de interesse em mãos, corrigidos e organizados em uma planilha de Excel, foi necessário criar um arquivo de texto, através de um editor de textos. O editor de texto utilizado foi o Bloco de Notas, padrão do *Windows*. Então, foi necessário organizar os dados da planilha no bloco de notas, seguindo o formato indicado no manual do PRZM5: *Fortran-style format: 1X,3I2,5F10.0*.

Isso significa que a primeira coluna é um espaço; seguida por 3 colunas de números inteiros, sendo cada coluna composta de 2 números (sem espaço no meio); e 5 colunas de

números, cada uma com comprimento de 10. A ordem de entrada dos dados foi: MM, MD, MY, PRECIP, PEVP, TEMP, WIND, SOLRAD. Esses parâmetros indicam, respectivamente: o mês meteorológico, o dia meteorológico, o ano meteorológico, a precipitação, evaporação, temperatura, velocidade dos ventos e radiação solar.

Assim, utilizou-se a planilha Excel para criar esse formato, especificando o comprimento conforme indicado (definindo a primeira coluna em branco e o comprimento da coluna para 1, o comprimento da segunda coluna para 6 com formato MMDDYY específico, e finalmente as próximas 5 colunas cada uma com comprimento de 10) e então, a planilha foi salva como texto formatado (espaço delimitado) arquivo PRN. Em seguida, a planilha foi aberta no editor de texto e o arquivo foi salvo como *.dxf. Com este arquivo montado, para rodar a modelagem, bastou carregá-lo no campo “*weather file*” da aba “*Land*” do PWC. A Figura 13 ilustra parte do arquivo meteorológico criado.

Figura 13 – Parte do arquivo meteorológico criado

Arquivo	Editar	Formatar	Exibir	Ajuda		
010110	02.760	0.3253	21.700	181.1077	15.6665	
010210	02.730	0.3252	21.800	324.4996	17.5753	
010310	04.370	0.3254	21.600	028.2843	18.2890	
010410	00.280	0.3261	21.000	270.7397	20.5676	
010510	03.480	0.3263	20.800	337.3426	20.3269	

No quadro “*Hydro Factors*”, em “*PET Adjustment Factor*” foi desconsiderado o fator de ajuste, uma vez que a evaporação foi calculada com os dados locais, não havendo necessidade de ajustes. Logo, inseriu-se o valor 1 neste campo (YOUNG, 2019; OLIVEIRA, 2020). O campo “*Snow Melt Factor*” está relacionado à quantidade de neve acumulada derretida. Como no Brasil, devido às suas características climáticas, este não é um parâmetro relevante, este foi desconsiderado e, para tanto, foi atribuído o valor 0. Para o campo “*Min Depth of Evaporation (cm)*”, o qual indica a perda de umidade do solo pela evaporação, é realizado o seguinte procedimento: se a profundidade das raízes for superior a este valor, o PRZM utiliza a água do solo até a profundidade das raízes; se a profundidade das raízes for inferior à profundidade mínima de evaporação, o PRZM utilizará o valor reportado neste campo. Para solos com drenagem limitada, o manual PRZM5 indica definir esse valor para 10 cm, o que foi feito (YOUNG, 2019; OLIVEIRA, 2020).

A latitude do cenário inserida foi de -21°, latitude onde se encontra a estação meteorológica utilizada neste estudo. O campo “*Boundary Layer Thickness for Volatilization (cm)*”, é a profundidade da camada limite estagnada, ou seja, o comprimento de rugosidade

aerodinâmica, dado que essencialmente não há vento abaixo desta altura. Para solo nu, o comprimento da rugosidade da superfície é muito baixo, considerando a sua superfície relativamente lisa, em comparação com paisagens mais complexas, contendo obstáculos mais significativos ao fluxo do vento, como árvores. Para esse campo, foi adotada uma profundidade padrão de espessura da camada limite de 5,0 cm, correspondendo ao comprimento de rugosidade superficial apropriado para solo descoberto especificado em diversas fontes, e como é recomendado pelo manual PWC (YOUNG, 2019).

No quadro “*Irrigation*” foi selecionada a opção “*None*”, indicando que não há irrigação da plantação. Assim, os campos “*Extra Water Fraction*”, “*Allowed Depletion*” e “*Max Rate (cm/Day)*” foram deixados em branco. Em “*Soil Irrigation Depth*” foi selecionada a opção “*Root Zone*”, ou seja, a profundidade de irrigação do solo é na zona radicular. A Tabela 11 resume os dados de entrada nesta aba, referentes aos parâmetros meteorológicos, dados dos fatores hídricos e de irrigação.

Tabela 11 – Resumo dos dados de entrada na aba “*Land*” do PWC

Parâmetro	Entrada
<i>PET Adjustment Factor</i>	1
<i>Snowmelt Factor (cm°C/day)</i>	0
<i>Minimum Evaporation Depth (cm)</i>	10
<i>Scenario Latitude (°N)</i>	-21
<i>Boundary Layer Thickness for Volatilization (cm)</i>	5.0
<i>Irrigation</i>	<i>None</i>
<i>Soil Irrigation Depth</i>	<i>Root Zone</i>

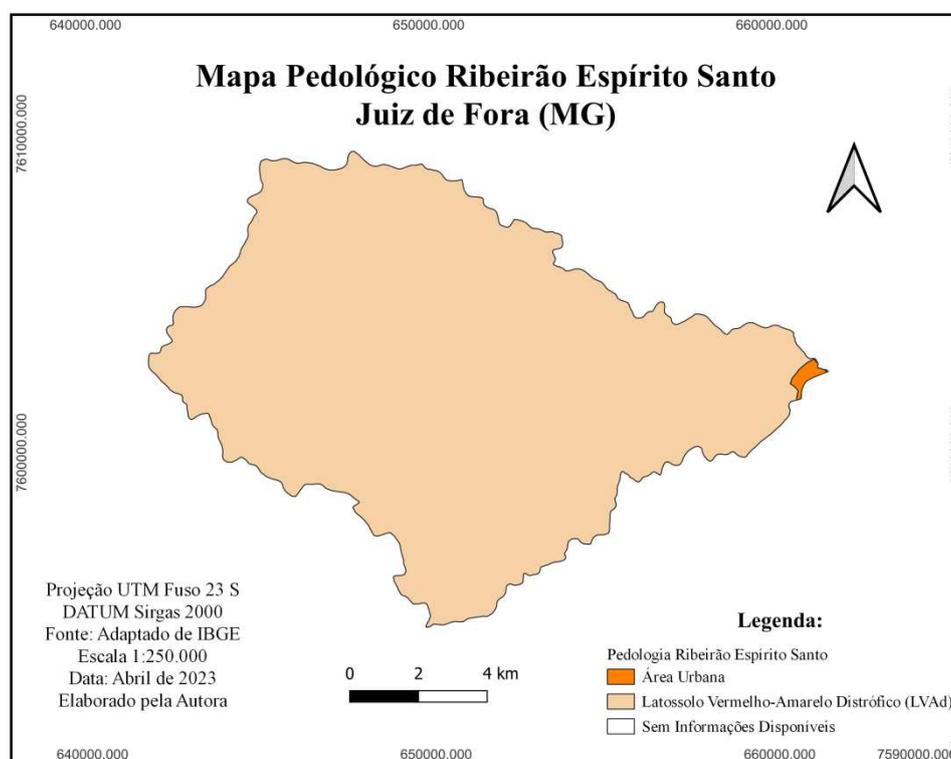
Para a parametrização, no quadro “*Camadas do solo*”, foi necessário inserir dados do solo da região de estudo, como o número de horizontes (máximo de 8 horizontes); a espessura dos compartimentos no horizonte (cm); a porosidade efetiva no horizonte (ρ); a capacidade de campo no horizonte (MaxCap, $\text{cm}^3\text{cm}^{-3}$), o ponto de “murcha” no horizonte (MinCap, $\text{cm}^3\text{cm}^{-3}$), o carbono orgânico no horizonte (OC, %), e o número N, um número discreto utilizado somente para modelar numericamente os horizontes.

Cada um dos horizontes é dividido em compartimentos, sendo o parâmetro N representativo da quantidade de compartimentos existentes neste horizonte. Desta forma, o PWC calcula um balanço de massa em cada compartimento. Assim, seguiu-se a seguinte recomendação do manual PWC: o tamanho do compartimento deve ser igual a 0,1 cm para a camada mais superficial do solo. A utilização de 0,1 cm tem como objetivo simular com

precisão a distribuição inicial de agrotóxico no momento da aplicação. Para os demais horizontes, os valores de N foram definidos para resultarem em 1 cm (YOUNG, 2019).

Para preenchimento dos parâmetros referentes às camadas do solo, primeiro foi necessário definir o tipo de solo predominante na região do estudo. Para tal, foi feito um mapa pedológico da bacia do Ribeirão Espírito Santo, a partir de dados disponibilizados pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2021). Conforme apresentado na Figura 14, é possível observar que toda a bacia do Ribeirão Espírito Santo é formada por Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico (LVAd).

Figura 14 – Mapa pedológico da bacia hidrográfica do Ribeirão Espírito Santo



Fonte: Elaborado pela autora. Adaptado de IBGE (2021).

Em seguida, foi necessário realizar uma busca por base de dados de solo, que preenchessem os campos necessários. Foi utilizado, então, os dados de solo disponibilizados pelo Sistema de Informações de Solos Brasileiros (SiSolos), da EMBRAPA (EMBRAPA, 2023a). Como o SiSolos não disponibiliza informações sobre a capacidade de campo e ponto de murcha, estes dados foram obtidos através de estudo realizado por Leal (2012), no qual foi feita a caracterização físico-hídrica de latossolos vermelho-amarelos.

A partir do SiSolos, foi possível identificar a tipologia de solo Latossolo, para a maior parte do município de Juiz de Fora, variando entre Latossolo bruno-escuro, bruno-amarelado-

escuro, bruno-forte, vermelho-amarelado e vermelho. Na 12 resumem-se os dados de entrada para o campo “*Soil Layers*”, desta aba.

Tabela 12 – Parâmetros de entrada para o campo “*Soil Layers*”

Camadas do Solo (8 camadas)								
Símbolo do Horizonte	Prof. Superior (cm) ^a	Prof. Inferior (cm) ^a	Prof. (cm) ^b	Densidade (g/cm ³) ^a	Capacidade máxima de retenção de água (cm ³ /cm ³) ^c	Ponto de murcha (cm ³ /cm ³) ^c	Carbono Orgânico (%) ^a	N ^d
Aep	0	7	7	1,02	0,23	0,11	23,3	70
A/B	7	15	8	1,19	0,23	0,11	16,1	8
B/A	15	32	17	1,28	0,23	0,11	11,6	17
Bw1	32	125	93	1,21	0,24	0,13	6,7	93
Bw2	125	190	65	1,28	0,24	0,13	3,2	65
Bw3	190	380	190	1,35	0,24	0,13	2,3	190
Bw4	380	420	40	1,35	0,23	0,1	1,1	40
BC	420	490	70	1,35	0,24	0,13	0,8	70

Fontes: ^a EMBRAPA, 2023a; ^b Calculado pela autora, adaptado de ^a; ^c Leal, 2012; ^d Young, 2019.

3.3.4 Aba *Crop* (cultura)

Após a definição da cultura do milho, foi possível chegar aos comandos necessários ao preenchimento desta aba. A princípio, foi selecionado o comando “*More Complex Crop Schedules*”. Em seguida, o comando “*Crop Cycles < 1 Year*”, indicando que a duração total do ciclo da cultura do milho é menor que um ano. Em “*Crop Cycles Per Year*”, foi inserido o valor 2, indicando que são 2 ciclos de cultivo por ano: milho safra e milho safrinha.

A data de emergência da cultura, a data de maturação e a data de colheita, podem ser observadas na Figura 12, a qual mostra as etapas do ciclo do milho, com datas estimadas para o município de Juiz de Fora. A profundidade da raiz (cm) foi adotada igual a 30 cm, uma vez que o crescimento do sistema radicular do milho é superficial, e a maior parte das raízes encontra-se nos primeiros 30 cm de solo (MAGALHÃES, DURÃES & GOMIDE, 1996). A cobertura do dossel (%) adotada foi 100%, admitindo que toda a área disponível foi plantada. A altura (cm) adotada foi 300 cm, altura considerada padrão para a cultura do milho (EMBRAPA, 2007), e altura máxima para o milho em seu estágio de maturação, segundo o manual da USEPA (USEPA, 2005).

Para determinar o padrão retenção de água na folha (CINTCP), ou “*Holdup*”, que é o armazenamento máximo de interceptação da cultura (cm), e estima a quantidade de chuva que

é interceptada pela copa da planta, totalmente desenvolvida, e retida na superfície da mesma; foi utilizado o manual PRZM 3.12, da USEPA, sendo adotado valor igual a 0,30 cm, uma vez que, para a cultura do milho, esse valor costuma variar entre 0,25 a 0,30 cm (CINTCP - Tabela 5.4) (USEPA, 2005).

No campo “*Post-Removal Foliage*”, que designa o que acontece com um agrotóxico que permanece na folhagem após a colheita, foi selecionado “*Left on Plant*”, indicando para o programa que o agrotóxico remanescente na folhagem é retido como resíduo superficial e continua a sofrer decomposição e lavagem.

Em “*Planting Periodicity (years)*” foi inserido o valor 1, indicando uma periodicidade de plantio anual (a cada 1 ano). Em “*Lag From Start (years)*” foi inserido o valor igual a 0, indicando que os plantios da cultura de milho acontecem desde o primeiro ano considerado. A Tabela 13 resume todos os dados de entrada que foram inseridos nesta aba do PWC.

Tabela 13 – Resumo dos dados de entrada na aba “Crop” do PWC

	Emergência		Maturidade		Remoção		Profundidade da raiz (cm)
	Dia	Mês	Dia	Mês	Dia	Mês	
Safra	05	10	21	10	29	01	30
Safrinha	05	03	21	03	30	06	
Dossel							
	Cobertura (%)		Altura (cm)		Holdup (cm)		
	100		300		0,30		

3.3.5 Aba *Runoff* (escoamento superficial)

Para o preenchimento destes campos, foi necessário consultar o Manual PRZM3 (USEPA, 2020a). Importante ressaltar que o quadro “*PRZM5 Runoff & Erosion Extraction*” foi preenchido automaticamente pelo PWC, a partir dos dados do cenário e perfil meteorológico, inseridos na aba “*Land*”.

Em “*Nº. of Time-Varying Factors*” foi inserido o valor igual a 2, considerando duas variações anuais, uma no período de safra, iniciando dia 01 de outubro; e outro considerando a safrinha, iniciando dia 01 de março, como pôde ser observado na Figura 12. Não foram especificados os anos, uma vez que se desejou considerar o período completo, de 30 anos. Na Tabela 14 estão resumidos os demais dados de entrada nesta aba.

Tabela 14 – Parâmetros de entrada da aba “Runoff” do PWC

Parâmetro:	Valor:	Fonte:
CN	55	ANA, 2018
USLE-C	0,28	PRZM-3 (Tabela 5.7) ¹
N	0,1	YOUNG, 2020
USLE K	0,13	PRZM-3 (Tabela 5.3) ¹
USLE LS	31	PRZM-3 (Tabela 5.5) ¹
USLE P	0,9	PRZM-3 (Tabela 5.6) ¹
IREG	4	YOUNG &FRY, 2016
Slope (%)	45	PINTO, 2014

Fonte: ¹ EPA, 2005. Legenda: CN = *Curve Number*. USLE-C = fator universal de gerenciamento de cobertura de perda de solo. N = Mannings N, usado para calcular o tempo de concentração. USLE = *Universal Soil Loss Equation* (Equação Universal de perda de solo). USLE K = erodibilidade do solo. USLE LS = fator topográfico. USLE P = fator da prática. IREG = região de distribuição de chuvas. Slope = declividade.

O parâmetro IREG está relacionado à distribuição de chuvas por região do país, para os Estados Unidos. Seus valores estão pré-definidos nos manuais disponibilizados pela USEPA (2016) e variam em números inteiros de 1 a 4, de acordo com quatro regiões delimitadas. Como não existem valores tabelados específicos para o Brasil para este parâmetro, foi considerado o valor adotado na pesquisa de Oliveira (2020), a qual desenvolveu seus estudos também na região sudeste do Brasil (IREG = 4).

Importante destacar que a declividade (*slope*) foi estimada com base no trabalho de Pinto (2014). A autora dividiu a área total da bacia hidrográfica do ribeirão Espírito Santo em trechos por faixas de declividade. Assim, segundo a mesma, aproximadamente 4% da BHRES possui declividade entre 0 – 3%; 9% da BHRES entre 3 – 8%; 16% da BHRES entre 8 – 20%; 47% da BHRES entre 20 – 45%; e 24% da BHRES com declividade acima de 45%.

Assim, como a faixa de declividade 20 – 45% compreende a maior porcentagem da área da bacia (47%), foi escolhida essa faixa para representar a BHRES. Ainda, a fim de atingir o pior cenário possível, onde uma maior declividade implicaria em mais forças agindo no escoamento superficial do agrotóxico até o manancial, adotou-se a declividade de 45%.

3.3.6 Aba Watershed (bacia hidrográfica)

Conforme descrito anteriormente, foram realizadas as simulações L (*EPA Pond*), R (*EPA Reservoir*) e P (*User-Defined Surface Water Body*), esta última se tratando da parametrização para o corpo hídrico definido para a pesquisa.

Em “*Simulation Type*”, foram selecionados os campos “EPA Pound” e, em seguida, “EPA Reservoir”. Em seguida, em “*User-Defined Surface Water Body*”, foi selecionado o comando “*Varying Volume & Flowthrough*”, indicando para o programa que, no corpo de água especificado, o volume e a vazão variam diariamente.

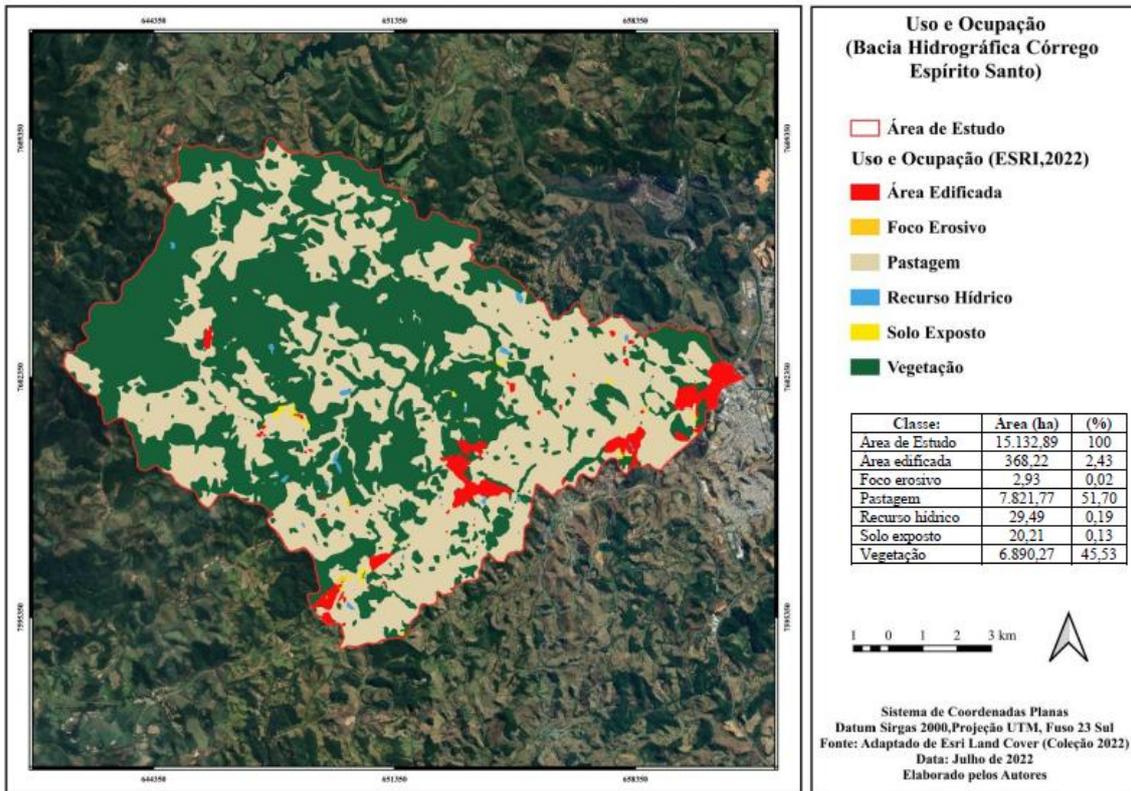
Em “*Sediment Accounting*” foi selecionado o comando “*Sediment Mass Balance*” em “*Distribution of Eroded Pesticide*” selecionou-se o comando “*Varying*”, por serem os comandos de configuração padrão do programa.

No quadro “*Watershed and Water Body Dimensions*” são fornecidas as dimensões da bacia hidrográfica e do corpo d’água para os corpos hídricos selecionados. Além disso, são definidos a coluna d’água e os parâmetros bentônicos. Para aquisição de todos os dados que preencheriam esses campos foi necessário, além da consulta a trabalhos científicos realizados na região, elaborar um mapa de uso e ocupação da bacia de estudo.

O mapa de Uso e Ocupação foi gerado a partir da imagem de satélite do CBERS-04A, com período de imageamento de agosto de 2021. Com o fusonamento das bandas 1, 2, 3 e 4 (8 m de resolução espacial) e finalmente a *banda 0* (pancromática), obteve-se um produto do tipo *raster*, com resolução espacial de 2 m, fundamental para a implementação da técnica de classificação supervisionada. Com isso, foi possível identificar as principais classes de uso e cobertura da área em análise (INPE, 2022). Assim, foram definidas seis classes de uso, conforme o interesse para esta pesquisa: área edificada (área com uso antrópico intenso, presença de edificações, característica da urbanização); foco erosivo (áreas propícias aos processos erosivos); pastagem (área formada por grama, pastos, capineiras, milharais e canaviais); recurso hídrico (curso d’água); solo exposto (área sem cobertura vegetal) e vegetação (formações arbóreas de maior porte).

Na Figura 15 está apresentado o mapa de uso e ocupação do solo na bacia do estudo. Nela é possível observar as áreas correspondentes a cada classe avaliada, bem como sua porcentagem de ocupação na bacia hidrográfica.

Figura 15 – Mapa de uso e ocupação da bacia hidrográfica do Ribeirão Espírito Santo



Fonte: Elaborado pela autora. Adaptado de IBGE (2021).

Ao empregar a metodologia descrita acima, para elaboração do mapa de uso e ocupação do manancial, não foi possível distinguir algumas classes de interesse, como a área efetiva ocupada por plantações de milho. Assim, na classe pastagem, por exemplo, não foi possível distinguir o que era grama, pasto, capineira, milharal ou canavial; quando aplicada a técnica de classificação supervisionada; sendo que todas essas classes acabaram se fundindo na mesma categoria. O ideal seria a elaboração de mapas mais apurados, aplicando uma metodologia de “poligonização à mão”, na qual seria possível diferenciar as classes com maior precisão que o treinamento de polígonos, realizado na classificação supervisionada.

No entanto, para a poligonização à mão, deveriam ser realizadas buscas ainda mais apuradas, as quais envolveriam idas a campo com equipamentos mais sofisticados, como aparelhos de veículo aéreo não tripulado (drone), por exemplo, além de dispor de imagens de satélite bastante atualizadas e nítidas, através das quais se poderia marcar exatamente cada tipo de cultivo e sua localização. Como esses procedimentos envolveriam explorar o interior de propriedades particulares (onde a maior parte das plantações se localiza), seria necessário dispor de autorização prévia de todos os proprietários inclusos na bacia hidrográfica, para que

o recorte fosse o mais preciso possível. Como isso foi inviável neste momento da pesquisa, foi necessário buscar soluções alternativas.

Dessa forma, optou-se por propor cenários hipotéticos, estimando duas porcentagens de cobertura pela cultura selecionada, dentro da área classificada como pastagem na bacia hidrográfica, uma vez que nessa classe estão incluídos tais cultivos.

O primeiro cenário proposto seria o considerado mais realista dentre os dois avaliados, supondo que apenas 10% da área classificada como pastagem estaria coberta pela cultura do milho. O segundo cenário supôs a situação mais crítica possível, em que 100% da área disponibilizada e classificada como pastagem seria ocupada pelo cultivo estudado.

Para tal, no campo “*Cropped Area Fraction*” (Fração de Área Cultivada), o qual determina a fração da bacia hidrográfica que será utilizada para aplicação de agrotóxicos, foram inseridos os dois valores estipulados: 0,1 (10%) e 1,0 (100%); sendo realizada a execução do programa para cada agrotóxico avaliado, em cada um dos cenários hipotéticos. Assim, a taxa de aplicação de agrotóxico é multiplicada pela fração da área cultivada, para obter uma taxa de aplicação efetiva. Nesse caso, o escoamento ainda é gerado na área de campo não cultivada. Este é o equivalente fracionário da Porcentagem de Área Cultivada (PCA) (USEPA, 2015).

A Tabela 15 reúne os dados de entrada inseridos na aba “*Watershed*” do PWC, no campo de dimensionamento do corpo hídrico e da bacia hidrográfica, parametrizados para esta pesquisa.

Tabela 15 – Dados de entrada para a parametrização do corpo hídrico e da bacia hidrográfica

<i>User Defined</i> (Definição feita pelo usuário):		Fonte:
Parâmetros	Valores	
Field Area (m ²)	78.217.700	Mapa gerado
Water Body Area (m ²)	294.900	Mapa gerado
Initial Depth (m)	0,43	Pinto, 2014
Max Depth (m)	1,0	Pinto, 2014
Hydraulic Length (m)	17.000	CESAMA, 2023
Cropped Area Fraction	0,1 e 1,0	Cenários
Base Flow (m ³ /s)	0,0	Padrão

Para os modelos “*EPA Pond*” e “*EPA Reservoir*”, os campos acima são preenchidos automaticamente pelo *software*. Apenas a fração da área plantada (*Cropped Area Fraction*) da

seção “EPA *Reservoir*” permite inserções feitas pelo usuário. Nesse caso, foram inseridas as porcentagens referentes aos cenários propostos, como na simulação parametrizada: 10% e 100%.

3.3.7 Abas de saída: “*Out*”

Como resultados, para cada vez que o modelo é rodado (para cada agrotóxico avaliado) é gerada uma série temporal de concentrações médias diárias para o corpo hídrico, para os 30 anos avaliados nesta pesquisa. De forma simplificada, as concentrações ambientais estimadas do agrotóxico ($\mu\text{g/L}$) são os parâmetros de saída, apresentados como resultados da modelagem realizada através do PWC, nas abas *Out: Pond*, *Out: Reservoir* e *Out: Custom*. A modelagem calcula, entre outros, a concentração na coluna d’água para o 1º dia de aplicação do agrotóxico, bem como para os 4º, 21º, 60º e 365º dias posteriores; além da média de toda a simulação. Ainda, estima o pico absoluto da concentração do agrotóxico, ao longo de todos os anos avaliados da simulação como um todo, indicando em qual ano o fenômeno ocorreu. (YOUNG, 2019).

Assim, as séries temporais são processadas e divididas anualmente, considerando períodos entre 1º de janeiro e 31 de dezembro. As concentrações de agrotóxicos estimadas pelo PWC são aquelas que ocorrem uma vez a cada 10 anos. Ou seja, no período de 30 anos avaliado nesta pesquisa, o intervalo de recorrência foi 10, o que significa que aquela concentração observada ocorreu ao menos uma vez, a cada 10 anos. Já para o pico de concentração, o PWC apresenta um conjunto de 30 concentrações, as quais representaram os valores dos picos anuais para cada um dos anos avaliados (YOUNG, 2019).

O modelo também calcula uma estimativa da porcentagem do agrotóxico que, uma vez aplicado no campo, eventualmente atinge o corpo hídrico; além do principal mecanismo de transporte do campo para o corpo d’água (erosão, deriva ou escoamento superficial); e da principal fonte de dissipação do agrotóxico na coluna de água (metabolismo, lavagem, fotólise, hidrólise ou volatilização). É estimado também o que ocorre com o agrotóxico na região bentônica. Para as simulações aqui realizadas, a região bentônica foi avaliada apenas para glifosato e AMPA, por indisponibilidade de dados para os demais agrotóxicos avaliados.

De acordo com a Portaria GM/ MS nº 888/ 2021, a qual estabelece o padrão de potabilidade para agrotóxicos e metabólitos que representam risco à saúde, a concentração dos agrotóxicos deve ser avaliada em conjunto com o seu metabólito, sendo o valor máximo permitido (VMP) expresso como o somatório entre eles (BRASIL, 2021). Por esse motivo,

para os agrotóxicos avaliados que possuem metabólitos como produtos de degradação, foi inserida outra coluna na tabela de resultados, a qual expressa justamente esta soma, para fins de interpretação e comparação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados e discutidos os resultados da modelagem, de forma individual, para cada agrotóxico e seu metabólito, avaliados nesta pesquisa. Em seguida, serão apresentados comentários e avaliação crítica geral.

4.1 GLIFOSATO E AMPA

O metabolismo do glifosato gera ácido aminometilfosfônico (AMPA) como principal produto de degradação. Algumas bactérias do gênero *Pseudomonas* podem utilizar o AMPA como fonte de fósforo, mas na maioria dos casos o AMPA não é metabolizado e é secretado para o meio ambiente, levando à contaminação secundária (LIMA, BOECHAT & GUCKER, 2021).

Na parametrização (simulação P) foram modelados os cenários de 10% e 100%. Para o cenário padrão da USEPA de reservatório (simulação R), foi considerado apenas o cenário mais crítico (100% da área disponível plantada), uma vez que o cenário mais realista (10%) não resultou em concentrações preocupantes para glifosato e AMPA. Logo, optou-se por avaliar somente se a situação mais crítica possível representaria risco ambiental, conforme legislação. Como é possível observar na Tabela 16, para o cenário mais realista (10%) as concentrações decaem à mesma taxa, ou seja, 10% da concentração do cenário mais crítico.

Tabela 16 – Resultados das concentrações ambientais estimadas para glifosato e AMPA

Período	Concentração Ambiental Estimada (µg/L) – Simulação P						Simulação R (Cenário de 100%)			Simulação L		
	Glifosato (10%)	AMPA (10%)	Soma (10%)	Glifosato (100%)	AMPA (100%)	Soma (100%)	Glifosato	AMPA	Soma	Glifosato	AMPA	Soma
1º dia	6,81	9,12	15,93	68,13	91,18	159,31	17,01	31,94	48,95	7,68	17,98	25,66
4º dia	5,12	6,23	11,35	51,23	62,29	113,52	14,91	27,79	42,70	6,70	14,81	21,51
21º dia	2,71	3,35	6,05	27,06	33,45	60,51	8,46	13,15	21,61	3,67	6,80	10,47
60º dia	1,62	2,39	4,01	16,23	23,86	40,09	5,48	8,03	13,52	2,38	3,82	6,21
365º dia	0,66	1,00	1,66	6,63	9,96	16,60	1,85	2,37	4,23	0,62	1,13	1,75
Média*	0,32	0,68	1,00	3,25	6,80	10,05	1,03	1,68	2,71	0,32	0,80	1,12

* Fornecida pelo PWC. Representa a concentração média durante toda a simulação (YOUNG, 2019).

Legenda: Simulação P: cenário parametrizado; Simulação R: reservatório padrão USEPA; Simulação L: lagoa padrão USEPA.

Portaria GM/MS nº 888/2021: VMP Glifosato + AMPA = 500 µg/L. Valores em negrito estão acima do VMP.

É possível perceber que os valores mais elevados para a concentração do glifosato e do AMPA foram observados no 1º dia após a aplicação do agrotóxico. O resultado faz sentido, uma vez que este corresponde ao cenário mais crítico, onde uma maior concentração do contaminante poderá ser encontrada no corpo hídrico. Em contrapartida, nos dias subsequentes (4º, 21º, 60º e 365º) as concentrações vão decaindo. O decaimento das concentrações ambientais estimadas foi observado para todos os agrotóxicos avaliados neste estudo, como será apresentado. A explicação para tal fenômeno é a mesma apresentada para o glifosato e AMPA: quanto maior o intervalo do tempo entre a aplicação e a análise, menor a concentração do agrotóxico encontrada no corpo hídrico, uma vez que ocorre processo de degradação da molécula do contaminante, ao longo do tempo, além de outros processos (DE OLIVEIRA KAMINSKI & VIEIRA, 2021).

A Resolução RDC nº 441, de 2 de dezembro de 2020, determina a inclusão da definição de resíduos de glifosato para avaliação do risco dietético como a soma de glifosato e AMPA, expressos como glifosato (ANVISA, 2020). Ao avaliar o cenário parametrizado mais realista possível (10% da área disponível plantada com o cultivo de milho), pode-se perceber que as concentrações dos contaminantes que podem ser encontradas no corpo hídrico são baixas, representando menos de 5% do valor máximo estabelecido na Portaria, ainda no primeiro dia, que seria aquele em que se observariam as piores condições ambientais (BRASIL, 2021).

Em contrapartida, no cenário mais crítico possível (aquele que estima que 100% da área disponível seria preenchida pelo cultivo do milho e, conseqüentemente, receberia os tratamentos culturais) as concentrações encontradas no primeiro dia, apesar de abaixo também dos limites estabelecidos pela legislação (231,50 µg/L - menos de 50% do VMP), são consideradas elevadas para alguns autores; como para Silva, Peralba e Mattos (2003), os quais observaram concentrações de glifosato acima de 100 ppb (100 µg/L) em água superficial, em uma região de intenso cultivo de milho em semeadura direta, no município de Pelotas (RS).

Em estudos desenvolvidos na Colômbia, no município de Ocaña, localizado no departamento de Norte de Santander, foi detectada a presença de glifosato em água potável, com concentrações de até 0,316 ppm (316 ppb = 316 µg/L). De acordo com os autores, estes níveis foram considerados bastante elevados, uma vez que sobressaem aos valores máximos estabelecidos pela legislação do país, de 0,1 ppm (100 ppb ou 100 µg/L) (BAYONA, AMAYA & TORRADO, 2022).

Autores brasileiros desenvolveram pesquisa na qual levantaram as concentrações de glifosato em água superficial, ao redor do mundo. De acordo com os autores, dentre todos os estudos levantados, na Argentina foram registradas as maiores concentrações do agrotóxico (105.000 µg/L), seguida por Colômbia (2.777 µg/L) e Portugal (2.460 µg/L). A Argentina é o país que mais faz uso do glifosato mundialmente, o que pode justificar concentrações elevadas do agrotóxico nas águas superficiais. Em contrapartida, os países em que foram observadas menores concentrações desse contaminante foram África do Sul, Reino Unido, Itália, Suíça e Irã (menos de 0,1 µg/L) (BROVINI *et al.*, 2021).

No cenário brasileiro, a maior concentração média de glifosato em água superficial foi encontrada no Estado de Sergipe (110 µg/L); enquanto que em Santa Catarina, Estado brasileiro que apresentou uma das menores vendas de glifosato, foi registrado o menor valor de concentração média para esse agrotóxico em águas superficiais (BROVINI *et al.*, 2021a).

Além disso, apesar de em concentrações menores, foi possível estimar a presença de glifosato + AMPA nas águas superficiais da bacia hidrográfica do Ribeirão Espírito Santo depois de dias de sua aplicação, o que demonstra a capacidade desses contaminantes em persistir no ambiente, mesmo após determinado período de tempo (DE OLIVEIRA KAMINSKI & VIEIRA, 2021).

De Oliveira Kaminski e Vieira (2021) realizaram uma parametrização do PWC para um cenário brasileiro, considerando o glifosato como ingrediente ativo utilizado na área agrícola. As autoras encontraram concentrações desse agrotóxico de 1,427 µg/L (1º dia), 0,382 µg/L (21º dia) e 0,2027 µg/L (60º dia) e destacaram, de forma análoga à apresentada nesta pesquisa, a persistência do contaminante no meio, ao longo do tempo. As autoras avaliaram apenas a presença do glifosato, não considerando seu metabólito (AMPA). Realizando uma análise comparativa entre os resultados encontrados pelas autoras e os apresentados nesta pesquisa, pode-se observar que a ordem de grandeza das concentrações do glifosato em ambos os estudos é a mesma, ao considerar o cenário mais realista (ocupação de 10% da área disponível para o plantio) para a parametrização desta pesquisa.

Em todos os casos e cenários avaliados, houve persistência de ambos os agrotóxicos, mesmo após vários dias de sua aplicação. As concentrações de AMPA foram maiores que as de glifosato. Tal fato pode ser explicado por o glifosato ser uma molécula que apresenta sorção com colóides do solo, podendo ser encontrado em sua superfície mesmo depois de mais de quatro meses após a aplicação do agrotóxico, em concentrações consideráveis, e

concentrações ainda maiores de AMPA. Sua permanência no solo por períodos prolongados é um grave problema ambiental, uma vez que o agrotóxico pode se tornar uma fonte potencial de contaminação, devido à lixiviação durante eventos de chuva, levando a altas concentrações nos corpos d'água (LIMA, BOECHAT & GUCKER, 2021).

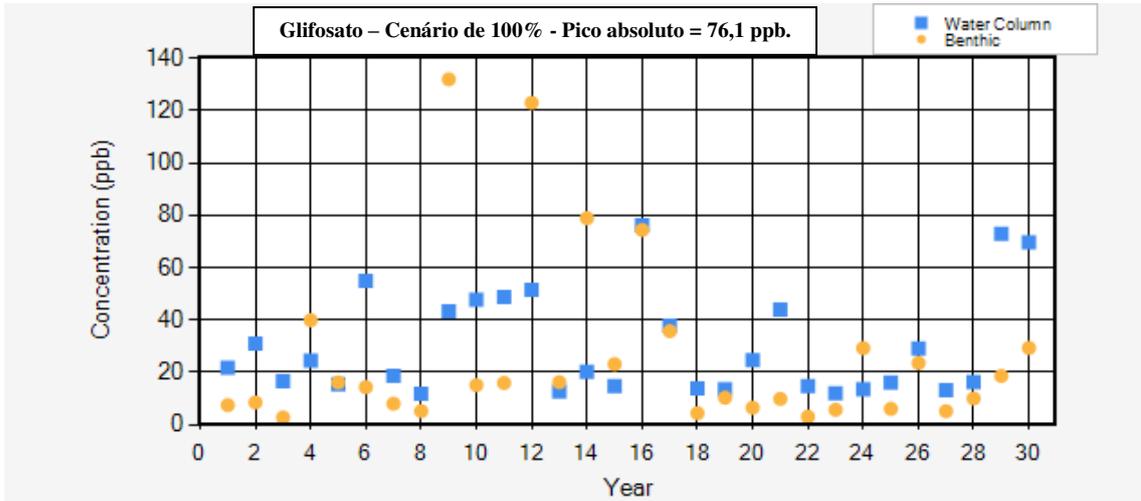
Como pode ser observado, as simulações para os modelos padrão USEPA tanto para o reservatório (situação que mais se assemelha ao que foi parametrizado) quanto para a lagoa, apresentam valores de concentração bastante inferiores quando comparados com o modelo parametrizado. Ainda que na situação mais crítica, considerando o 1º dia após a aplicação do agrotóxico, os modelos padrão USEPA apresentaram concentrações de glifosato + AMPA para reservatório igual a 48,95 µg/ L e de 25,66 µg/ L para a lagoa; valores muito abaixo dos observados na situação mais crítica da parametrização (159,31 µg/ L).

A taxa de decaimento da concentração do glifosato e do AMPA nos dias iniciais (1º ao 4º dia) também não seguiu um padrão, quando avaliados os três cenários mais críticos propostos. Enquanto no cenário parametrizado (simulação P) essa taxa foi de aproximadamente 30%, nas simulações R e L as taxas de decaimento foram semelhantes, com valores de 13% e 16%, respectivamente.

Ao avaliar os três cenários mais críticos, é possível ainda concluir que a concentração ambiental estimada de glifosato + AMPA que ainda não terá sofrido degradação ambiental após decorridos 365 dias será de aproximadamente 10% para a simulação P, 9% para a simulação R e de 7% para a simulação L; quando comparados com a concentração do 1º dia após a aplicação. Tais valores são bastante próximos, demonstrando coerência na taxa de decaimento e/ ou degradação do agrotóxico ao longo do tempo.

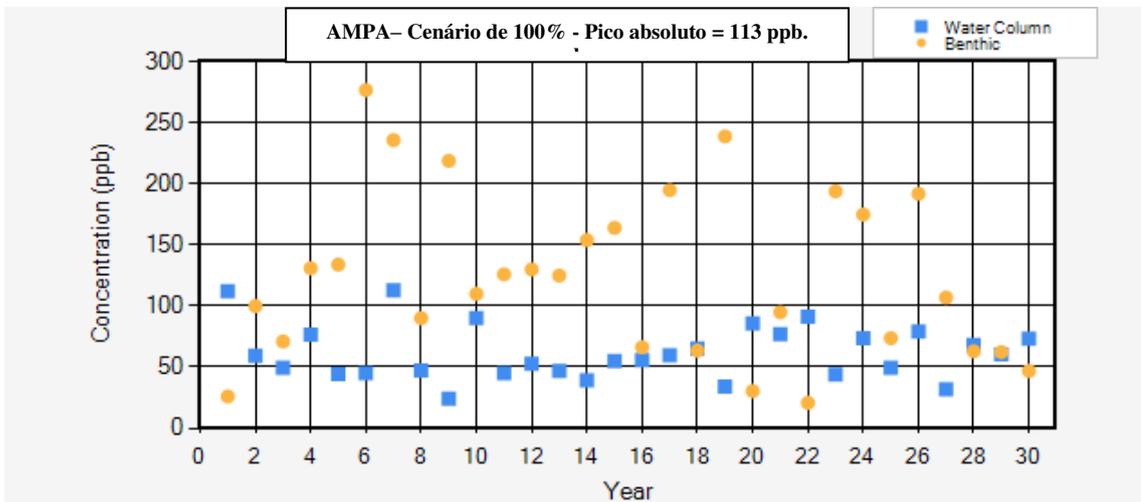
A Figura 16 mostra as concentrações médias anuais de glifosato mais altas, medidas em um dia, para o cenário de 100% na simulação parametrizada.

Figura 16 – Apresentação gráfica das concentrações médias anuais mais altas em um dia para o glifosato, simulação P – 100%. Resultados do PWC.



Como pode ser observado através do gráfico, o pico absoluto de concentração do glifosato neste cenário ocorreu no ano de número 16, ou seja, em 2008 (76,1 ppb). Já para o AMPA, o gráfico mostra que o pico absoluto ocorreu no ano de número 9, ou seja, em 2001 (113 ppb), como pode ser observado no gráfico da Figura 17.

Figura 17 – Apresentação gráfica das concentrações médias anuais mais altas em um dia para o AMPA, simulação P – 100%. Resultados do PWC.



Nos cenários padrão USEPA mais críticos, os picos absolutos se deram em outros anos, tanto para o modelo de reservatório 100% (glifosato: 28,80ppb em 2004; AMPA: 35,60ppb em 2007) quanto para o modelo de lagoa (glifosato: 13,80 ppb em 2001; AMPA 19,20 ppb em 2016).

Na região bentônica, o PWC estimou que o glifosato se dissipa após 32,9 dias sendo que 99% dele é absorvido pelos sedimentos, no cenário parametrizado. No cenário padrão

USEPA de reservatório, o glifosato se dissipa lentamente na região bentônica (98,7 dias), sendo 99% absorvido pelos sedimentos. Já para o cenário padrão USEPA de lagoa, o modelo estimou que o glifosato se dissipa ainda mais lentamente (187 dias) e também que quase a totalidade do agrotóxico na região bentônica (99%) é absorvida pelos sedimentos e não pela água dos poros. Logo, apesar do compartimento sólido (sedimentos) gerar uma preocupação, em se tratando de água para abastecimento público, os tratamentos convencionais praticados em estações de tratamento de água são capazes de alcançar boa remoção de sólidos em suspensão (KURNIAWAN *et al.*, 2020).

O glifosato apresenta alta solubilidade (100000 mg/L), baixo coeficiente de partição octanol-água ($K_{ow} < 0,001$), elevado coeficiente de adsorção ao carbono orgânico ($K_{oc} = 1424 \text{ mL/g}$), pressão de vapor ($9,826 \times 10^{-8}$ torr) e baixa constante de Henry ($8,94 \times 10^{-12}$). Estes dados sugerem que o glifosato tem baixo potencial de volatilização e bioacumulação. De fato, a volatilização foi o fator que menos influenciou na dissipação do glifosato na coluna d'água (Tabela 17). Assim, a principal via de dissipação é a degradação microbiana em condições aeróbicas (metabolismo), como foi observado nas três simulações (Tabela 18). Espera-se que o glifosato atinja as águas superficiais principalmente através da deriva da pulverização, como ocorreu majoritariamente no modelo do reservatório padrão USEPA (Tabela 18). No entanto, o transporte no escoamento também pode ocorrer, principalmente através da sorção de complexos metálicos de glifosato em sedimentos erodidos, como ocorreu majoritariamente no cenário parametrizado e no padrão USEPA para a lagoa (USEPA, 2017).

Tabela 17 – Estimativas realizadas pelo PWC dos principais mecanismos de transporte e dissipação do glifosato

Glifosato (Cenários)	Mecanismos de Transporte do campo para o corpo hídrico:			Fontes de Dissipação na coluna d'água: (Tempo de meia-vida média efetiva)			
	Erosão	Deriva	Escoamento Superficial	Metabolismo (dias)	Lavagem (dias)	Fotólise (dias)	Volatilização (dias)
Parametrizado	79%	20%	1%	10,9	26,4	4159,2	$8,9 \times 10^8$
Reservatório (USEPA)	41%	59%	0%	10,9	646,2	12.204,8	$2,6 \times 10^9$
Lagoa (USEPA)	58%	42%	0%	10,9	-	8.908,6	$1,9 \times 10^9$

Nas três simulações avaliadas, o escoamento superficial foi o mecanismo de transporte que menos contribuiu para a entrada do glifosato no corpo hídrico, representando menos de 1% dos processos envolvidos (Tabela 17). Isso pode ser explicado pelo fato de moléculas

orgânicas, como o glifosato, poderem ser sorvidas no solo e, neste caso, os agrotóxicos transportados pelas águas superficiais são primeiro absorvidos pelo solo e depois adsorvidos ao solo, formando um complexo ligado às partículas presentes. Nesses casos, processos como erosão e deriva são favorecidos no transporte desse agrotóxico (LIMA, BOECHAT & GUCKER, 2021).

O processo de sorção de herbicidas no solo determina quanto do composto ficará retido nesse compartimento e quanto ficará disponível na solução do solo. Esta proporção afeta, por sua vez, outros processos, como a sorção pelas plantas, a degradação microbiana, a fotólise, a lixiviação e o transporte. A sorção de glifosato no solo é considerada fator determinante na degradação e no transporte desse agrotóxico (MORAES & ROSSI, 2010).

No cenário parametrizado, a concentração de glifosato que eventualmente atinge o corpo hídrico (0,120%) foi menor que a de AMPA (0,740%) (Tabela 18). Já para os cenários padrões da USEPA, essas concentrações foram maiores para o glifosato (simulação R = 0,330% e L = 0,240%) do que para o AMPA (simulação R = 0,020% e L = 0,001%). O principal mecanismo de transporte do AMPA do campo para o corpo hídrico foi a erosão nos três cenários, representando mais de 95% da ocorrência (Tabela 19). A principal fonte de dissipação do AMPA na coluna de água foi o metabolismo, para os três cenários (Tabela 19).

Tabela 18 – Estimativas da porcentagem da concentração do agrotóxico aplicado no campo que chega ao corpo hídrico e tempo de meia-vida na coluna de água, realizadas pelo modelo PWC, para o glifosato e AMPA

CENÁRIO:	Estimativa da concentração do agrotóxico aplicado no campo que, eventualmente, chega ao corpo d'água:		Tempo de meia-vida efetivo da coluna d'água para o agrotóxico se dissipar no corpo hídrico:*	
	Glifosato	AMPA	Glifosato	AMPA
Parametrizado	0,120%	0,740%	7,7 dias	4,9 dias
Reservatório (USEPA)	0,330%	0,020%	10,7 dias	6,0 dias
Lagoa (USEPA)	0,240%	0,001%	10,9 dias	6,0 dias

* Este valor não inclui a dissipação por transporte para a região bentônica; inclui apenas processos que resultam na remoção do agrotóxico do sistema completo.

Observação: As ordens de grandezas apresentadas na tabela são as mesmas fornecidas pelo PWC.

Tabela 19 – Estimativas realizadas pelo PWC dos principais mecanismos de transporte e dissipação do AMPA

AMPA (Cenários)	Mecanismos de Transporte do campo para o corpo hídrico:			Fontes de Dissipação na coluna d'água: (Tempo de meia-vida média efetiva)			
	Erosão	Deriva	Escoamento Superficial	Metabolismo (dias)	Lavagem (dias)	Fotólise (dias)	Volatilização (dias)
Parametrizado	96%	-	4 %	6,0	26,4	-	-
Reservatório (USEPA)	97%	-	3%	6,0	646,2	-	-
Lagoa (USEPA)	97%	-	3%	6,0	-	-	-

Apesar de o glifosato ser citado na literatura e classificado pelo governo brasileiro como pouco tóxico, e sua concentração máxima permitida em águas voltadas para o consumo humano ser relativamente alta (500 µg/L), seu elevado consumo o torna um dos agrotóxicos de maior preocupação quanto aos riscos ambientais, na atualidade (BRASIL, 2021; ANVISA, 2022).

O glifosato é vendido em mais de cem países, com mais de 150 marcas comerciais, sendo registrado para uso em mais de cem culturas diferentes. É um dos ingredientes ativos herbicidas mais consumidos no mundo, representando aproximadamente 60% do uso total de herbicidas (MORAES & ROSSI, 2010). No Brasil, são vendidas mais de 266 mil toneladas de produtos à base de glifosato por ano sendo, atualmente, o agrotóxico com maior comercialização no país (IBAMA, 2023). Em Minas Gerais, o glifosato também é o Ingrediente Ativo mais vendido, ocupando o primeiro lugar no ranking, com 15.692,77 toneladas vendidas apenas no ano de 2021 (MAPA, 2022).

Em 2015 a ANVISA classificou o glifosato como substância potencialmente cancerígena em humanos, com base em informações apresentadas pela Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC – Grupo 2A), órgão da Organização Mundial da Saúde (OMS) (ANVISA, 2022). No entanto, em fevereiro de 2019, foi publicada uma nota técnica na qual a agência afirma não haver evidências científicas para classificação do glifosato como substância perigosa ao meio ambiente e à saúde humana (ANVISA, 2019), contrariando sua afirmação anterior. Nessa nota técnica, a ANVISA afirma que o Glifosato não apresenta características mutagênicas, teratogênicas e carcinogênicas, não é desregulador endócrino e não é tóxico para a reprodução (ANVISA, 2019).

Apesar da declaração da agência reguladora, existem inúmeros estudos científicos destacando os potenciais efeitos carcinogênicos, teratogênicos e desreguladores endócrinos do glifosato. A Tabela 20 reúne alguns desses estudos.

Tabela 20 – Estudos relacionando os efeitos deletérios à saúde humana, causados pelo glifosato

Descrição do efeito causado pelo glifosato	Referência
Efeito de desregulador endócrino em células hepáticas humanas.	GASNIER <i>et al.</i> , 2009
Proliferação de células humanas de câncer de mama.	THONGPRAKAI SANG <i>et al.</i> , 2013
Herbicidas à base de glifosato têm sido responsáveis pelo desencadeamento de doenças como: distúrbios gastrointestinais, obesidade, diabetes, doenças cardíacas, depressão, autismo, infertilidade, câncer, mal de Alzheimer e mal de Parkinson; doença celíaca e intolerância a glúten.	SAMSEL & SNEFF, 2013a; 2013b e 2015
Ingestão por 2 anos, de doses muito baixas de <i>Roundup</i> , herbicida à base de glifosato, pode causar esteatose hepática e severos prejuízos às funções hepáticas.	MESNAGE <i>et al.</i> , 2017
Altas exposições cumulativas a herbicidas à base de glifosato e aumento do risco de linfoma não-Hodgkin (LNH) em humanos.	ZHANG <i>et al.</i> , 2019
Uma série de mudanças ocorrem no perfil de saúde do corpo humano após a exposição ao glifosato, e a saúde subótima. O status do ser humano pode evoluir ainda mais para várias doenças, como doença de Parkinson, disfunção renal e hepática, carcinoma hepatocelular e câncer colorretal.	ZHANG <i>et al.</i> , 2022
Contaminação por glifosato presente no leite materno de puérperas.	MARANDOLA, 2022
Potenciais riscos à saúde induzidos pelo glifosato, incluindo disfunção hepática e renal crônica, aterosclerose, doenças cardiovasculares e doenças neurodegenerativas a partir de uma perspectiva lipidômica.	ZHANG <i>et al.</i> , 2023
Intoxicação por exposição crônica ao glifosato pode causar interferência no sistema endócrino humano, podendo levar a doenças como câncer, mal de Alzheimer e mal de Parkinson. Além disso, há relatos associados a distúrbios gastrointestinais, com potencial para influenciar na obesidade, diabetes e doenças cardíacas.	SIQUEIRA & BRESSIANI, 2023
A exposição ao glifosato pode impactar significativamente na composição da microbiota intestinal. Estas alterações microbianas intestinais foram associadas a efeitos na homeostase intestinal caracterizados por aumento de células T pró-inflamatórias CD4+IL17A+ e Lipocalina-2, um conhecido marcador de inflamação intestinal.	LEHMAN <i>et al.</i> , 2023

No México, o uso de agrotóxicos é uma prática comum. No entanto, em 31 de dezembro de 2020, o governo mexicano decretou a proibição do herbicida glifosato, a partir de janeiro de 2024 (GONZÁLEZ-MOSCOSO *et al.*, 2023). Ainda, apesar de Brasil (500 µg/L) e Estados Unidos (700 µg/L) permitirem concentrações relativamente elevadas de glifosato na água para consumo humano, os valores praticados em diversos outros países, bem como em toda União Europeia (0,1 µg/L) são consideravelmente inferiores (BOMBARDI, 2017; BAYONA, AMAYA & TORRADO, 2022).

4.2 2,4-D

Assim como esperado, as concentrações de 2,4-D em todas as simulações foram maiores logo no primeiro dia após a aplicação do agrotóxico, decaindo nos dias seguintes (Tabela 21). Quanto maior o intervalo de tempo após a aplicação, menores as concentrações observadas, evidenciando a ocorrência do processo de degradação da molécula do contaminante, ao longo do tempo.

Tabela 21 – Resultados das concentrações ambientais estimadas para 2,4-D nas simulações parametrizada e padrão USEPA de reservatório e de lagoa

Período	Concentração Ambiental Estimada ($\mu\text{g/L}$) – 2,4-D				
	Simulação P (10%)	Simulação R (10%)	Simulação P (100%)	Simulação R (100%)	Simulação L
1° dia	4,04	0,64	40,41	6,38	2,18
4° dia	2,01	0,61	20,07	6,10	2,09
21° dia	1,02	0,49	10,17	4,88	1,68
60° dia	0,56	0,25	5,59	2,52	0,96
365° dia	0,13	0,05	1,32	0,53	0,19
Média	0,08	0,03	0,81	0,26	0,07

Legenda: Simulação P: cenário parametrizado; Simulação R: reservatório padrão USEPA; Simulação L: lagoa padrão USEPA.

Portaria GM/MS nº 888/2021: VMP 2,4-D = 30 $\mu\text{g/L}$. Valores em negrito estão acima do VMP.

Nos dois cenários (P e R) mais realistas (10% de cobertura pela cultura), bem como na simulação L, as concentrações encontradas foram menores que o estabelecido pela legislação. No entanto, o cenário parametrizado apresentou as maiores concentrações, sobretudo no primeiro dia após a aplicação (40,4 $\mu\text{g/L}$), aproximadamente 13% do valor máximo permitido.

As concentrações estimadas para os cenários mais realistas aplicados à bacia hidrográfica do Ribeirão Espírito Santo (BHRES) estão coerentes com as ordens de grandeza encontradas em diversos Estados brasileiros. De acordo com Brovini *et al.* (2021) o Estado de Sergipe apresentou os maiores valores médios de concentração de 2,4-D em águas superficiais, dentre os estudos avaliados (10 $\mu\text{g/L}$). Em contrapartida, os autores destacaram a Bahia como o Estado com as menores médias de concentrações (0,0001 $\mu\text{g/L}$). Os autores ainda afirmam que as concentrações de 2,4-D encontradas nas águas brasileiras são similares às encontradas em outros países, como Canadá (1,68 $\mu\text{g/L}$), Argentina (0,99 $\mu\text{g/L}$) França (0,2 $\mu\text{g/L}$) e Espanha (0,024 $\mu\text{g/L}$) (BROVINI *et al.*, 2021a).

Em Santa Maria (RS) foram detectadas concentrações de 2,4-D nas águas dos rios Vacaraí e Vacaraí-Mirim na mesma ordem de grandeza das concentrações estimadas para os cenários mais realistas da BHRES. De acordo com o estudo, o agrotóxico 2,4-D foi um dos mais frequentes nas amostras de água, sendo observadas concentrações entre 0,3 µg/L a 3,4 µg/L (MARCHESAN *et al.*, 2010).

No panorama mais crítico possível, no qual 100% da área disponível estariam ocupada pelo plantio da cultura do milho, as concentrações encontradas para o cenário padrão USEPA (simulação R) de reservatório ainda foram abaixo do permitido pela legislação, mesmo que no dia mais crítico (1º dia após a aplicação - 6,38 µg/L) e, conseqüentemente, nos dias seguintes. No entanto, para o cenário parametrizado, a concentração de 2,4-D no primeiro dia após a aplicação do agrotóxico (40,41 µg/L) é maior que o valor máximo permitido. A concentração somente decaiu ao ponto de se enquadrar no previsto pela legislação no 4º dia após a aplicação, chegando a 20,07 µg/L.

Estudos realizados por Pinheiro, Silva e Kraisch (2010) na bacia do Itajaí (Santa Catarina – Brasil) demonstraram a presença do agrotóxico 2,4-D em águas superficiais próximas a uma área de cultivo de arroz. Ao avaliar 3 pontos ao longo da bacia hidrográfica, foram detectadas as concentrações de 74,5 µg/L, 34,8 µg/L e 3,81 µg/L do agrotóxico.

A taxa de decaimento da concentração do 2,4-D para o cenário parametrizado foi de mais de 50% nos dias iniciais (1º ao 4º dia), enquanto que para as simulações R e L foi de menos de 5%. Tal resultado se mostra bastante discrepante, evidenciando a importância de se desenvolverem cenários parametrizados, com as características próprias da bacia hidrográfica em estudo, uma vez que parâmetros como área da bacia hidrográfica e do campo plantado, bem como profundidade e comprimento do corpo d'água, influenciam diretamente no processo de degradação do agrotóxico. Após um ano da aplicação (365 dias), o modelo estimou que 2% do agrotóxico aplicado no 1º dia permaneceria no corpo hídrico na simulação P; enquanto que para as simulações R e L, aproximadamente 9%.

O modelo também estimou os picos absolutos de concentração de 2,4-D, sendo o menor pico observado para a simulação R (cenário de 10%), igual a 1,28 µg/L no ano de 1997; e o maior pico observado para a simulação P (cenário de 100%), igual a 74,2 µg/L, também no ano de 1997. Importante destacar que, para todas as simulações e cenários avaliados, os picos de concentração de 2,4-D ocorrerem no mesmo ano (1997).

Os picos de concentração apresentados pelo PWC são calculados a partir do arquivo meteorológico que é criado e anexado ao *software*. Dessa forma, são resultados de fatores climáticos e eventos climatológicos específicos para o cenário proposto. Logo, quando há ocorrência de algum evento climático de destaque na área de estudo, certamente isto implicará na distribuição das concentrações do agrotóxico no corpo hídrico e, conseqüentemente nos seus respectivos picos (YOUNG, 2019; OLIVEIRA, 2020).

Como o arquivo meteorológico é composto por diversos parâmetros de entrada (precipitação, evaporação, temperatura, velocidade do vento e radiação solar), não foi possível determinar exatamente qual ou quais destes parâmetros influenciaram para que o ano de 1997 fosse o ano em que foi observado o pico de concentração de 2,4-D nas simulações para todos os cenários propostos. Além disso, não é provável que apenas um destes fatores tenha sido determinante para ocorrência do fenômeno, sendo mais razoável inferir que tenha sido uma combinação de todos.

De acordo com Jote (2019), resíduos de 2,4-D podem entrar em lagoas e corpos hídricos por aplicação direta, para controle de ervas daninhas, ou deriva acidental; por entrada de herbicida previamente depositado em leitos secos, fundos de lagoas, ou canais de irrigação; escoamento dos solos; ou por lixiviação na coluna do solo. De acordo com as simulações realizadas pelo PWC (Tabela 22), o principal mecanismo de transporte do 2,4-D para o corpo hídrico foi a deriva, para os cenários padrões USEPA de reservatório (78%) e de lagoa (64%), seguido do escoamento superficial (15% e 24%, respectivamente). Para o Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos Estados Unidos (FAROON *et al.*, 2017), o principal mecanismo de transporte para as águas superficiais do 2,4-D liberado nas partições do solo é o escoamento. No cenário parametrizado, o modelo estimou justamente o escoamento superficial como mecanismo de transporte predominante na simulação (51%).

Tabela 22 – Estimativas realizadas pelo PWC para os principais mecanismos de transporte e dissipação do 2,4-D

2,4-D (Cenários)	Mecanismos de Transporte do campo para o corpo hídrico:			Fontes de Dissipação na coluna d'água: (Tempo de meia-vida média efetiva)			
	Erosão	Deriva	Escoamento Superficial	Metabolismo (dias)	Lavagem (dias)	Fotólise (dias)	Volatilização (dias)
Parametrizado	16%	33%	51%	8,5	26,4	2286,9	2,66x10 ⁸
Reservatório (USEPA)	7%	78%	15%	8,5	646,2	6698,5	7,79x10 ⁸
Lagoa (USEPA)	12%	64%	24%	8,5	-	4889,4	5,69x10 ⁸

Espera-se que a mobilidade do 2,4-D em solos e sedimentos seja alta, com base nos valores medidos do coeficiente de adsorção do solo corrigido pelo carbono orgânico ($K_{oc} = 39,3 \text{ mL/g}$) (IUPAC, 2022). Assim, à medida que a concentração de 2,4-D na fase de solução do solo aumenta, é esperado que sua mobilidade também aumente (FAROON et al., 2017). Como no escoamento os agrotóxicos são transportados dissolvidos na água, ou ligados a sedimentos do solo, é natural que esse seja um dos principais mecanismos de transporte para o 2,4-D.

No que diz respeito à degradação do 2,4-D, o metabolismo foi o principal mecanismo de dissipação deste agrotóxico na coluna d'água, para todas as simulações realizadas (8,5 dias). De fato, estudos mostram que a degradação do 2,4-D ocorre principalmente por atividade microbiológica, por espécies específicas de microrganismos aeróbios. Em contrapartida, não era esperado que a volatilização na água fosse significativa no processo de degradação do 2,4-D, uma vez que a maioria das formulações deste agrotóxico são sais, que não volatilizam (FAROON *et al.*, 2017). Assim, a volatilização foi o fator que menos influenciou na dissipação do 2,4-D em todos os cenários propostos.

No cenário parametrizado (simulação P), a concentração de 2,4-D que eventualmente atinge o corpo hídrico (0,072%) foi menor que as observadas para as simulações R (0,250%) e L (0,160%). O tempo de meia-vida efetivo na coluna d'água também foi menor na parametrização (6,4 dias) do que nos cenários padrões USEPA de reservatório (8,3 dias) e de lagoa (8,4 dias) (Tabela 23).

Tabela 23 – Estimativas da porcentagem da concentração do agrotóxico aplicado no campo que chega ao corpo hídrico e tempo de meia-vida na coluna de água, realizadas pelo modelo PWC, para o 2,4-D

CENÁRIO:	Estimativa da concentração do agrotóxico aplicado no campo que, eventualmente, chega ao corpo d'água:	Tempo de meia-vida efetivo da coluna d'água para o agrotóxico se dissipar no corpo hídrico:
Parametrizado	0,072%	6,4 dias
Reservatório (USEPA)	0,250%	8,3 dias
Lagoa (USEPA)	0,160%	8,4 dias

Observação: As ordens de grandezas apresentadas na tabela são as mesmas fornecidas pelo PWC.

O 2,4-D é um herbicida amplamente utilizado na agricultura, principalmente na fase de pós-emergência da cultura do milho (EMBRAPA, 2023). No Brasil, são vendidos mais de 65 mil toneladas de produtos formulados por esse ingrediente ativo por ano, sendo registradas

130 formulações diferentes (IBAMA, 2023a). Em Minas Gerais, o 2,4-D ocupa o 3º lugar no *ranking* de agrotóxicos mais vendidos no Estado, com 2.994,34 toneladas do ingrediente ativo vendidas, somente no ano de 2021 (MAPA, 2022).

Apesar de o 2,4-D ter classificação toxicológica I (extremamente tóxico) (ANVISA, 2022); periculosidade ambiental III (perigoso) (IBAMA, 2023); e ter sido classificado como Grupo 2B (provavelmente carcinogênico para humanos) pela Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC, 2023); a ANVISA optou por manter esse agrotóxico no mercado brasileiro, com algumas restrições na sua forma de aplicação, uma vez que, segundo a agência reguladora, o produto não se enquadra nos critérios para proibição de agrotóxicos. Isso significa que, segundo os critérios adotados pela ANVISA, o produto não é tóxico para a reprodução e para a formação de fetos (teratogênico), nem para o sistema endócrino, além de o produto não ser potencialmente mutagênico ou causador de câncer (ANVISA, 2022).

A Tabela 24 reúne alguns dos estudos que evidenciaram os efeitos deletérios à saúde humana, decorrentes da exposição ao agrotóxico 2,4-D.

Tabela 24 – Estudos relacionando os efeitos deletérios à saúde humana, causados pelo 2,4-D

Descrição do efeito causado pelo 2,4-D	Referência
O risco de desenvolver linfoma não-Hodgkin (LNH) aumentou com a frequência média de uso do 2,4-D para mais de três vezes para homens que aplicaram o agrotóxico e foram expostos a ele por 20 ou mais dias por ano.	ZAHM <i>et al.</i> , 1990
A concentração urinária de 2,4-D, um biomarcador de exposição, pode estar associada ao índice replicativo de linfócitos, um biomarcador de proliferação celular.	FIGGS <i>et al.</i> , 2000
Uso generalizado do herbicida 2,4-D e sua associação com o linfoma não-Hodgkin (LNH) e outros tipos de câncer.	HOLLAND <i>et al.</i> , 2002
Potencial atividade desreguladora endócrina. Além disso, exposição a compostos à base de 2,4-D podem causar efeitos androgênicos sinérgicos por co-tratamento com testosterona no ensaio de Hershberger.	KIM, PARK & DONG, 2005
Em altas doses, o 2,4-D danifica o fígado e os rins e irrita as membranas mucosas.	GARABRANT & PHILBERT, 2008
Resultados estatisticamente significativos foram observados para câncer de próstata e “outros cânceres respiratórios”, em trabalhadores da indústria, expostos ao 2,4-D.	BURNS <i>et al.</i> , 2011
O herbicida 2,4-D é teratogênico, carcinogênico, tóxico para o sistema reprodutivo e provoca distúrbios hormonais.	FRIEDRICH, 2014
Exposição ao agrotóxico 2,4-D está associada ao desenvolvimento da neoplasia linfoma não Hodgkin (LNH), além de alguns mecanismos de carcinogenicidade.	COSTA, MELLO & FRIEDRICH, 2017
Efeitos cardiovasculares (taquicardia) devido à intoxicação por um herbicida contendo 2,4-D. Efeitos gastrointestinais (náusea e vômito) foram reportados devido à ingestão de produtos contendo 2,4-D. Efeitos hematológicos em humanos, após exposição oral ao 2,4-D, em que ocorreu leucocitose aparente em casos de intoxicação com produtos	FAROON <i>et al.</i> , 2017

Continua...

Continuação...

contendo 2,4-D. Efeitos musculoesqueléticos, com contrações fibrilares espontâneas nos músculos das extremidades superiores. Efeitos hepáticos, através de congestão hepática observada na autópsia no caso de intoxicação fatal por 2,4-D. Efeitos renais, através da congestão renal, mas sem alterações degenerativas nos rins, observada em um caso fatal. Níveis elevados de potássio foram relatados antes da morte no caso de um indivíduo que pode ter ingerido 25–35 g de 2,4-D de um herbicida comercial.

Inflamação pulmonar após exposição dietética de longo prazo a doses altas ou baixas de 2,4-D.

KAUR *et al.*, 2021

4.3 ATRAZINA E DEA

Na parametrização (simulação P) foram modelados os cenários de 10% e 100%. Para o cenário padrão da USEPA de reservatório (simulação R), foi considerado apenas o cenário mais realista (10% da área disponível plantada), uma vez que a simulação para este já resultou em concentrações preocupantes para atrazina e DEA. Como é possível observar na Tabela 25, para o cenário mais crítico (100%) as concentrações aumentam à mesma taxa, ou seja, 10 vezes a concentração do cenário mais realista.

Tabela 25 – Resultados das concentrações ambientais estimadas para atrazina e DEA

Período	Concentração Ambiental Estimada (µg/L) – Simulação P						Simulação R (Cenário de 10%)			Simulação L		
	Atrazina (10%)	DEA (10%)	Soma (10%)	Atrazina (100%)	DEA (100%)	Soma (100%)	Atrazina	DEA	Soma	Atrazina	DEA	Soma
1º dia	14,61	3,49	18,10	146,10	34,90	181,00	3,11	1,82	4,93	12,07	8,14	20,21
4º dia	7,70	3,31	11,01	77,04	33,10	110,14	2,71	1,82	4,52	10,49	8,11	18,60
21º dia	3,56	2,61	6,17	35,59	26,09	61,68	1,56	1,77	3,33	6,19	7,78	13,97
60º dia	1,68	2,19	3,87	16,81	21,91	38,72	0,74	1,60	2,34	2,77	6,85	9,62
365º dia	0,45	1,37	1,82	4,49	13,66	18,15	0,17	0,96	1,13	0,58	4,44	5,02
Média*	0,34	0,83	1,17	3,36	8,29	11,65	0,10	0,61	0,72	0,30	2,95	3,25

Legenda: Simulação P: cenário parametrizado; Simulação R: reservatório padrão USEPA; Simulação L: lagoa padrão USEPA.

Portaria GM/MS nº 888/2021: VMP Atrazina + DEA = 2 µg/L. Valores em negrito estão acima do VMP.

Como foi possível observar, as concentrações ambientais estimadas para atrazina e seu metabólito DEA foram superiores aos valores máximos permitidos, chegando a atingir quase 100 vezes mais, no cenário mais extremo possível (100% do campo ocupado) na simulação parametrizada (181,00 µg/L). Ainda que a Organização Mundial da Saúde (OMS) determine o valor máximo de 100 µg/L correspondente à soma de atrazina e seus metabólitos (WHO, 2017), tais resultados ilustram uma situação muito atípica já que, apesar de terem sido registradas concentrações de até 195 µg/L de atrazina em água superficial brasileira, estudos mostram que as concentrações médias desse agrotóxico no Brasil variam entre 0,004 µg/L a 7 µg/L (BROVINI *et al.*, 2021). De fato, segundo a OMS, as concentrações de atrazina em água superficial raramente excedem 2 µg/L, sendo comumente abaixo de 0,1 µg/L (WHO, 2017).

Assim, foi simulado novo cenário adaptado, mais conservador, admitindo apenas 10% da área disponível plantada com milho, no qual foram realizadas apenas duas aplicações de atrazina (em 02/10 para safra e em 02/03 para safrinha) e a dose foi reduzida para 0,80 kg/ha (EMBRAPA, 2013). A Tabela 26 mostra os resultados da nova simulação.

Tabela 26 – Resultados da simulação adaptada realizada para estimativa da concentração ambiental da atrazina e DEA

Período	Concentração Ambiental Estimada (µg/L) – Adaptação (10%)								
	Atrazina (P)	DEA (P)	Soma (P)	Atrazina (R)	DEA (R)	Soma (R)	Atrazina (L)	DEA (L)	Soma (L)
1º dia	3,07	0,61	3,68	0,49	0,30	0,79	2,02	1,55	3,57
4º dia	1,65	0,60	2,25	0,41	0,30	0,71	1,72	1,52	3,24
21º dia	0,77	0,45	1,22	0,21	0,28	0,49	0,94	1,33	2,27
60º dia	0,40	0,40	0,80	0,09	0,23	0,32	0,43	1,08	1,51
365º dia	0,09	0,25	0,34	0,02	0,16	0,18	0,09	0,75	0,84
Média*	0,05	0,14	0,19	0,16	0,10	0,26	0,05	0,49	0,54

Legenda: Simulação P: cenário parametrizado; Simulação R: reservatório padrão USEPA; Simulação L: lagoa padrão USEPA.

Portaria GM/MS nº 888/2021: VMP Atrazina + DEA = 2 µg/L. Valores em negrito estão acima do VMP.

A partir da alteração, foi possível perceber que para a parametrização (3,68 µg/L) e para o modelo de lagoa (3,57 µg/L) as concentrações de atrazina + DEA no ambiente permaneceram acima do considerado seguro pela Portaria GM/MS 888/ 2021, no primeiro dia após a aplicação. No entanto, neste cenário, os valores estão mais condizentes com as médias encontradas para esse agrotóxico no país (BROVINI *et al.*, 2021). Os resultados mostram a

importância do uso correto do agrotóxico, visto que o excesso ou uso em doses inadequadas pode resultar em elevadas concentrações para o ambiente.

A degradação da atrazina + DEA somente ocorre ao ponto de atingir concentrações abaixo do VMP após o período de 21 dias, no modelo parametrizado (1,22 µg/L); e após 60 dias, no modelo de lagoa USEPA (1,51 µg/L). Devido ao seu tempo de meia vida longo (> 60 dias), a atrazina persiste na água e no solo por longos períodos (SADEGHNIA *et al.*, 2021). De fato, é possível perceber que, mesmo ocorrendo o processo de degradação do agrotóxico, 365 dias após a sua aplicação ainda foi possível detectar atrazina + DEA no corpo hídrico, em concentrações de 17% (0,34 µg/L), 9% (0,18 µg/L) e 42% (0,84 µg/L) da concentração do primeiro dia, para as simulações P, R e L, respectivamente.

As concentrações em água superficial para atrazina se mostraram bastante diferentes entre as simulações e cenários propostos. Ainda que tenham sido realizados ajustes em alguns parâmetros, a fim de propor cenários que atendessem ao VMP estabelecido pela legislação brasileira, é recomendado que se realizem mais testes, com análise de sensibilidade de parâmetros do modelo, para que se possa realizar ajustes e conhecer a variabilidade. Um dos parâmetros que podem influenciar nos resultados para a atrazina é o coeficiente de adsorção ao carbono orgânico (Koc). A atrazina possui Koc em um espectro de variação muito elevado (de 54 a 1164 mL/g) sendo que, quando liberada no solo, pode apresentar leve a alta mobilidade, o que pode interferir no processo de contaminação das águas superficiais (HEALTH NEW ZEALAND, 2016). Nesse estudo foi adotado o valor de Koc igual a 100 mL/g para a atrazina (IUPAC, 2022).

A atrazina apresenta alta solubilidade (35 mg/L), baixo coeficiente de partição octanol-água ($K_{ow} = 501,18$), baixa pressão de vapor ($2,925 \times 10^{-7}$ Torr) e baixa constante de Henry ($9,69 \times 10^{-8}$). Tais propriedades sugerem que o agrotóxico possui baixo potencial de volatilização e bioacumulação. A atrazina é móvel e persistente no meio ambiente. As principais rotas de dissipação são a degradação microbiana sob condições aeróbicas, escoamento superficial e lixiviação. Devido à sua persistência e mobilidade, a atrazina tende a mover-se para as águas superficiais. Isto é confirmado pelas detecções generalizadas de atrazina em águas superficiais, como demonstrado pelas elevadas concentrações encontradas nas simulações deste estudo (IUPAC, 2022; USEPA, 2023b).

As principais rotas de transporte para fora da área tratada para a atrazina incluíram o escoamento superficial e a deriva da pulverização (USEPA, 2023b). Já as principais rotas de

dissipação da atrazina foram a degradação microbiana (metabolismo), sob condições aeróbicas na água e no solo; e a lavagem. A atrazina apresentou, como esperado, baixo potencial de volatilização (USEPA, 2023b) (Tabela 27).

Tabela 27 – Estimativas realizadas pelo PWC dos principais mecanismos de transporte e dissipação da atrazina

Atrazina (Cenários)	Mecanismos de Transporte do campo para o corpo hídrico:			Fontes de Dissipação na coluna d'água: (Tempo de meia-vida média efetiva)				
	Erosão	Deriva	Escoamento Superficial	Metabolismo (dias)	Lavagem (dias)	Hidrólise (dias)	Fotólise (dias)	Volatilização (dias)
Parametrizado	36%	23%	41%	8,2	26,4	86	156,5	118036,7
Reservatório (USEPA)	20%	66%	14%	8,2	646,2	86	458,4	344423,3
Lagoa (USEPA)	30%	50%	21%	8,2	-	86	334,6	251403,9

No cenário parametrizado, o principal mecanismo de transporte da atrazina para o corpo hídrico foi o escoamento superficial (41%), seguido da erosão (36%) e deriva (23%). Já nos cenários padrão USEPA de reservatório e lagoa, o mecanismo predominante foi a deriva, representando 66% e 50%, respectivamente. As formulações de atrazina são em sua grande maioria sprays, exceto algumas granulares. Os rótulos atuais para atrazina incluem deriva de pulverização que especifica um regulador aéreo ou terrestre de 66 pés (aproximadamente 20 m) no ponto de escoamento para riachos; e um regulador aéreo ou terrestre de 200 pés (aproximadamente 60 m) em lagos, reservatórios ou outros corpos d'água naturais represados (USEPA, 2023b). Tais recomendações evidenciam que, assim como nos resultados expressos na Tabela 27, as preocupações com a deriva são maiores para lagoas e reservatórios, uma vez que esse mecanismo de transporte é o predominante nesses ambientes.

Assim como na simulação, estudos mostram que a atrazina não sofre hidrólise abiótica em períodos menores que 30 dias. Ainda, a atrazina é resistente à fotodegradação, sendo esse um processo de degradação lento (Tabela 27). A dissipação da atrazina depende da degradação, escoamento e lixiviação mediada por micróbios (USEPA, 2023b). A hidrólise, fotólise e metabolismo da atrazina levam à formação de metabólitos, entre eles o 2-cloro-4-isoproilamino-6-amino-s-triazina (DEA) (USEPA, 2023b).

A simulação estimou que o DEA seria majoritariamente transportado para o corpo hídrico através do processo de erosão, em todos os cenários avaliados (Tabela 28). Tal resultado pode ser explicado pelo fato de o coeficiente de adsorção ao carbono orgânico (Koc)

do DEA ser elevado (3000 mL/g), 30 vezes superior ao Koc da atrazina. O carbono orgânico é encontrado na maior parte do sedimento erodido em latossolos vermelho-amarelo distróficos, como o solo da região deste estudo (SILVA *et al.*, 2005). Assim, o elevado Koc do DEA pode estar relacionado à sua principal via de transporte.

Tabela 28 – Estimativas realizadas pelo PWC dos principais mecanismos de transporte e dissipação do DEA

DEA (Cenários)	Mecanismos de Transporte do campo para o corpo hídrico:			Fontes de Dissipação na coluna d'água: (Tempo de meia-vida média efetiva)				
	Erosão	Deriva	Escoamento Superficial	Metabolismo (dias)	Lavagem (dias)	Hidrólise (dias)	Fotólise (dias)	Volatilização (dias)
Parametrizado	97%	-	3%	155,3	26,4	200,7	3623,2	29497,3
Reservatório (USEPA)	98%	-	2%	155,3	646,2	201,5	10653,9	86598,9
Lagoa (USEPA)	98%	-	2%	155,3	-	201,5	7776,5	63210,9

O PWC estimou que a porcentagem de agrotóxico aplicado no campo que chega ao corpo hídrico é maior na simulação parametrizada do que nas outras duas (Tabela 29) e que a atrazina se dissipa mais rapidamente na coluna d'água do que o DEA, o que já era esperado pela diferença de tempos de meia-vida do metabolismo na coluna d'água para atrazina (7,5 dias) e DEA (100 dias) (IUPAC, 2022).

Tabela 29 – Estimativas de concentração e tempo de meia-vida, realizadas pelo modelo PWC, para atrazina e DEA

CENÁRIO:	Estimativa da concentração do agrotóxico aplicado no campo que, eventualmente, chega ao corpo d'água:		Tempo de meia-vida efetivo da coluna d'água para o agrotóxico se dissipar no corpo hídrico:	
	Atrazina	DEA	Atrazina	DEA
Parametrizado	0,100%	0,110%	5,6 dias	20,1 dias
Reservatório (USEPA)	0,007%	0,003%	7,3 dias	76,6 dias
Lagoa (USEPA)	0,003%	0,002%	7,4 dias	86,6 dias

Na simulação adaptada, o modelo estimou que o menor pico absoluto de concentração ocorreu na simulação R (0,806 ppb). Já os maiores picos absolutos ocorreram nas simulações P (3,74 ppb), seguida da simulação L (3,19 ppb), ambos acima do valor máximo permitido na legislação. No caso de se manter a dose mínima de aplicação, bem como reduzindo a apenas

duas aplicações no período de 365 dias (safra e safrinha), para que a concentração de atrazina + DEA estimada no corpo hídrico fosse considerada segura, na parametrização, a área plantada deveria corresponder a até 5% do total disponível para esta simulação (pico absoluto de 1,87 ppb).

A atrazina é o 4º agrotóxico mais vendido em Minas Gerais, sendo vendidas 2.912,99 toneladas do herbicida no Estado em 2021 (MAPA, 2022). No Brasil, são vendidos quase 48 mil toneladas dos seus 97 produtos formulados (IBAMA, 2023a). A Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) lista a atrazina como não classificável quanto à sua carcinogenicidade para humanos (Grupo 3), embora tenha determinado que há evidências suficientes de que ela causa câncer em roedores (IARC, 2023).

A Tabela 30 reúne alguns dos estudos que evidenciaram os efeitos deletérios à saúde humana, decorrentes da exposição ao agrotóxico atrazina.

Tabela 30 – Estudos relacionando os efeitos deletérios à saúde humana, causados pela atrazina

Descrição do efeito causado pela atrazina	Referência
Alterações no processo de absorção intestinal.	OLEJNIK <i>et al.</i> , 2010
Pode causar tumores; cânceres de mama, ovário e uterinos; leucemia e linfoma. A atrazina é um produto químico desregulador endócrino que interrompe a função do hormônio regular, causando defeitos congênitos, tumores reprodutivos e perda de peso em anfíbios e também em humanos.	PATHAK & DIKSHIT, 2011
Houve uma sugestão de aumento do risco de câncer de tireoide, associado com o uso de atrazina, em aplicadores dos agrotóxicos.	FREEMAN <i>et al.</i> , 2011
O seu impacto potencial nos seres humanos parece estar principalmente na reprodução e no desenvolvimento.	JOWA & HOWD, 2011
Elevado risco de desenvolvimento de linfoma não Hodgkin, devido à exposição à interação entre atrazina e nitrato, em água potável.	RHOADES <i>et al.</i> , 2013
Alterações epigenéticas na linha celular humana, induzidas pela exposição à atrazina.	SÁNCHEZ <i>et al.</i> , 2020
A exposição subcrônica ao herbicida atrazina foi capaz de prejudicar parâmetros comportamentais específicos, principalmente aqueles relacionados à ansiedade e a coordenação motora.	ANSELMO, 2020
Induz estresse oxidativo, inflamação, disfunção mitocondrial e apoptose nas células expostas. Também passa pelas barreiras biológicas, como a barreira hematoencefálica e a barreira hematotesticular. Além disso, a atrazina causa efeitos prejudiciais nas diferentes partes do cérebro, incluindo o córtex cerebral, hipocampo, substância negra, estriado e cerebelo. Também são relatados efeitos da atrazina no sistema reprodutivo.	SADEGHNIA <i>et al.</i> , 2021
Há evidências de interferência entre sistemas que podem ser afetados pela exposição à atrazina, causando disfunção generalizada e levando a mudanças de comportamento, mesmo sem ligação direta com o hipotálamo.	STRADTMAN & FREEMAN, 2021
A exposição à atrazina está associada ao comprometimento do sistema reprodutor masculino em roedores, independentemente da espécie, estágio de vida da exposição e dosagem. Acredita-se que a exposição à este	ZHU <i>et al.</i> , 2021

Continua...

Continuação...

agrotóxico possa ter efeitos semelhantes no sistema reprodutor masculino dos seres humanos.

4.4 MANCOZEBE E ETU

Na parametrização (simulação P) foi simulado apenas o cenário mais realista de 10%, que já correspondeu a resultados de concentrações acima do permitido pela legislação brasileira. Para o cenário padrão da USEPA de reservatório (simulação R), foram considerados os cenários de 10% e 100%, evidenciando que, apesar de na situação mais real as concentrações estarem abaixo do indicado, caso toda a área seja plantada, existe uma preocupação para com a contaminação por mancozebe e ETU (Tabela 31).

Tabela 31 – Resultados das concentrações ambientais estimadas para mancozebe e ETU

Período	Concentração Ambiental Estimada (µg/L)											
	Simulação P			Simulação R						Simulação L		
	Mancozebe (10%)	ETU (10%)	Soma (10%)	Mancozebe (10%)	ETU (10%)	Soma (10%)	Mancozebe (100%)	ETU (100%)	Soma (100%)	Mancozebe	ETU	Soma
1° dia	0,69	7,96	8,65	0,24	1,00	1,24	2,40	9,98	12,38	0,51	3,79	4,30
4° dia	0,18	5,44	5,62	0,06	0,87	0,93	0,64	8,68	9,32	0,14	3,30	3,44
21° dia	0,07	2,50	2,57	0,02	0,53	0,55	0,23	5,26	5,49	0,05	1,87	1,92
60° dia	0,03	1,12	1,15	0,01	0,27	0,28	0,08	2,68	2,76	0,02	0,88	0,90
365° dia	0,01	0,24	0,25	0,00	0,05	0,05	0,02	0,54	0,56	0,01	0,17	0,18
Média*	0,01	0,13	0,14	0,00	0,04	0,04	0,02	0,41	0,43	0,00	0,11	0,11

Legenda: Simulação P: cenário parametrizado; Simulação R: reservatório padrão USEPA; Simulação L: lagoa padrão USEPA.

Portaria GM/MS n° 888/2021: VMP Mancozebe + ETU = 8 µg/L. Valores em negrito estão acima do VMP

Os resultados da simulação evidenciam a ocorrência de mancozebe a baixas concentrações, ainda que no primeiro dia após a aplicação do fungicida. Em contrapartida, as concentrações de ETU se mostram muito superiores às de seu contaminante parental. Tais resultados são bastante condizentes, uma vez que o mancozebe é insolúvel em água e liga-se firmemente ao solo. O agrotóxico é rapidamente hidrolisado (tempo de meia-vida no solo de 0,05 dias e de hidrólise de 1,3 dias) em metabólitos como o ETU e outras degradações menores. Já o ETU é solúvel em água e tem adsorção moderada no solo (120 dias), fato esse que faz com que os testes atuais de água normalmente analisem ETU em vez de compostos originais de vida curta (IUPAC, 2022; NLM, 2023).

Na simulação P, ao avaliarmos o cenário mais realista (10%), é possível perceber que a concentração somente se mostra superior ao estipulado no primeiro dia após a aplicação, decaindo para concentrações abaixo do valor máximo permitido logo no 4º dia avaliado. A simulação também mostrou que após 365 dias da aplicação, a degradação do mancozebe + ETU chegou a quase totalidade (97% da concentração do 1º dia).

Em ambos os cenários padrões da USEPA (10%) as concentrações máximas de mancozebe + ETU se mantiveram abaixo do valor máximo permitido, sendo as máximas concentrações observadas no primeiro dia, como esperado, chegando a 1,24 µg/L na simulação R e a 4,30 µg/L na simulação L. Considerando o cenário mais extremo da simulação R (100%), as concentrações se mostraram acima do disposto na Portaria, somente havendo degradação ao ponto de não representar risco à saúde próximo ao 21º dia após a aplicação.

Estudos desenvolvidos em área agrícola na Costa Rica, na qual o fungicida mancozebe era utilizado por pulverização aérea, detectaram concentrações de ETU em águas superficiais, em concentrações de 0,15 µg/L a 0,25 µg/L (DE JOODE *et al.*, 2016). No México, foram detectadas concentrações de ETU entre 5,9 µg/L a 13,8 µg/L em água potável, demonstrando que a aplicação de mancozebe em longo prazo leva a um acúmulo de ETU nas águas superficiais (MELGAR *et al.*, 2008). Estudos mostram que mancozebe + ETU foram os principais agrotóxicos detectados nas concentrações máximas permitidas brasileiras, variando entre 0 até 180 ppb (0 a 180 µg/L), com uma concentração média de 121,4 ppb (121,4 µg/L) (PANIS *et al.*, 2022). Tais resultados convergem para os apresentados nos cenários mais extremos deste estudo.

No cenário parametrizado (Tabela 32), o principal mecanismo de transporte do mancozebe foi o escoamento superficial (41%). Já nos cenários R e L, a deriva se destacou dos demais. Apesar de o mancozebe ter uma pressão de vapor insignificante ($4,2 \times 10^{-7}$ Torr) e um baixo potencial de volatilização no meio ambiente, ele pode ser encontrado associado a partículas transportadas pelo ar ou como deriva de pulverização (XU, 2000; IUPAC, 2022).

Tabela 32 – Estimativas realizadas pelo PWC dos principais mecanismos de transporte e dissipação do mancozebe

Mancozebe (Cenários)	Mecanismos de Transporte do campo para o corpo hídrico:			Fontes de Dissipação na coluna d'água: (Tempo de meia-vida média efetiva)				
	Erosão	Deriva	Escoamento Superficial	Metabolismo (dias)	Lavagem (dias)	Hidrólise (dias)	Fotólise (dias)	Volatilização (dias)
Parametrizado	36%	23%	41%	8,2	26,4	86	156,5	118036,7
Reservatório (USEPA)	20%	66%	14%	8,2	646,2	86	458,4	344423,3
Lagoa (USEPA)	29%	50%	21%	8,2	-	86	334,6	251403,9

O mancozebe possui alto peso molecular (271,3 g/mol) e é composto por unidades únicas repetidas contendo íons manganês e zinco. Esse agrotóxico é quase insolúvel em água (solubilidade = 6,2 mg/L) e, com isso, não se espera que a volatilização seja determinante para sua dissipação, como observado em todas os cenários da simulação. No ambiente, espera-se que o mancozebe se decomponha rapidamente por hidrólise, resultando em um conjunto de resíduos. De fato, o tempo de meia-vida de hidrólise do mancozebe é baixo (1,3 dias). Na modelagem, foi estimado que a hidrólise é a segunda fonte de dissipação do mancozebe (86 dias), sendo o metabolismo a primeira (8,2 dias). Não é esperado que a fotólise influencie na degradação do mancozebe (XU, 2000; IUPAC, 2022).

Já o ETU apresenta uma forte afinidade e liga-se fortemente a partículas de solo e sedimentos (resíduos ligados). Enquanto o mancozebe possui baixo tempo de meia-vida no solo (0,05 dias), o ETU apresenta 120 dias de tempo de meia-vida nesse compartimento. Tais propriedades podem estar relacionadas ao fato de o modelo ter estimado que quase a totalidade do ETU formado chegar por erosão ao corpo hídrico, em dois dos cenários avaliados (Tabela 33). Na lagoa, o modelo não fez estimativas para o transporte do ETU, uma vez que estimou que 0% do ETU formado atingiria o corpo hídrico nesse cenário, como mostra a Tabela 34 (XU, 2000; IUPAC, 2022).

Tabela 33 – Estimativas realizadas pelo PWC dos principais mecanismos de transporte e dissipação do ETU

ETU (Cenários)	Mecanismos de Transporte do campo para o corpo hídrico:			Fontes de Dissipação na coluna d'água: (Tempo de meia-vida média efetiva)				
	Erosão	Deriva	Escoamento Superficial	Metabolismo (dias)	Lavagem (dias)	Hidrólise (dias)	Fotólise (dias)	Volatilização (dias)
Parametrizado	97%	-	3%	155,3	26,4	200,7	3623,2	29497,3
Reservatório (USEPA)	98%	-	2%	155,3	646,2	201,5	10653,9	86598,9
Lagoa (USEPA)	-	-	-	155,3	201,5	-	7776,5	63210,9

Embora o agrotóxico parental mancozebe sofra degradação rapidamente por hidrólise, o ETU, ao contrário, é dissipado lentamente no meio ambiente, por meio de biodegradação e outros processos de destino. É esperado que o ETU seja suscetível à lixiviação, devido à sua elevada solubilidade (5000 mg/L) e mobilidade. No ambiente do solo, o ETU necessita de estabilidade, o que pode limitar a sua lixiviação, no entanto, a sua possível formação lenta e constante a partir do complexo mancozebe pode torná-lo disponível para lixiviação em baixas concentrações. O ETU apresenta alta pressão de vapor ($2,02 \times 10^{-6}$ Torr), mas sua alta solubilidade reduz a possibilidade de perdas de águas superficiais devido à volatilização.

O PWC estimou que a porcentagem de agrotóxico aplicado no campo que chega ao corpo hídrico é maior nas simulações R (0,30%) e L (0,20%) do que simulação P (0,10%) para o mancozebe. Para o ETU, a simulação P foi a que resultou em maiores porcentagens (Tabela 34). O mancozebe se degrada mais rapidamente na coluna d'água que o ETU, devido ao seu baixo tempo de meia-vida (0,2 dias) (IUPAC, 2022).

Tabela 34 – Estimativas de concentração e tempo de meia-vida, realizadas pelo modelo PWC, para mancozebe e ETU

CENÁRIO:	Estimativa da concentração do agrotóxico aplicado no campo que, eventualmente, chega ao corpo d'água:		Tempo de meia-vida efetivo da coluna d'água para o agrotóxico se dissipar no corpo hídrico:	
	Mancozebe	ETU	Mancozebe	ETU
Parametrizado	0,100%	0,110%	5,6 dias	20,1 dias
Reservatório (USEPA)	0,300%	0,003%	7,3 dias	76,6 dias
Lagoa (USEPA)	0,200%	0,000%	7,4 dias	86,6 dias

Anualmente são vendidas quase 42 mil toneladas dos 95 produtos formulados pelo mancozebe no Brasil (IBAMA, 2023a). Em Minas Gerais, esse é o segundo agrotóxico mais vendido (4.173,89 toneladas do ingrediente ativo), perdendo apenas para o glifosato (15.692,77 ton) (MAPA, 2022). Apesar de não haver dados sobre mancozebe e ETU na classificação IARC, de acordo com Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), o ETU é classificado como provável carcinógeno humano. Além disso, foi classificado como uma substância que pode causar danos ao feto, bem como efeitos na tireoide (PANIS *et al.*, 2022; IARC, 2023; USEPA, 2023).

A Tabela 35 reúne alguns dos estudos que evidenciaram os efeitos deletérios à saúde humana, decorrentes da exposição ao agrotóxico mancozebe e seu metabólito, ETU.

Tabela 35 – Estudos relacionando os efeitos deletérios à saúde humana, causados pelo mancozebe e ETU

Descrição do efeito causado pelo Mancozebe	Referência
Mancozebe é um provável indutor de infertilidade em populações humanas a ele expostas.	CECCONI <i>et al.</i> , 2007
Foi encontrado um aumento na resposta funcional das células T no grupo exposto, sugerindo um leve efeito imunomodulador do mancozebe em condições de exposição ocupacional prolongada e de baixo nível.	COLOSIO <i>et al.</i> , 2010
O mancozebe afeta as células somáticas dos folículos ovarianos de mamíferos, induzindo um estado semelhante ao pré-maligno. Assim, deve ser considerado um tóxico reprodutivo.	PARO <i>et al.</i> , 2012
O agrotóxico mancozebe mostrou ser genotóxico. Mesmo em baixas concentrações, este agrotóxico oferece grandes riscos à saúde humana.	CABRAL, 2014
Mancozebe pode desempenhar um papel importante na patogênese e progressão de doenças crônicas em humanos e representa um perigo para a saúde humana em altas doses.	PIROZZI <i>et al.</i> , 2016
Aumento da proliferação celular nas concentrações de 0,3, 1 e 3 µg/mL, e aumento dos níveis de citocinas pró-inflamatórias na concentração de 1 µg/mL. A ativação do processo inflamatório está associada com a patogênese de diversas doenças crônicas degenerativas, neurodegenerativas e neoplasias.	WEIS <i>et al.</i> , 2017
Mancozebe deve ser considerado com um risco suspeito para o desenvolvimento e um risco presumido para a reprodução em seres humanos.	RUNKLE <i>et al.</i> , 2017
A exposição materna ao mancozebe durante a gravidez pode ter efeitos adversos e específicos no neurodesenvolvimento infantil.	MORA <i>et al.</i> , 2018
O mancozebe representa um perigo para a saúde reprodutiva feminina, com diferentes mecanismos de ação.	BIANCHI <i>et al.</i> , 2020
Mancozebe é uma causa potencial de vários problemas de saúde, principalmente hepáticos, renais e genotóxicos. O uso deliberado do produto pode induzir potenciais complicações sistêmicas e é um problema de saúde pública.	DALL'AGNOL <i>et al.</i> , 2021

4.5 CLOROTALONIL

De acordo com os resultados das simulações, é possível perceber que as concentrações para o clorotalonil se mantiveram abaixo do valor máximo permitido (Tabela 36), exceto para o cenário mais extremo possível da simulação parametrizada, no primeiro dia após a aplicação do agrotóxico (47,80 µg/L). Após o 4º dia essa concentração decai para um valor já abaixo do estipulado em norma (22,06 µg/L). Em se tratando de um cenário mais pessimista possível, e mais distante da realidade, em que 100% da área da bacia disponível para plantio estaria sendo ocupada pela monocultura do milho, apesar de a bacia ter potencial para atingir esse nível de contaminação, dificilmente esse seria o caso.

Tabela 36 – Resultados das concentrações ambientais estimadas para o clorotalonil, nas simulações P (10% e 100%), R (10% e 100%) e L

Período	Concentração Ambiental Estimada (µg/L) – Clorotalonil				
	Simulação P (10%)	Simulação R (10%)	Simulação P (100%)	Simulação R (100%)	Simulação L
1º dia	4,78	1,46	47,80	14,60	8,50
4º dia	2,21	0,81	22,06	8,06	3,81
21º dia	1,17	0,26	11,69	2,62	1,22
60º dia	0,56	0,13	5,62	1,35	0,61
365º dia	0,14	0,02	1,41	0,23	0,11
Média	0,07	0,02	0,74	0,17	0,07

Legenda: Simulação P: cenário parametrizado; Simulação R: reservatório padrão USEPA; Simulação L: lagoa padrão USEPA.

Portaria GM/MS nº 888/2021: VMP Clorotalonil = 45 µg/L. Valores em negrito estão acima do VMP

Como esperado, em todos os casos, as concentrações são maiores no primeiro dia e vão se degradando rapidamente no meio, ao longo do passar dos dias, até atingirem valores considerados muito baixos. Na literatura, foi reportada presença de clorotalonil em águas superficiais com concentrações de 0,27 µg/L na região de Guaíra, São Paulo, Brasil (FILIZOLA *et al.*, 2002); de 0,29 µg/L na Califórnia, Estados Unidos (VAN SCOY & TJEERDEMA, 2014); de 0,006 µg/L a 0,011 µg/L no Canadá (CAUX *et al.*, 1996); concentração máxima de 1,38 µg/L no Reino Unido (VOULVOUIS, SCRIMSHAW & LESTER, 2000); e de 0,008 µg/L na região do Mediterrâneo (SAKKAS, LAMBROPOULOU & ALBANIS; 2002).

As baixas concentrações do clorotalonil podem estar relacionadas à falta de persistência desse agrotóxico na coluna d'água. Estudos mostram que, em condições naturais,

o clorotalonil se degrada após quatro semanas de sua aplicação (VOULVOUIS, SCRIMSHAW & LESTER, 2000). De fato, as taxas de decaimento da concentração após 3 semanas (21º dia) foram de 76%, 82% e 86% da concentração inicial, para os cenários P, R e L, respectivamente. Decorridos 60 dias, essa porcentagem foi ainda maior, chegando a 88%, 91% e 93%. Finalmente, após um ano (365 dias), as porcentagens de degradação chegaram a quase 100% (97%, 98% e 99%).

No entanto, mesmo que em baixas concentrações, o clorotalonil ainda se mostrou presente em todas as simulações realizadas, após o período de 365 dias. Tal ocorrência pode estar relacionada à persistência desse agrotóxico em sedimentos que, porventura, são carregados para o corpo hídrico (VOULVOUIS, SCRIMSHAW & LESTER, 2000). Apesar de ser moderadamente persistente em sólidos, com tempos de meia-vida de até 19 dias, o clorotalonil tem baixa solubilidade em água (< 10 mg/L) e elevado Koc (2632 mL/g) e, devido a isto, é esperado que o agrotóxico remanescente esteja agregado às partículas do solo. Assim, o clorotalonil tem baixo potencial para impactar águas subterrâneas, sendo o maior impacto deste agrotóxico observado em águas superficiais (VAN SCOY & TJEERDEMA, 2014; HINTZE *et al*, 2021).

O modelo também estimou os picos absolutos de concentração do clorotalonil. Considerando apenas os cenários mais realistas (10%) para as simulações P e R, bem como a simulação L, o maior pico foi observado para a simulação L, igual a 14,4µg/L; e o menor pico para a simulação R (2,62 µg/L). Para as simulações R e L, os picos ocorreram no ano 2 (1994). Já para a simulação P, o pico ocorreu no 6º ano (1998).

A contaminação de ambientes aquáticos pelo clorotalonil pode ocorrer por aplicação direta ou indiretamente, por meio de processos como deriva de pulverização, erosão e escoamento superficial; influenciados por fatores como adsorção, temperatura, degradação microbiana, pH e absorção pela biota (CAUX *et al.*, 1996). Como dito anteriormente, o clorotalonil apresenta elevado potencial de aderência às partículas de solo. De fato, em todas as simulações, a erosão foi o mecanismo de transporte predominante desse contaminante para o corpo hídrico, chegando a representar quase 95% no cenário parametrizado (Tabela 37). Estudos realizados por Davies (1988) mostraram que 64,6% a 95,2% do clorotalonil aplicado no campo foram encontrados no corpo hídrico, associados ao material particulado. O intervalo percentual descrito pelo autor está em acordo com os estimados neste estudo.

Tabela 37 – Estimativas realizadas pelo PWC dos principais mecanismos de transporte e dissipação do clorotalonil

Clorotalonil (Cenários)	Mecanismos de Transporte do campo para o corpo hídrico:			Fontes de Dissipação na coluna d'água: (Tempo de meia-vida média efetiva)				
	Erosão	Deriva	Escoamento Superficial	Metabolismo (dias)	Lavagem (dias)	Hidrólise (dias)	Fotólise (dias)	Volatilização (dias)
Parametrizado	95%	4%	1%	0,9	26,4	29,7	43,5	992,3
Reservatório (USEPA)	77%	22%	1%	0,9	646,2	29,8	127,7	2912,9
Lagoa (USEPA)	86%	13%	1%	0,9	-	29,8	93,2	2126,2

Em segundo lugar, com porcentagens bem inferiores, a deriva (*drift*) representou pequena parte do total de clorotalonil transportado para o corpo hídrico, em todos os cenários. O fato pode ser explicado por o agrotóxico apresentar um baixo coeficiente de partição ar-água ($K_h = 8,0 \times 10^{-6}$), o que indica baixo potencial de vaporização. Como esperado, o escoamento superficial praticamente não interferiu no transporte do clorotalonil para o corpo hídrico (CAUX *et al.*, 1996).

No que diz respeito à dissipação do clorotalonil, para Chen, Edwards e Subler (2001) a principal fonte de degradação desse agrotóxico é a digestão microbiana. De fato, o metabolismo foi a fonte de dissipação na coluna d'água que mais sobressaiu, com tempo de meia-vida média efetiva de 0,9 dias, para os três cenários avaliados (simulações P, R e L). A hidrólise interferiu menos no processo de degradação do clorotalonil, uma vez que em pH ácido a neutro (pH entre 5 e 7), o clorotalonil é estável, se degradando em condições básicas (pH 9) (VAN SCOY & TJEERDEMA, 2014).

Em uma faixa de comprimento de onda entre 300 a 340 nm, o clorotalonil dissolvido em solução aquosa absorve a luz solar, contribuindo para a degradação por fotólise desse agrotóxico. Assim, o clorotalonil é suscetível à fotólise direta que, associada com a presença de matéria orgânica, aumenta a taxa de fotodegradação desse contaminante no meio (VAN SCOY & TJEERDEMA, 2014). Já os demais mecanismos, como visto através da simulação, não parecem influenciar de forma significativa no processo de degradação do clorotalonil.

No cenário parametrizado, a concentração de clorotalonil que eventualmente atinge o corpo hídrico (0,54%) foi menor que as observadas para as simulações R (0,87%) e L (0,79%). O tempo de meia-vida efetivo na coluna d'água também foi menor na

parametrização (0,8 dias) do que nos cenários padrões USEPA de reservatório e de lagoa (0,9 dias) (Tabela 38).

Tabela 38 – Estimativas de concentração e tempo de meia-vida para o clorotalonil

CENÁRIO:	Estimativa da concentração do agrotóxico aplicado no campo que, eventualmente, chega ao corpo d'água:	Tempo de meia-vida efetivo da coluna d'água para o agrotóxico se dissipar no corpo hídrico:
Parametrizado	0,54%	0,8 dias
Reservatório (USEPA)	0,87%	0,9 dias
Lagoa (USEPA)	0,79%	0,9 dias

Observação: As ordens de grandezas apresentadas na tabela são as mesmas fornecidas pelo PWC.

O clorotalonil é um fungicida amplamente utilizado na agricultura, principalmente no controle de doenças foliares no milho (EMBRAPA, 2023). No Brasil, são vendidos quase 40 mil toneladas de produtos formulados por esse ingrediente ativo por ano, sendo registradas 80 formulações diferentes (IBAMA, 2023a). Em Minas Gerais, o clorotalonil ocupa o 5º lugar no *ranking* de agrotóxicos mais vendidos no Estado, com 2.400 toneladas do ingrediente ativo vendidas, somente no ano de 2021 (MAPA, 2022).

Em 2019 a ANVISA divulgou uma lista de ingredientes ativos (IAs) de agrotóxicos com potencial risco à saúde humana, em especial dos consumidores e trabalhadores rurais. Entre os IAs divulgados, o clorotalonil apareceu, tendo como principais riscos associados o risco de causar câncer, alterações no DNA humano, mutações, problemas reprodutivos e endócrinos, entre outros (ANVISA, 2019a). De acordo com a IARC, o clorotalonil é classificado como grupo 2B, possivelmente carcinogênico para humanos (IARC, 2023). A Tabela 39 reúne alguns dos estudos que evidenciaram os efeitos deletérios à saúde humana, decorrentes da exposição ao agrotóxico clorotalonil.

Tabela 39 – Estudos relacionando os efeitos deletérios à saúde humana, causados pelo clorotalonil.

Descrição do efeito causado pelo Clorotalonil	Referência
Sintomas de dor de cabeça, enjoo, vômitos, vertigem, irritação da pele e visão embaçada em agricultores que manipulavam o agrotóxico clorotalonil, entre outros.	DELGADO & PAUMGARTTEN, 2004
Estudos sugerem casos de câncer renal associados à exposição ao clorotalonil.	MOZZACHIO <i>et al.</i> , 2008
Efeito pró-inflamatório significativo do clorotalonil, ocorrendo aumento da proliferação celular e dos níveis de citocinas pró-inflamatórias e caspases.	WEIS, 2017a

Continua...

Continuação...

Foram observados efeitos citogenéticos do clorotalonil em cultura de linfócitos humanos em termos de aumento de aberrações cromossômicas e frequências de micronúcleos em todas as concentrações testadas no estudo.	SANTOVITO <i>et al.</i> , 2018
Clorotalonil exerce um efeito imunomodulador no sistema imunológico, induzindo a ativação de macrófagos e aumentando a resposta inflamatória.	WEIS <i>et al.</i> , 2019
Exposição ao clorotalonil pode aumentar o risco de doenças inflamatórias de pele em humanos.	XU, VEBROSKY & ARMBRUST, 2020
Riscos elevados de desenvolvimento de meduloblastoma com exposição ao clorotalonil.	LOMBARDI <i>et al.</i> , 2021
Elevadas probabilidades de existência de risco cancerígeno devido ao clorotalonil.	SUN <i>et al.</i> , 2022
Apesar de baixo, existem riscos crônicos para a saúde, causados pela exposição alimentar ao clorotalonil, em crianças amamentadas.	ZHANG <i>et al.</i> , 2023a
Clorotalonil possui potencial carcinogênico em humanos.	CATÃO, DE ASSUNÇÃO & DE OLIVEIRA PEREIRA, 2023

4.6 ACEFATO E METAMIDOFÓS

As simulações mostraram que as concentrações ambientais estimadas para acefato e metamidofós no primeiro dia após a aplicação foram superiores aos valores máximos permitidos para as simulações P de 10% (7,66 µg/L) e L (8,68 µg/L). Na simulação R, o cenário de 10% não se mostrou preocupante (1,99 µg/L). No entanto, na simulação mais extrema de R (100%) as concentrações foram quase 3 vezes o máximo permitido (19,86 µg/L) (Tabela 40).

Tabela 40 – Resultados das concentrações ambientais estimadas para acefato e metamidofós

Período	Concentração Ambiental Estimada (µg/L)											
	Simulação P			Simulação R			Simulação L					
	Acefato (10%)	Metamidofós (10%)	Soma (10%)	Acefato (10%)	Metamidofós (10%)	Soma (10%)	Acefato (100%)	Metamidofós (100%)	Soma (100%)	Acefato	Metamidofós	Soma
1º dia	5,19	2,47	7,66	1,51	0,48	1,99	15,09	4,77	19,86	6,74	1,94	8,68
4º dia	3,61	1,67	5,28	1,39	0,46	1,85	13,93	4,58	18,51	6,21	1,91	8,12
21º dia	2,25	0,96	3,21	0,99	0,35	1,34	9,92	3,51	13,43	4,17	1,53	5,70
60º dia	1,29	0,49	1,78	0,63	0,20	0,83	6,34	1,98	8,32	2,58	0,83	3,41
365º dia	0,31	0,10	0,41	0,13	0,04	0,17	1,28	0,39	1,67	0,44	0,15	0,59
Média*	0,19	0,07	0,26	0,08	0,02	0,10	0,77	0,24	1,01	0,24	0,08	0,32

Legenda: Simulação P: cenário parametrizado; Simulação R: reservatório padrão USEPA; Simulação L: lagoa padrão USEPA.

Portaria GM/MS nº 888/2021: VMP Acefato + Metamidafós = 7 µg/L. Valores em negrito estão acima do VMP.

Assim, foi simulado novo cenário, menos extremo, admitindo apenas 10% da área disponível plantada com milho, no qual foram realizadas apenas duas aplicações de acefato (em 02/11 para safra e em 02/04 para safrinha) e a dose foi reduzida para 0,80 kg/ha (EMBRAPA, 2013). A Tabela 41 mostra os resultados da simulação adaptada.

Tabela 41 – Resultados da simulação adaptada, realizada para estimativa da concentração ambiental do acefato e metamidofós

Período	Concentração Ambiental Estimada (µg/L) – Nova Simulação (10%)								
	Acefato (P)	Metamidofós (P)	Soma (P)	Acefato (R)	Metamidofós (R)	Soma (R)	Acefato (L)	Metamidofós (L)	Soma (L)
1º dia	3,07	0,92	3,99	0,53	0,14	0,67	2,17	0,54	2,71
4º dia	2,15	0,77	2,92	0,49	0,14	0,63	1,97	0,54	2,51
21º dia	1,32	0,52	1,84	0,31	0,11	0,42	1,25	0,44	1,69
60º dia	0,84	0,33	1,17	0,19	0,07	0,26	0,69	0,27	0,96
365º dia	0,12	0,04	0,16	0,05	0,01	0,06	0,13	0,05	0,18
Média*	0,08	0,03	0,11	0,03	0,01	0,04	0,08	0,03	0,11

Legenda: Simulação P: cenário parametrizado; Simulação R: reservatório padrão USEPA; Simulação L: lagoa padrão USEPA. Portaria GM/MS nº 888/2021: VMP Acefato + Metamidafós = 7 µg/L. Valores em negrito estão acima do VMP.

A simulação adaptada resultou em concentrações abaixo do VMP estabelecido pela legislação brasileira para acefato e metamidofós, nos três cenários avaliados. O modelo parametrizado apresentou as maiores concentrações no dia mais crítico (3,99 µg/L), seguido pelo padrão USEPA de lagoa (2,71 µg/L) e de reservatório (0,67 µg/L).

No cenário brasileiro, o metabólito do acefato, metamidofós, foi reportado pela literatura em concentrações que variaram de 0,01 µg/L a 100 µg/L, sendo as maiores concentrações observadas na região Sul do país. No entanto, as concentrações médias estão em torno de 5,7 µg/L, o que corresponde a uma ordem de grandeza coerente com o estimado pelo modelo nos cenários propostos (BROVINI *et al.*, 2023).

Para o cenário parametrizado, a erosão foi o principal mecanismo de transporte do acefato para o corpo hídrico (68%). No entanto, nos cenários padrão USEPA de reservatório e de lagoa, o mecanismo mais favorecido foi a deriva (67% e 50%, respectivamente). Já para o metamidofós, o modelo estimou o escoamento superficial como o principal mecanismo de transporte do contaminante, tanto para o cenário parametrizado quanto para o modelo de reservatório (98% e 96%, respectivamente) (Tabela 42).

Tabela 42 – Estimativas realizadas pelo PWC dos principais mecanismos de transporte e dissipação do acefato

Acefato (Cenários)	Mecanismos de Transporte do campo para o corpo hídrico:			Fontes de Dissipação na coluna d'água: (Tempo de meia-vida média efetiva)				
	Erosão	Deriva	Escoamento Superficial	Metabolismo (dias)	Lavagem (dias)	Hidrólise (dias)	Fotólise (dias)	Volatilização (dias)
Parametrizado	68%	26%	6%	19,8	26,4	50	120,4	451555,3
Reservatório (USEPA)	31%	67%	2%	19,8	646,2	50	352,8	1321450
Lagoa (USEPA)	47%	50%	3%	19,8	-	50	257,5	964562

O modelo estimou que 0% do metamidafós formado eventualmente atingiria a lagoa padrão USEPA, como mostra a Tabela 43. Assim, não foram determinados os mecanismos de transporte para esse cenário.

Tabela 43 – Estimativas realizadas pelo PWC dos principais mecanismos de transporte e dissipação do metamidofós

Metamidofós (Cenários)	Mecanismos de Transporte do campo para o corpo hídrico:			Fontes de Dissipação na coluna d'água: (Tempo de meia-vida média efetiva)				
	Erosão	Deriva	Escoamento Superficial	Metabolismo (dias)	Lavagem (dias)	Hidrólise (dias)	Fotólise (dias)	Volatilização (dias)
Parametrizado	2%	-	98%	17,6	26,4	5	5235,6	1,104059x10 ⁷
Reservatório (USEPA)	4%	-	96%	17,6	646,2	5	15334,6	3,229668x10 ⁷
Lagoa (USEPA)	-	-	-	17,6	-	5	11193,1	2,357422x10 ⁷

De fato, é esperado que o escoamento superficial da água e a deriva da pulverização sejam as principais fontes de transporte acefato e seu metabólito. O acefato e o metamidofós são muito solúveis (790000 mg/L e 200000 mg/L, respectivamente) e o metamidofós é muito móvel ($K_{oc} = 5$), características favoráveis a esses tipos de transporte (USEPA, 2015; IUPAC, 2022).

Para o acefato, o metabolismo foi a principal forma de degradação do contaminante (19,8 dias). De acordo com a USEPA (2015) o agrotóxico não é persistente em condições aeróbicas, sendo o metabolismo aeróbico do solo o principal processo de degradação do acefato. Ainda, não se espera que o acefato volatilize do solo ou da água em quantidades significativas, como pode ser ilustrado pelos altíssimos tempos de degradação do acefato por

esse mecanismo. O acefato hidrolisa lentamente (tempo de meia-vida de hidrólise de 50 dias) e não fotodegrada rapidamente (USEPA, 2015; IUPAC, 2022).

Para o metamidofós, o modelo calculou que a hidrólise é a principal forma de degradação do contaminante (5 dias), seguido do metabolismo (17,6 dias). No entanto, a literatura cita o metabolismo aeróbico do solo como o principal processo de degradação do metamidofós. Em soluções aquosas, o metamidofós fotodegrada lentamente (tempo de meia-vida = 87 dias). No que diz respeito à hidrólise desse contaminante, irá variar de acordo com o pH do meio, não havendo evidência de hidrólise em pH ácido. Já em pH alcalino e neutro, o metamidofós sofre degradação, formando: O-des-metil, DMPT e o dissulfeto de dimetila degradado volátil (USEPA, 2015; IUPAC, 2022).

O PWC estimou que não há risco de contaminação por metamidofós na simulação L. Em contrapartida, a simulação R se mostrou o cenário mais vulnerável para contaminação por acefato, sendo estimado que 0,29% do agrotóxico aplicado no campo eventualmente chegaria ao corpo hídrico. De forma geral, os tempos de meia-vida efetivos para o agrotóxico se dissipar no corpo hídrico são maiores para o acefato do que para o metamidofós (Tabela 44).

Tabela 44 – Estimativas de concentração e tempo de meia-vida, realizadas pelo modelo PWC, para acefato e metamidofós

CENÁRIO:	Estimativa da concentração do agrotóxico aplicado no campo que, eventualmente, chega ao corpo d'água:		Tempo de meia-vida efetivo da coluna d'água para o agrotóxico se dissipar no corpo hídrico:	
	Acefato	Metamidofós	Acefato	Metamidofós
Parametrizado	0,091%	0,023%	8,6 dias	3,4 dias
Reservatório (USEPA)	0,290%	0,001%	13,3 dias	3,9 dias
Lagoa (USEPA)	0,200%	-	13,4 dias	3,9 dias

O acefato é um inseticida amplamente utilizado no país, sendo comercializadas quase 33 mil toneladas do agrotóxico ao ano, através de seus 37 produtos formulados (IBAMA, 2023a). Em Minas Gerais, ocupa o 6º lugar no *ranking* de agrotóxicos mais vendidos, com 1.875,58 toneladas de ingrediente ativo vendidas em 2021 (MAPA, 2022). De acordo com a USEPA, o acefato pertence ao grupo C (possivelmente carcinogênico), já a IARC não possui informações sobre esse agrotóxico (FRIEDRICH *et al.*, 2021).

No que diz respeito ao metamidofós, seu uso foi proibido no Brasil a partir do ano de 2012. Devido aos problemas para a saúde relacionados ao uso deste agrotóxico, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) determinou, em janeiro de 2011, a retirada do agrotóxico do mercado nacional. Estudos toxicológicos apontaram que o metamidofós é responsável por prejuízos ao desenvolvimento embrionário, apresenta características neurotóxicas, imunotóxicas e causa toxicidade sobre os sistemas endócrino e reprodutor. No cenário mundial, o metamidofós teve o uso banido em países como China, Paquistão, Indonésia, Japão, Costa do Marfim, Samoa e em toda a Comunidade Europeia (ANVISA, 2012).

A Tabela 45 reúne alguns dos estudos que evidenciam os efeitos deletérios à saúde humana, decorrentes da exposição ao agrotóxico acefato e seu metabólito, metamidofós.

Tabela 45 – Estudos relacionando os efeitos deletérios à saúde humana, causados pelo acefato e metamidofós

Descrição do efeito causado pelo Acefato e Metamidofós	Referência
Metamidofós é um agente anticolinesterásico muito potente, que tem causado neuropatia retardada no homem.	MARONI <i>et al.</i> , 1990
Excesso de acefato pode causar disfunções nas células renais.	POOVALA <i>et al.</i> , 1998
Nos seres humanos, a exposição ao acefato provoca efeitos nocivos no metabolismo, tais como hiperglicemia, aumento do stress oxidativo, disfunção do metabolismo lipídico, danos no DNA e câncer.	COSTA, 2006
O acefato é um agente clastogênico e citotóxico e causa danos ao DNA em altas concentrações em linfócitos humanos.	OZKAN <i>et al.</i> , 2009
A exposição crônica ao acefato pode causar depressão respiratória, tetraplegia ou até morte.	BEAVERS <i>et al.</i> , 2014
A exposição ao acefato pode resultar em alterações na estrutura e função do esperma, contribuindo para a deterioração da qualidade do sêmen humano, desencadeando a infertilidade.	DHANUSHKA & PEIRIS, 2017
Elevadas concentrações de metamidofós pode contribuir para a intoxicação por acefato em humanos.	TAKAYASU <i>et al.</i> , 2019
Acefato pode aumentar o risco de desenvolvimento de câncer de testículo, quando aplicado perto da residência desses pacientes.	FROELICH, 2020
Os distúrbios neurocomportamentais são os mais frequentemente observados em indivíduos cronicamente intoxicados por acefato.	UDICH BESTER <i>et al.</i> , 2020
O inseticida acefato tem possibilidade de apresentar ação cancerígena indicada pela EPA10, apresenta neurotoxicidade, e toxicidade reprodutiva.	DE BARROS <i>et al.</i> , 2021

4.7 CLORPIRIFÓS

Apesar de o Clorpirifós ser um dos agrotóxicos mais vendidos em Minas Gerais, ocupando o 7º lugar no *ranking* do Estado (1.119,14 toneladas de ingrediente ativo vendidas)

(MAPA, 2022), as concentrações ambientais desse agrotóxico não se apresentaram de grande preocupação para os cenários propostos e simulações realizadas, segundo a modelagem do PWC (Tabela 46). De acordo com o modelo, ainda que no cenário mais crítico possível (100% da área disponível plantada), a concentração de clorpirifós não chega a representar nem 1/3 do valor máximo considerado seguro pela legislação brasileira (9,66 µg/L para a simulação P). O maior pico absoluto de concentração do clorpirifós nas simulações foi de 11,20 µg/L na simulação P de 100% (ano 16 = 2008); enquanto que o menor pico absoluto foi de 0,49 µg/L, registrado na simulação R de 10% (ano 2 = 1994).

Tabela 46 – Resultados das concentrações ambientais estimadas para clorpirifós nas simulações parametrizada, padrão USEPA de reservatório e de lago.

Período	Concentração Ambiental Estimada (µg/L) – Clorpirifós				
	Simulação P (10%)	Simulação R (10%)	Simulação P (100%)	Simulação R (100%)	Simulação L
1º dia	0,97	0,38	9,66	3,80	2,38
4º dia	0,63	0,30	6,30	2,99	1,81
21º dia	0,37	0,15	3,74	1,50	0,81
60º dia	0,23	0,09	2,30	0,93	0,43
365º dia	0,08	0,02	0,79	0,20	0,10
Média*	0,04	0,01	0,44	0,15	0,08

Legenda: Simulação P: cenário parametrizado; Simulação R: reservatório padrão USEPA; Simulação L: lagoa padrão USEPA. Portaria GM/MS nº 888/2021: VMP Clorpirifós = 30 µg/L. Valores em negrito estão acima do VMP.

De fato, não é comum encontrar concentrações muito elevadas de clorpirifós em águas superficiais brasileiras. Levantamentos mostram que as concentrações comumente reportadas para esse agrotóxico no país variam em torno de 6,5 µg/L a 8,6 µg/L, tendo sido registrado o caso mais extremo no Estado do Espírito Santo (30 µg/L) (BROVINI *et al.*, 2023).

O clorpirifós foi o agrotóxico, dentre os avaliados nessa pesquisa, que teve a menor dose aplicada na cultura (0,30 Kg i.a./ha), ao longo de quatro aplicações anuais; o que pode ter influenciado nas baixas concentrações observadas. De acordo com o modelo, os percentuais do agrotóxico que eventualmente atingem o corpo hídrico são 0,78%, 1,2% e 1,1% para as simulações P, R e L, respectivamente.

O clorpirifós é inserido no ambiente por meio de aplicação direta como, por exemplo, através da pulverização líquida e de granulados; em locais de uso. Seu transporte para fora do local de aplicação pode ser através da deriva da pulverização, volatilização e escoamento, sendo que, geralmente, o principal mecanismo de transporte desse agrotóxico é por erosão do

solo, em vez de dissolução na água de escoamento (USEPA, 2023d). De fato, o principal mecanismo de transporte do clorpirifós registrado na modelagem foi justamente através da erosão (96%, 83% e 90% nas simulações P, R e L, respectivamente) (Tabela 47).

Tabela 47 – Estimativas realizadas pelo PWC para o agrotóxico clorpirifós.

Clorpirifós (Cenários)	Mecanismos de Transporte do campo para o corpo hídrico:			Fontes de Dissipação na coluna d'água: (Tempo de meia-vida média efetiva)				
	Erosão	Deriva	Escoamento Superficial	Metabolismo (dias)	Lavagem (dias)	Hidrólise (dias)	Fotólise (dias)	Volatilização (dias)
Parametrizado	96%	3%	1%	5,5	26,4	53,8	1792,5	64,7
Reservatório (USEPA)	83%	16%	1%	5,5	646,2	54,2	5287,9	190,8
Lagoa (USEPA)	90%	9%	1%	5,5	-	54,2	3859,8	139,2

No que diz respeito aos processos de degradação do clorpirifós, o modelo estimou que a principal fonte de dissipação desse agrotóxico é o metabolismo (5,5 dias), seguido de hidrólise (em torno de 55 dias). De acordo com a USEPA (2023d) a transformação do clorpirifós ocorre via dessulfonação oxidativa e pode ocorrer principalmente através do metabolismo, ou outros processos oxidativos, como fotólise. O clorpirifós possui alta tendência para adsorver ao solo ($K_{oc} = 5509$ mL/g), o que pode contribuir para sua presença nos recursos hídricos. Além disso, o alto K_{ow} ($\log K_{ow} = 4,7$) indica um elevado potencial de bioacumulação de clorpirifós, o que o torna um contaminante que merece atenção (IUPAC, 2022; BROVINI *et al.*, 2023).

Apesar de não existir registros sobre a classificação carcinogênica do clorpirifós, segundo a IARC, a USEPA o classifica como possível carcinogênico para humanos (IARC, 2023; CDC, 2023). A Tabela 48 reúne alguns dos estudos que evidenciam os efeitos deletérios à saúde humana, decorrentes da exposição ao agrotóxico clorpirifós.

Tabela 48 – Estudos relacionando os efeitos deletérios à saúde humana, causados pelo clorpirifós.

Descrição do efeito causado pelo Clorpirifós	Referência
Associação entre uso de clorpirifós e incidência de câncer de pulmão.	LEE <i>et al.</i> , 2004
Clorpirifós pode estar relacionado ao desenvolvimento de câncer de ovário.	NATH <i>et al.</i> , 2014
A exposição ao clorpirifós promove o desenvolvimento de tumores mamários, com expressiva redução de receptores de esteroides. Assim, o clorpirifós pode atuar como fator de risco ao câncer de mama.	VENTURA <i>et al.</i> , 2019
Clorpirifós está positivamente associado ao risco de câncer de mama em seres humanos.	YANG, LEE & PARK, 2020

Continua...

Continuação...

A exposição a agrotóxicos como o clorpirifós pode estimular a angiogênese, um processo que demonstrou contribuir para a progressão do câncer da mama.	ZÁRATE, 2020
Efeitos tóxicos do clorpirifós podem levar ao desenvolvimento de câncer de mama.	MOYANO <i>et al.</i> , 2020
Insuficiência cardiorrespiratória, causada pelo comprometimento do sistema nervoso autônomo.	MARQUES & AMÉRICO-PINHEIRO, 2020
Potencial para causar alterações citogenotóxicas e mutagênicas em células humanas.	COSTA, 2021
Clorpirifós representa um fator de risco para o desenvolvimento e progressão do câncer de mama.	LASAGNA <i>et al.</i> , 2022
Sintomas associados à intoxicação aguda, como irritação ocular e dor de cabeça.	ELIAS, SIEGLOCH & AGOSTINETTO, 2023

4.8 ANÁLISE CRÍTICA

Apesar de ser uma ferramenta muito útil para realizar previsões de possíveis contaminações, o PWC pode superestimar algumas realidades. Por exemplo, a modelagem assume um vento constante soprando diretamente em direção ao corpo d'água. Estas suposições conduzem ao transporte por deriva e resultam na carga potencial máxima para o corpo de água. No entanto, em muitas situações, o vento não soprará constante e diretamente em direção ao corpo hídrico. Portanto, a deposição aquática será provavelmente menor do que o previsto. Uma forma de reduzir o transporte do contaminante através da deriva seria incentivar a adoção de melhores práticas de gestão de aplicadores, instruindo a não aplicar o agrotóxico quando o vento sopra na direção de áreas sensíveis. Além disso, as reduções na deposição de deriva de pulverização devido à turbulência do ar; interceptação da deriva de pulverização na copa das plantas próximas; bem como aplicações durante baixas velocidades de vento; não são levadas em consideração nas estimativas de deriva de pulverização. Logo, o carregamento devido à deriva da pulverização pode estar superestimado (USEPA, 2023b).

Ainda, o modelo considera que todas as aplicações do agrotóxico, em todas as propriedades e em todas as plantações, ocorreram de forma simultânea, no mesmo dia. O modelo PWC utiliza as mesmas datas de aplicação para a simulação de 30 anos, ainda que seja improvável que uma aplicação ocorra nas mesmas datas todos os anos, durante 30 anos (USEPA, 2023b).

Outro ponto é o número de aplicações. Foi estimado o número máximo de aplicações indicadas pela bula do agrotóxico, que em alguns casos chegou a seis aplicações ao longo do ano, a fim de se propor uma situação extrema. No entanto, nem todos os agricultores irão

proceder dessa forma. Nem sempre será necessário realizar a reaplicação do agrotóxico. Entretanto, apesar de poder ocorrer essa superestimação, as simulações expuseram um fato: há possibilidade de se encontrar, ainda que em baixas concentrações, os agrotóxicos avaliados neste estudo nas águas da BHRES.

O PWC avalia cada ingrediente ativo de forma isolada, não estimando a contaminação através de misturas, o que pode levar a uma subestimação do risco de contaminação por agrotóxicos, levando a conclusões errôneas sobre riscos e proteções ineficazes para os ambientes aquáticos. Assim, apesar das baixas concentrações estimadas para alguns agrotóxicos, deve existir uma preocupação quanto à ocorrência simultânea e seus possíveis efeitos (LAETZ, 2018). Apesar de não ter sido escopo desse estudo, deve ser considerado.

Além disso, o PWC é um modelo de campo, no qual os corpos d'água estáticos modelados são sistemas de volume fixo sem saída, resultando no potencial de acúmulo de agrotóxicos ao longo do tempo. Os efeitos devidos ao aumento e/ou diminuição do nível da água no corpo d'água e, portanto, da concentração de agrotóxicos no corpo d'água, não são modelados. A modelagem aquática assume conservadoramente que o corpo de água está confinado com a área tratada. Como tal, qualquer redução na carga proveniente do escoamento superficial que possa ocorrer, ou de interfaces naturais não geridas entre áreas tratadas e corpos de água, não é levada em conta (USEPA, 2023b).

O modelo padrão USEPA de lagoa, por exemplo, é baseado em uma bacia hidrográfica de 10 hectares que circunda uma lagoa de um hectare e dois metros de profundidade. Presume-se que toda a área de 10 hectares seja tratada com o agrotóxico e que qualquer escoamento seria drenado para o lago. O modelo também incorpora a deriva da pulverização, cuja quantidade depende principalmente do tamanho da gota da pulverização (USEPA, 2023b). Assim, é necessário um modelo à escala da bacia hidrográfica real, capaz de avaliar o impacto dos agrotóxicos e do transporte de água à escala do campo e agregar estas cargas aos corpos de água à escala maior da bacia hidrográfica, para avaliar estes sistemas aquáticos fluidos (USEPA, 2023b). Tal fato revela a importância de se realizar a parametrização, com as especificidades reais da área em estudo.

Na modelagem do PWC, o ideal é que se realize uma análise de sensibilidade, na qual sejam estimados quais parâmetros interferem de forma predominante nos resultados, a fim de minimizar erros de superestimação ou subestimação. Purucker (2020) afirma que os

resultados de sensibilidade são orientados por suposições de número de curvas, parametrização da equação universal de perda de solo, profundidade bentônica e taxas de aplicação. Como existem incertezas associadas à seleção dos parâmetros de entrada do PWC, a USEPA (2023b) afirma que um dos parâmetros que pode impactar as estimativas de concentração é a seleção das datas de aplicação. Assim, o escoamento e a carga potencial de agrotóxicos são maiores quando as aplicações precedem imediatamente grandes eventos de precipitação. Com base nos resultados desta pesquisa, é possível afirmar também que a dose aplicada do agrotóxico irá influenciar diretamente nas concentrações no corpo hídrico.

Como desafios ao uso do PWC, é importante destacar a indisponibilidade de alguns dados importantes para a alimentação do programa, uma vez que a USEPA adotou um conjunto de cenários padrões de corpos d'água para uma ampla variedade de condições apenas para os Estados Unidos (YOUNG, 2019). Um importante passo adicional seria desenvolver cenários representativos das condições ambientais locais. Dados de solo, clima e hidrogeológicos são insumos essenciais em modelos multiparamétricos de exposição a agrotóxicos, como PRZM e VVWM, os quais fazem interface com o PWC. No Brasil, estes dados não estão prontamente disponíveis à escala nacional e, portanto, isto pode ser visto como um desafio para o desenvolvimento de cenários locais.

Por fim, deve-se sobressaltar que, apesar das limitações e possíveis pontos de falha, o PWC é uma importante ferramenta de gestão ambiental, uma vez que permite a realização de cálculos rápidos de concentrações de agrotóxicos em águas superficiais, para uso nas avaliações de risco, bem como para uso em estações de tratamento de água (ETA). De acordo com a Portaria GM/ MS nº 888 de 2021, o controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano deve ser realizado periodicamente. Por vezes, não é possível realizar o monitoramento das concentrações dos agrotóxicos nos momentos mais críticos. Assim, a ferramenta do PWC consiste em um importante auxílio na previsão e estimativa de tais concentrações, permitindo e auxiliando nas tomadas de decisões.

5 CONCLUSÕES

De forma geral, o modelo do PWC se mostrou eficiente na previsão das concentrações, transporte e mecanismos de degradação dos agrotóxicos avaliados. Apesar de ser uma estimativa a partir de cenários propostos, em grande parte das simulações os resultados foram condizentes com os observados na literatura, bem como com as propriedades físico-químicas dos contaminantes. Ainda, o modelo expôs a possibilidade de prever

concentrações dos agrotóxicos avaliados nas águas superficiais da bacia hidrográfica do ribeirão Espírito Santo.

Os agrotóxicos que se mostraram os mais preocupantes para a realidade climatológica, física, morfologia e pedológica da Bacia Hidrográfica do Ribeirão Espírito Santo (BHRES) foram atrazina + DEA, acefato + metamidofós e mancozebe + ETU, nessa ordem. Em contrapartida, para as simulações realizadas, o agrotóxico que se mostrou menos preocupante foi o clorpirifós.

A principal forma de transporte dos agrotóxicos avaliados para o corpo hídrico foi a erosão, seguida da deriva e do escoamento superficial. Já o metabolismo se mostrou predominante na degradação das moléculas dos contaminantes. As propriedades físicas e químicas do solo influenciam diretamente nos resultados. Nesta etapa da pesquisa não foi possível realizar coletas e análises do solo da região, sendo realizada uma aproximação, com base em dados pré-existentes. Como ponto de melhoria, sugere-se que, para trabalhos futuros, seja realizada a caracterização real do solo da região, para uma melhor representação.

Um dos maiores desafios ao trabalhar com o PWC no Brasil se mostrou justamente a parametrização do modelo para os cenários e situações climáticas, pedológicas e hidrológicas do país. A indisponibilidade de alguns dos dados necessários à alimentação do *software* revelou a necessidade e importância de se desenvolverem cenários adaptados à realidade local.

Na avaliação das simulações propostas, a simulação parametrizada se mostrou, na maior parte dos casos, o cenário mais vulnerável à exposição por agrotóxicos, seguido pelo modelo de lago padrão e reservatório padrão USEPA. Tais resultados revelaram, mais uma vez, a importância de se estabelecer cenários mais próximos do real possível, sendo os cenários padrões USEPA importantes para fins comparativos ou de experimentos teóricos.

A partir das previsões realizadas pelo PWC neste estudo, foi possível perceber que o modelo pode ser utilizado para estimativas de risco associados à contaminação superficial de mananciais de abastecimento de água, como o da bacia hidrográfica do ribeirão Espírito Santo. Ainda, a ferramenta pode ser entendida como um importante avanço na gestão ambiental, principalmente no que diz respeito ao monitoramento da qualidade da água para consumo humano nas estações de tratamento.

Finalmente, ainda que com as dificuldades e desafios evidenciados, acredita-se que este estudo venha a contribuir para a comunidade científica e gestores ambientais. Através das

informações, análises críticas, dados e passos metodológicos aqui descritos, acredita-se ser possível replicar a pesquisa, adaptando para outros locais, cenários, culturas e/ ou agrotóxicos de interesse. Além disso, é esperado que esta pesquisa sirva como incentivo ao desenvolvimento de novos estudos em nosso país, utilizando o PWC, visto a atual escassez de trabalhos aqui desenvolvidos que utilizem essa importante ferramenta.

REFERÊNCIAS

- ADAPAR. Agência de Defesa Agropecuária do Paraná (2023). Glifosato Nortox WG. Disponível em: https://www.adapar.pr.gov.br/sites/adapar/arquivos_restritos/files/documento/2020-10/glifosatonortoxwg.pdf. Acesso em fevereiro de 2023.
- ADAPAR. Agência de Defesa Agropecuária do Paraná (2023a). 2,4-D Nortox. Disponível em: https://www.adapar.pr.gov.br/sites/adapar/arquivos_restritos/files/documento/2020-10/24-d_nortox_130120.pdf. Acesso em fevereiro de 2023.
- ADAPAR. Agência de Defesa Agropecuária do Paraná (2023b). Atrazina SD 500 SC. Disponível em: https://www.adapar.pr.gov.br/sites/adapar/arquivos_restritos/files/documento/2020-10/atrazinasd500sc.pdf. Acesso em fevereiro de 2023.
- ADAPAR. Agência de Defesa Agropecuária do Paraná (2023c). Mancozeb Nortox. Disponível em: https://www.adapar.pr.gov.br/sites/adapar/arquivos_restritos/files/documento/2023-03/mancozebnortox.pdf. Acesso em fevereiro de 2023.
- ADAPAR. Agência de Defesa Agropecuária do Paraná (2023d). Clorotalonil R 720 SC Perterra. Disponível em: https://www.adapar.pr.gov.br/sites/adapar/arquivos_restritos/files/documento/2021-07/clorotalonilr720sperterra.pdf. Acesso em fevereiro de 2023.
- ADAPAR. Agência de Defesa Agropecuária do Paraná (2023e). Acefato Nortox. Disponível em: https://www.adapar.pr.gov.br/sites/adapar/arquivos_restritos/files/documento/2023-05/acefatonortox.pdf. Acesso em fevereiro de 2023.
- ADAPAR. Agência de Defesa Agropecuária do Paraná (2023f). Clorpirifós 48 EC Gharda. Disponível em: https://www.adapar.pr.gov.br/sites/adapar/arquivos_restritos/files/documento/2022-05/clorpirifos48ecgharda.pdf. Acesso em fevereiro de 2023.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). **Curve Number da Base Hidrográfica Ottocodificada**. Filipe S Casulari Pinhati. 2018. Disponível em: <https://metadados.ana.gov.br/geonetwork/srv/pt/metadata.show?id=580&currTab=simple>. Acesso em: fevereiro de 2023.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). 2012. Agrotóxico metamidofós não pode mais ser vendido no Brasil. Disponível em: https://antigo.anvisa.gov.br/resultado-de-busca?p_p_id=101&p_p_lifecycle=0&p_p_state=maximized&p_p_mode=view&p_p_col_id=column-1&p_p_col_count=1&_101_struts_action=%2Fasset_publisher%2Fview_content&_101_assetEntryId=2665578&_101_type=content&_101_groupId=219201&_101_urlTitle=agrotoxico-metamidofos-nao-pode-mais-ser-vendido-no-brasil&inheritRedirect=true#:~:text=A%20partir%20deste%20m%C3%AAs%20de,do%20agrot%C3%B3xico%20do%20mercado%20nacional. Acesso em novembro de 2023.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). 2019. Voto nº 016/2019/2019/SEI/DIRE2/ANVISA. ROP 006/2019. ITEM 2.2.1. Processo nº 25351.056754/2013-17 1. Analisa a proposta de Consulta Pública da Resolução de Diretoria Colegiada que dispõe sobre a manutenção do ingrediente ativo Glifosato em produtos agrotóxicos no País e sobre as medidas decorrentes de sua reavaliação toxicológica. Disponível em: https://www.gov.br/anvisa/pt-br/composicao/diretoria-colegiada/reunioes-da-diretoria/votos/2019/6a-rop-de-2019/voto-16-2019-sei_25351-056754_2013_17.pdf. Acesso em outubro de 2023.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). 2019a. Nova metodologia define reavaliação de agrotóxicos. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2019/nova-metodologia-define-reavaliacao-de-agrotoxicos>. Acesso em novembro de 2023.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Ministério da Saúde – MS (2020). Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 441, de 2 de dezembro de 2020. Dispõe sobre a manutenção do ingrediente ativo Glifosato em produtos agrotóxicos no País, determina medidas de mitigação de riscos à saúde e alterações no registro decorrentes da sua reavaliação toxicológica. Acesso em novembro de 2023.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). 2022. Agrotóxico 2,4-D passa a ter restrições na aplicação. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2019/agrotoxico-24-d-passa-a-ter-restricoes-na-aplicacao#:~:text=O%20agrot%C3%B3xico%202%2C4%2DD,recentes%20feitas%20por%20outros%20pa%C3%ADses.> Acesso em novembro de 2023.

ALMEIDA, Mirella Dias *et al.* A flexibilização da legislação brasileira de agrotóxicos e os riscos à saúde humana: análise do Projeto de Lei nº 3.200/2015. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 33, 2017.

ANA – Agência Nacional das Águas – ANA. 2017. **Catálogo de Metadados ANA (BH Paraíba do Sul/Drenagem)**. Disponível em: <https://metadados.snirh.gov.br/geonetwork/srv/search?keyword=Para%C3%ADba%20do%20Sul>. Acesso em abril de 2022.

ANDRADE, André Santana et al. Potencial de lixiviação de herbicidas em solos agrícolas na região do Alto Paranaíba (MG). **Agrotóxicos: Revista de ecotoxicologia e meio ambiente**, v. 21, 2011. Doi: 10.5380/pes.v21i0.25848.

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

ANSELMO, Fábio. Estudo experimental dos efeitos da exposição repetida ao herbicida atrazina sobre a atividade neurocomportamental, biomarcadores do estresse oxidativo e sistema dopaminérgico. 2020. **Tese (doutorado)** - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Biociências de Botucatu.

ÁVILA, Crébio José *et al.* Efeito protetor ("savener") de inseticidas contra a fitotoxicidade causada pelo herbicida clomazone no algodoeiro. 2000. **Comunicado Técnico EMBRAPA**, nº 30, Nov./2000, p.1-7.

AYDINALP, Cumhur; PORCA, M. Monica. The effects of pesticides in water resources. **Journal of Central European Agriculture**, v. 5, n. 1, p. 5-12, 2004. Doi: hrcak.srce.hr/16556.

BAYONA, María Angélica Álvarez; AMAYA, Romel Gallardo; TORRADO, Agustín Armando Macgregor. Presencia de herbicidas (glifosato) en el agua superficial y potable del Río Algodonal Ocaña Norte de Santander. **Encuentro Internacional de Educación en Ingeniería**, 2022.

BEAVERS, Charles T. *et al.* Pesticide-induced quadriplegia in a 55-year-old woman. **The American Journal of Forensic Medicine and Pathology**, v. 35, n. 4, p. 239-241, 2014. Doi: 10.1097/PAF.0000000000000108.

BESKOW, S.; MELLO, C. R.; NORTON, L. D.; CURI, N.; VIOLA, M. R.; AVANZI, J. C. Soil erosion prediction in the Grande River Basin, Brazil using distributed modeling. **Catena**, 2009, Vol.79, pp. 49–59. Doi:10.1016/j.catena.2009.05.010.

BIANCHI, Serena *et al.* Association between female reproductive health and mancozeb: Systematic review of experimental models. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 17, n. 7, p. 2580, 2020. Doi: 10.3390/ijerph17072580.

BOMBARDI, Larissa Mies. **Geografia do uso de agrotóxicos no Brasil e conexões com a União Europeia**. 1 ed. São Paulo: FFLHC-USP, 2017.296p.

BRASIL. **Decreto nº 24.114 de 12 de abril de 1934**. DOU, 28/05/1934. Aprova o Regulamento de Defesa Sanitária Vegetal. Rio de Janeiro, RJ, 1934.

BRASIL. **Constituição da República Federativa do Brasil, de 05 de outubro de 1988**.

BRASIL. **Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989**. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Brasília, DF, 1989.

BRASIL. **Decreto nº 4.074 de 04 de janeiro de 2002**. Regulamenta a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Brasília, DF, 2002.

BRASIL. **Decreto nº 5.981 de 6 de dezembro de 2006**. Dá nova redação e inclui dispositivos ao Decreto no 4.074, de 4 de janeiro de 2002, que regulamenta a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a

classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins. Brasília, 2006.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. 2021. **Portaria GM/MS nº 888 de 2021**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília.

BROVINI, Emília Marques *et al.* Glyphosate concentrations in global freshwaters: are aquatic organisms at risk?. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 43, p. 60635-60648, 2021. Doi: 10.1007/s11356-021-14609-8.

BROVINI, Emilia Marques *et al.* Three-bestseller pesticides in Brazil: Freshwater concentrations and potential environmental risks. **Science of the Total Environment**, v. 771, p. 144754, 2021a. Doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144754.

BROVINI, Emília Marques *et al.* Occurrence and environmental risk assessment of 22 pesticides in Brazilian freshwaters. **Aquatic Toxicology**, v. 260, p. 106566, 2023. Doi: 10.1016/j.aquatox.2023.106566.

BURNS, Carol et al. Cancer incidence of 2, 4-D production workers. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 8, n. 9, p. 3579-3590, 2011. Doi: 10.3390/ijerph8093579.

CABRAL, Wanessa Botelho Marques. Análise da genotoxicidade in vivo dos agrotóxicos ciromazina e mancozeb em baixas doses. 2014. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Pernambuco.

CÂMARA DOS DEPUTADOS. **PL 6299/2002**. Disponível em: <https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/fichadetramitacao?idProposicao=46249>. Acesso em: março de 2022.

CAMPANHOLA, Clayton; BETTIOL, Wagner. Panorama sobre o uso de agrotóxicos no Brasil. **Embrapa Meio Ambiente-Capítulo em livro científico (ALICE)**, 2003. Disponível em: <https://www.alice.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/1076531/1/Campanholapanorama.pdf>. Acesso em 23 de março de 2022.

CARRIQUIRIBORDE, Pedro *et al.* Aquatic risk assessment of pesticides in Latin America. **Integrated environmental assessment and management**, v. 10, n. 4, p. 539-542, 2014.

CATÃO, Pyetra Basile; DE ASSUNÇÃO, Taciane de Oliveira Gomes; DE OLIVEIRA PEREIRA, Renata. VI-573– Estudo do potencial carcinogênico dos agrotóxicos comercializados e autorizados para uso no Brasil. 2023. **32º Congresso da ABES**.

CAUX, P.-Y. *et al.* Environmental fate and effects of chlorothalonil: a Canadian perspective. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 26, n. 1, p. 45-93, 1996. Doi: 10.1080/10643389609388486.

CDC. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxic Substances Portal. Disponível em: <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxFAQs/ToxFAQsDetails.aspx?faqid=494&toxid=88>. Acesso em novembro de 2023.

CECCONI, Sandra *et al.* The effects of the endocrine disruptors dithiocarbamates on the mammalian ovary with particular regard to mancozeb. **Current pharmaceutical design**, v. 13, n. 29, p. 2989-3004, 2007. Doi: 10.2174/138161207782110516.

CESAMA. Companhia de Saneamento Municipal. **Mananciais – Ribeirão Espírito Santo**. Disponível em: <https://www.cesama.com.br/mananciais/ribeirao-do-espírito-santo-2>. Acesso em fevereiro de 2023.

CHEN, Shu-Kang; EDWARDS, Clive A.; SUBLER, Scott. Effects of the fungicides benomyl, captan and chlorothalonil on soil microbial activity and nitrogen dynamics in laboratory incubations. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 33, n. 14, p. 1971-1980, 2001. Doi: 10.1016/S0038-0717(01)00131-6.

COLOSIO, Claudio *et al.* Immunomodulatory effects of occupational exposure to mancozeb. **Archives of Environmental Health: An International Journal**, v. 51, n. 6, p. 445-451, 2010. Doi: 10.1080/00039896.1996.9936044.

COSTA, Lucio G. Current issues in organophosphate toxicology. **Clinica chimica acta**, v. 366, n. 1-2, p. 1-13, 2006. Doi: 10.1016/j.cca.2005.10.008.

COSTA, Mariana Santos. Caracterização e avaliação dos aspectos fitotóxicos e citogenotóxicos do organofosforado clorpirifós, por meio de ensaios in vivo e in vitro. 2021. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Estadual Paulista (UNESP).

COSTA, Vanessa Indio do Brasil da; MELLO, Márcia Sarpa de Campos de; FRIEDRICH, Karen. Exposição ambiental e ocupacional a agrotóxicos e o linfoma não Hodgkin. **Saúde em Debate**, v. 41, p. 49-62, 2017. Doi: 10.1590/0103-1104201711205.

CRUZ, Maria Carolina Souza da. Avaliação de risco ecológico associado à presença de agrotóxico na Lagoa de Jacarepaguá-RJ. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

DALL'AGNOL, J. C. et al. Systemic effects of the pesticide mancozeb-A literature review. **European Review for Medical & Pharmacological Sciences**, v. 25, n. 11, 2021.

D'ANDREA, María Florencia et al. Sensitivity analysis of the Pesticide in Water Calculator model for applications in the Pampa region of Argentina. **Science of The Total Environment**, v. 698, p. 134232, 2020. Doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.134232.

DAVIES, P. E. Disappearance rates of chlorothalonil (TCIN) in the aquatic environment. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.:(United States)**, v. 40, n. 3, 1988. Doi: 10.1007/BF01689098.

DE BARROS, Francisco Bernardo *et al.* Saúde. **Revista Saúde (Sta. Maria)**, p. 47, 2021. Doi: 10.5902/223658363297.

DE DEUS, Beatriz Corrêa Thomé; BRANDT, Emanuel Manfred Freire; DE OLIVEIRA PEREIRA, Renata. Agrotóxicos prioritários não abordados pela Portaria GM do Ministério da Saúde nº 888, de 2021, sobre padrão de potabilidade da água no Brasil. **Brazilian Journal of Environmental Sciences (Online)**, p. 1-12, 2022. Doi: 10.5327/Z2176-94781077.

DE JOODE, Berna Van Wendel et al. Manganese concentrations in drinking water from villages near banana plantations with aerial mancozeb spraying in Costa Rica: Results from the Infants' Environmental Health Study (ISA). **Environmental Pollution**, v. 215, p. 247-257, 2016. Doi: 10.1016/j.envpol.2016.04.015.

DE LAENDER, Frédérik *et al.* The ChimERA project: coupling mechanistic exposure and effect models into an integrated platform for ecological risk assessment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 9, p. 6263-6267, 2014.

DELGADO, Isabella Fernandes; PAUMGARTTEN, Francisco José Roma. Intoxicações e uso de agrotóxicos por agricultores do Município de Paty do Alferes, Rio de Janeiro, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 20, p. 180-186, 2004. Doi: 10.1590/S0102-311X2004000100034.

DE OLIVEIRA KAMINSKI, Thamires Sá; VIEIRA, Eliane. Parameterization of a Brazilian scenario in the USEPA Pesticide in Water Calculator tool to estimate the environmental

exposure of pesticide in surface waters. **Integrated Environmental Assessment and Management**, 2022. Doi: 10.1002/ieam.4567.

DHANUSHKA, M. A. *et al.* Cytotoxic and genotoxic effects of acephate on human sperm. **Journal of Toxicology**, v. 2017, 2017. Doi: 10.1155/2017/3874817.

DORĐEVIĆ, Tijana; ĐUROVIĆ-PEJČEV, Rada. Food processing as a means for pesticide residue dissipation. **Pesticidi i fitomedicina**, v. 31, n. 3-4, p. 89-105, 2016. Doi: 10.2298/PIF1604089D.

ELIAS, Mariele Abadia; SIEGLOCH, Ana Emilia; AGOSTINETTO, Lenita. Sintomas de intoxicação aguda por organofosforados: uma análise comparativa. **Revista Latinoamericana Ambiente e Saúde**, v. 5, n. 1 (especial), p. 57-63, 2023.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA (2007). EMBRAPA Milho e Sorgo. **Sistemas de Produção**, 2. Paulo Emílio Pereira de Albuquerque. Morethson Resende. ISSN 1679-012X. Versão Eletrônica – 3ª edição. Set., 2007.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA (2013). EMBRAPA Milho e Sorgo. Manejo de herbicidas na cultura do milho em consórcio com capim.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA (2022). **ARAQUÁ - Avaliação de Risco Ambiental de Agrotóxico**. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-solucoes-tecnologicas/-/produto-servico/2024/araqua---avaliacao-de-risco-ambiental-de-agrotoxico>. Acesso em abril de 2022.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA (2022a). Disponível em: <http://sistemas-novo.sede.embrapa.br/AraquaWeb/>. Acesso em julho de 2022.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA (2023). Disponível em: <https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/cultivos/milho>. Acesso em junho de 2023.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA (2023). Disponível em: <https://www.embrapa.br/tema-plantas-daninhas/perguntas-e-respostas>. Acesso em fevereiro de 2023.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA (2023a). **SISTEMA DE INFORMAÇÃO DE SOLOS BRASILEIROS**. Disponível em: <https://www.sisolos.cnptia.embrapa.br/>. Acesso em junho de 2023.

EPA- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **Pesticide in Water Calculator User Manual**. Washington, DC , 2015.

EPA- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **Models for Pesticide Risk Assessment**. Washington, DC , 2020. Disponível em: <https://www.epa.gov/pesticide-science-and-assessing-pesticide-risks/models-pesticide-risk-assessment>. Acesso em junho de 2022.

EPA- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **PRZM5: A Model for Predicting Pesticides in Runoff, Erosion, and Leachate. Revision B**. Washington, DC , 2020a. Disponível em: <https://www.epa.gov/pesticide-science-and-assessing-pesticide-risks/models-pesticide-risk-assessment>. Acesso em junho de 2022.

EPA- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **Models for Pesticide Risk Assessment**. Washington, DC, 2022. Disponível em: <https://www.epa.gov/pesticide-science-and-assessing-pesticide-risks/models-pesticide-risk-assessment#PWC>. Acesso em junho de 2022.

EUROPEAN UNION. Decision n° 2455/2001/EC of the European Parliament and of the Council of 20 November 2001 establishing the list of priority substances in the field of water policy and amending. Directive 2000/60/EC. **Official Journal of the European Communities**, L331/1 - L331/5, 2001.

FANTKE, Peter; JURASKE, Ronnie. Variability of pesticide dissipation half-lives in plants. **Environmental science & technology**, v. 47, n. 8, p. 3548-3562, 2013. Doi: 10.1021/es303525x.

FAROON, Obaid *et al.* Toxicological profile for 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid: draft for public comment. 2017.

FIGGS, Larry W. et al. Increased lymphocyte replicative index following 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide exposure. **Cancer Causes & Control**, v. 11, p. 373-380, 2000.

FILIZOLA, Heloisa Ferreira *et al.* Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por agrotóxicos em água superficial e subterrânea na região de Guaíra. **Pesquisa agropecuária brasileira**, v. 37, p. 659-667, 2002. Doi: 10.1590/S0100-204X2002000500011.

FIOCRUZ. Fundação Oswaldo Cruz (2022). **Pesquisadores da Fiocruz fazem alerta sobre PL que flexibiliza adoção de agrotóxicos no país.** Disponível em: <https://portal.fiocruz.br/noticia/pesquisadores-da-fiocruz-fazem-alerta-sobre-pl-que-flexibiliza-adocao-de-agrotoxicos-no-pais>. Acesso em abril de 2022.

FREEMAN, Laura E. Beane et al. Atrazine and cancer incidence among pesticide applicators in the agricultural health study (1994–2007). **Environmental health perspectives**, v. 119, n. 9, p. 1253-1259, 2011. Doi: 10.1289/ehp.1103561.

FRIEDRICH, Karen. Avaliação dos efeitos tóxicos sobre o sistema reprodutivo, hormonal e câncer para seres humanos após o uso do herbicida 2, 4-D. Rio de Janeiro: **Fundação Oswaldo Cruz**, 2014.

FRIEDRICH, Karen *et al.* International regulatory situation of pesticides authorized for use in Brazil: potential for damage to health and environmental impacts. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 37, 2021. Doi: 10.1590/0102-311X00061820.

FROELICH, Warren. Pesticide plays a large role in development of testicular cancer. 2020. **Oncology Times** 42(21):p 33, 2020. Doi: 10.1097/01.COT.0000722640.90432.d9.

GARABRANT, David H.; PHILBERT, Martin A. Review of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) epidemiology and toxicology. **Critical reviews in toxicology**, v. 32, n. 4, p. 233-257, 2008. Doi: 10.1080/20024091064237.

GASNIER, C.; DUMONT, C.; BENACHOUR, N.; CLAIR, E.; CHAGNON, M. C.; SÉRALINI, G. E. Glyphosate-based herbicides are toxic and endocrine disruptors in human cell lines. **Toxicology**, v. 262, p. 184-191, 2009.

GAVRILESCU, Maria. Fate of pesticides in the environment and its bioremediation. **Engineering in life sciences**, v. 5, n. 6, p. 497-526, 2005.

GONZÁLEZ-MOSCOSO, Magín *et al.* GLYPHOSATE IMPACT on human health and the environment: Sustainable alternatives to replace it in Mexico. **Chemosphere**, p. 139810, 2023. Doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.139810.

HAMON, W. R.. Estimating Potential Evapotranspiration. Proceedings of the American Society of Civil Engineers. **Journal of the Hydraulics Division**, v. 87, pg. 107-120, 1961. Doi: 10.1061/JYCEAJ.0000599.

HEALTH NEW ZEALAND. Guidelines for Drinking-water Quality Management for New Zealand (2nd edn). Volume 3, The Datasheets. Wellington: Ministry of Health. 2016. Disponível em: <http://www.health.govt.nz/publication/guidelines-drinking-water-quality-management-new-zealand>. Acesso em novembro de 2023.

HINTZE, Simone *et al.* Determination of chlorothalonil metabolites in soil and water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1655, p. 462507, 2021. Doi: 10.1016/j.chroma.2021.462507.

HOLLAND, Nina T. et al. Micronucleus frequency and proliferation in human lymphocytes after exposure to herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in vitro and in vivo. **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 521, n. 1-2, p. 165-178, 2002. Doi: 10.1016/S1383-5718(02)00237-1.

IARC – Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer. 2023. **National Cancer Control Policy**. Disponível em: https://wiki.cancer.org.au/policy/IARC_classifications. Acesso em novembro de 2023.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos. 2023. **Painéis de informações de agrotóxicos**. Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/paineis-de-informacoes-de-agrotoxicos/paineis-de-informacoes-de-agrotoxicos#Painel-comercializacao>. Acesso em novembro de 2023.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos. 2023a. Comercialização de Agrotóxicos – 2009 a 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/paineis-de-informacoes-de-agrotoxicos/paineis-de-informacoes-de-agrotoxicos#Painel-comercializacao>. Acesso em novembro de 2023.

IBAMA, Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (2012). Avaliação de risco ambiental de agrotóxicos no Ibama. **DIQUA/CGASQ**, Brasília, IBAMA. Disponível em: <2017-07-25-avaliacao_risco_ambiental_agrotoxicos_ibama_2012-ARA.pdf> Acesso em fevereiro de 2022.

IBAMA- Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (2019). **Planilha PPA**, Brasília, 2019. Disponível em: <https://www.ibama.gov.br/avaliacao-e>

destinacao/quimicos-e-biologicos/avaliacao-ambiental-para-registro-de-agrotoxicos-seus-componentes-e-afins-de-uso-agricola#ppa. Acesso em julho de 2022.

IBAMA, Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. 2021. **Boletins anuais de produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos no Brasil**. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#boletinsanuais>. Acesso em junho de 2022.

IBAMA, Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**. Disponível em: <https://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#>. Acesso em abril de 2022.

IBAMA, Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (2022a). **Histórico das normativas legais referentes à avaliação ambiental de agrotóxicos**. Disponível em: <https://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/perfis-ambientais#historico>. Acesso em fevereiro de 2022.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. 2017. **Censo Agropecuário**. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/mg/juiz-de-fora/pesquisa/24/0>. Acesso em maio de 2022.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. 2017. **Censo Agropecuário**. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/mg/juiz-de-fora/pesquisa/24/0>. Acesso em maio de 2022.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. 2021. **Malhas Territoriais**. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/geociencias/organizacao-do-territorio/malhas-territoriais/15774-malhas.html?=&t=acesso-ao-produto>. Acesso em maio de 2022.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/mg/juiz-de-fora/panorama>. Acesso em abril de 2022.

IMA - INSTITUTO MINEIRO DE AGROPECUÁRIA (2022). **Agrotóxicos Aptos para Comercialização no Estado de Minas Gerais**. Belo Horizonte: Minas Gerais. Disponível em: <http://ima.mg.gov.br/sanidade-vegetal/agrotoxicos>. Acesso em julho de 2022.

INDOVAL, Ricardo Pérez; CASSIRAGA, Eduardo; RODRIGO-ILARRI, Javier. Modelling fate and transport of pesticides: the case study of the contamination in Valencia aquifers. **Copernicus Meetings**, 2020. Doi: 10.5194/egusphere-egu2020-21704.

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia – INMET. Disponível em: <https://bdmep.inmet.gov.br/>. Acesso em julho de 2023.

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia – INMET. Disponível em: <https://bdmep.inmet.gov.br/>. Acesso em julho de 2023.

INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE. **DGI/INPE (CBERS-04A)**. Disponível em: <http://www2.dgi.inpe.br/catalogo/explore>. Acesso em abril de 2022.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry.(2022). IUPAC Pesticides Properties DataBase. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/index.htm>. Acesso em julho de 2022.

JOTE, Chali Abate. A review of 2, 4-D environmental fate, persistence and toxicity effects on living organisms. **Organic and Medicinal Chemistry International Journal**, v. 9, p. 22-32, 2019. 10.19080/OMCIJ.2019.09.555755.

JOWA, Lubow; HOWD, Robert. Should atrazine and related chlorotriazines be considered carcinogenic for human health risk assessment?. *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, v. 29, n. 2, p. 91-144, 2011. Doi: 10.1080/10590501.2011.577681.

KAUR, Geetika *et al.* Exposures to 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid with or without endotoxin upregulate small cell lung cancer pathway. **Journal of Occupational Medicine and Toxicology**, v. 16, p. 1-13, 2021.

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.

KIM, Hyun-Jung; PARK, Young In; DONG, Mi-Sook. Effects of 2, 4-D and DCP on the DHT-induced androgenic action in human prostate cancer cells. **Toxicological Sciences**, v. 88, n. 1, p. 52-59, 2005. Doi: 10.1093/toxsci/kfi287.

KURNIAWAN, Setyo Budi *et al.* Challenges and opportunities of biocoagulant/bioflocculant application for drinking water and wastewater treatment and its potential for sludge recovery. **International journal of environmental research and public health**, v. 17, n. 24, p. 9312, 2020. Doi: 10.3390/ijerph17249312.

LAETZ, Cathy *et al.* A framework for incorporating the toxicity of pesticide mixtures into ecological risk assessments. **Salish Sea Ecosystem Conference**. Seattle, Wash. 226, 2018.

- LASAGNA, Marianela *et al.* Chlorpyrifos subthreshold exposure induces epithelial-mesenchymal transition in breast cancer cells. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 205, p. 111312, 2020. Doi: 10.1016/j.envres.2021.111989.
- LEAL, Daniel Philipe Veloso. Evapotranspiração da cana-de-açúcar e fotossíntese acumulada em biomassa e energia, para diferentes variedades, disponibilidades hídricas no solo e ciclos de cultivos. 2012. **Tese de Doutorado**. Universidade de São Paulo.
- LEE, Won Jin *et al.* Cancer incidence among pesticide applicators exposed to chlorpyrifos in the Agricultural Health Study. **Journal of the National Cancer Institute**, v. 96, n. 23, p. 1781-1789, 2004. Doi: 10.1093/jnci/djh324.
- LEITE, Luan Carlos Octaviano Ferreira. Método de análise espaço-temporal para priorização do monitoramento de agrotóxicos em mananciais de abastecimento humano. 2021. Dissertação (Mestrado em Ambiente Construído). Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2021.
- LEHMAN, Peter C. et al. Low-dose glyphosate exposure alters gut microbiota composition and modulates gut homeostasis. **Environmental toxicology and pharmacology**, v. 100, p. 104149, 2023. Doi: doi.org/10.1016/j.etap.2023.104149.
- LEWIS, Kathleen A. et al. An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, v. 22, n. 4, p. 1050-1064, 2016. Doi: 10.1080/10807039.2015.1133242.
- LIMA, Igor Barbosa; BOËCHAT, Iola Gonçalves; GÜCKER, Björn. Glifosato no Brasil: uso, contaminação aquática, efeitos ambientais e perigos para a saúde humana. **Caderno de Geografia**, v. 31, n. 1, p. 90-90, 2021. Doi: 10.5752/P.2318-2962.2021v31nesp1p90.
- LIU, Jintong et al. Physicochemical assessment of environmental behaviors of herbicide atrazine in soils associated with its degradation and bioavailability to weeds. **Chemosphere**, v. 262, p. 127830, 2021. Doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127830.
- LOMBARDI, Christina *et al.* Residential proximity to pesticide application as a risk factor for childhood central nervous system tumors. **Environmental research**, v. 197, p. 111078, 2021. Doi: 10.1016/j.envres.2021.111078.
- LYONS, Sean M.; HAGEMAN, Kimberly J. Foliar photodegradation in pesticide fate modeling: Development and evaluation of the pesticide dissipation from agricultural land

(PeDAL) model. **Environmental Science & Technology**, v. 55, n. 8, p. 4842-4850, 2021. Doi: 10.1021/acs.est.0c07722.

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

MAGALHÃES, DURÃES & GOMIDE, 1996. **Fisiologia da cultura do milho**. EMBRAPA Milho e Sorgo. Centro Nacional de Pesquisa Milho e Sorgo. Sete Lagoas. Disponível em: <https://www.embrapa.br/milho-e-sorgo/busca-de-publicacoes/-/publicacao/478294/fisiologia-da-cultura-do-milho>. Acesso em junho de 2023.

MAHMOOD, I.; IMADI, S.R.; SHAZADI, K.; GUL, A.; HAKEEM, K.R. Effects of Pesticides on Environment. **In Plant, Soil and Microbes**; Hakeem, K., Akhtar, M., Abdullah, S., Eds.; Springer: Cham, Switzerland, 2016; ISBN 978-33-192-7455-3.

MAPA – Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (2022). **Sistema AGROFIT**. Disponível em: https://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons. Acesso em julho de 2022.

MARANDOLA, Rodrigo Fernando. Ocorrência de glifosato no leite materno humano e sua interface com a saúde ambiental: uma realidade oculta no município de Tupã. 2022. Repositório Institucional UNESP. **Universidade Estadual Paulista (Unesp)**. URI: <http://hdl.handle.net/11449/237217>.

MARCHESAN, Enio et al. Resíduos de agrotóxicos na água de rios da Depressão Central do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil. **Ciência Rural**, v. 40, p. 1053-1059, 2010. Doi: 10.1590/S0103-84782010005000078.

MARQUES, Márjori Brenda Leite; AMÉRICO-PINHEIRO, Juliana Heloisa Pinê. Ocorrência de clorpirifós em ambientes aquáticos e seus efeitos ecotoxicológicos em bioindicadores. **Revista Nacional de Gerenciamento de Cidades**, v. 8, n. 65, 2020.

MARONI, M. *et al.* Biological monitoring of human exposure to acephate. **Archives of environmental contamination and toxicology**, v. 19, p. 782-788, 1990. Doi: 10.1007/BF01183993.

MAZOYER, Marcel; ROUDART, Laurence. **Histórias das agriculturas no mundo. Do neolítico à crise contemporânea**. IICA, 2010. Disponível em: <http://docs.fct.unesp.br/docentes/geo/bernardo/BIBLIOGRAFIA%20DISCIPLINAS%20POS>

-GRADUACAO/HISTORIA%20DA%20AGRICULTURA/Historia_das_agriculturas.pdf.

Acesso em 23 de março de 2022.

MELGAR, Carolina *et al.* Pollutants in drainage channels following long-term application of Mancozeb to banana plantations in southeastern Mexico. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 171, n. 4, p. 597-604, 2008. Doi: 10.1002/jpln.200700171.

MESNAGE, R.; RENNEY, G.; SÉRALINI, G. E.; WARD, M.; ANTONIOU, M. N. Multiomics reveal non-alcoholic fatty liver disease in rats following chronic exposure to an ultra-low dose of Roundup herbicide. **ScientificReports**, v.7, article number: 39328, 2017.

MINISTÉRIO DA SAÚDE (2020). 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). Padrão de Potabilidade e Planos de Amostragem Substâncias Químicas – Agrotóxicos. Subsídios para Discussão e Orientações para Revisão. Critérios de seleção de agrotóxicos. Disponível em: [https://www.gov.br/saude/pt-br/aceso-a-informacao/participacao-social/consultas-](https://www.gov.br/saude/pt-br/aceso-a-informacao/participacao-social/consultas-publicas/2020/arquivos/DOCSNTESEAGROTXICOS1METODOLOGIADESELEO.pdf)

[publicas/2020/arquivos/DOCSNTESEAGROTXICOS1METODOLOGIADESELEO.pdf](https://www.gov.br/saude/pt-br/aceso-a-informacao/participacao-social/consultas-publicas/2020/arquivos/DOCSNTESEAGROTXICOS1METODOLOGIADESELEO.pdf).

Acesso em julho de 2022.

MITAS, Lubos; MITASOVA, Helena. Spatial interpolation. **Geographical information systems: principles, techniques, management and applications**, v. 1, n. 2, 1999.

MORA, Ana María *et al.* Prenatal mancozeb exposure, excess manganese, and neurodevelopment at 1 year of age in the infants' environmental health (ISA) study. **Environmental Health Perspectives**, v. 126, n. 5, p. 057007, 2018. Doi: 10.1289/EHP195.

MORAES, Pedro Valério Dutra de; ROSSI, Patrícia. Comportamento ambiental do glifosato. **Scientia Agraria Paranaensis**, v. 9, n. 3, 2010. Doi: 10.18188/sap.v9i3.5258.

MOTTA, Matheus Bertolino; LEITE, Luan Carlos Octaviano Ferreira; DE OLIVEIRA PEREIRA, Renata. Método de avaliação do potencial de contaminação dos mananciais de abastecimento por agrotóxicos no município de Juiz de Fora (Minas Gerais). **Revista Brasileira de Meio Ambiente**, v. 10, n. 2, 2022.

MOYANO, Paula *et al.* Chlorpyrifos-induced cell proliferation in human breast cancer cell lines differentially mediated by estrogen and aryl hydrocarbon receptors and KIAA1363

enzyme after 24 h and 14 days exposure. **Chemosphere**, v. 251, p. 126426, 2020. Doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126426.

MOZZACHIO, Alicia M. *et al.* Chlorothalonil exposure and cancer incidence among pesticide applicator participants in the agricultural health study. **Environmental research**, v. 108, n. 3, p. 400-403, 2008. Doi: 10.1016/j.envres.2008.07.018.

NASCIMENTO, Felipe de Araújo *et al.* Cultivated areas and rural workers' behavior are responsible for the increase in agricultural intoxications in Brazil? Are these factors associated?. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 30, p. 38064-38071, 2020.

NATH, A. *et al.* Synergistic effect of accumulated chlorpyrifos and raised levels of MDA and oestrogen induced ovarian cancer progression. **IOSR Journal of Pharmacy and Biological Sciences**, v. 9, p. 55-63, 2014.

National Research Council; Board on Agriculture; Committee on Long-Range Soil and Water Conservation Policy. Soil and Water Quality: An Agenda for Agriculture; **National Academies Press**: Cambridge, MA, USA, 1993; ISBN 9780309049337.

NLM. *National Library of Medicine*. National Center of Biotechnology. 2023. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>. Acesso em junho de 2023.

OLEJNIK, Anna M. *et al.* In vitro studies on atrazine effects on human intestinal cells. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 213, p. 401-411, 2010. Doi: 10.1007/s11270-010-0394-0.

OLIVEIRA JR, R.S. Conceitos importantes no estudo do comportamento dos herbicidas no solo. Boletim informativo, **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol 27, n.2, p.9-12. 2002.

OLIVEIRA, Thamires de Sá. Avaliação de risco agudo em peixes frente ao uso de produtos a base de Glifosato utilizando a ferramenta Pesticide in Water Calculator (PWC) para estimativa de exposição em um cenário brasileiro. 2020. Dissertação (Mestrado em Sanidade, Segurança Alimentar e Ambiental no Agronegócio). Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo. Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios. Instituto Biológico, São Paulo, 2020.

ÖZKAN, Deniz *et al.* Evaluation of the cytogenetic damage induced by the organophosphorous insecticide acephate. **Cytotechnology**, v. 59, p. 73-80, 2009. Doi: 10.1007/s10616-009-9195-y.

- PANIS, Carolina *et al.* Widespread pesticide contamination of drinking water and impact on cancer risk in Brazil. **Environment International**, v. 165, p. 107321, 2022. Doi: 10.1016/j.envint.2022.107321.
- PARO, Rita *et al.* The fungicide mancozeb induces toxic effects on mammalian granulosa cells. **Toxicology and applied pharmacology**, v. 260, n. 2, p. 155-161, 2012. Doi: 10.1016/j.taap.2012.02.005.
- PATHAK, Raj Kumar; DIKSHIT, Anil Kumar. Atrazine and human health. **Int. J. Ecosyst**, v. 1, n. 1, p. 14-23, 2011. Doi: 10.5923/j.ije.20110101.03.
- PELAEZ, Victor; TERRA, Fábio Henrique Bittes; DA SILVA, Letícia Rodrigues. A regulamentação dos agrotóxicos no Brasil: entre o poder de mercado e a defesa da saúde e do meio ambiente. **Revista de Economia**, v. 36, n. 1, 2010.
- PIASAROLO, LENIN; RIGITANO, R. L. O.; GUERREIRO, MÁRIO CÉSAR. Influência da polaridade de agrotóxicos não iônicos sobre sua sorção em um Latossolo. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 32, n. 6, p. 100-108, 2008.
- PINHEIRO, Adilson; SILVA, M. R.; KRAISCH, Raquel. Presença de agrotóxicos em águas superficiais e subterrâneas na bacia do Itajaí, SC. **Revista de Gestão de Água da América Latina**, v. 7, n. 2, p. 17-26, 2010.
- PINTO, Vívian Gemiliano *et al.* Diagnóstico físico-ambiental como subsídio a identificação de áreas vulneráveis à erosão na bacia hidrográfica do Ribeirão do Espírito Santo, Juiz de Fora (MG), Brasil. **Revista Ambiente & Água**, v. 9, p. 632-646, 2014. Doi: 10.4136/ambi-agua.1416.
- PINTO, V. G. Modelagem ecohidrológica e caracterização biótica e abiótica da bacia hidrográfica do ribeirão do Espírito Santo. Programa de Pós-Graduação em Ecologia. Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), 2014. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal de Juiz de Fora.
- PIROZZI, Anna Virginia Adriana *et al.* Mancozeb, a fungicide routinely used in agriculture, worsens nonalcoholic fatty liver disease in the human HepG2 cell model. **Toxicology Letters**, v. 249, p. 1-4, 2016. Doi: 10.1016/j.toxlet.2016.03.004.
- PJF – PREFEITURA MUNICIPAL DE JUIZ DE FORA – PJF. **A Cidade**. Disponível em: <https://www.pjf.mg.gov.br/cidade/clima.php>. Acesso em abril de 2022.

PJF – PREFEITURA MUNICIPAL DE JUIZ DE FORA – PJF. **Juiz de Fora Hidrográfico.**

Disponível em:

[https://www.pjf.mg.gov.br/desenvolvimentodoterritorio/sistema_informacoes/hidrografico.ph](https://www.pjf.mg.gov.br/desenvolvimentodoterritorio/sistema_informacoes/hidrografico.php)

p. Acesso em abril de 2022.

PLIMMER, Jack R. Handbook of Pesticide Toxicology. Academic press, v. 95, p. 107, 2001.

POOVALA, Vandana S. *et al.* Role of oxidant stress and antioxidant protection in acephate-induced renal tubular cytotoxicity. **Toxicological Sciences**, v. 46, n. 2, p. 403-409, 1998. Doi: 10.1093/toxsci/46.2.403.

PRATA, Fabio. Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível de atrazina. 2002. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

PURUCKER, Tom. Sensitivity Analysis and Model Evaluation of Bifenthrin Surface Water Concentrations from California Urban Runoff. 2020.

QUEIROZ, Brigida Pimentel Villar de. Biodegradação de C-Atrazina em condições semi controladas. 1997. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo.

QGIS. **Baixe o QGIS para a sua plataforma.** Disponível em:

https://www.qgis.org/pt_BR/site/forusers/download.html. Acesso em abril de 2022.

RHOADES, Martha G. *et al.* Atrazine and nitrate in public drinking water supplies and non-Hodgkin lymphoma in Nebraska, USA. **Environmental health insights**, v. 7, p. EHI.S10629, 2013. Doi: 10.4137/EHI.S10629.

ROMAGNOLI, I.; MANZIONE, R. L. Mapeamento da vulnerabilidade e riscos de contaminação das águas subterrâneas na região do Pontal do Paranapanema (UGRHI-22). **Revista Brasileira de Engenharia de Biosistemas**, v. 12, n. 3, p. 307-326, 2018. Doi: 10.18011/bioeng2018v12n3p307-326.

RUMSCHLAG, Samantha L.; BESSLER, Scott M.; ROHR, Jason R. Evaluating improvements to exposure estimates from fate and transport models by incorporating environmental sampling effort and contaminant use. **Water research**, v. 156, p. 372-382, 2019. Doi: 10.1016/j.watres.2019.03.038.

RUNKLE, Jennifer *et al.* A systematic review of Mancozeb as a reproductive and developmental hazard. **Environment International**, v. 99, p. 29-42, 2017. Doi: 10.1016/j.envint.2016.11.006.

- SADEGHNIA, Hamidreza et al. Atrazine neural and reproductive toxicity. *Toxin Reviews*, v. 41, n. 4, p. 1290-1303, 2021. Doi: 10.1080/15569543.2021.1966637.
- SAKKAS, Vasilios A.; LAMBROPOULOU, Dimitra A.; ALBANIS, Triantafyllos A. Study of chlorothalonil photodegradation in natural waters and in the presence of humic substances. *Chemosphere*, v. 48, n. 9, p. 939-945, 2002. Doi: 10.1016/S0045-6535(02)00121-2.
- SAMSEL, A.; SENEFF, S. Glyphosate's suppression of Cytochrome P450 enzymes and amino acid biosynthesis by the gut microbiome: pathways to modern diseases. *Entropy*, v. 15, p. 1416-1463, 2013a.
- SAMSEL, A.; SENEFF, S. Glyphosate, pathways to modern diseases II: celiac sprue and gluten intolerance. *Interdiscip. Toxicol.*, v. 6, n. 4, p. 159-184, 2013b.
- SAMSEL, A.; SENEFF, S. Glyphosate, pathways to modern diseases III: manganese, neurological diseases, and associated pathologies. *Surg. Neurol. Int.*, v. 6, p. 45-70, 2015.
- SÁNCHEZ, Oscar F. et al. Profiling epigenetic changes in human cell line induced by atrazine exposure. *Environmental pollution*, v. 258, p. 113712, 2020. Doi: 10.1016/j.envpol.2019.113712.
- SANTOVITO, Alfredo *et al.* Genomic damage induced by the widely used fungicide chlorothalonil in peripheral human lymphocytes. *Ecotoxicology and environmental safety*, v. 161, p. 578-583, 2018. Doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.06.047.
- 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.
- SILVA, Antonio Marcos da *et al.* Perdas de solo, água, nutrientes e carbono orgânico em Cambissolo e Latossolo sob chuva natural. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 40, p. 1223-1230, 2005. Doi: 10.1590/S0100-204X2005001200010.
- SILVA, Julce Clara da; ZINI, Luciano Barros; GARIBOTTI, Vanda. Resíduos de agrotóxicos na água para consumo humano no Rio Grande do Sul. *Bol. epidemiol. (Porto Alegre, Online)*, p. 5-10, 2016.

SILVA, Marcelo Dutra da; PERALBA, Maria do Carmo Ruaro; MATTOS, Laura Turino. Determinação de glifosato e ácido aminometilfosfônico em águas superficiais do Arroio Passo do Pilão. 2003.

SINNATHAMBY, Sumathy *et al.* A sensitivity analysis of pesticide concentrations in California Central Valley vernal pools. **Environmental Pollution**, v. 257, p. 113486, 2020. Doi:10.1016/j.envpol.2019.113486.

SIQUEIRA, Bárbara Bermudes; BRESSIANI, Thaiany Souza Canal. O uso de agrotóxicos e os impactos na saúde do trabalhador rural: uma revisão sobre o herbicida glifosato. **Revista Vértices**, v. 25, n. 2, p. e25218576-e25218576, 2023. Doi: 10.19180/1809-2667.v25n22023.18576.

SOUZA, M. *et al.* Adsorção e lixiviação de tebuthiuron em três tipos de solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, p. 1053-1061, 2001. Doi: 10.1590/S0100-06832001000400027.

SPADOTTO, Claudio Aparecido. Influência das condições meteorológicas no transporte de agrotóxicos no ambiente. Rio de Janeiro: **Boletim SBMET**, v. 30, p. 15-20, 2006.

SPADOTTO, C. A.; MINGOTI, R.; FILHO, E. L. Software para Avaliação de Risco Ambiental de Agrotóxico. Tutorial. Versão 1. 2010.

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. 1º edição. Campinas, SP: **Embrapa Monitoramento por Satélite**, 2010.

SPADOTTO, C. A.; MINGOTI, R. Base técnico-científica do ARAquá 2014: software para avaliação de risco ambiental de agrotóxico. 2014.

SPADOTTO, Claudio A.; MINGOTI, Rafael. Exposure characterization tools for ecological risk assessment of pesticides in water. In: **Sustainable Agrochemistry**. Springer, Cham, 2019. p. 321-360.

STRADTMAN, Sydney C.; FREEMAN, Jennifer L. Mechanisms of neurotoxicity associated with exposure to the herbicide atrazine. **Toxics**, v. 9, n. 9, p. 207, 2021. Doi: 10.3390/toxics9090207.

SUN, Chen-Xi *et al.* Risk assessment of chlorothalonil as a probable human carcinogen on selected vegetables in an Eastern China province. **Frontiers in Public Health**, v. 10, p. 917269, 2022. Doi: 10.3389/fpubh.2022.917269.

SYAFRUDIN, Muhammad *et al.* Pesticides in drinking water—a review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 18, n. 2, p. 468, 2021.

TAKAYASU, Tatsunori *et al.* Postmortem distribution of acephate and its metabolite methamidophos in body fluids and organ tissues of an intoxication case. **Forensic science international**, v. 300, p. e38-e43, 2019. Doi: 10.1016/j.forsciint.2019.02.015.

TAVARES, Camila de Moraes Gomes *et al.* ESTUDO DAS ANOMALIAS PLUVIOMÉTRICAS EM JUIZ DE FORA (MG) USANDO O ÍNDICE DE ANOMALIAS DE CHUVA (IAC). **Revista Equador**, v. 10, n. 01, p. 222-244, 2021. Doi: 10.26694/equador.v10i01.12207.

THONGPRAKAISANG, S.; THIANANAWAT, A.; RANGKADILOK, N.; SURIYO, T.; SATAYAVIVAD, J. Glyphosate induces human breast cancer cells growth via estrogen receptors. **Food Chem. Toxicol.**, v. 59, p. 129-136, 2013.

TRAUTMANN, Nancy M.; PORTER, Keith S.; WAGENET, Robert H. Pesticides: health effects in drinking water. 1985.

TRIEGEL, Elly K.; GUO, Lei. Overview of the fate of pesticides in the environment, water balance; runoff vs. leaching. In: **Mechanisms of Pesticide Movement into Ground Water**. CRC Press, 2018. p. 1-14.

UDICH BESTER, Adriano *et al.* Os efeitos das moléculas de 2, 4d, acefato e tebuconazol sobre o meio ambiente e organismos não alvos. **Revista Monografias Ambientais**, v. 19, 2020. Doi: 10.5902/2236130839624.

USEPA - U.S. Environmental Protection Agency. (2015). Office of chemical safety and pollution prevention. **Acephate note to readers**. Washington, D. C. 20460, 2015.

USEPA - U.S. Environmental Protection Agency. **PRZM5: A Model for Predicting Pesticide in Runoff, Erosion, and Leachate: User Manual** - USEPA/OPP 734F14002 (2014). By D.F. Young and M.M. Fry. Office of Pesticide Programs. U.S. Environmental Protection Agency. Washington, D.C. 20460 (2014).

USEPA - U.S. Environmental Protection Agency. **Chapter 3 – Draft Atrazine Exposure Characterization.** (2023b). Disponível em: <https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/atrazine>. Acesso em novembro de 2023.

USEPA - U.S. Environmental Protection Agency. **Vocabulary Catalog.** Drinking Water Technical & Legal Terms (2023c). Disponível em: https://sor.epa.gov/sor_internet/registry/termreg/searchandretrieve/glossariesandkeywordlists/search.do?details=&vocabName=Drink%20Water%20Tech%2FLegal%202009&filterTerm=hydrolysis&checkedAcronym=false&checkedTerm=false&hasDefinitions=false&filterTerm=hydrolysis&filterMatchCriteria=Contains. Acesso em novembro de 2023.

USEPA (1996) **Nonpoint source pollution: the largest water quality problem.** EPA-841F-96-004A.

U.S. Environmental Protection Agency. **EPA/630/R-95/002F**, Washington, DC, 1998.

USEPA. **Chemical Fate Half-Lives for Toxics Release Inventory (TRI) Chemicals.** SRC TR 98-008. Disponível em: <http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/trichem.pdf>. Acesso em abril de 2022.

USEPA - U.S. Environmental Protection Agency. Disponível em: <https://www.epa.gov/pesticide-science-and-assessing-pesticide-risks/models-pesticide-risk-assessment>. Acesso em fevereiro de 2022.

USEPA - U.S. Environmental Protection Agency. **Chapter 3 – Draft Glyphosate Exposure Characterization.** 2023. Disponível em: <https://www3.epa.gov/pesticides/nas/glyphosate/chapter3.docx>. Acesso em agosto de 2023.

USEPA - U.S. Environmental Protection Agency. **EPI Suite™-Estimation Program Interface.** 2023a. Disponível em: <https://www.epa.gov/tsca-screening-tools/epi-suitetm-estimation-program-interface>. Acesso em agosto de 2023.

VAN SCOY, April R.; TJEERDEMA, Ronald S. Environmental fate and toxicology of chlorothalonil. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology** Volume 232, p. 89-105, 2014. Doi: 10.1007/978-3-319-06746-9_4.

VENTURA, Clara et al. Effects of the pesticide chlorpyrifos on breast cancer disease. Implication of epigenetic mechanisms. **The Journal of steroid biochemistry and molecular biology**, v. 186, p. 96-104, 2019. Doi: 10.1016/j.jsbmb.2018.09.021.

VILLA, RICARDO D.; DE OLIVEIRA, ADRIANA P.; NOGUEIRA, RAQUEL F. PUPO. Avaliação dos parâmetros de solubilidade de Hildebrandt / Hansen na seleção de solventes para a extração de agrotóxicos organoclorados do solo. **Quim. Nova**, v. 34, n. 9, p. 1501-1506, 2011.

VOULVOULIS, Nikolaos; SCRIMSHAW, Mark D.; LESTER, John N. Occurrence of four biocides utilized in antifouling paints, as alternatives to organotin compounds, in waters and sediments of a commercial estuary in the UK. **Marine Pollution Bulletin**, v. 40, n. 11, p. 938-946, 2000. Doi: 10.1016/S0025-326X(00)00034-5.

XU, Sue. Environmental fate of mancozeb. **Environmental monitoring and pest management**. Sacramento, United States, 2000.

XU, Wei; VEBROSKY, Emily N.; ARMBRUST, Kevin L. Potential toxic effects of 4-OH-chlorothalonil and photodegradation product on human skin health. **Journal of hazardous materials**, v. 394, p. 122575, 2020. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122575.

YANG, Kailynn June; LEE, Jennifer; PARK, Hannah Lui. Organophosphate pesticide exposure and breast cancer risk: a rapid review of human, animal, and cell-based studies. **International journal of environmental research and public health**, v. 17, n. 14, p. 5030, 2020. Doi: 10.3390/ijerph17145030.

YOUNG, Dirk F. U.S. Environmental Protection Agency. **Pesticide Water Calculator Help Manual (Version 1.8+)**. Revision Date: Mar 6, 2020. Washington, DC. (2020).

YOUNG, D. F.; FRY, M.M. **PRZM5 A Model for Predicting Pesticides in Runoff, Erosion, and Leachate Revision A USEPA/OPP 734S16001**. Washington: U.S. Environmental Protection Agency, 2016. 63 p.

YOUNG, Dirk F. US Environmental Protection Agency Model for Estimating Pesticides in Surface Water. **Pesticide in Water Calculator User Manual for Versions 1.50 and 1.52**. 23 pp, 420 K, 2016. Disponível em: <https://archive.epa.gov/epa/pesticide-science-and-assessing-pesticide-risks/pesticide-water-calculator-version-150-and-152.html>. Acesso em fevereiro de 2022.

YOUNG, Dirk F. US Environmental Protection Agency Model for Estimating Pesticides in Surface Water. **Pesticides in Surface Water: Monitoring, Modeling, Risk Assessment, and Management**, p. 309-331, 2019. Doi: 10.1021/bk-2019-1308.ch016.

YOUNG, Dirk F.; FRY, Meridith M. **PRZM5 A Model for Predicting Pesticide in Runoff, Erosion, and Leachate: User Manual**. USEPA/OPP 734F14002. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/270565164_PRZM5_A_Model_for_Predicting_Pesticide_in_Runoff_Erosion_and_Leachate_User_Manual. Acesso em junho de 2022. Doi: 10.13140/2.1.1828.6408.

YOUNG, Dirk F.; FRY, Meridith M. Field-scale evaluation of pesticide uptake into runoff using a mixing cell and a non-uniform uptake model. **Environmental Modelling & Software**, v. 122, p. 104055, 2019. Doi: 10.1016/j.envsoft.2017.09.007.

WEIS, Grazielle Castagna Cezimbra *et al.* Processo inflamatório desencadeado pelo agrotóxico mancozebe: um estudo in vitro. **Simpósio em Saúde e Alimentação**, v. 1, 2017.

WEIS, Grazielle Castagna Cezimbra *et al.* Avaliação in vitro do efeito pró-inflamatório e oxidativo dos agrotóxicos mancozebe, clorotalonil e tiofanato metílico. 2017a. **Dissertação de Mestrado**. Programa de pós-graduação em ciência e tecnologia dos alimentos. Universidade Federal de Santa Maria. UFSM.

WEIS, Grazielle Castagna Cezimbra *et al.* Immunomodulatory effect of mancozeb, chlorothalonil, and thiophanate methyl pesticides on macrophage cells. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 182, p. 109420, 2019. Doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.109420.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION . Guidelines for drinking water quality. Vol.1. 4rd ed. Versão eletrônica. 2017. Disponível em: <http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/254637/9789241549950-eng.pdf;jsessionid=3FCA37069207D6A3E9B5117CCD3A1AE9?sequence=1>. Acesso em novembro de 2017.

WICKERT, Aghata *et al.* EROSÃO HIDRÍCA E A INFLUÊNCIA DA COBERTURA DE SOLO. **Anais da Feira de Ciência, Tecnologia, Arte e Cultura do Instituto Federal Catarinense do Campus Concórdia**, v. 6, n. 1, p. 84-84, 2023.

WISCHMEIER, W. H.; SMITH, D. D. (1978). Predicting rainfall erosion losses. A guide to conservation planning. **Supersedes Agriculture Handbook** n 282. Science and Education.

ZAHM, Shelia Hoar *et al.* A case-control study of non-Hodgkin's lymphoma and the herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) in eastern Nebraska. **Epidemiology**, p. 349-356, 1990.

ZÁRATE, Lorena V. *et al.* Angiogenesis signaling in breast cancer models is induced by hexachlorobenzene and chlorpyrifos, pesticide ligands of the aryl hydrocarbon receptor. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 401, p. 115093, 2020. Doi: 10.1016/j.taap.2020.115093.

ZHANG, L.; RANA, I.; SHAFFER, R. M.; TAIOLI, E.; SHEPPARD, L. Exposure to glyphosate-based herbicides and risk for non-Hodgkin lymphoma: a meta-analysis and supporting evidence. **Mutation Research/Reviews in Mutation Research**, v. 781, p. 186-206, 2019.

ZHANG, QiuLan *et al.* The study of human serum metabolome on the health effects of glyphosate and early warning of potential damage. **Chemosphere**, v. 298, p. 134308, 2022. Doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134308.

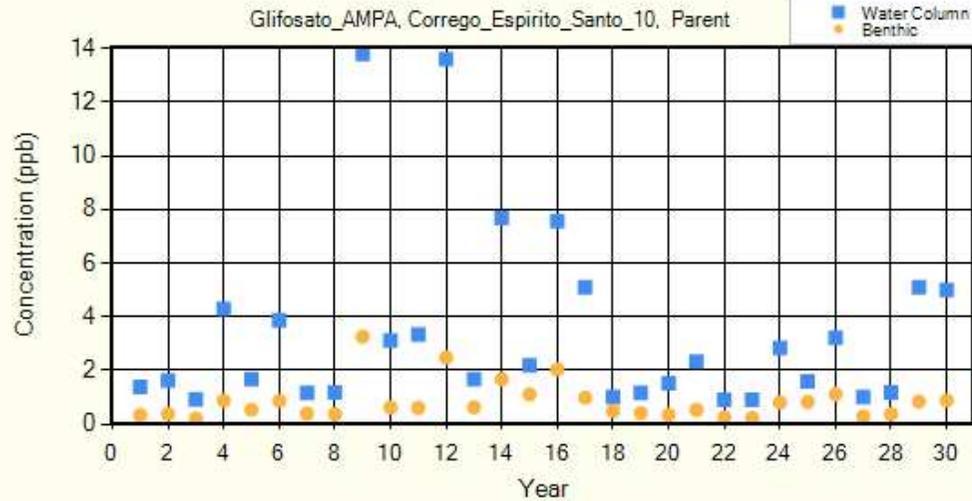
ZHANG, Feng *et al.* Human serum lipidomics analysis revealed glyphosate may lead to lipid metabolism disorders and health risks. **Environment International**, v. 171, p. 107682, 2023. Doi: 10.1016/j.envint.2022.107682.

ZHANG, Chi *et al.* Chronic Health Risk for Chinese Adults and Breastfed Infants on Dietary Exposure to Chlorothalonil and Its Main Metabolite. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2023a. Doi: 10.1021/acs.jafc.3c02512.

ZHU, Shenhao *et al.* Meta-analysis and experimental validation identified atrazine as a toxicant in the male reproductive system. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 37482-37497, 2021. Doi: 10.1007/s11356-021-13396-6.

**APÊNDICE A – RESULTADOS DO PWC PARA OS CENÁRIOS E
AGROTÓXICOS AVALIADOS**

Parent Degradate 1 Degradate 2



Make Word Document

Absolute Peak = 13.8

Water Column 1-in-10 year Conc. (ppb)

1-day Avg	7.675	4-day Avg	6.698
365-day Avg	0.6184	21-day Avg	3.670
Entire Mean	0.3200	60-day Avg	2.382

Benthic 1-in-10 Yr Conc. (ppb)

	Pore Water	Total/Dry Sed
1-day Avg	1.991	114.14403
21-day Avg	1.941	111.27753

Effective Water Column Halfives (day)

Washout	0.0
Metabolism	10.9
Hydrolysis	0.0
Photolysis	8908.6
Volatilization	19030790
Overall	10.9

Effective Benthic Halfives (day)

Burial	444.1
Metabolism	323.1
Hydrolysis	0.0
Overall	187.0

Relative Transport

Runoff	0.0049
Erosion	0.5791
Drift	0.4161

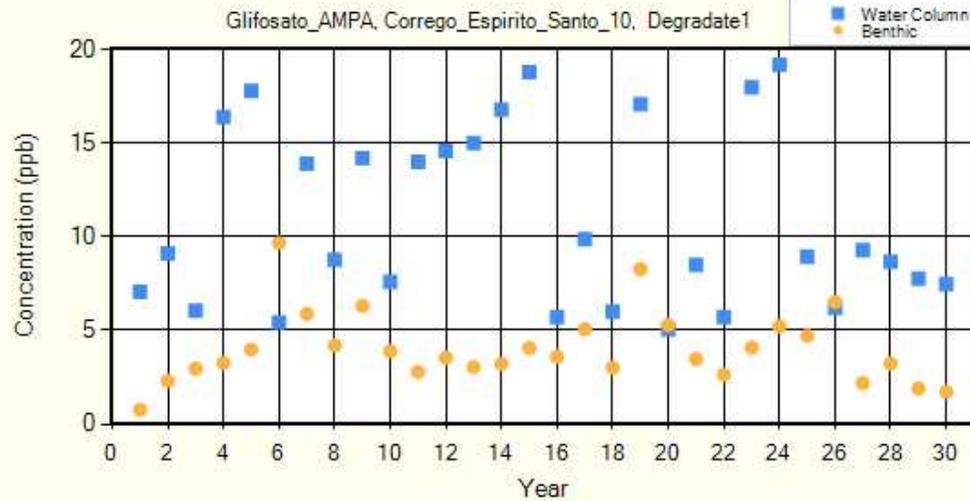
Sediment Pore Water Fraction

0.00646

Fraction of Applied that Goes to Waterbody

0.00240

Parent Degradate 1 Degradate 2



Make Word Document

Absolute Peak = 19.2

Water Column 1-in-10 year Conc. (ppb)

1-day Avg	17.98	4-day Avg	14.81
365-day Avg	1.127	21-day Avg	6.795
Entire Mean	0.8036	60-day Avg	3.823

Benthic 1-in-10 Yr Conc. (ppb)

	Pore Water	Total/Dry Sed
1-day Avg	6.497	522.68365
21-day Avg	5.131	412.78895

Effective Water Column Halfives (day)

Washout	0.0
Metabolism	6.0
Hydrolysis	0.0
Photolysis	0.0
Volatilization	0.0
Overall	6.0

Effective Benthic Halfives (day)

Burial	443.2
Metabolism	0.0
Hydrolysis	0.0
Overall	443.2

Relative Transport

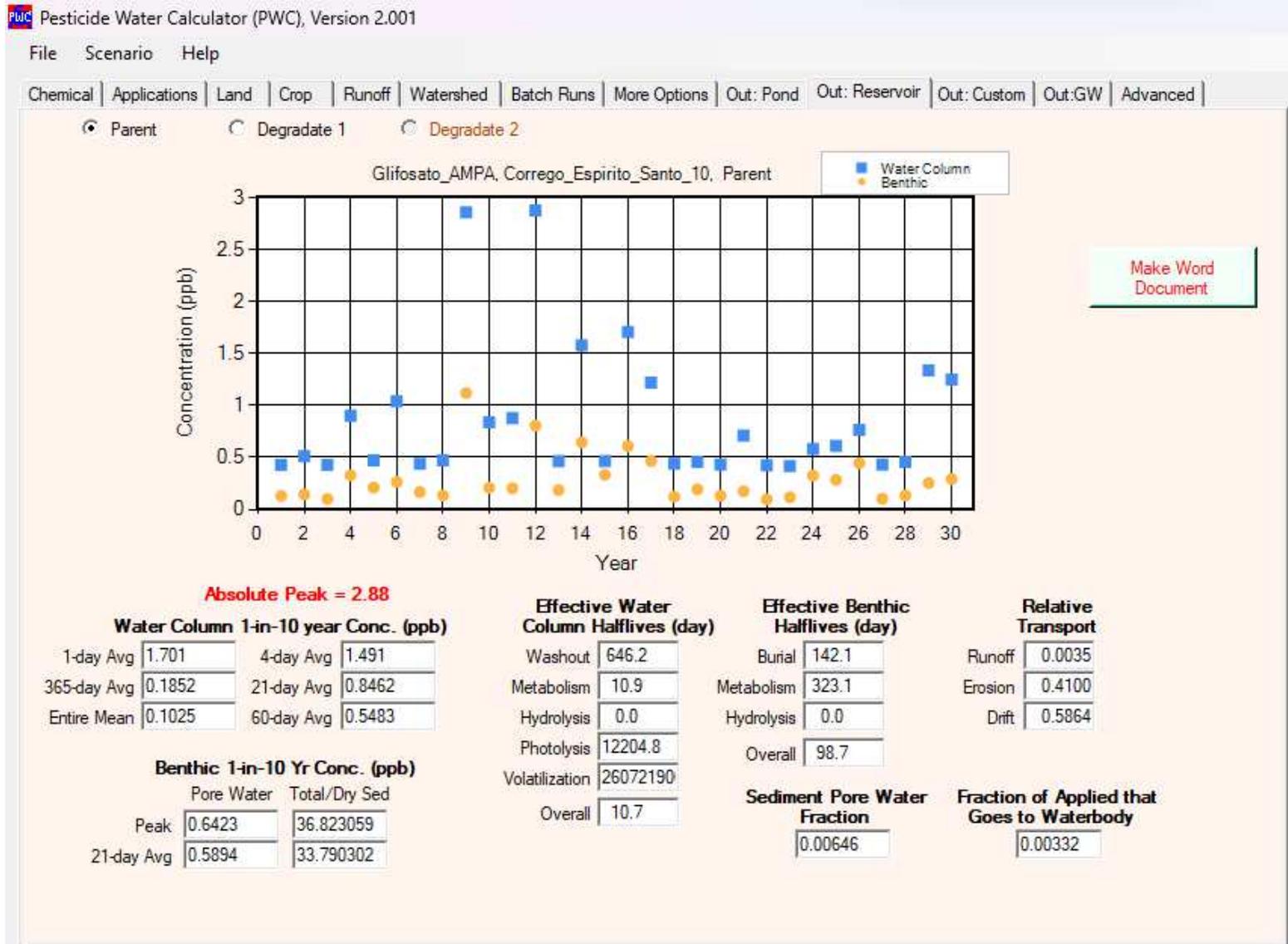
Runoff	0.0341
Erosion	0.9659
Drift	0.0000

Sediment Pore Water Fraction

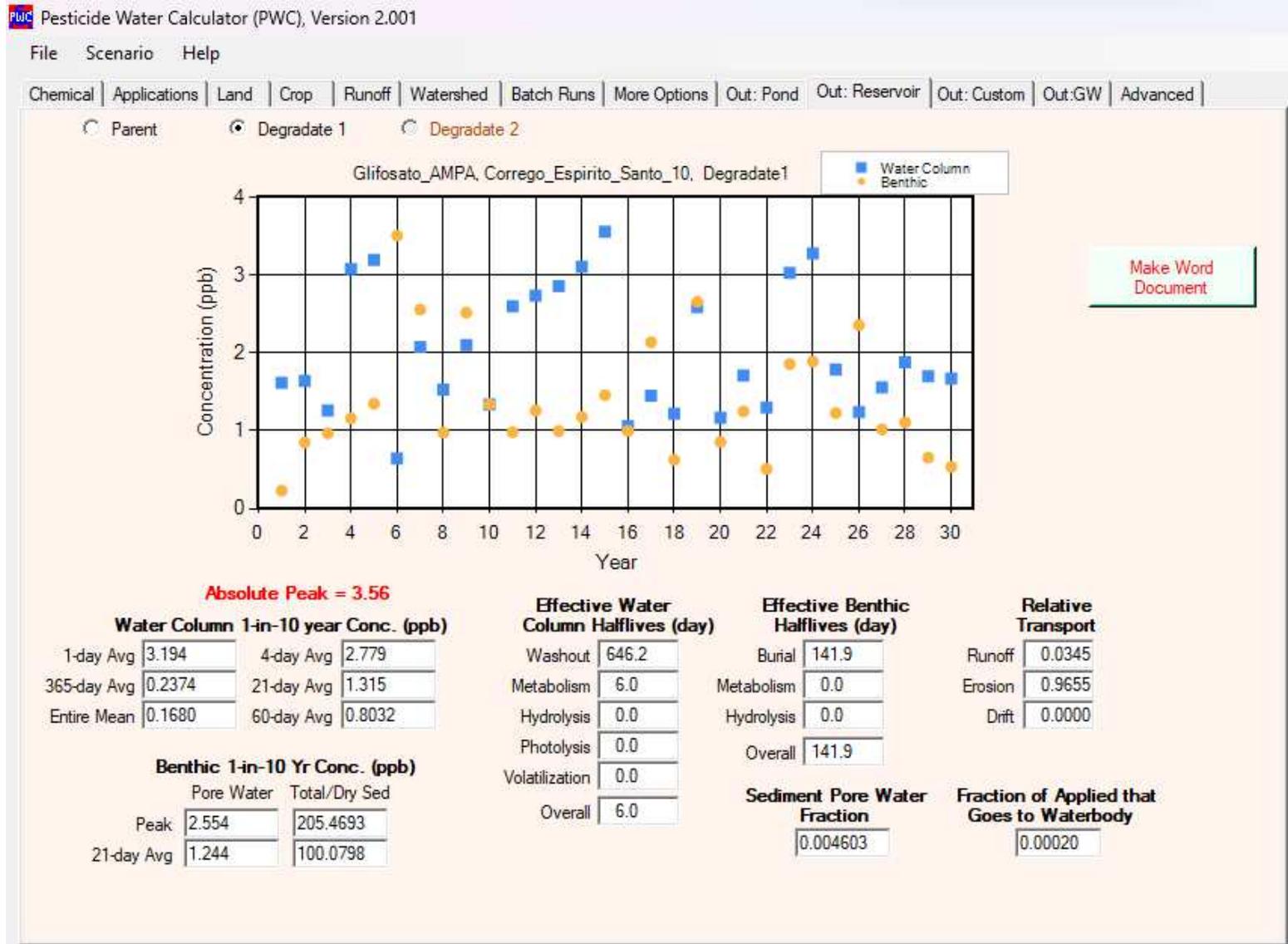
0.004603

Fraction of Applied that Goes to Waterbody

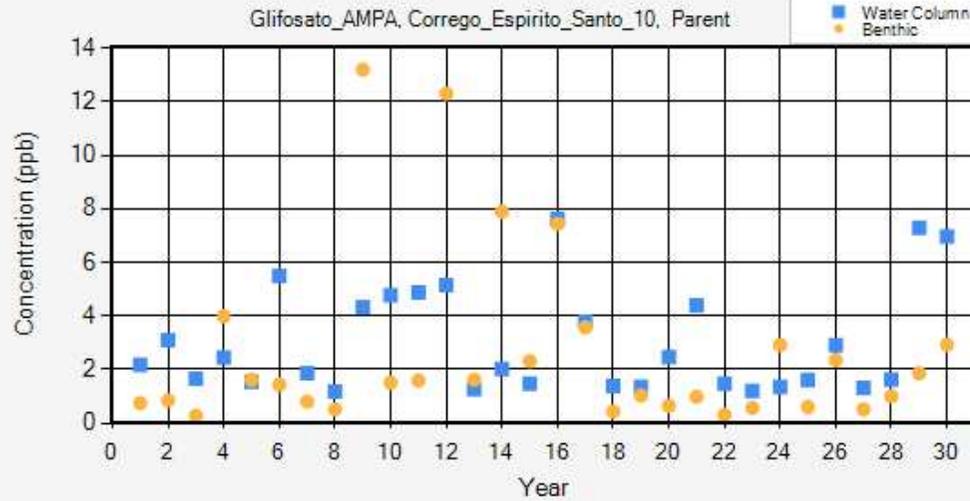
0.00012



Glifosato. Simulação R. Cenário de 10%.



AMPA. Simulação R. Cenário de 10%.



Make Word Document

Absolute Peak = 7.61

Water Column 1-in-10 year Conc. (ppb)

1-day Avg	6.813	4-day Avg	5.123
365-day Avg	0.6634	21-day Avg	2.706
Entire Mean	0.3249	60-day Avg	1.623

Benthic 1-in-10 Yr Conc. (ppb)

	Pore Water	Total/Dry Sed
Peak	7.843	449.63919
21-day Avg	3.060	175.4298

Effective Water Column Halfives (day)

Washout	26.4
Metabolism	10.9
Hydrolysis	0.0
Photolysis	4159.2
Volatilization	88959600
Overall	7.7

Effective Benthic Halfives (day)

Burial	36.6
Metabolism	323.1
Hydrolysis	0.0
Overall	32.9

Relative Transport

Runoff	0.0099
Erosion	0.7892
Drift	0.2009

Sediment Pore Water Fraction

0.00646

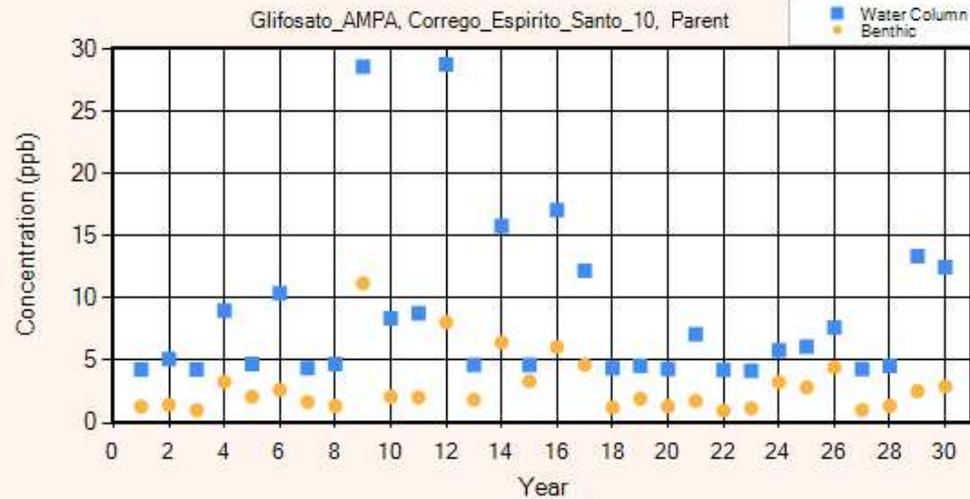
Fraction of Applied that Goes to Waterbody

0.00120

Glifosato. Simulação P. Cenário de 10%.



AMPA. Simulação P. Cenário de 10%.



Make Word Document

Absolute Peak = 28.8

Water Column 1-in-10 year Conc. (ppb)

1-day Avg	17.01	4-day Avg	14.91
365-day Avg	1.852	21-day Avg	8.462
Entire Mean	1.025	60-day Avg	5.483

Benthic 1-in-10 Yr Conc. (ppb)

	Pore Water	Total/Dry Sed
Peak	6.423	368.23059
21-day Avg	5.894	337.90302

Effective Water Column Halfives (day)

Washout	646.2
Metabolism	10.9
Hydrolysis	0.0
Photolysis	12204.8
Volatilization	26072190
Overall	10.7

Effective Benthic Halfives (day)

Burial	142.1
Metabolism	323.1
Hydrolysis	0.0
Overall	98.7

Sediment Pore Water Fraction

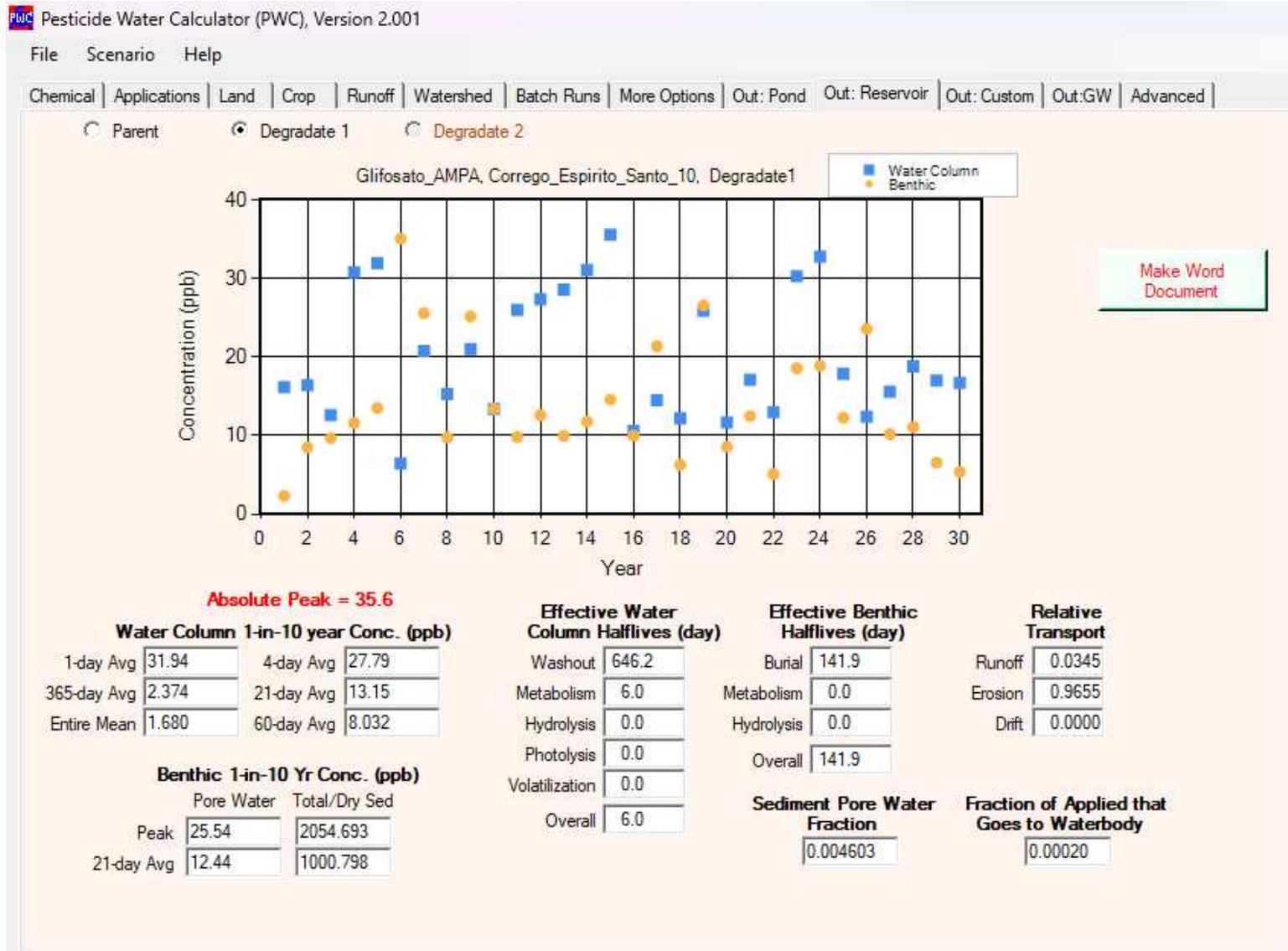
0.00646

Relative Transport

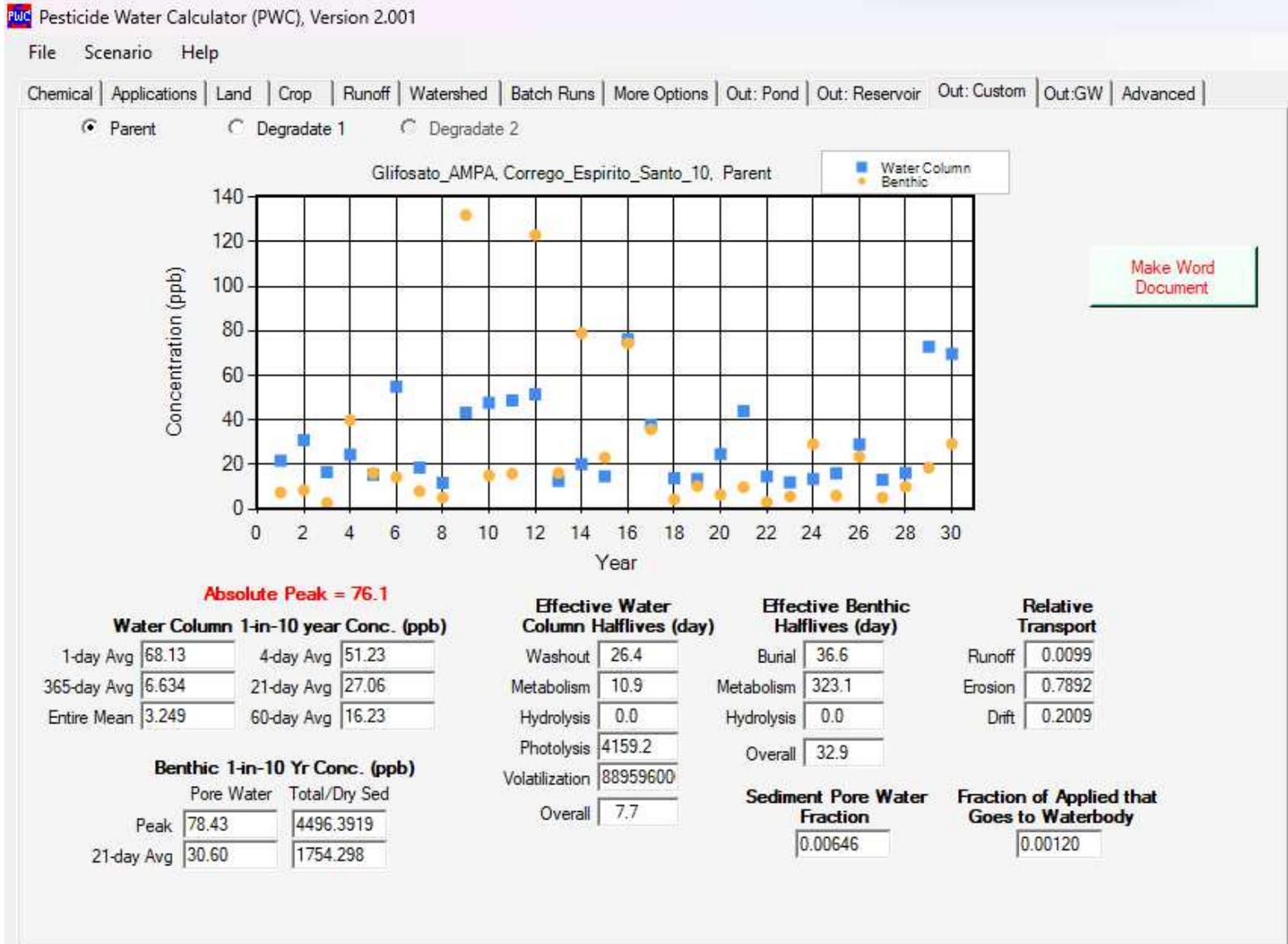
Runoff	0.0035
Erosion	0.4100
Drift	0.5864

Fraction of Applied that Goes to Waterbody

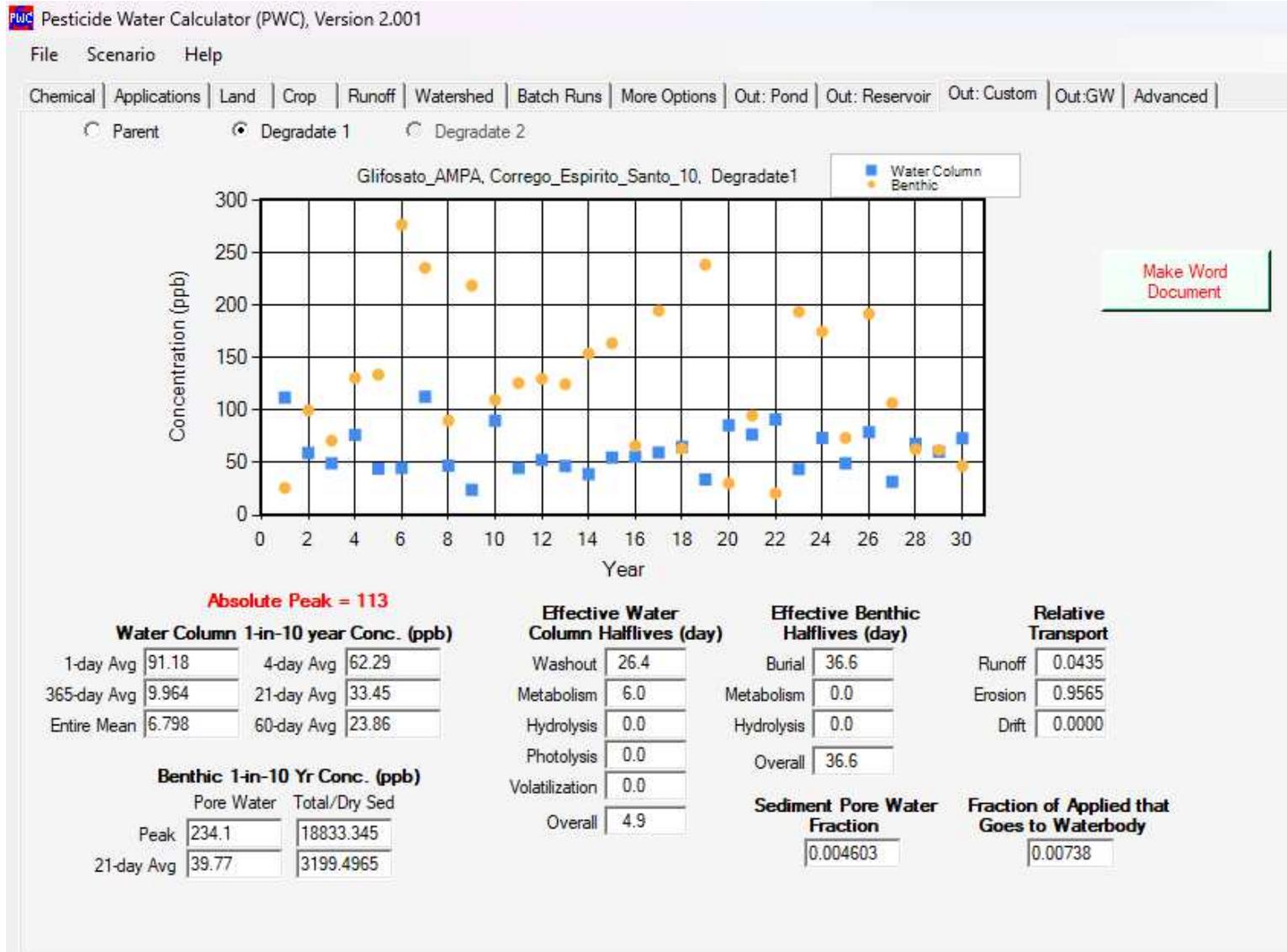
0.00007



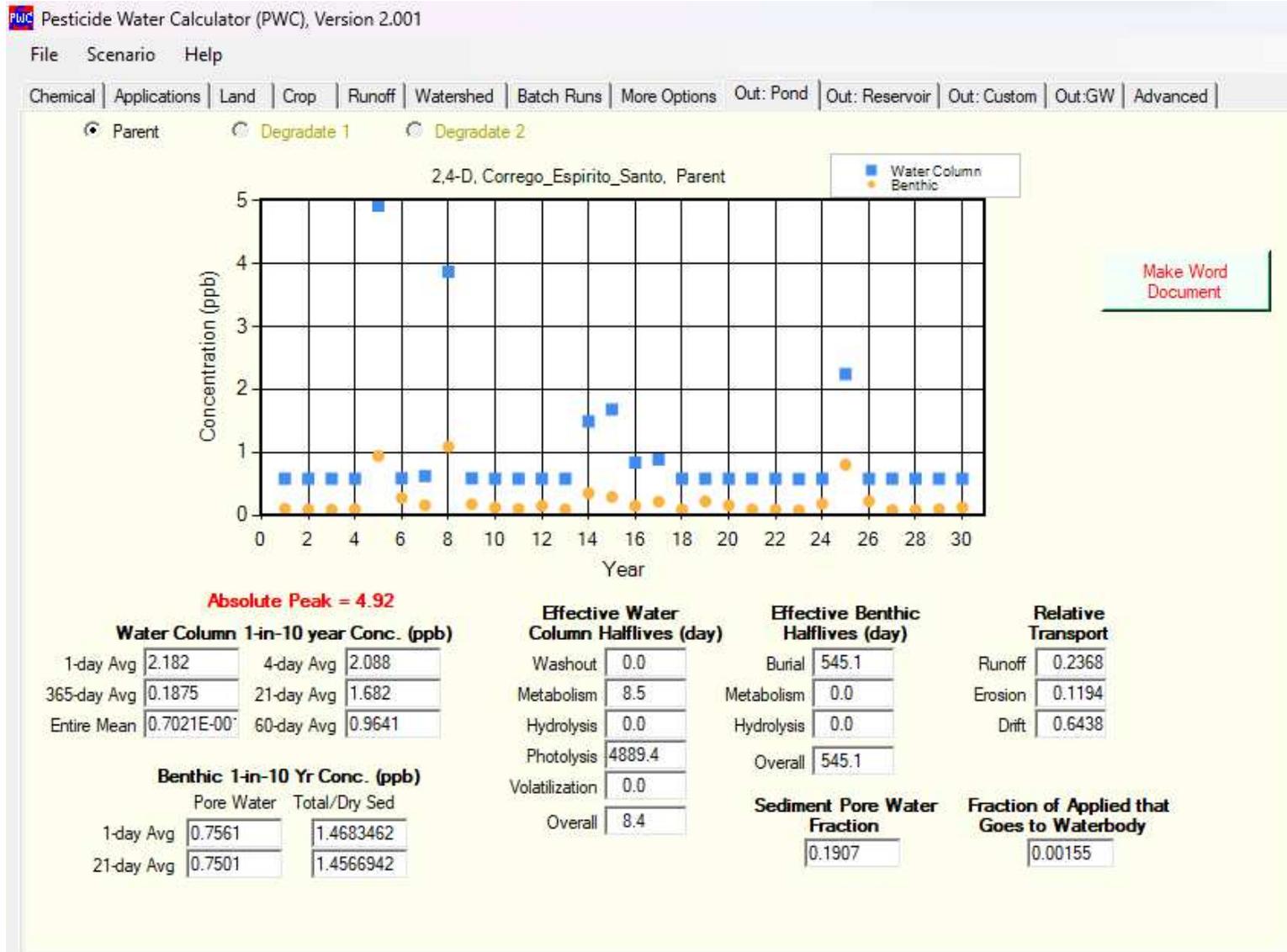
AMPA. Simulação R. Cenário de 100%.



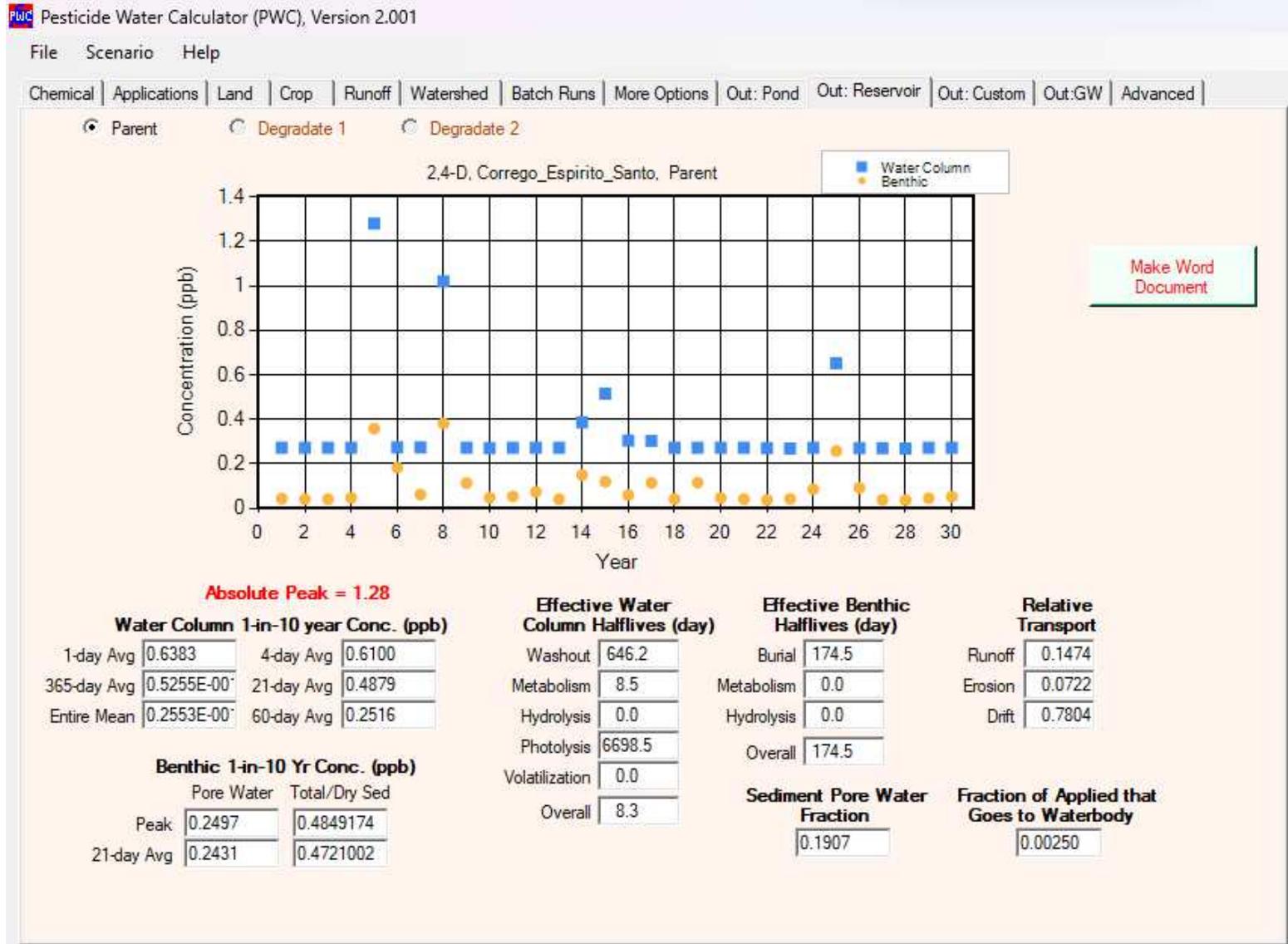
Glifosato. Simulação P. Cenário de 100%.



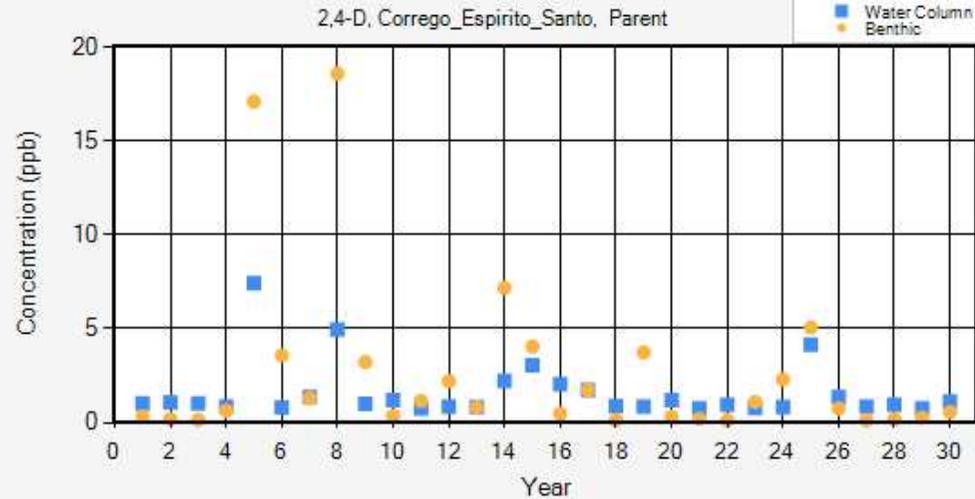
AMPA. Simulação P. Cenário de 100%.



2,4-D. Simulação L.



2,4-D. Simulação R. Cenário de 10%.



Absolute Peak = 7.42

Water Column 1-in-10 year Conc. (ppb)

1-day Avg	4.041	4-day Avg	2.007
365-day Avg	0.1317	21-day Avg	1.017
Entire Mean	0.8147E-00	60-day Avg	0.5591

Benthic 1-in-10 Yr Conc. (ppb)

	Pore Water	Total/Dry Sed
Peak	6.968	13.531856
21-day Avg	2.517	4.888014

Effective Water Column Halfives (day)

Washout	26.4
Metabolism	8.5
Hydrolysis	0.0
Photolysis	2286.9
Volatilization	0.0
Overall	6.4

Effective Benthic Halfives (day)

Burial	45.0
Metabolism	0.0
Hydrolysis	0.0
Overall	45.0

Sediment Pore Water Fraction

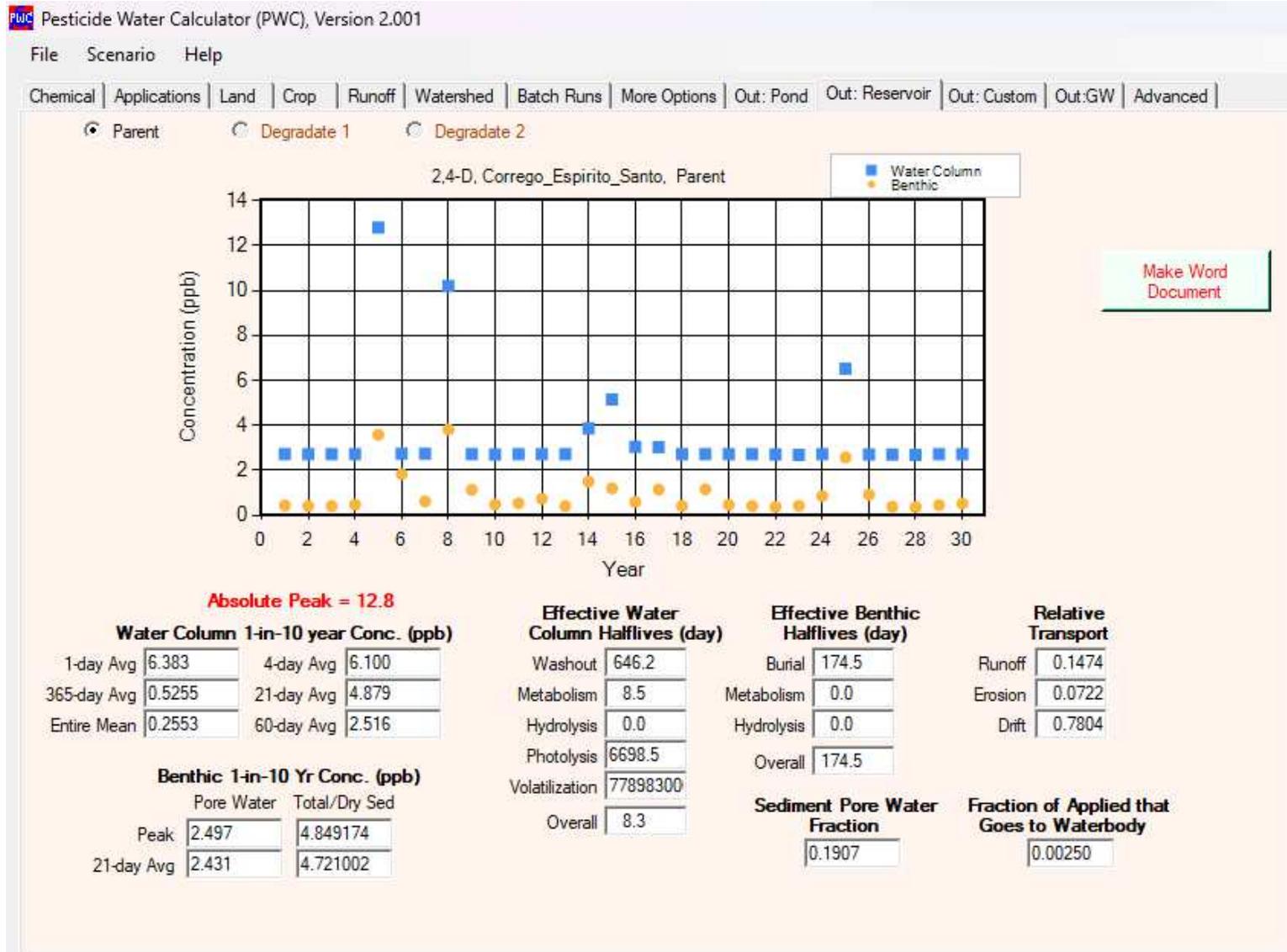
0.1907

Relative Transport

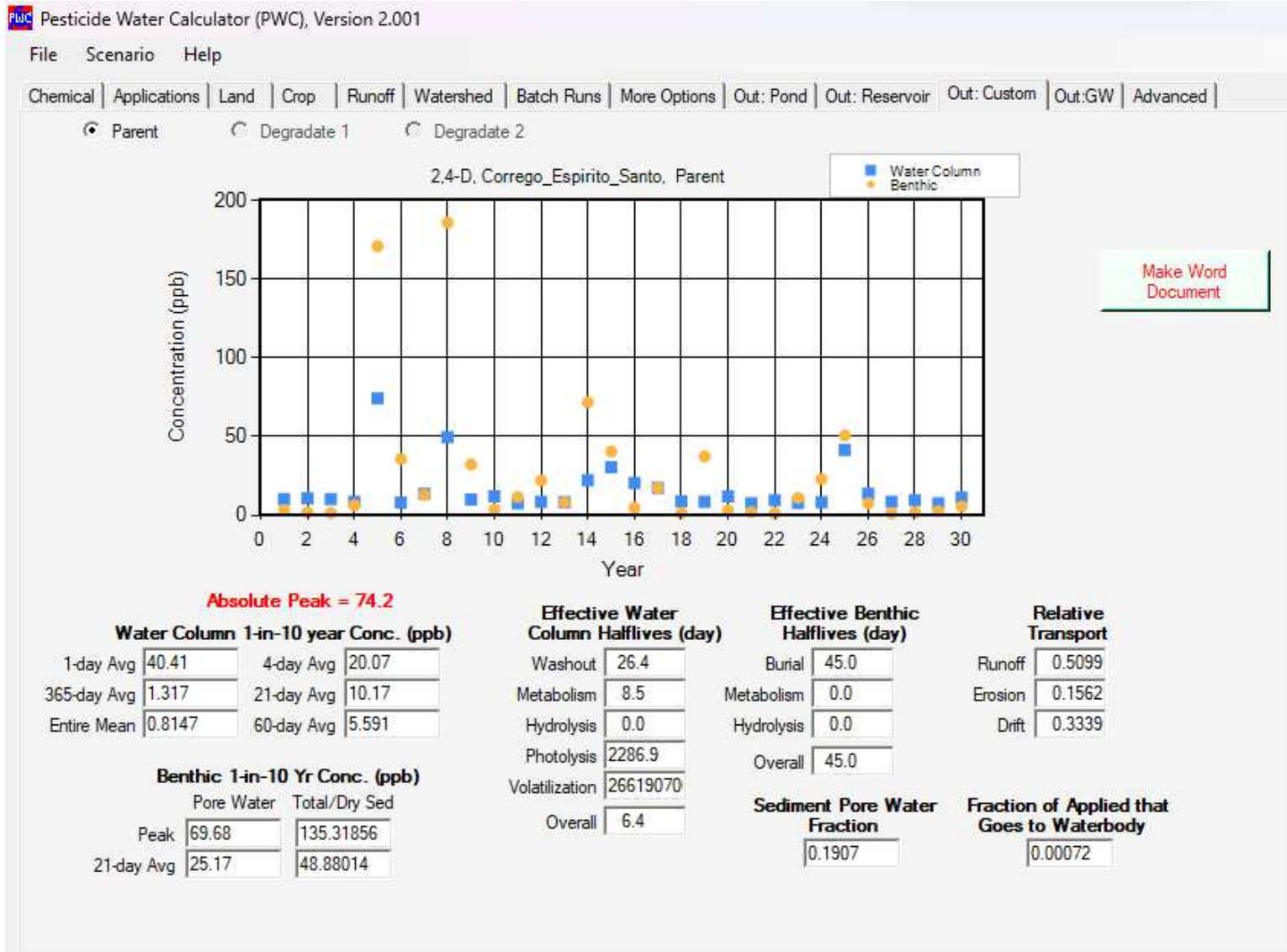
Runoff	0.5099
Erosion	0.1562
Drift	0.3339

Fraction of Applied that Goes to Waterbody

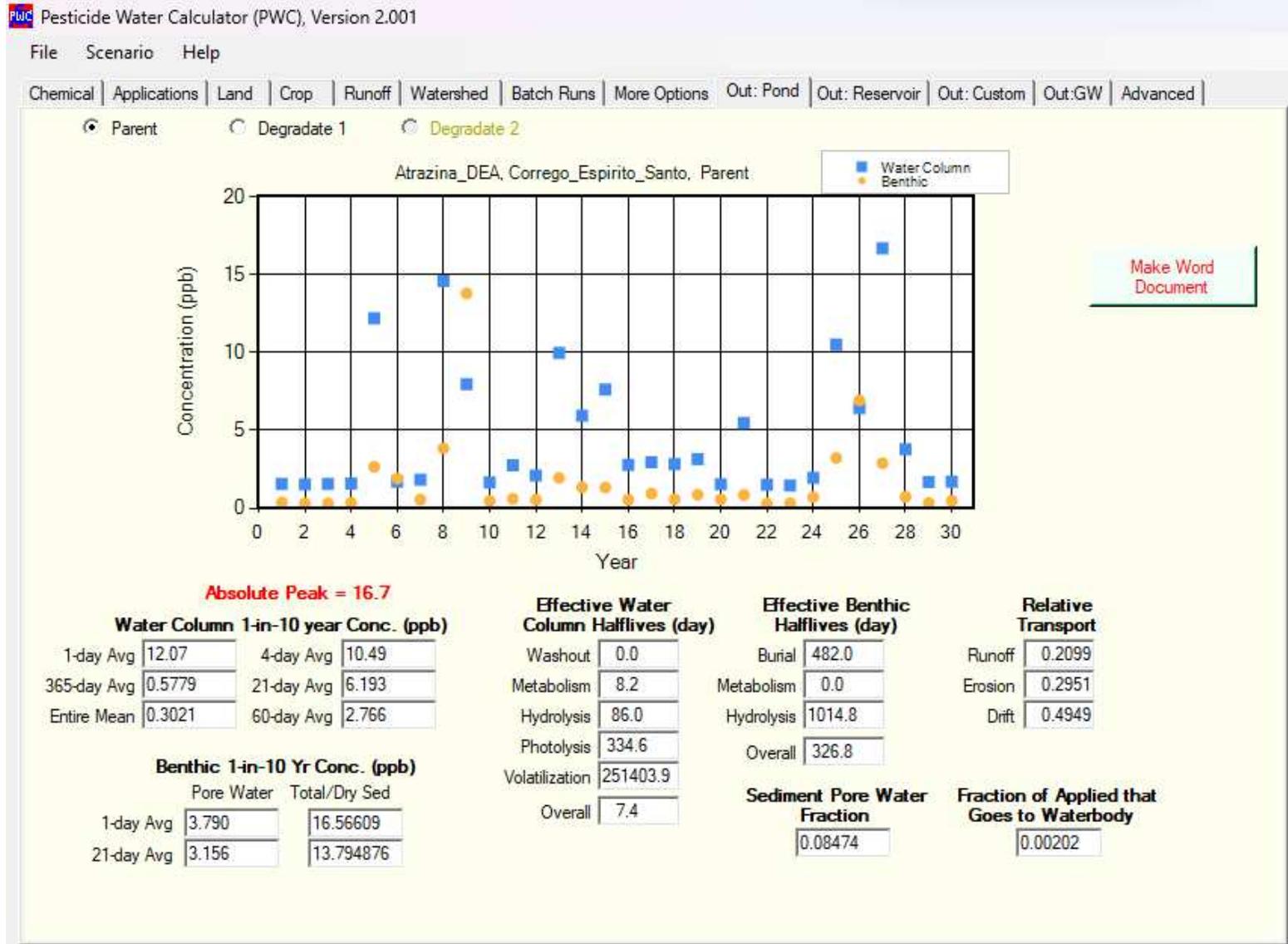
0.00072



2,4-D. Simulação R. Cenário de 100%.

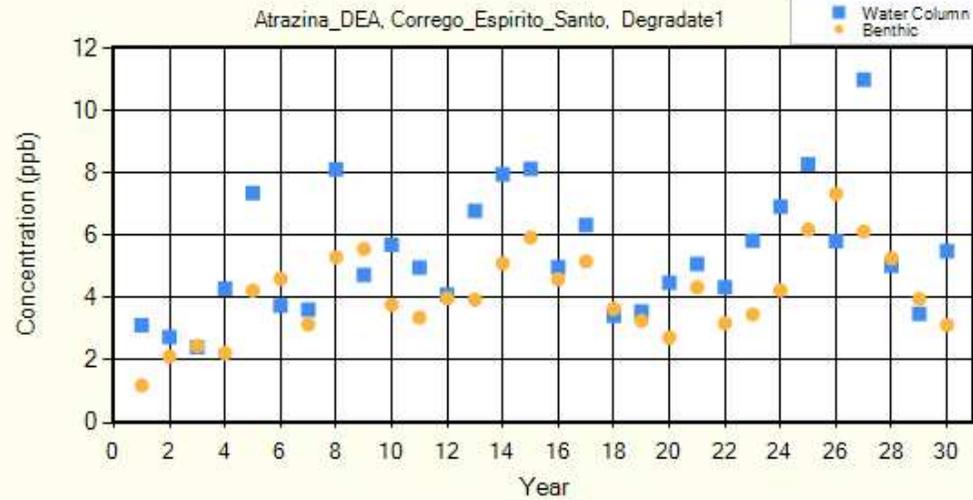


2,4-D. Simulação P. Cenário de 100%.



Atrazina. Simulação L.

Parent Degradate 1 Degradate 2



Make Word Document

Absolute Peak = 11

Water Column 1-in-10 year Conc. (ppb)

1-day Avg	8.135	4-day Avg	8.110
365-day Avg	4.435	21-day Avg	7.781
Entire Mean	2.950	60-day Avg	6.851

Benthic 1-in-10 Yr Conc. (ppb)

	Pore Water	Total/Dry Sed
1-day Avg	6.109	735.5236
21-day Avg	5.765	694.106

Effective Water Column Halfives (day)

Washout	0.0
Metabolism	155.3
Hydrolysis	201.5
Photolysis	7776.5
Volatilization	63210.9
Overall	86.6

Effective Benthic Halfives (day)

Burial	442.6
Metabolism	0.0
Hydrolysis	65002.4
Overall	439.6

Relative Transport

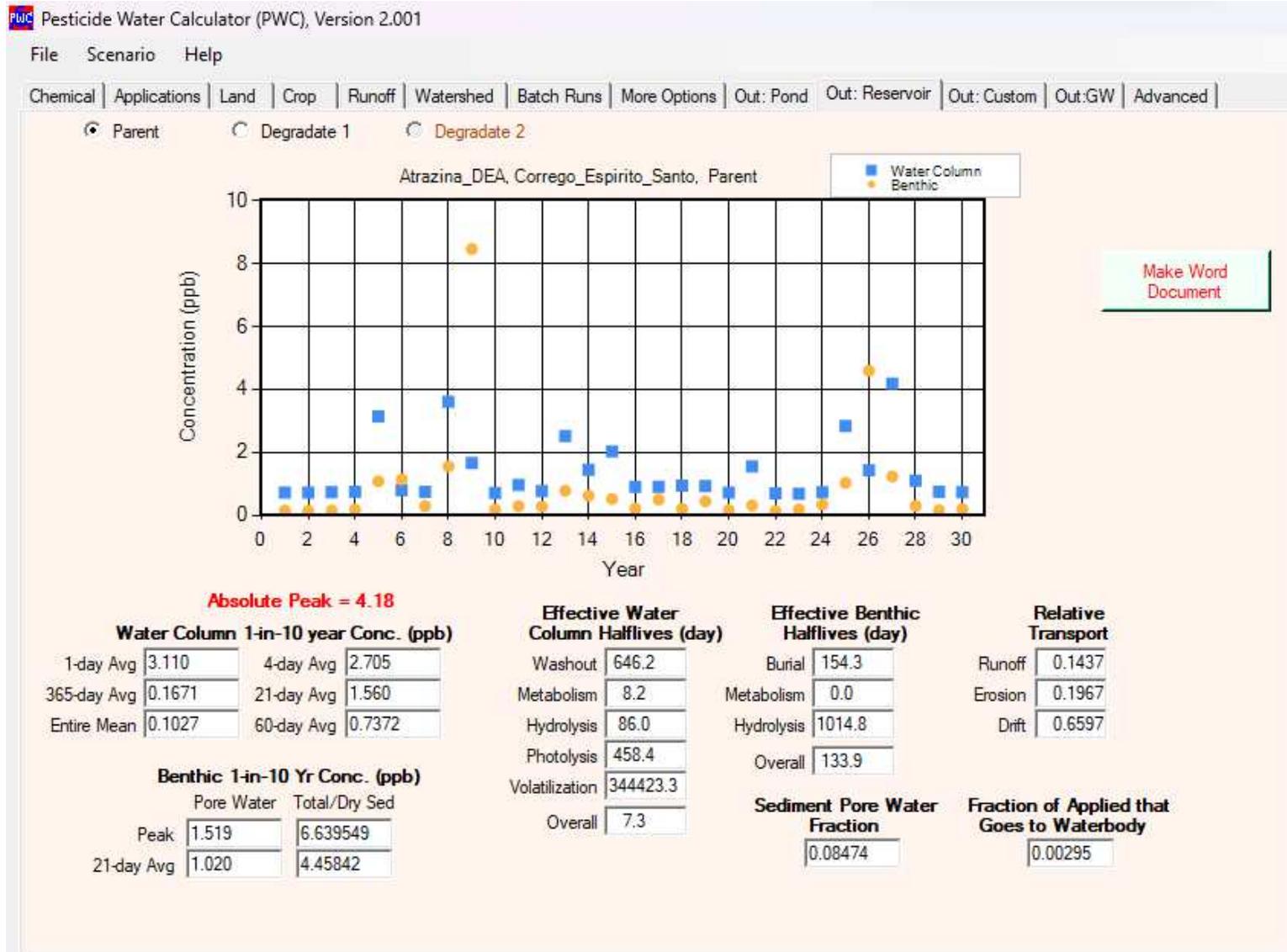
Runoff	0.0198
Erosion	0.9802
Drift	0.0000

Sediment Pore Water Fraction

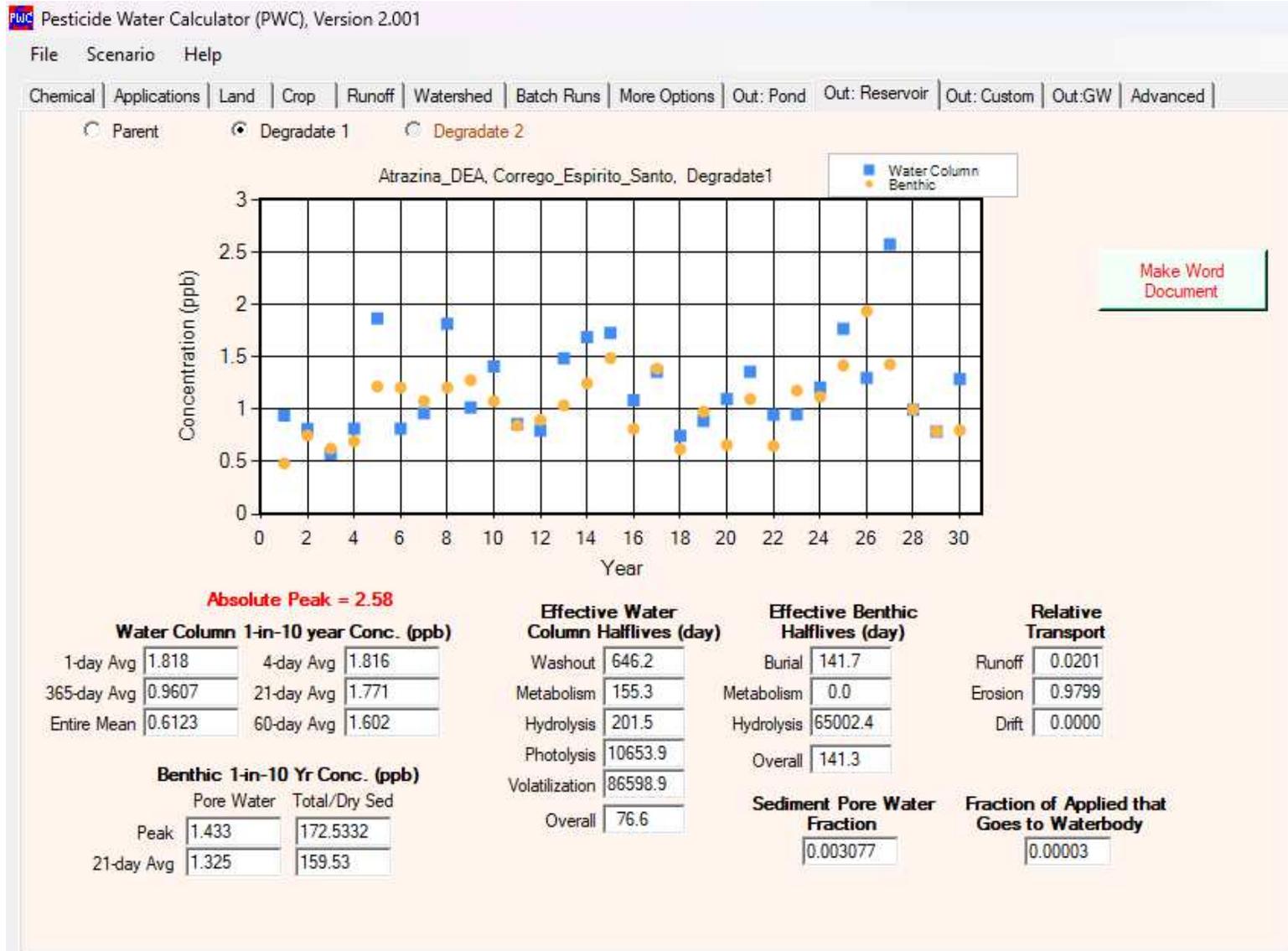
0.003077

Fraction of Applied that Goes to Waterbody

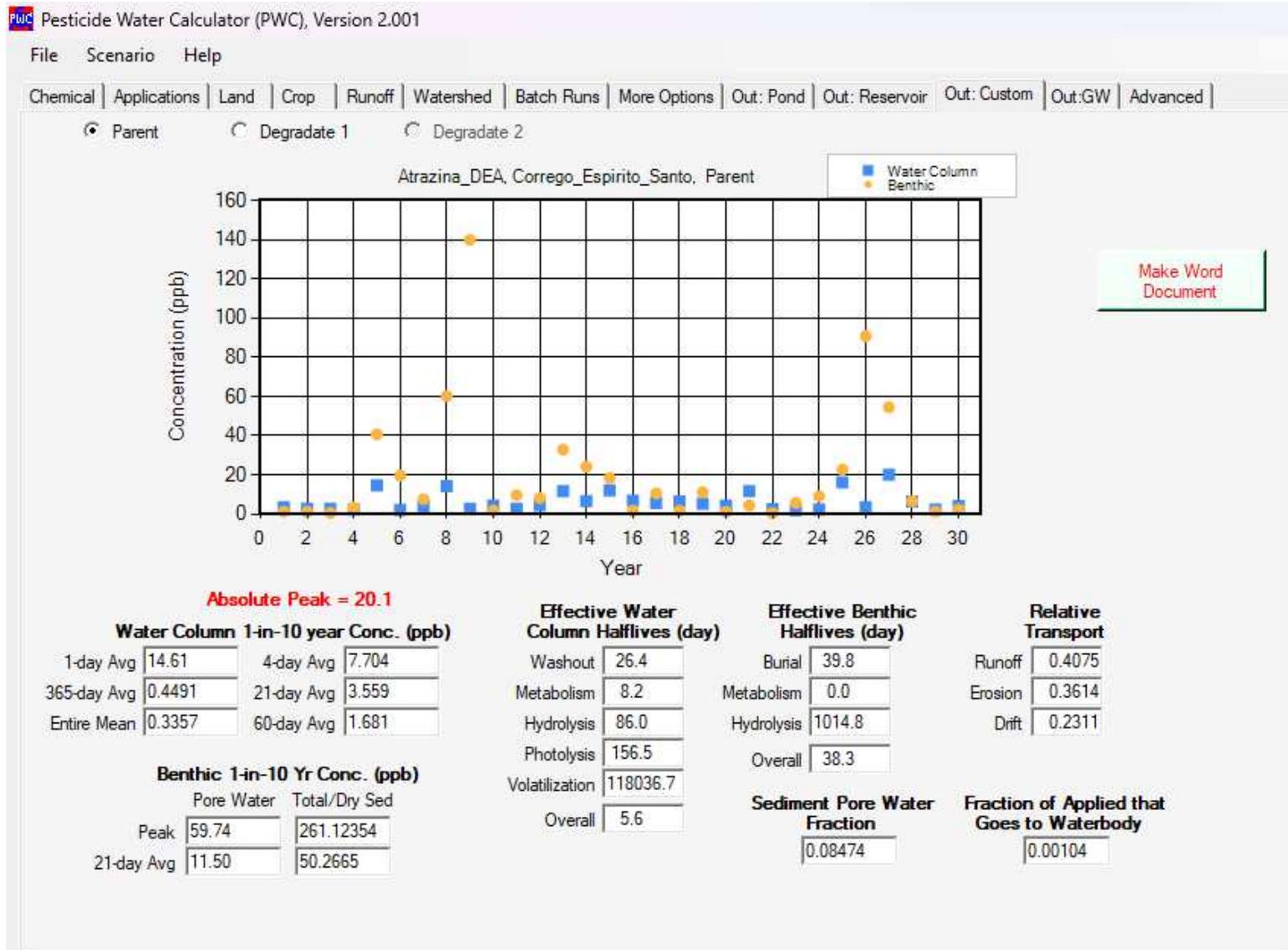
0.00002



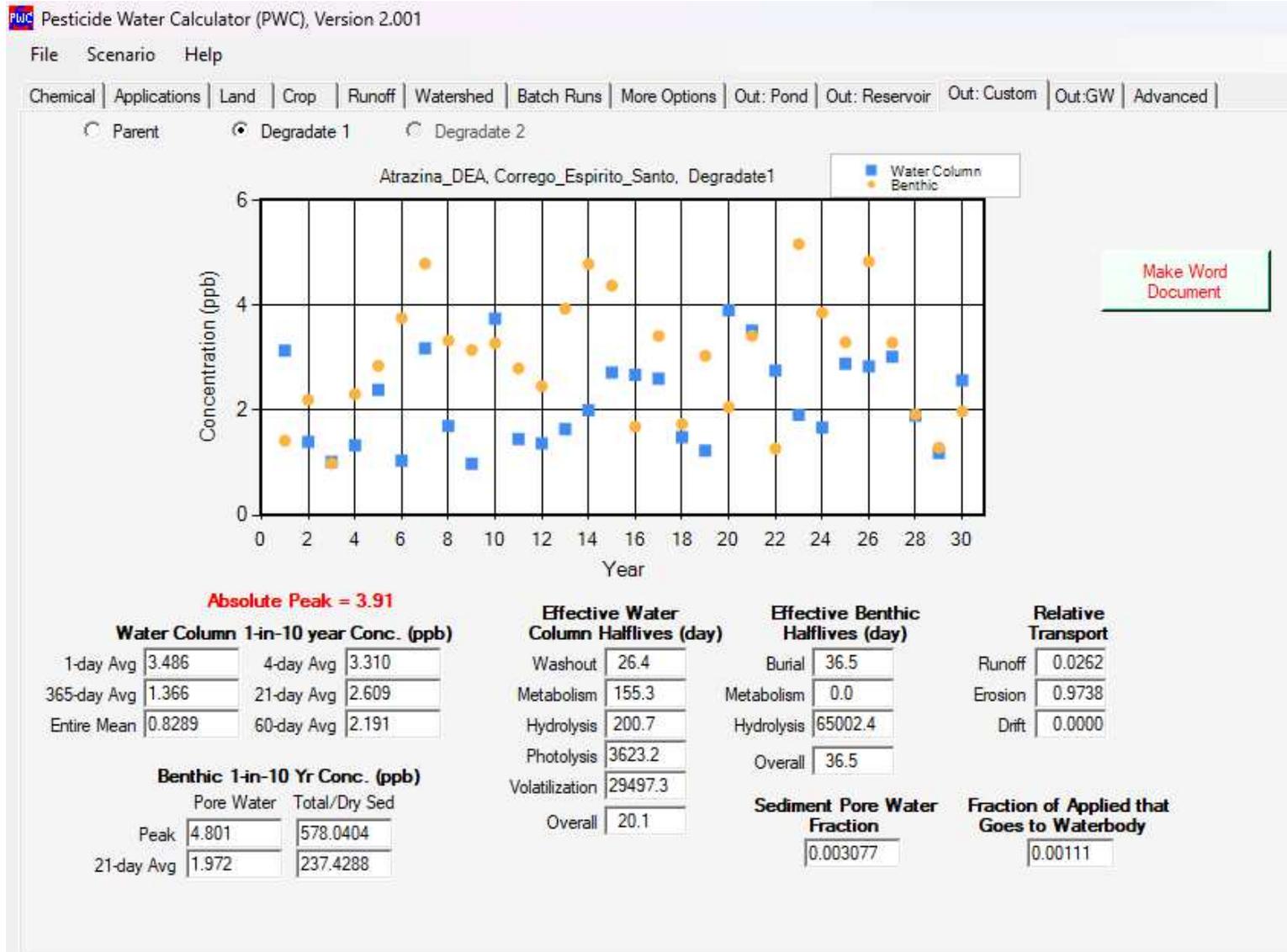
Atrazina. Simulação R. Cenário de 10%.



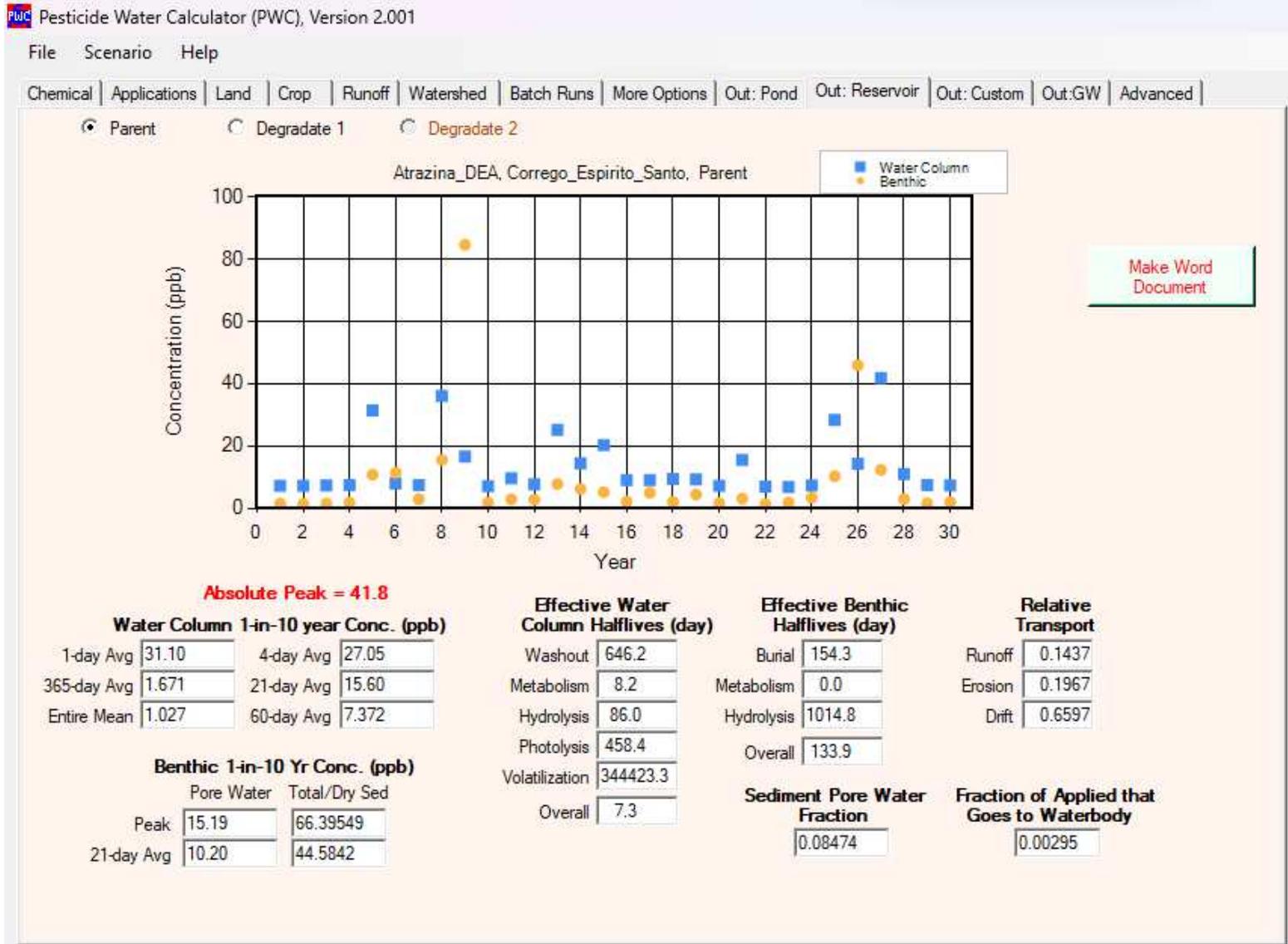
DEA. Simulação R. Cenário de 10%.



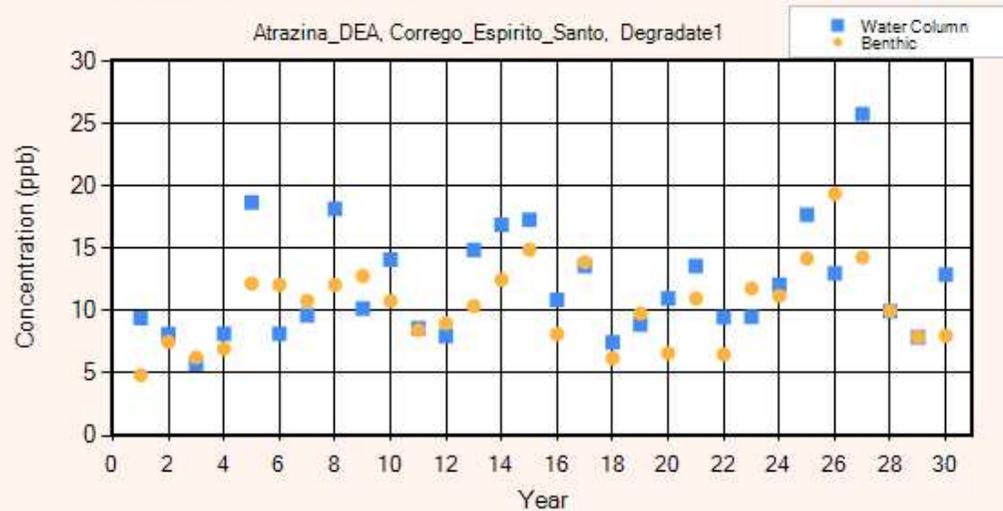
Atrazina. Simulação P. Cenário de 10%.



DEA. Simulação P. Cenário de 10%.



Atrazina. Simulação R. Cenário de 100%.



Make Word Document

Absolute Peak = 25.8

Water Column 1-in-10 year Conc. (ppb)

1-day Avg	18.18	4-day Avg	18.16
365-day Avg	9.607	21-day Avg	17.71
Entire Mean	6.123	60-day Avg	16.02

Benthic 1-in-10 Yr Conc. (ppb)

	Pore Water	Total/Dry Sed
Peak	14.33	1725.332
21-day Avg	13.25	1595.3

Effective Water Column Halfives (day)

Washout	646.2
Metabolism	155.3
Hydrolysis	201.5
Photolysis	10653.9
Volatilization	86598.9
Overall	76.6

Effective Benthic Halfives (day)

Burial	141.7
Metabolism	0.0
Hydrolysis	65002.4
Overall	141.3

Relative Transport

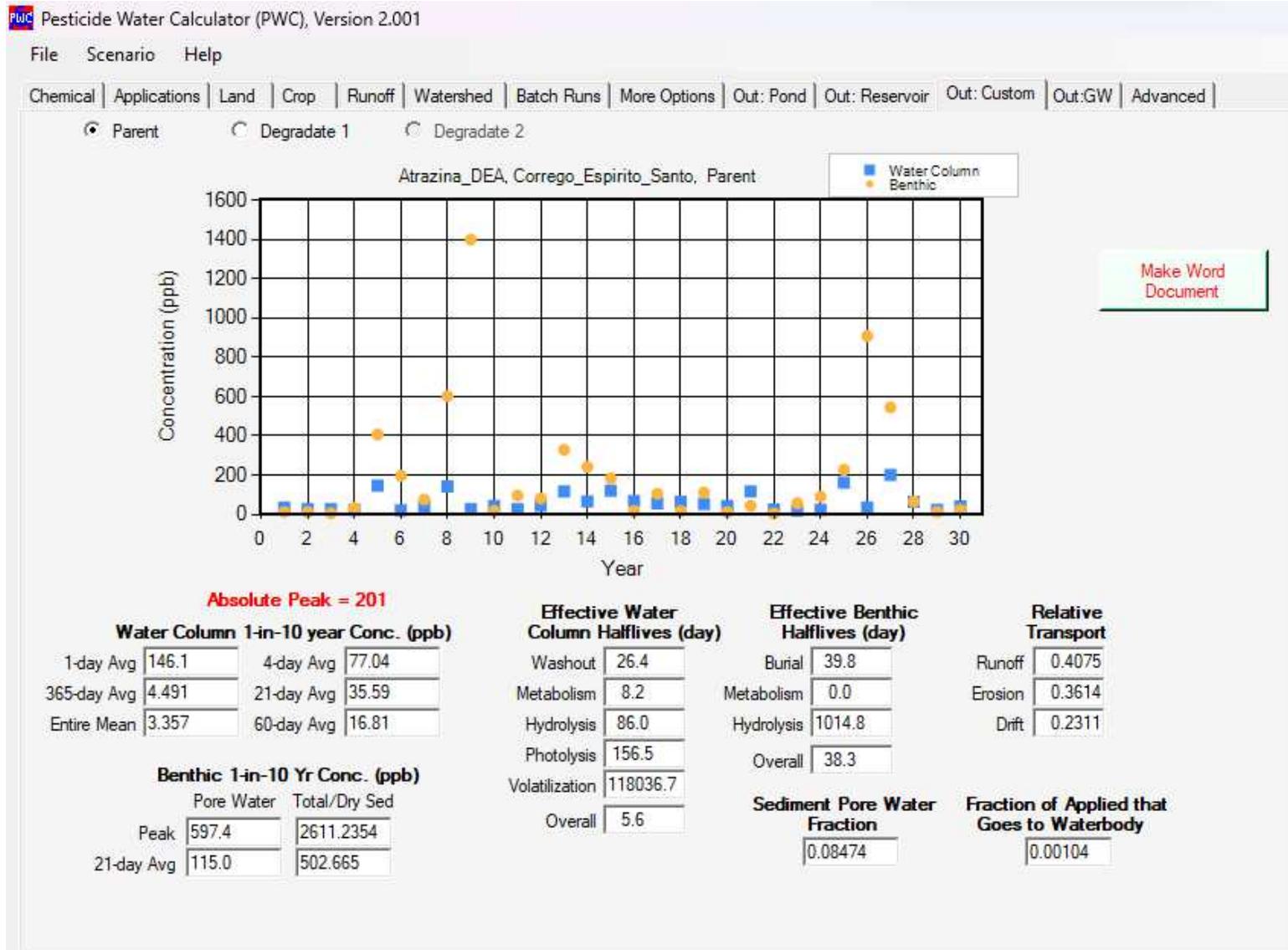
Runoff	0.0201
Erosion	0.9799
Drift	0.0000

Sediment Pore Water Fraction

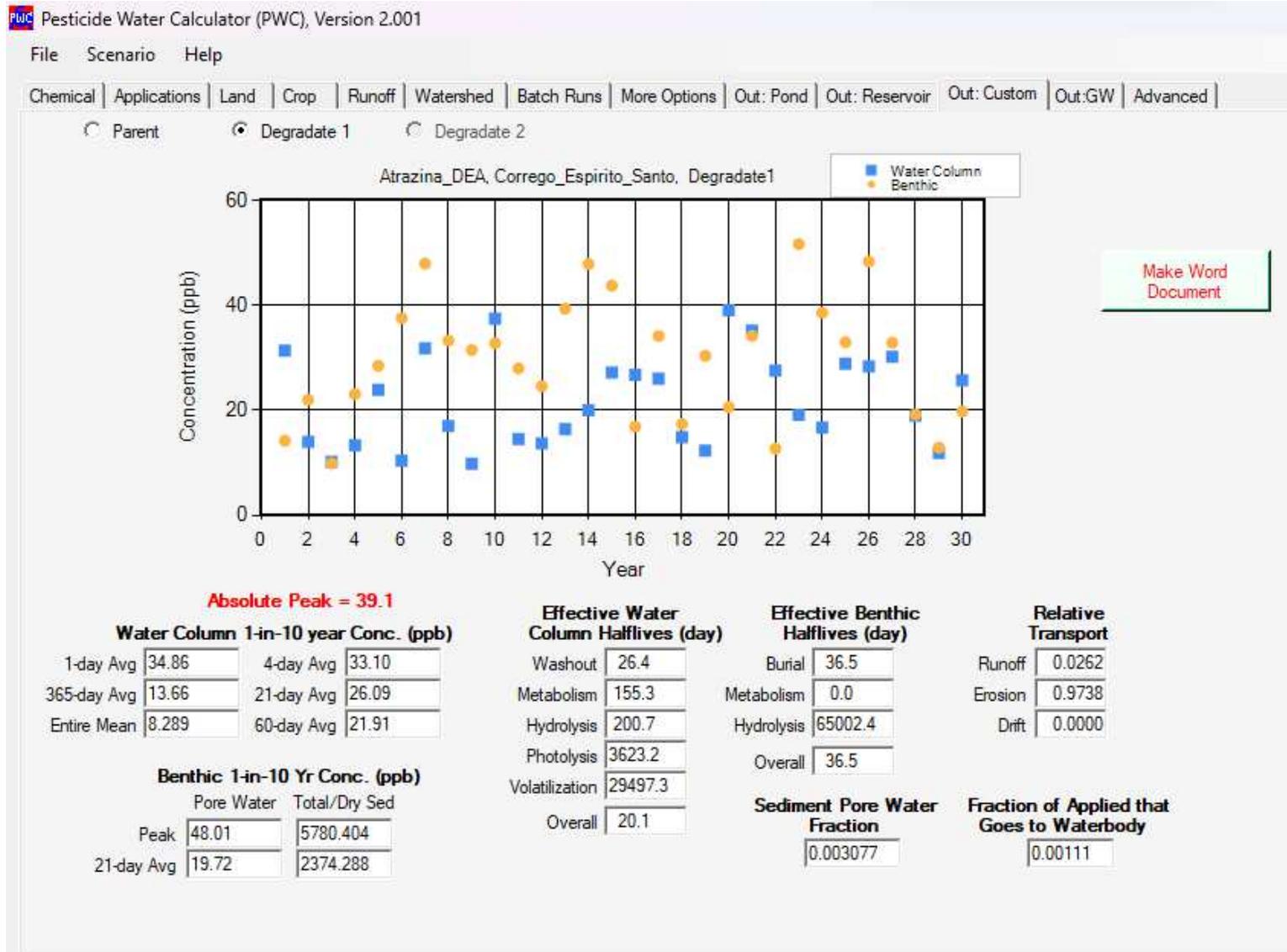
0.003077

Fraction of Applied that Goes to Waterbody

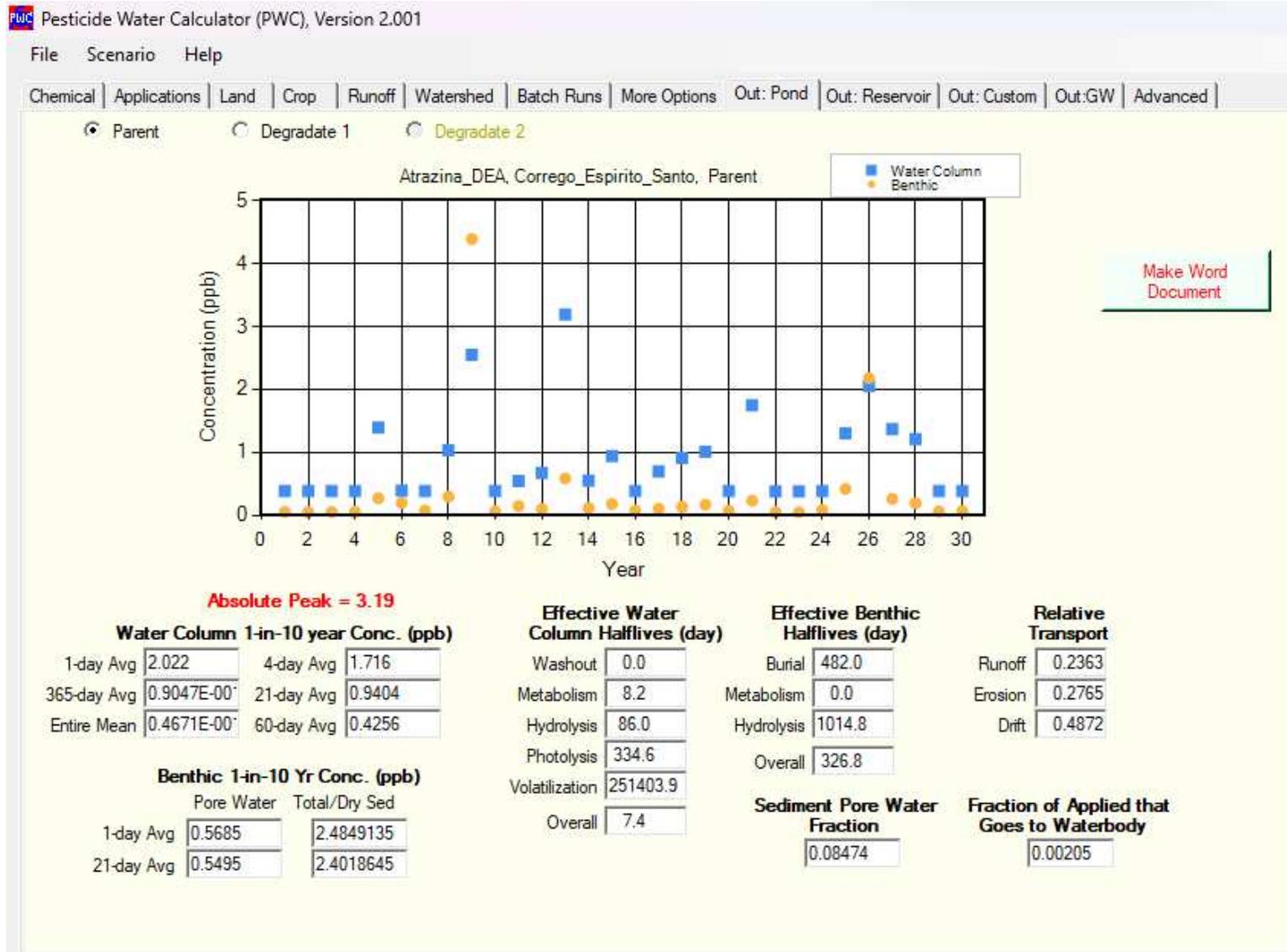
0.00003



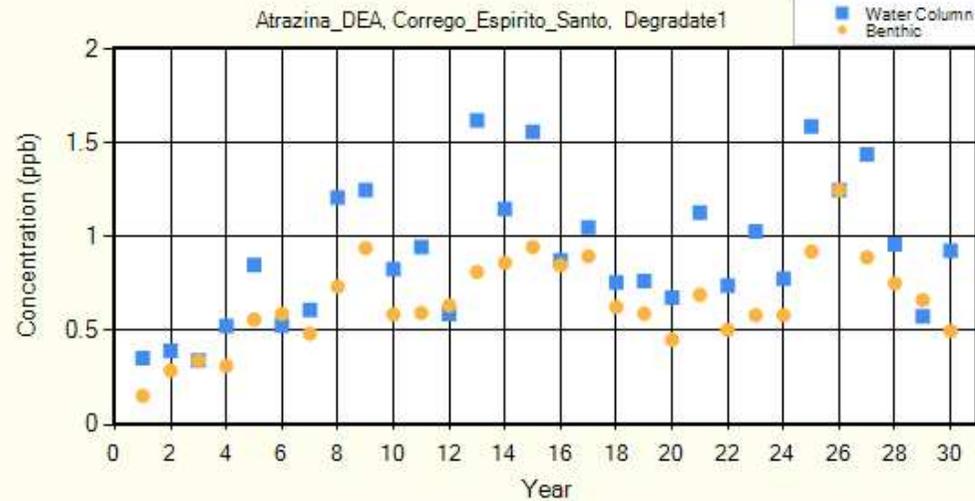
Atrazina. Simulação P. Cenário de 100%.



DEA. Simulação P. Cenário de 100%.



Atrazina. Simulação L. Cenário adaptado.



Make Word Document

Absolute Peak = 1.62

Water Column 1-in-10 year Conc. (ppb)

1-day Avg	1.550	4-day Avg	1.523
365-day Avg	0.7504	21-day Avg	1.331
Entire Mean	0.4870	60-day Avg	1.078

Benthic 1-in-10 Yr Conc. (ppb)

	Pore Water	Total/Dry Sed
1-day Avg	0.9395	113.1158
21-day Avg	0.8733	105.14532

Effective Water Column Halfives (day)

Washout	0.0
Metabolism	155.3
Hydrolysis	201.5
Photolysis	7776.5
Volatilization	63210.9
Overall	86.6

Effective Benthic Halfives (day)

Burial	442.6
Metabolism	0.0
Hydrolysis	65002.4
Overall	439.6

Relative Transport

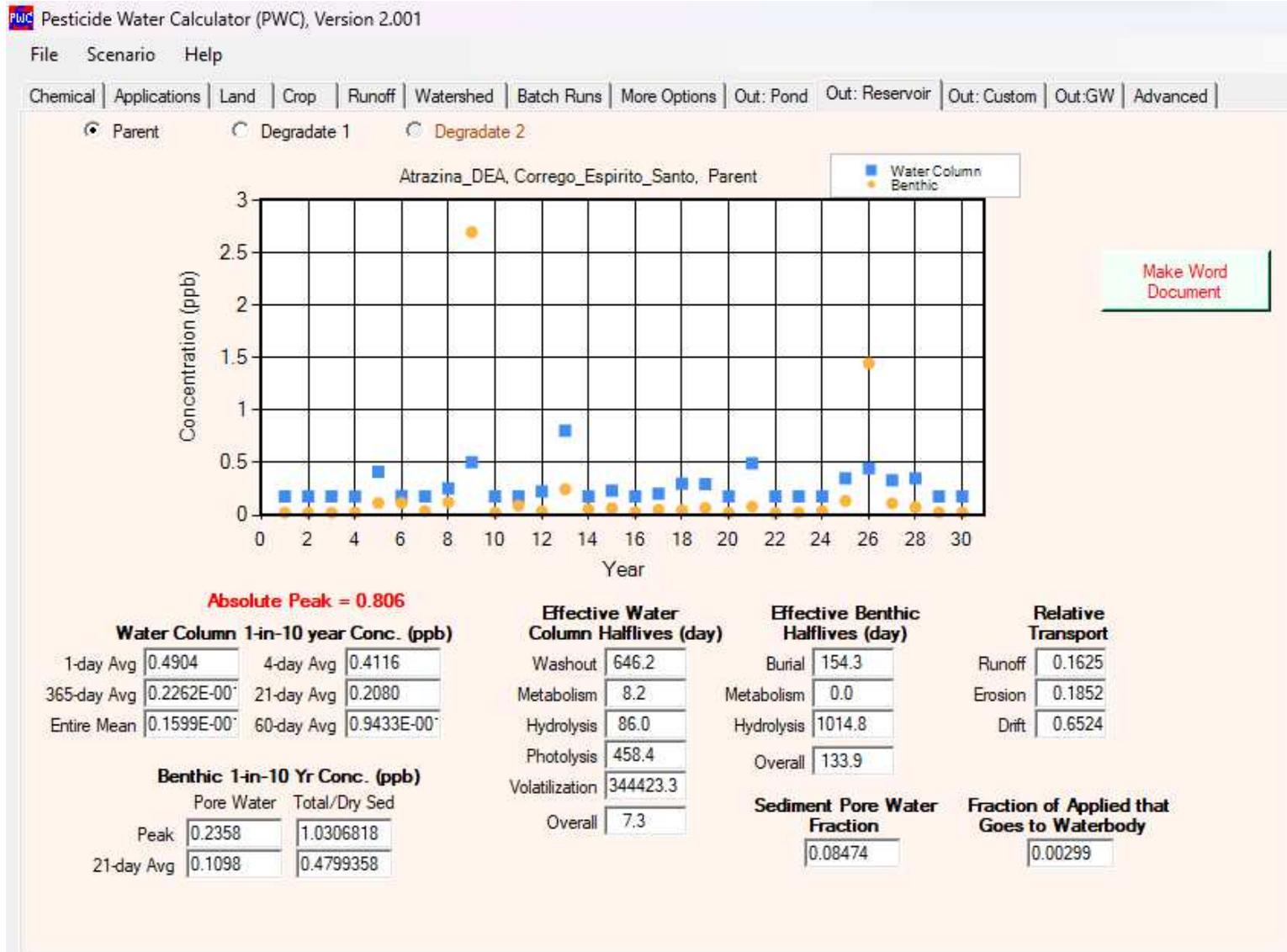
Runoff	0.0196
Erosion	0.9804
Drift	0.0000

Sediment Pore Water Fraction

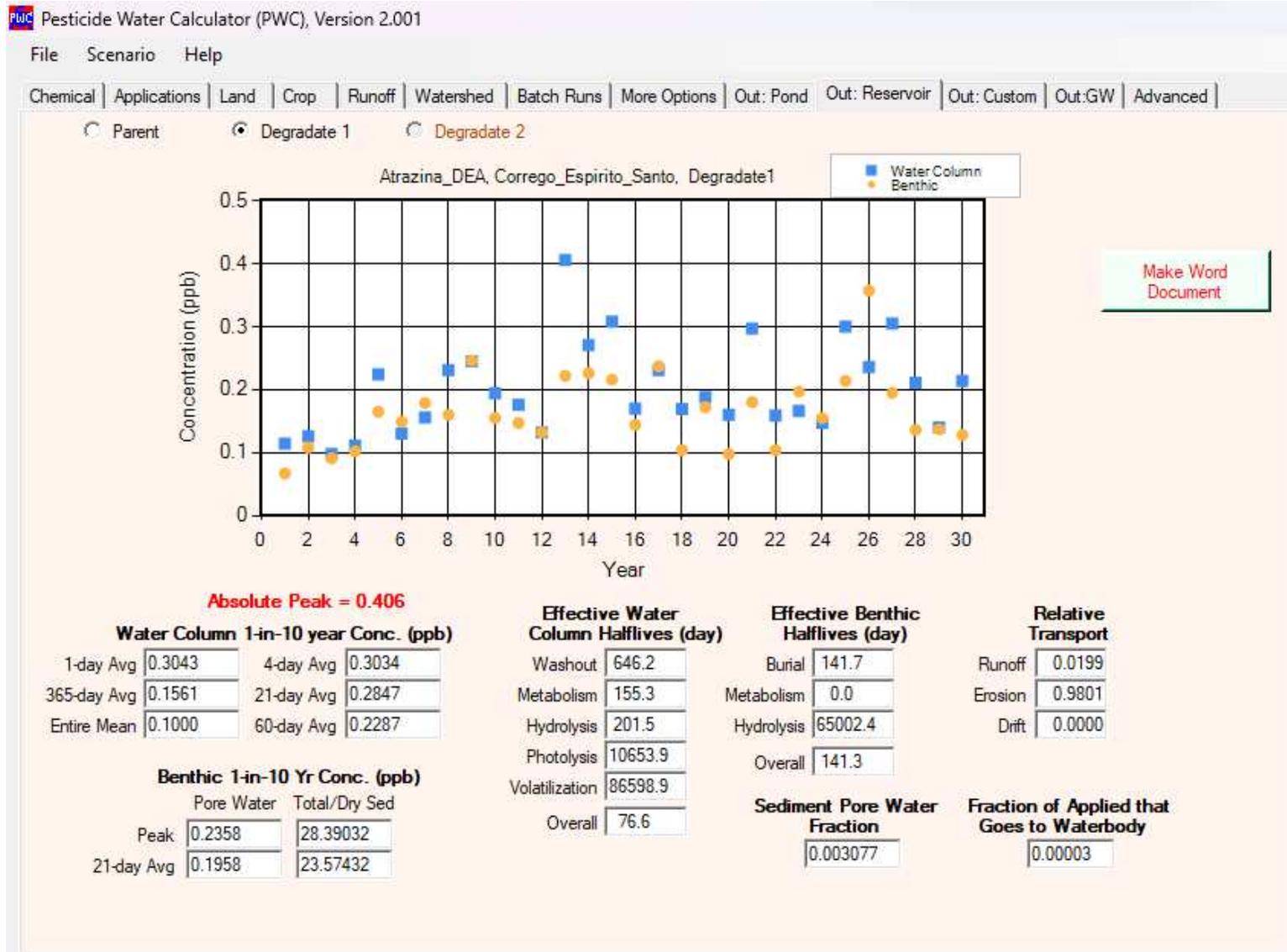
0.003077

Fraction of Applied that Goes to Waterbody

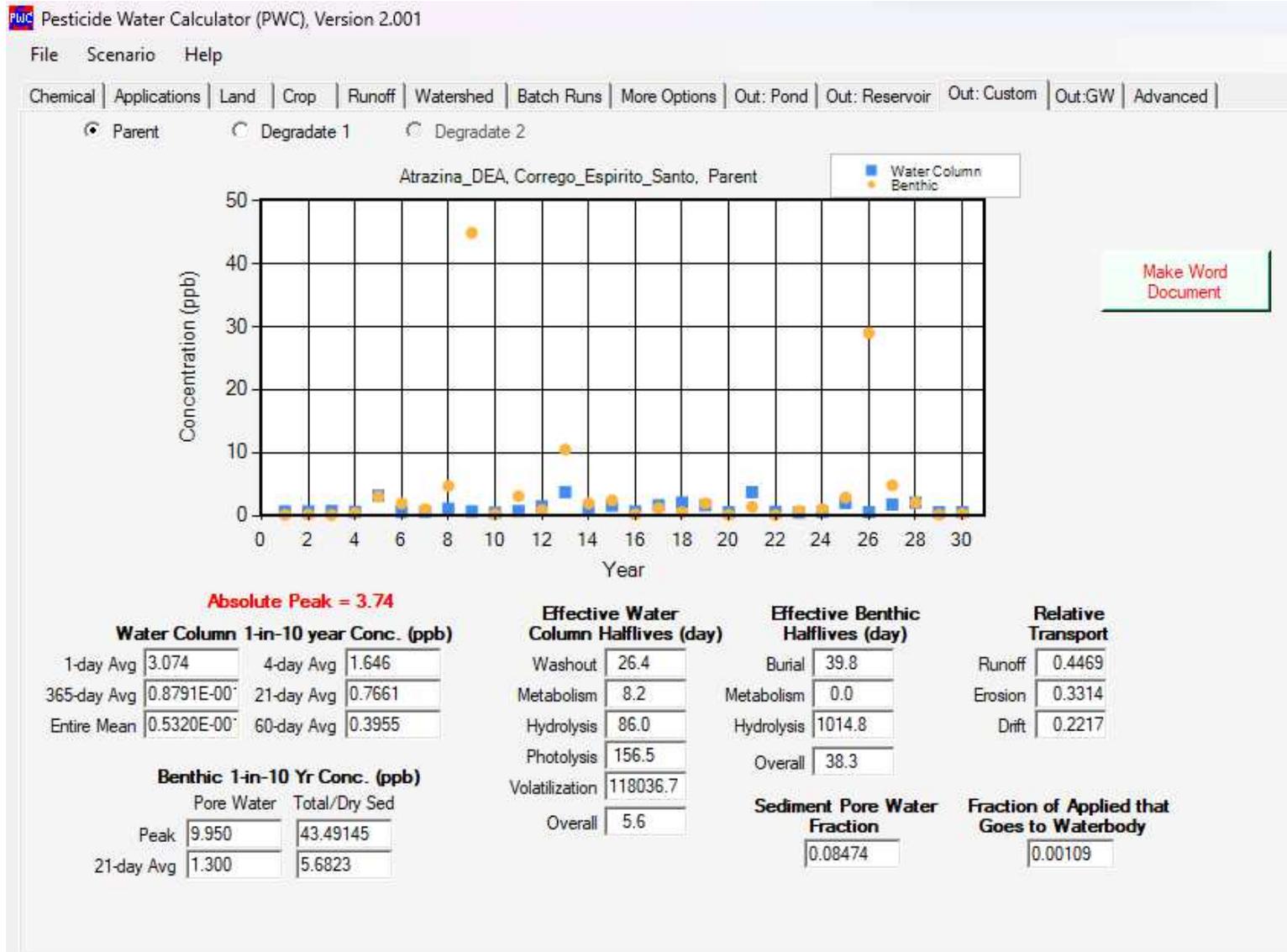
0.00002



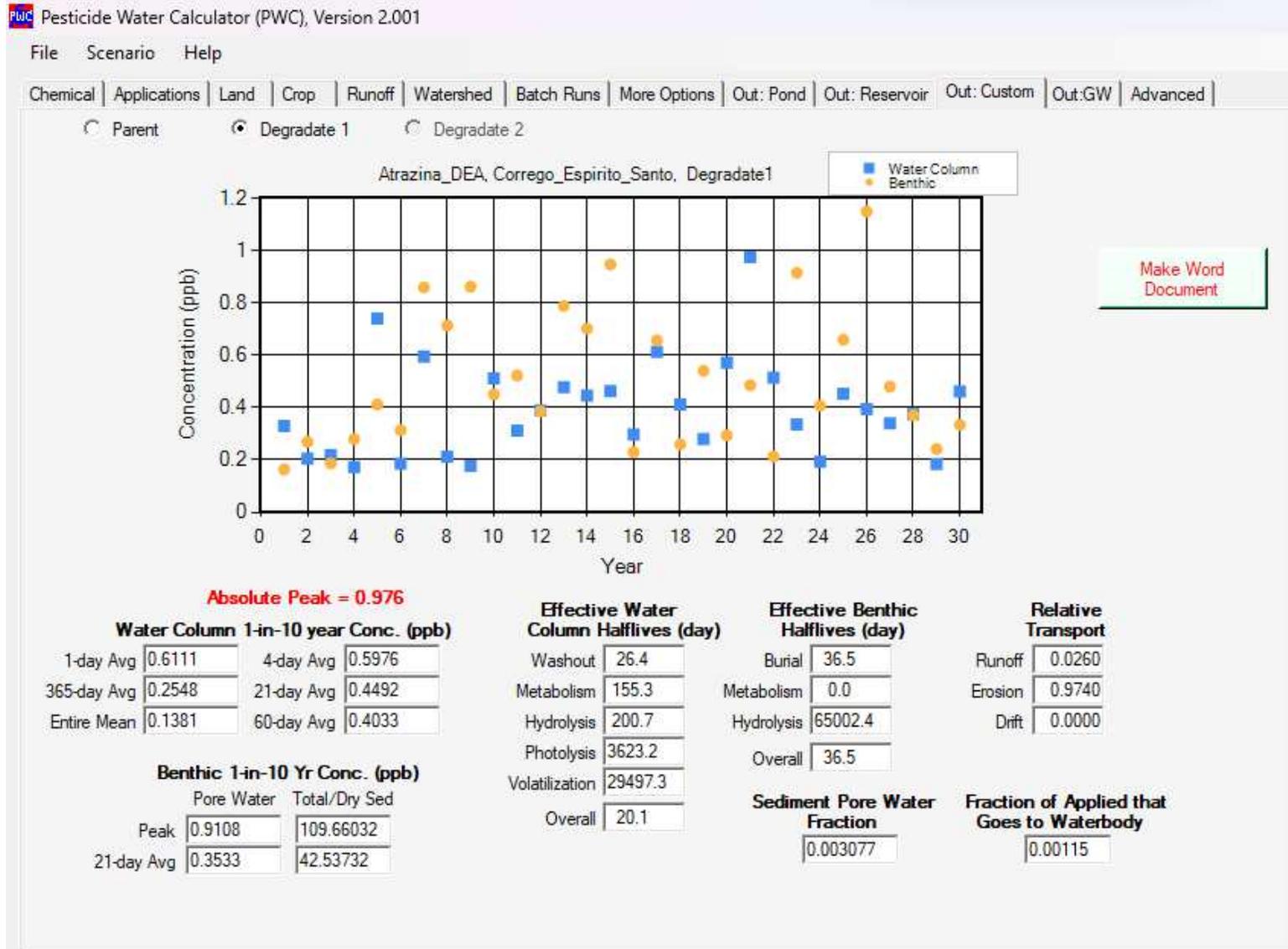
Atrazina. Simulação R. Cenário adaptado. 10%.



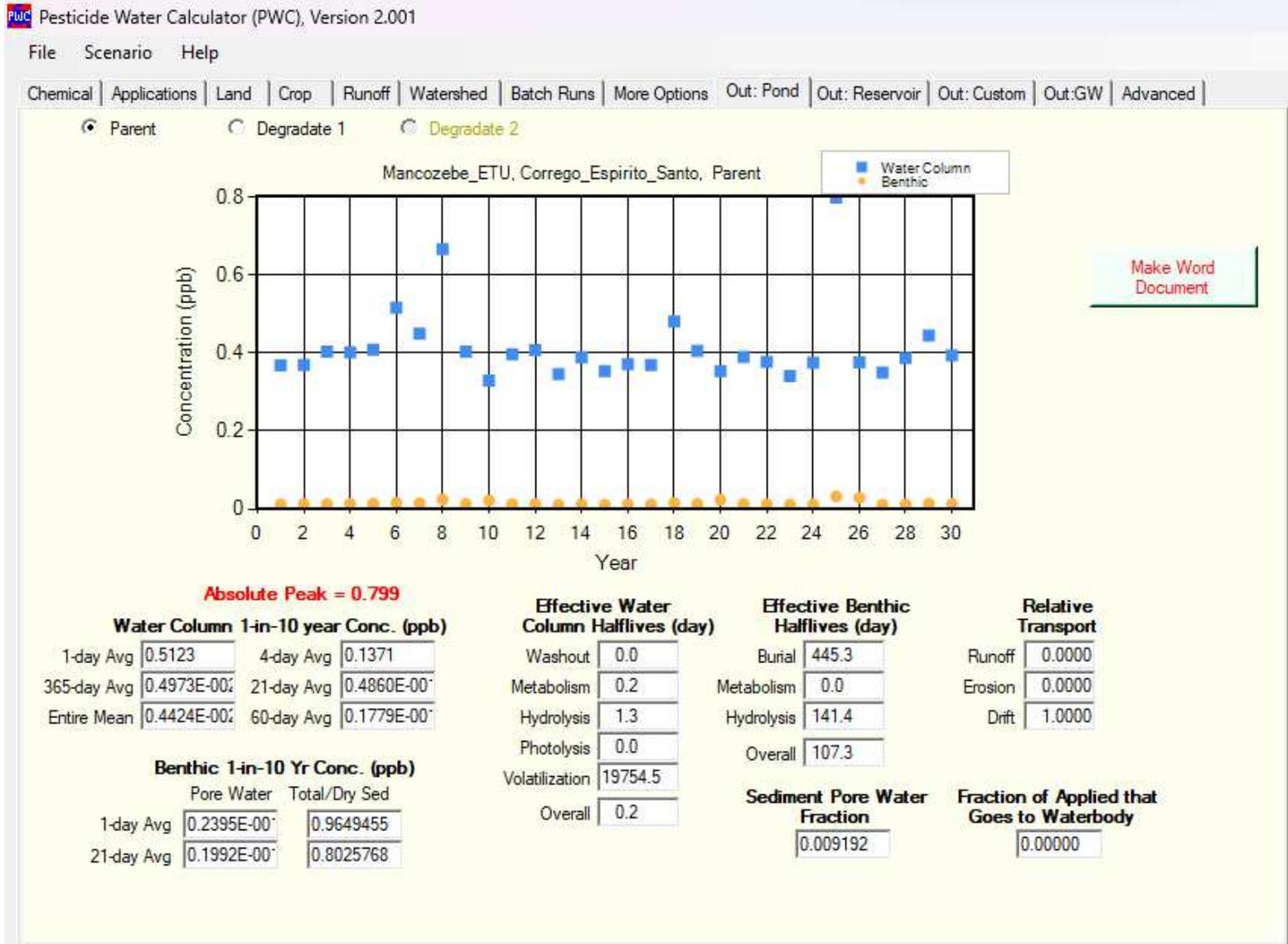
DEA. Simulação R. Cenário adaptado. 10%.



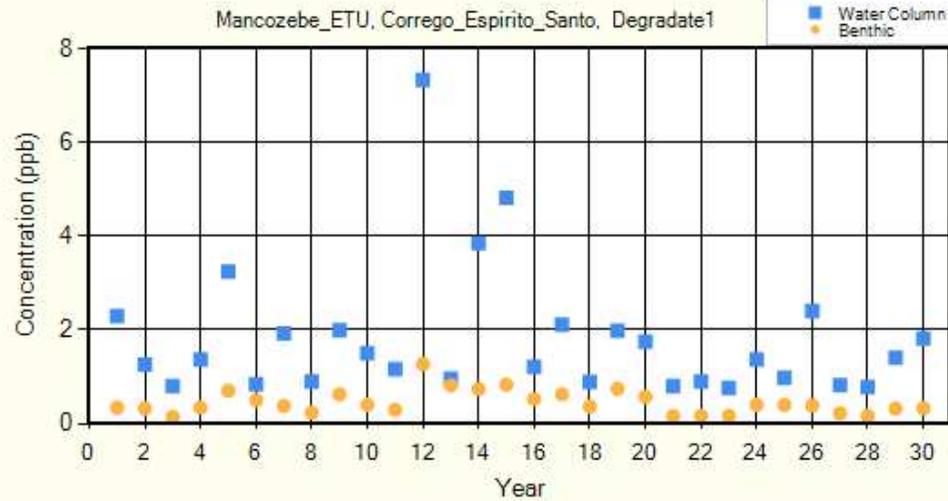
Atrazina. Simulação P. Cenário adaptado. 10%.



DEA. Simulação P. Cenário adaptado. 10%.



Mancozebe. Simulação L.



Make Word Document

Absolute Peak = 7.34

Water Column 1-in-10 year Conc. (ppb)

1-day Avg	3.793	4-day Avg	3.295
365-day Avg	0.1717	21-day Avg	1.873
Entire Mean	0.1091	60-day Avg	0.8843

Benthic 1-in-10 Yr Conc. (ppb)

	Pore Water	Total/Dry Sed
1-day Avg	0.8070	0.7185528
21-day Avg	0.7967	0.70938168

Effective Water Column Halfives (day)

Washout	0.0
Metabolism	7.7
Hydrolysis	0.0
Photolysis	128.7
Volatilization	5379641.0
Overall	7.3

Effective Benthic Halfives (day)

Burial	755.4
Metabolism	0.0
Hydrolysis	0.0
Overall	755.4

Relative Transport

Runoff	0.8612
Erosion	0.1388
Drift	0.0000

Sediment Pore Water Fraction

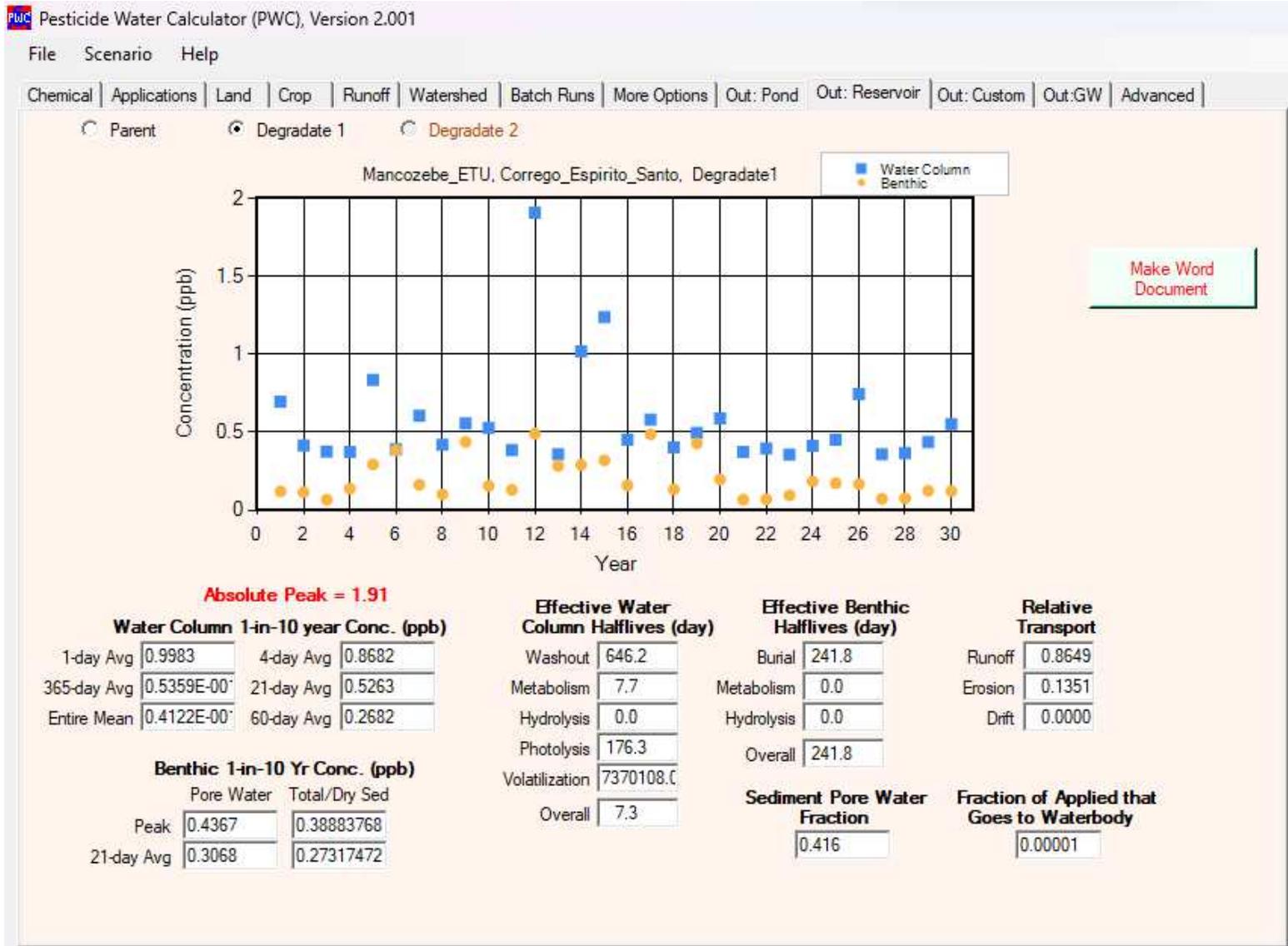
0.416

Fraction of Applied that Goes to Waterbody

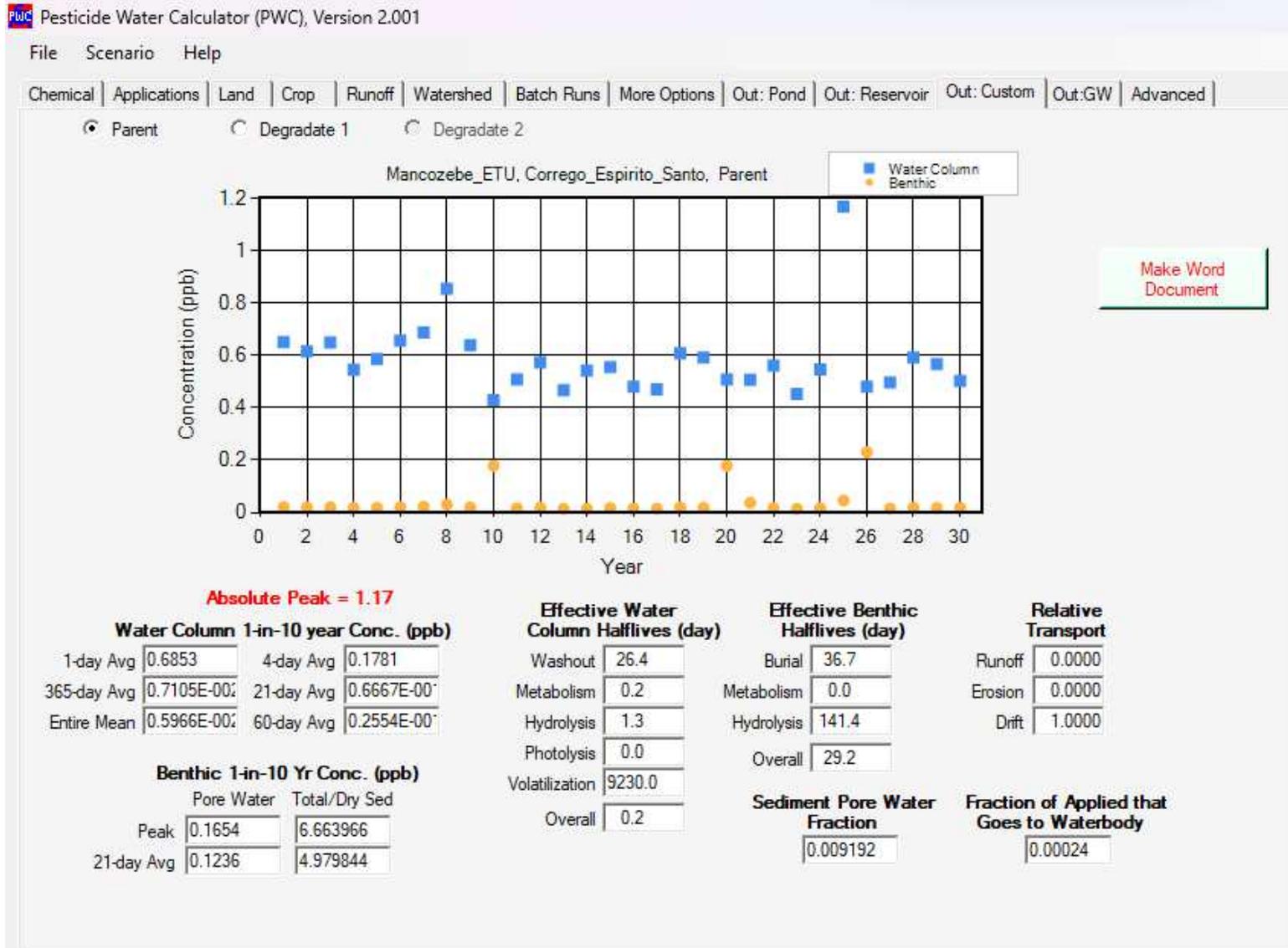
0.00000



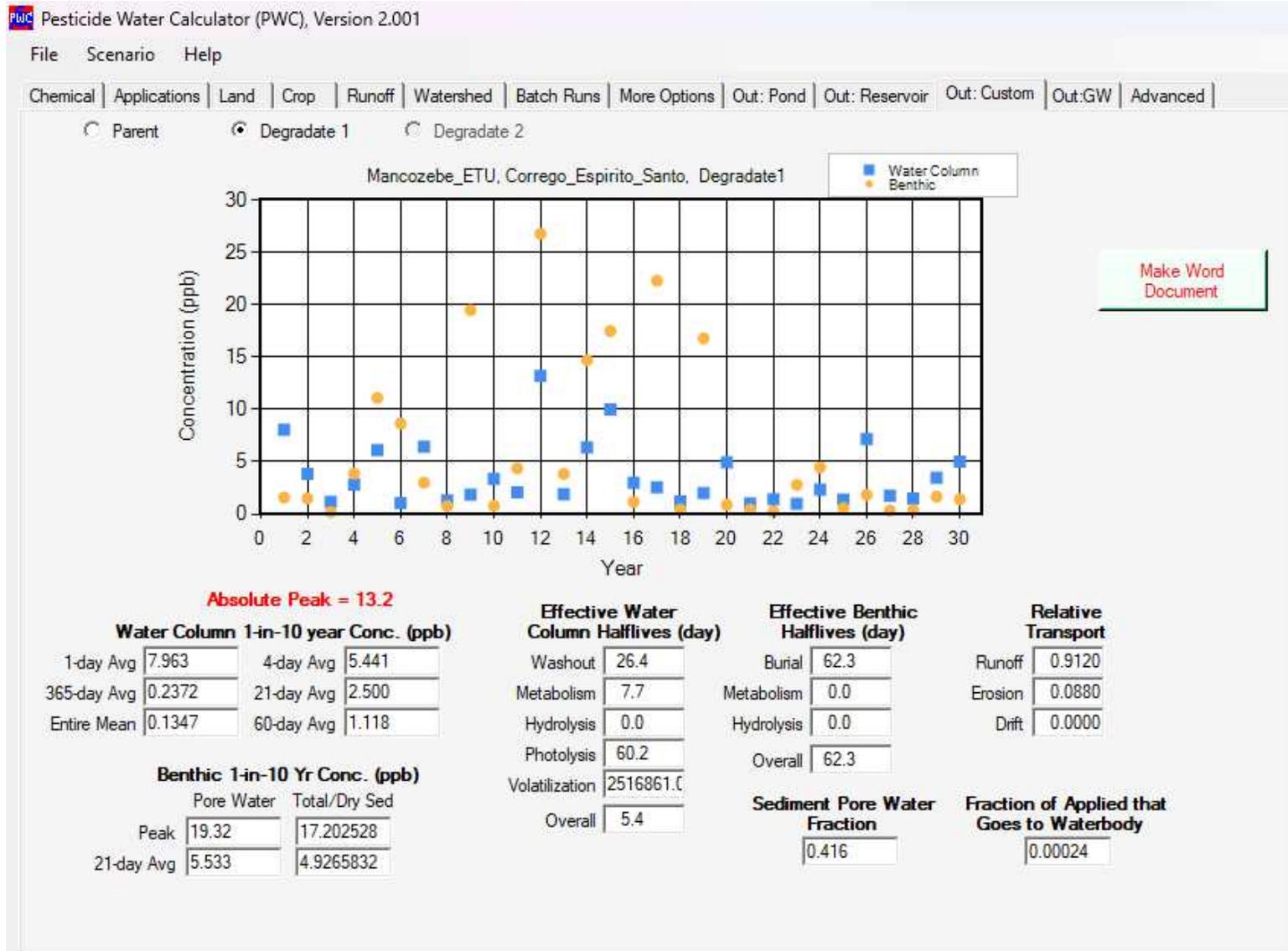
Mancozebe. Simulação R. Cenário de 10%.



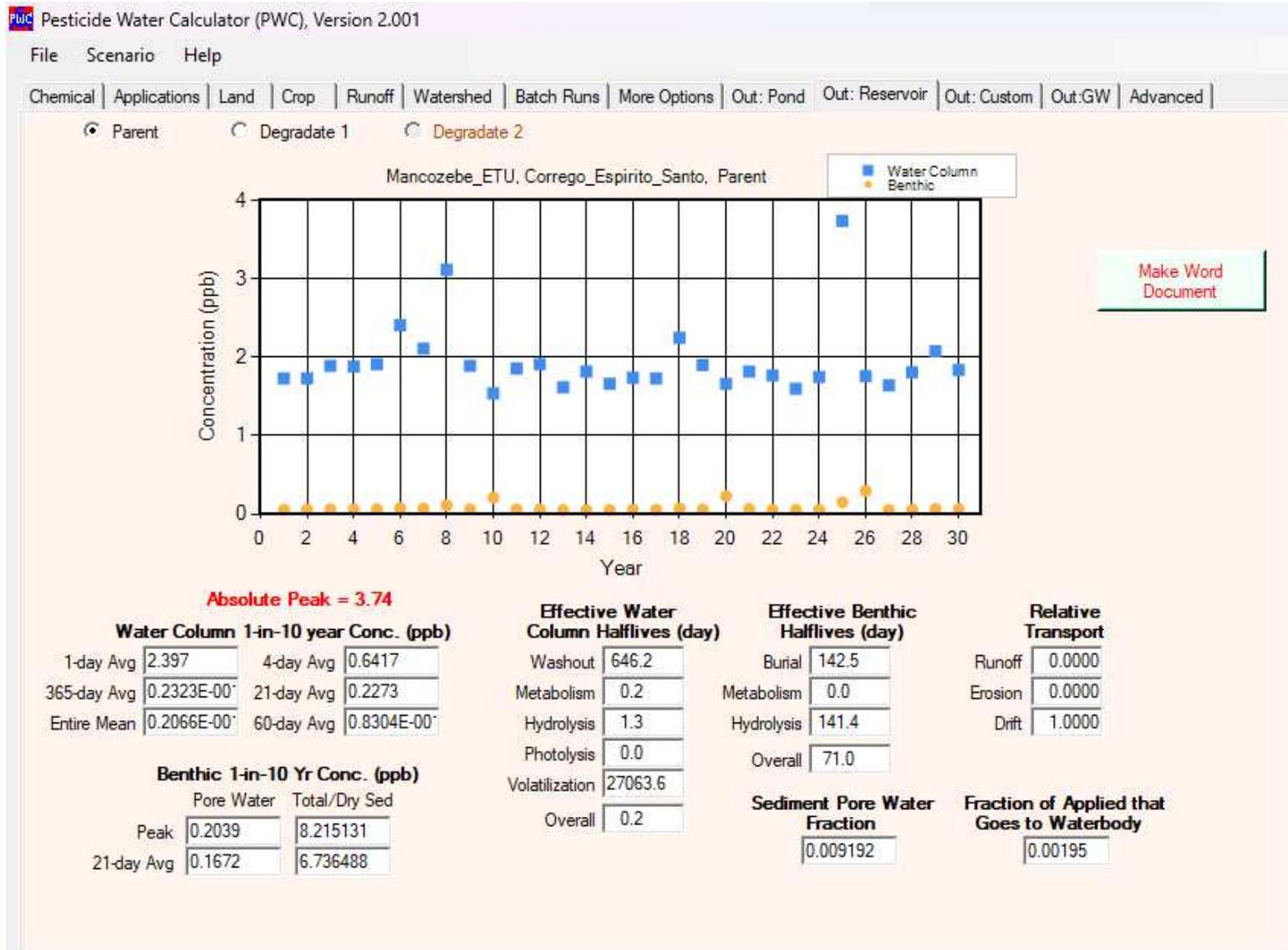
ETU. Simulação R. Cenário de 10%.



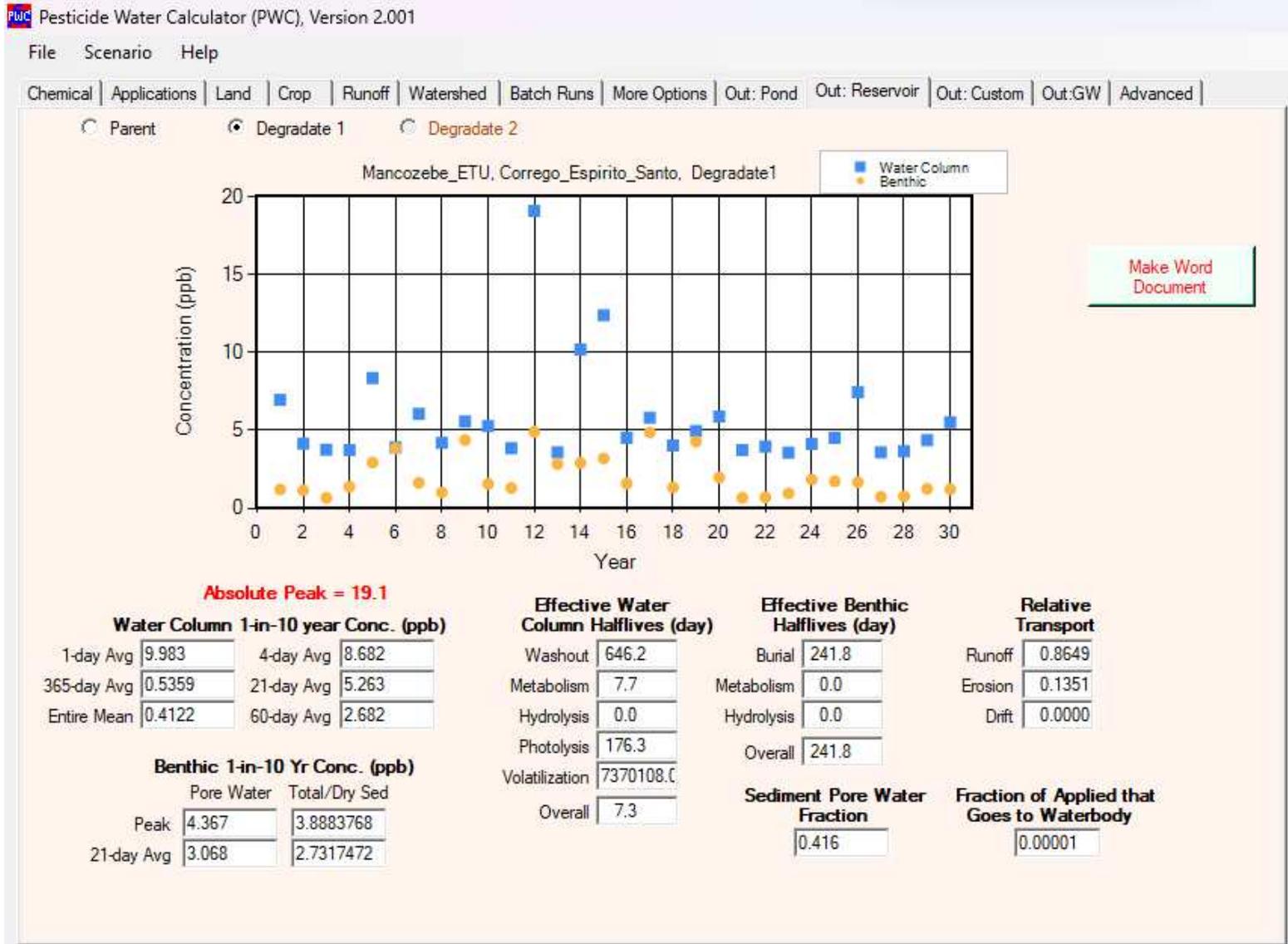
Mancozebe. Simulação P. Cenário de 10%.



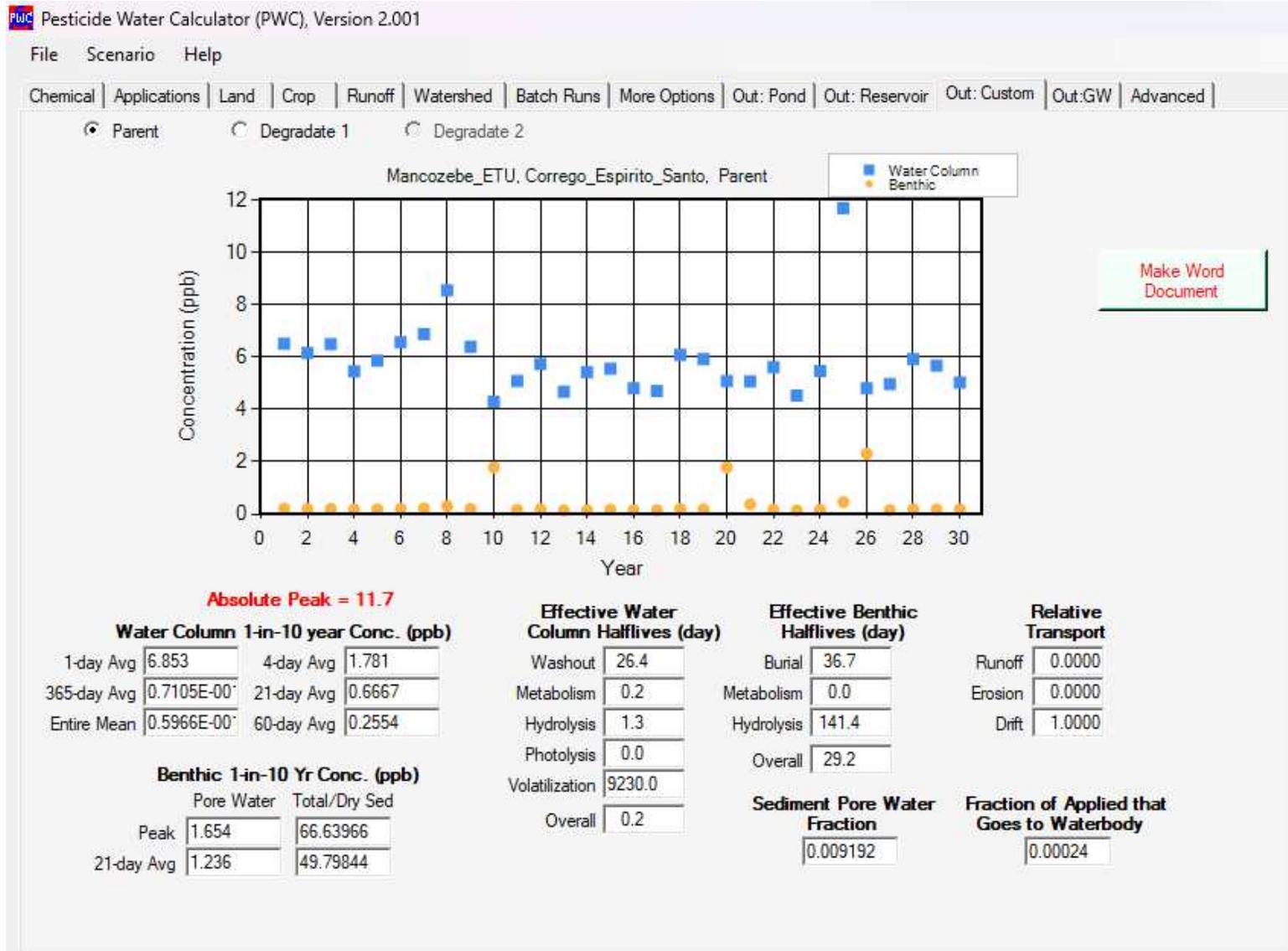
ETU. Simulação P. Cenário de 10%.



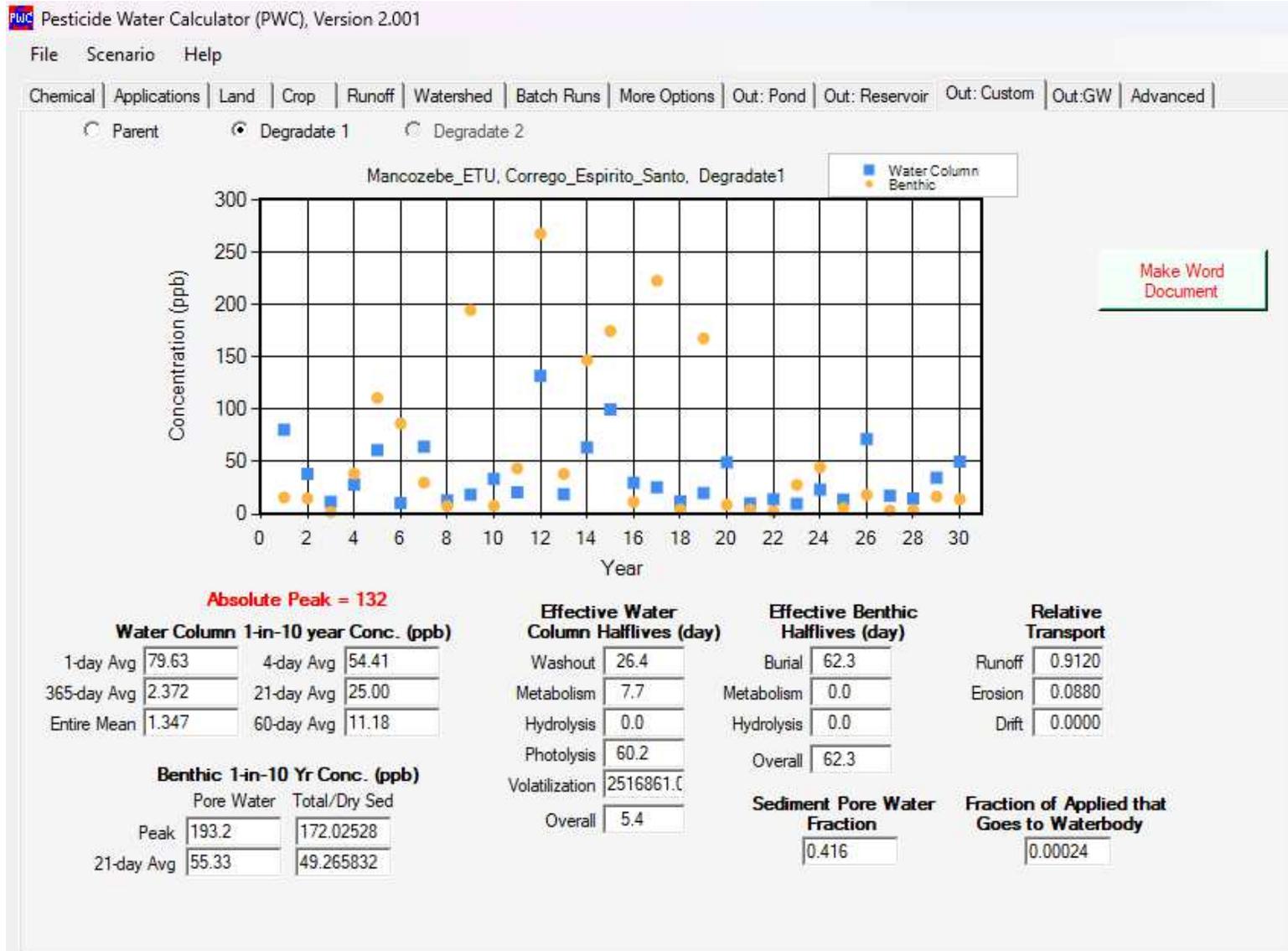
Mancozebe. Simulação R. Cenário de 100%.



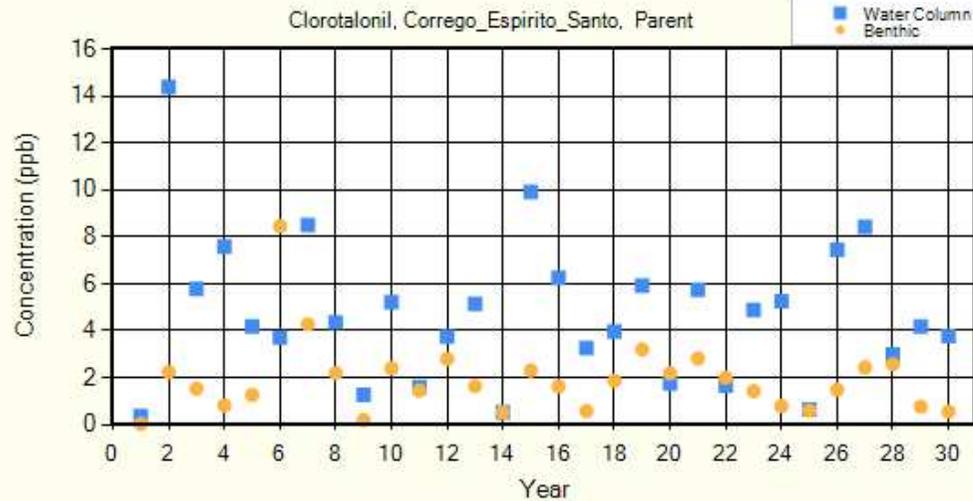
ETU. Simulação R. Cenário de 100%.



Mancozebe. Simulação P. Cenário de 100%.



ETU. Simulação P. Cenário de 100%.



Make Word Document

Absolute Peak = 14.4

Water Column 1-in-10 year Conc. (ppb)

1-day Avg	8.497	4-day Avg	3.812
365-day Avg	0.1144	21-day Avg	1.217
Entire Mean	0.7124E-00	60-day Avg	0.6063

Benthic 1-in-10 Yr Conc. (ppb)

	Pore Water	Total/Dry Sed
1-day Avg	3.166	334.6462
21-day Avg	2.219	234.5483

Effective Water Column Halfives (day)

Washout	0.0
Metabolism	0.9
Hydrolysis	29.8
Photolysis	93.2
Volatilization	2126.2
Overall	0.9

Effective Benthic Halfives (day)

Burial	442.8
Metabolism	0.0
Hydrolysis	8443.9
Overall	420.7

Relative Transport

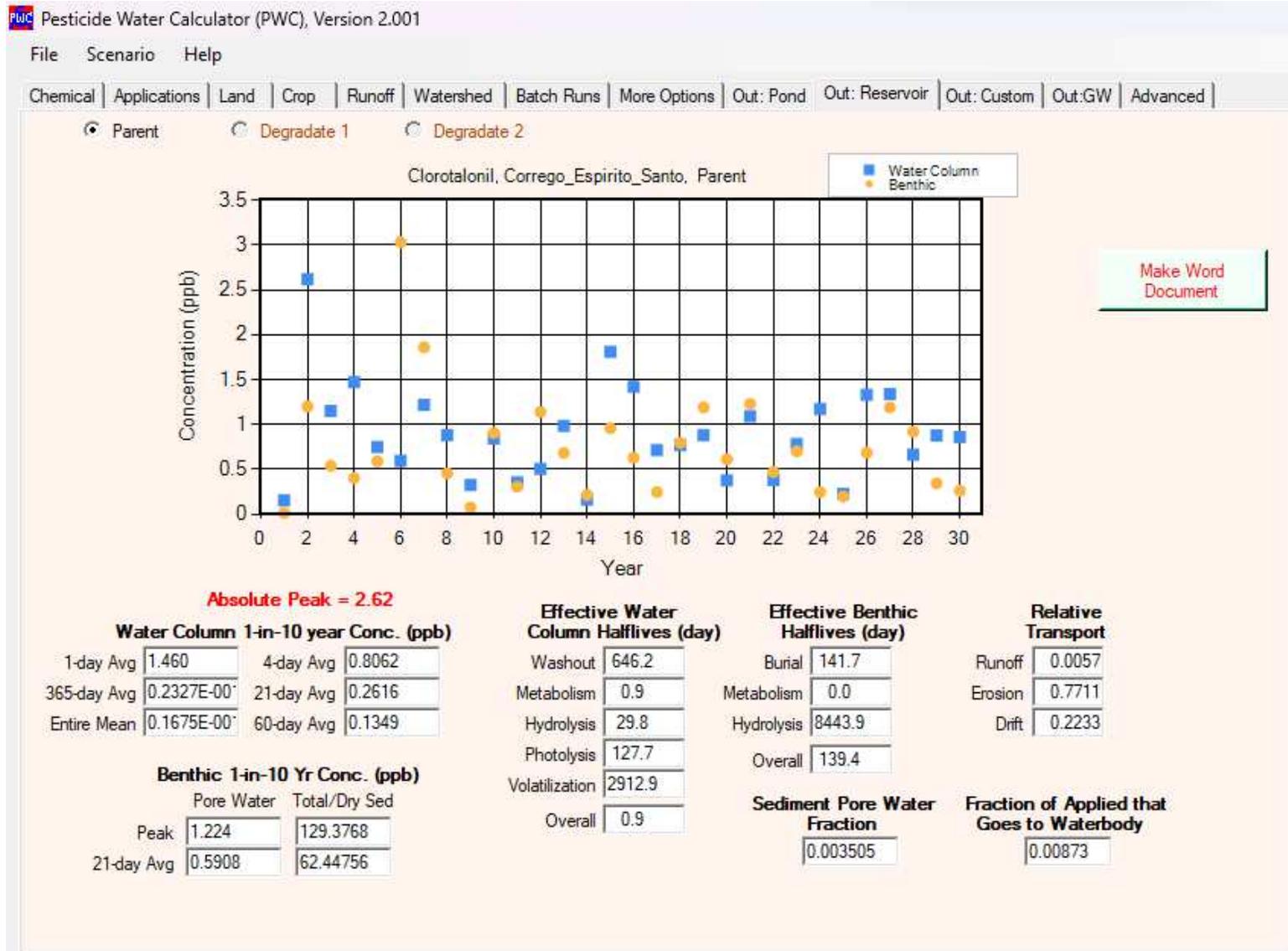
Runoff	0.0063
Erosion	0.8669
Drift	0.1268

Sediment Pore Water Fraction

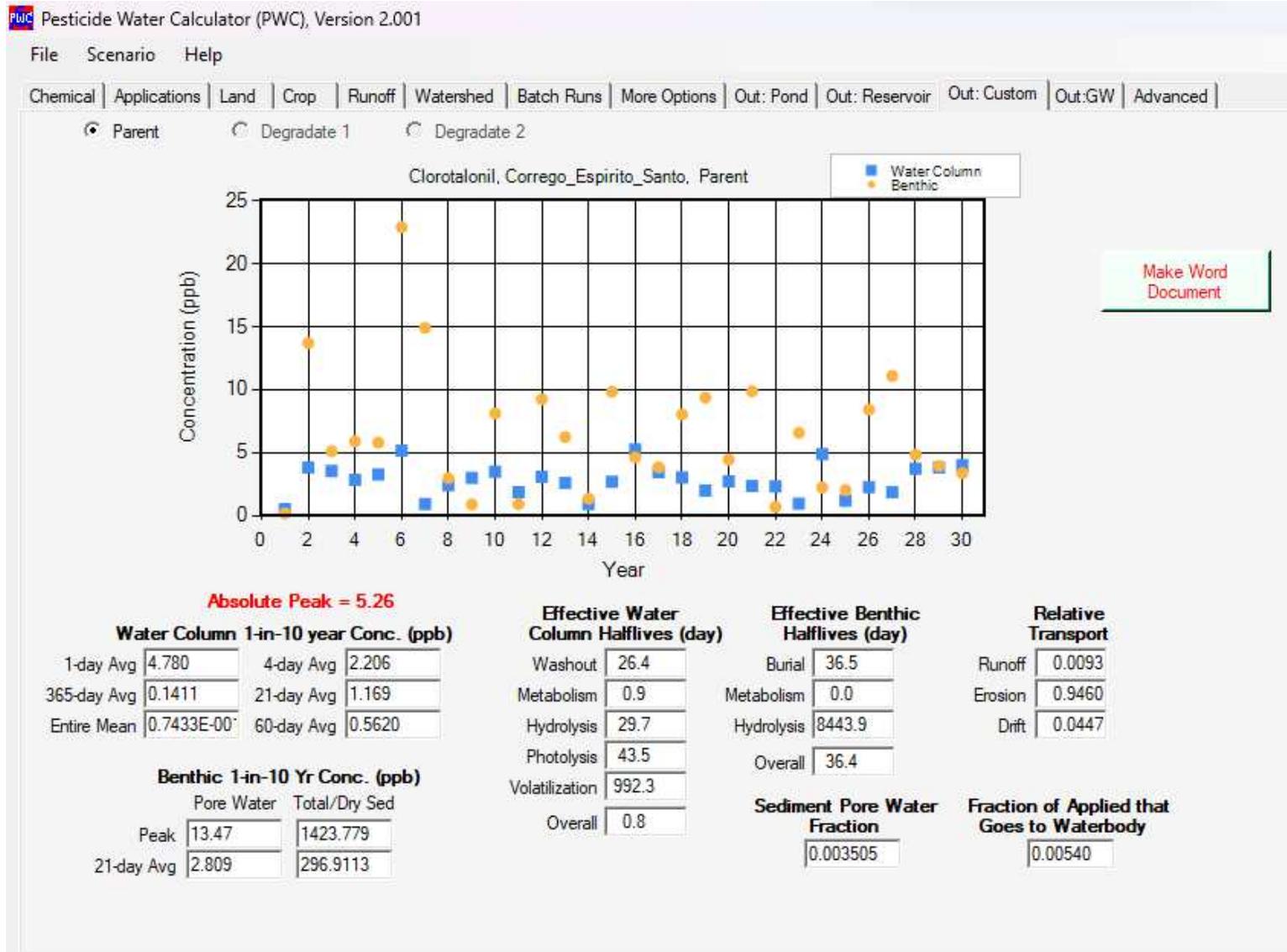
0.003505

Fraction of Applied that Goes to Waterbody

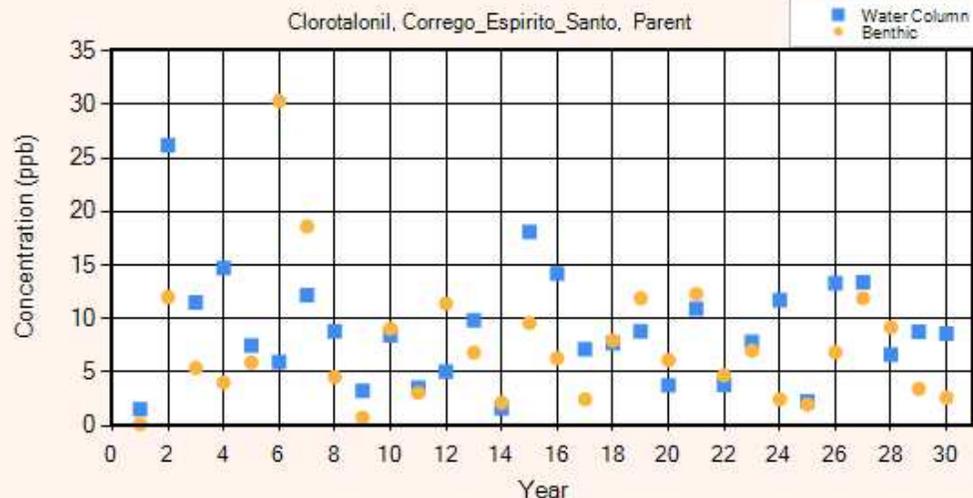
0.00788



Clorotalonil. Simulação R. Cenário de 10%.



Clorotalonil. Simulação P. Cenário de 10%.



Make Word Document

Absolute Peak = 26.2

Water Column 1-in-10 year Conc. (ppb)

1-day Avg	14.60	4-day Avg	8.062
365-day Avg	0.2327	21-day Avg	2.616
Entire Mean	0.1675	60-day Avg	1.349

Benthic 1-in-10 Yr Conc. (ppb)

	Pore Water	Total/Dry Sed
Peak	12.24	1293.768
21-day Avg	5.908	624.4756

Effective Water Column Halfives (day)

Washout	646.2
Metabolism	0.9
Hydrolysis	29.8
Photolysis	127.7
Volatilization	2912.9
Overall	0.9

Effective Benthic Halfives (day)

Burial	141.7
Metabolism	0.0
Hydrolysis	8443.9
Overall	139.4

Relative Transport

Runoff	0.0057
Erosion	0.7711
Drift	0.2233

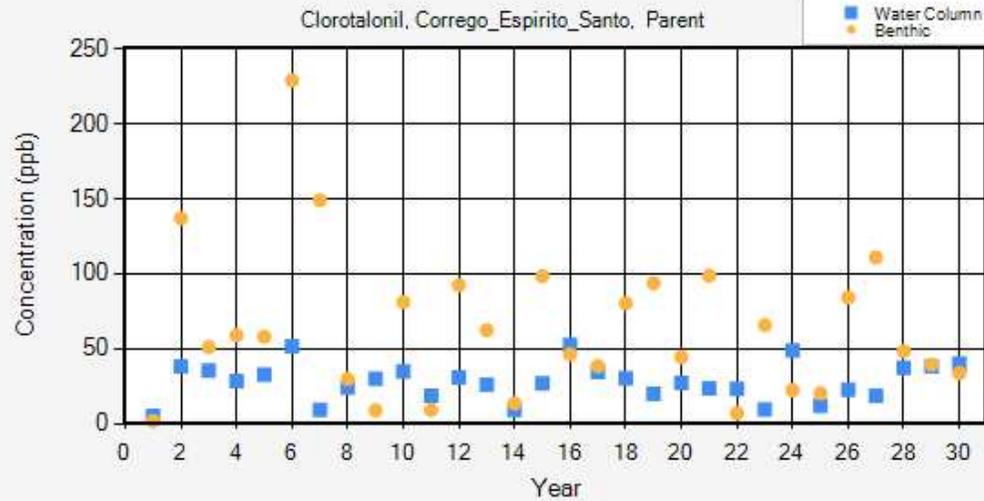
Sediment Pore Water Fraction

0.003505

Fraction of Applied that Goes to Waterbody

0.00873

Clorotalonil. Simulação R. Cenário de 100%.



Absolute Peak = 52.6

Water Column 1-in-10 year Conc. (ppb)

1-day Avg	47.80	4-day Avg	22.06
365-day Avg	1.411	21-day Avg	11.69
Entire Mean	0.7433	60-day Avg	5.620

Benthic 1-in-10 Yr Conc. (ppb)

	Pore Water	Total/Dry Sed
Peak	134.7	14237.79
21-day Avg	28.09	2969.113

Effective Water Column Halfives (day)

Washout	26.4
Metabolism	0.9
Hydrolysis	29.7
Photolysis	43.5
Volatilization	992.3
Overall	0.8

Effective Benthic Halfives (day)

Burial	36.5
Metabolism	0.0
Hydrolysis	8443.9
Overall	36.4

Relative Transport

Runoff	0.0093
Erosion	0.9460
Drift	0.0447

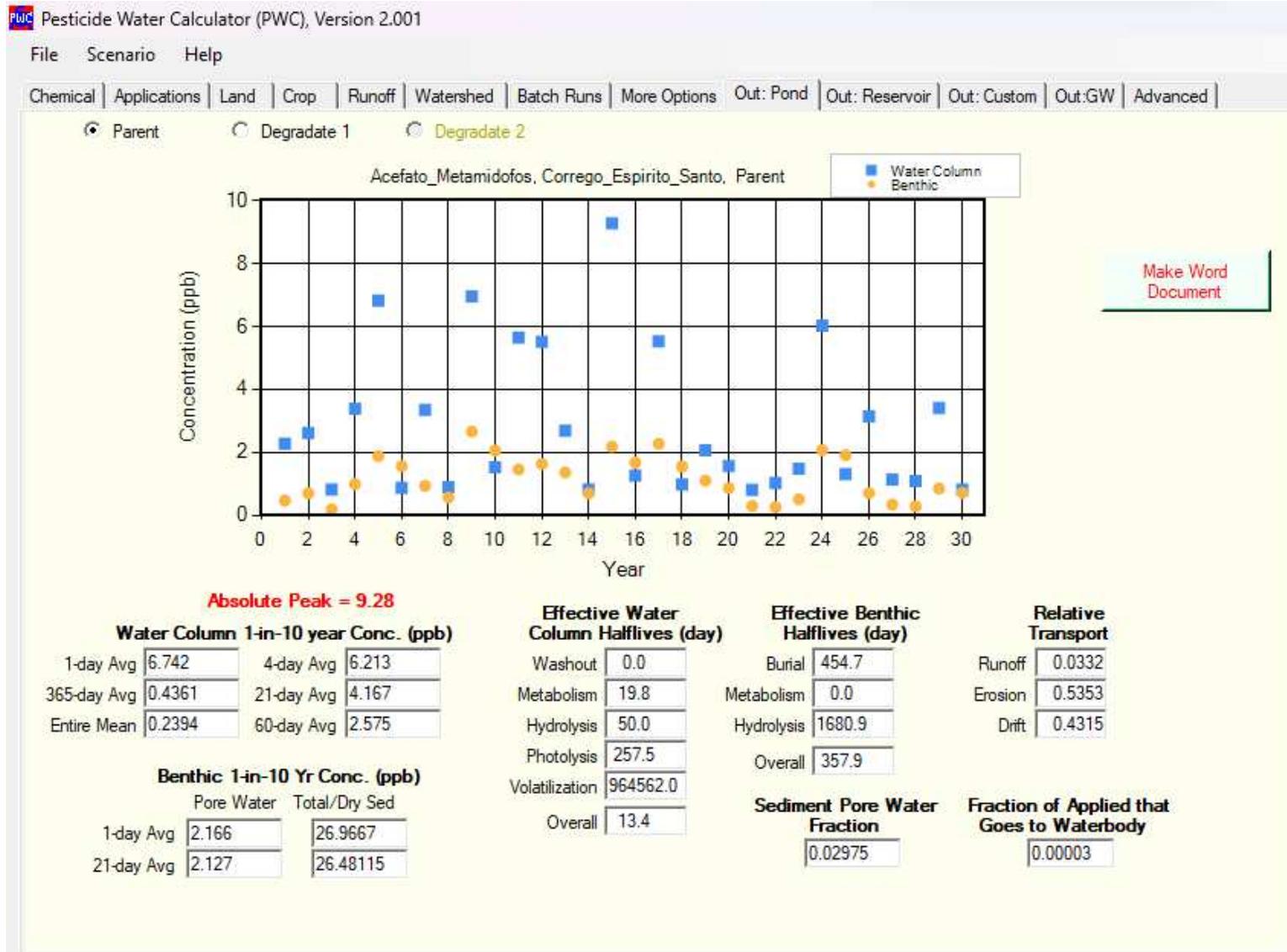
Sediment Pore Water Fraction

0.003505

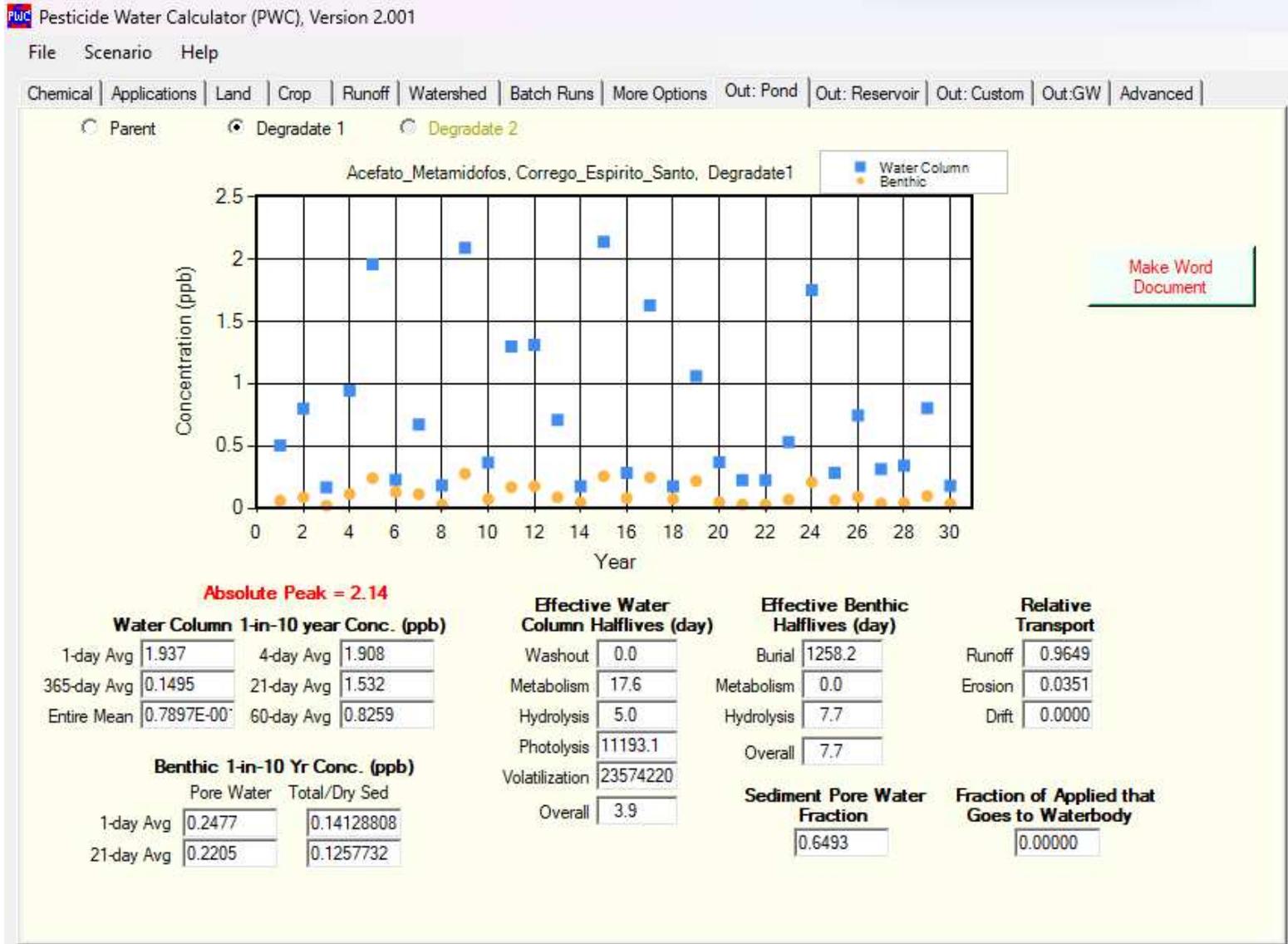
Fraction of Applied that Goes to Waterbody

0.00540

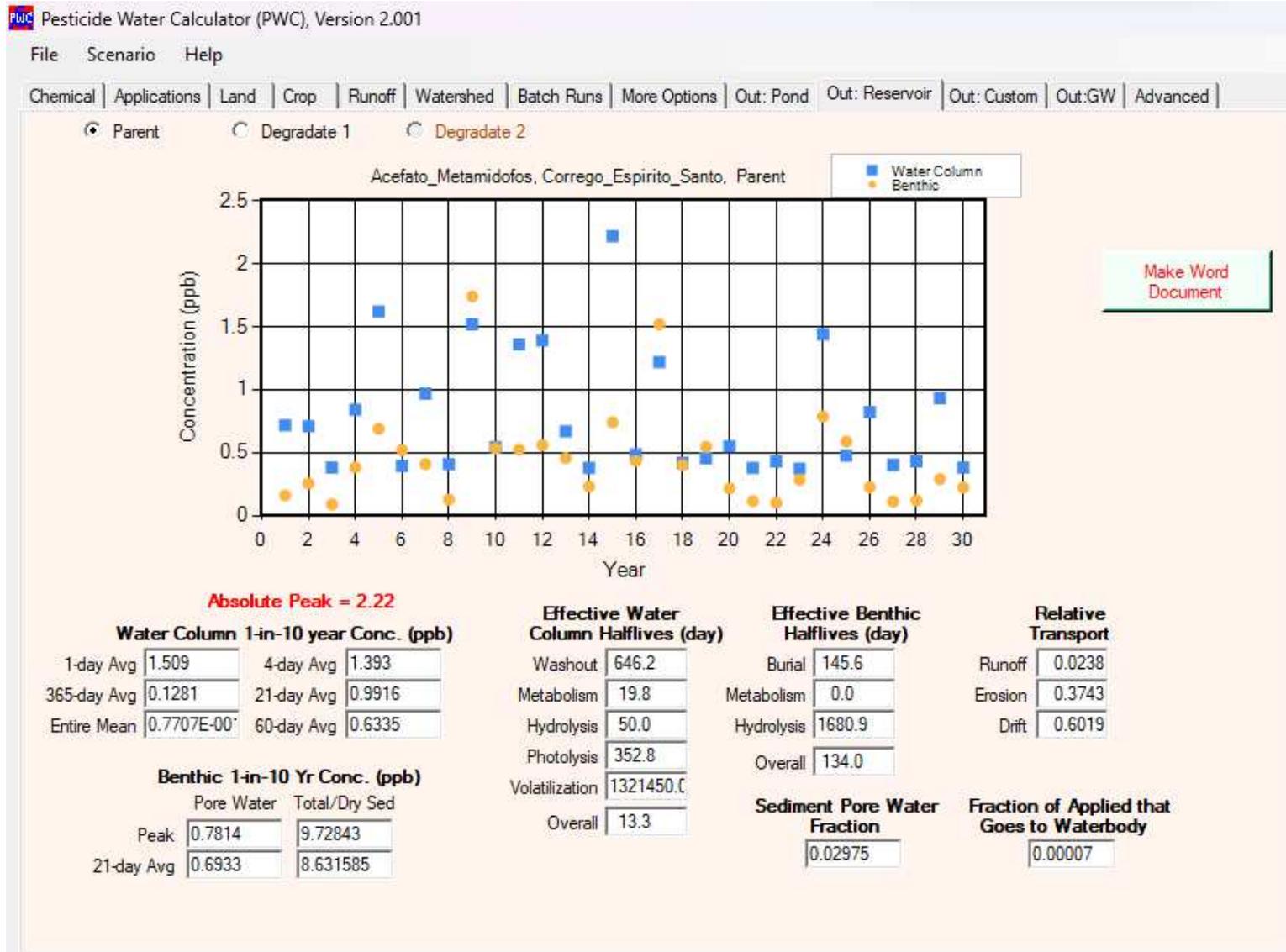
Clorotalonil. Simulação P. Cenário de 100%.



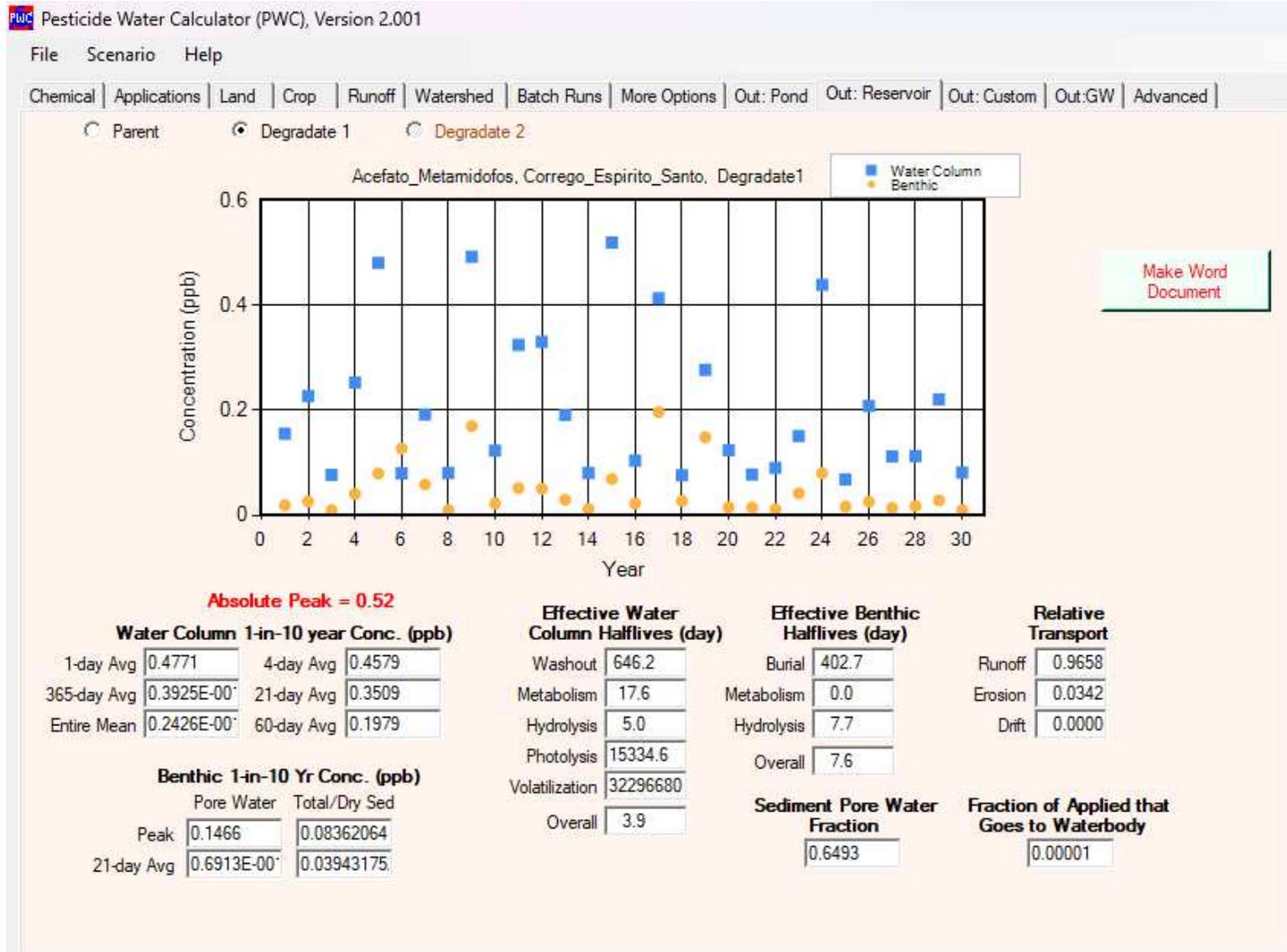
Acefato. Simulação L.



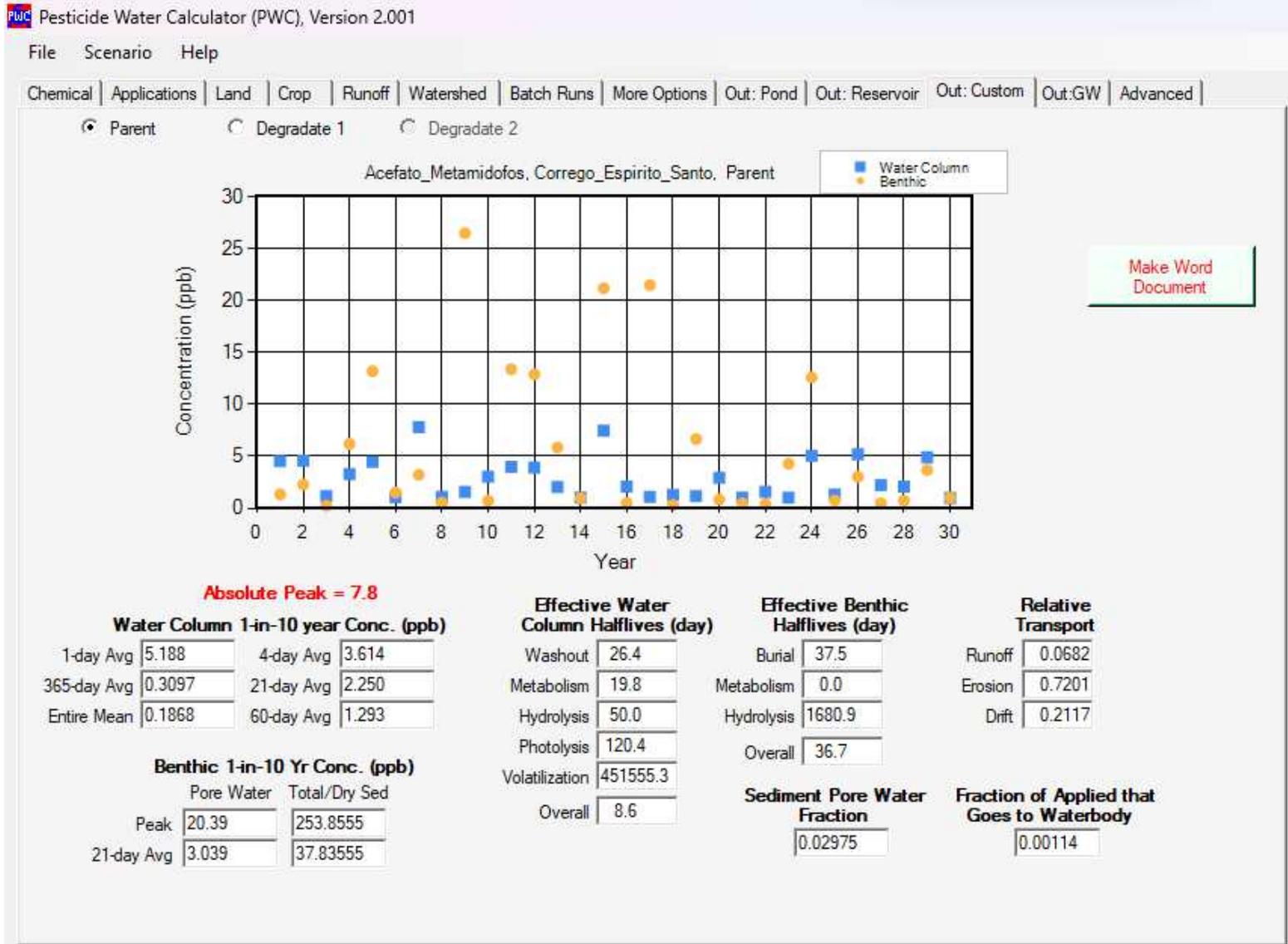
Metamidofós. Simulação L.



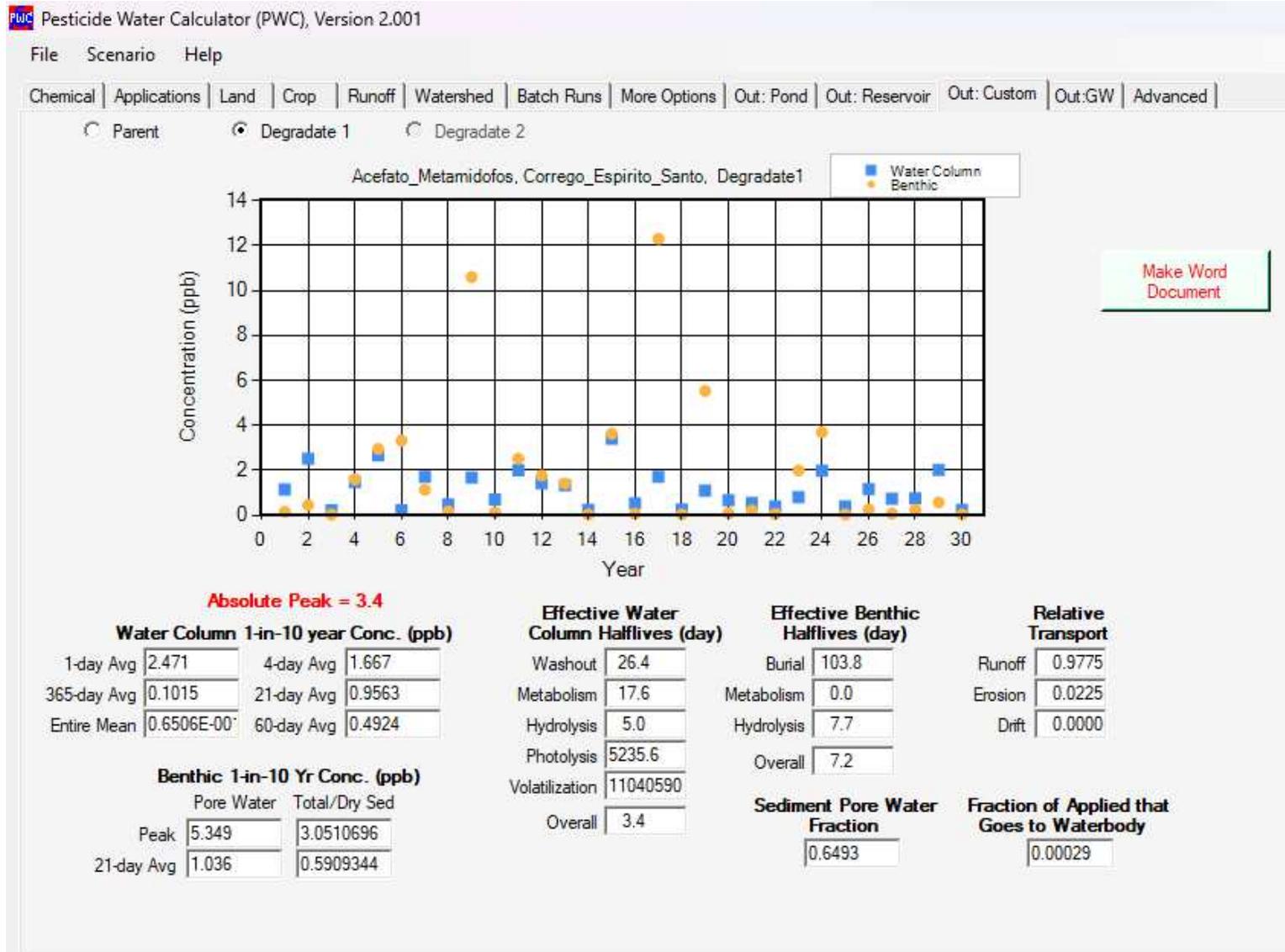
Acefato. Simulação R. Cenário de 10%.



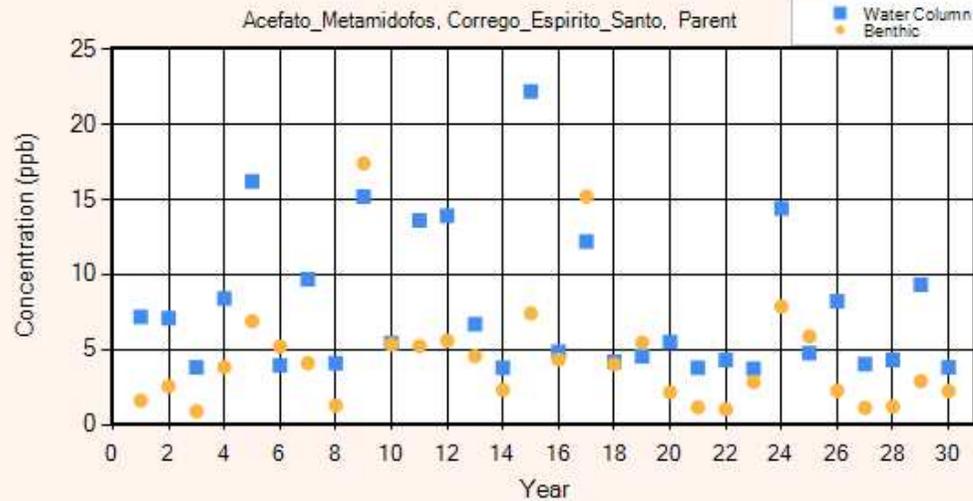
Metamidofós. Simulação R. Cenário de 10%.



Acefato. Simulação P. Cenário de 10%.



Metamidofós. Simulação P. Cenário de 10%.



Make Word Document

Absolute Peak = 22.2

Water Column 1-in-10 year Conc. (ppb)

1-day Avg	15.09	4-day Avg	13.93
365-day Avg	1.281	21-day Avg	9.916
Entire Mean	0.7707	60-day Avg	6.335

Benthic 1-in-10 Yr Conc. (ppb)

	Pore Water	Total/Dry Sed
Peak	7.814	97.2843
21-day Avg	6.933	86.31585

Effective Water Column Halfives (day)

Washout	646.2
Metabolism	19.8
Hydrolysis	50.0
Photolysis	352.8
Volatilization	1321450.0
Overall	13.3

Effective Benthic Halfives (day)

Burial	145.6
Metabolism	0.0
Hydrolysis	1680.9
Overall	134.0

Relative Transport

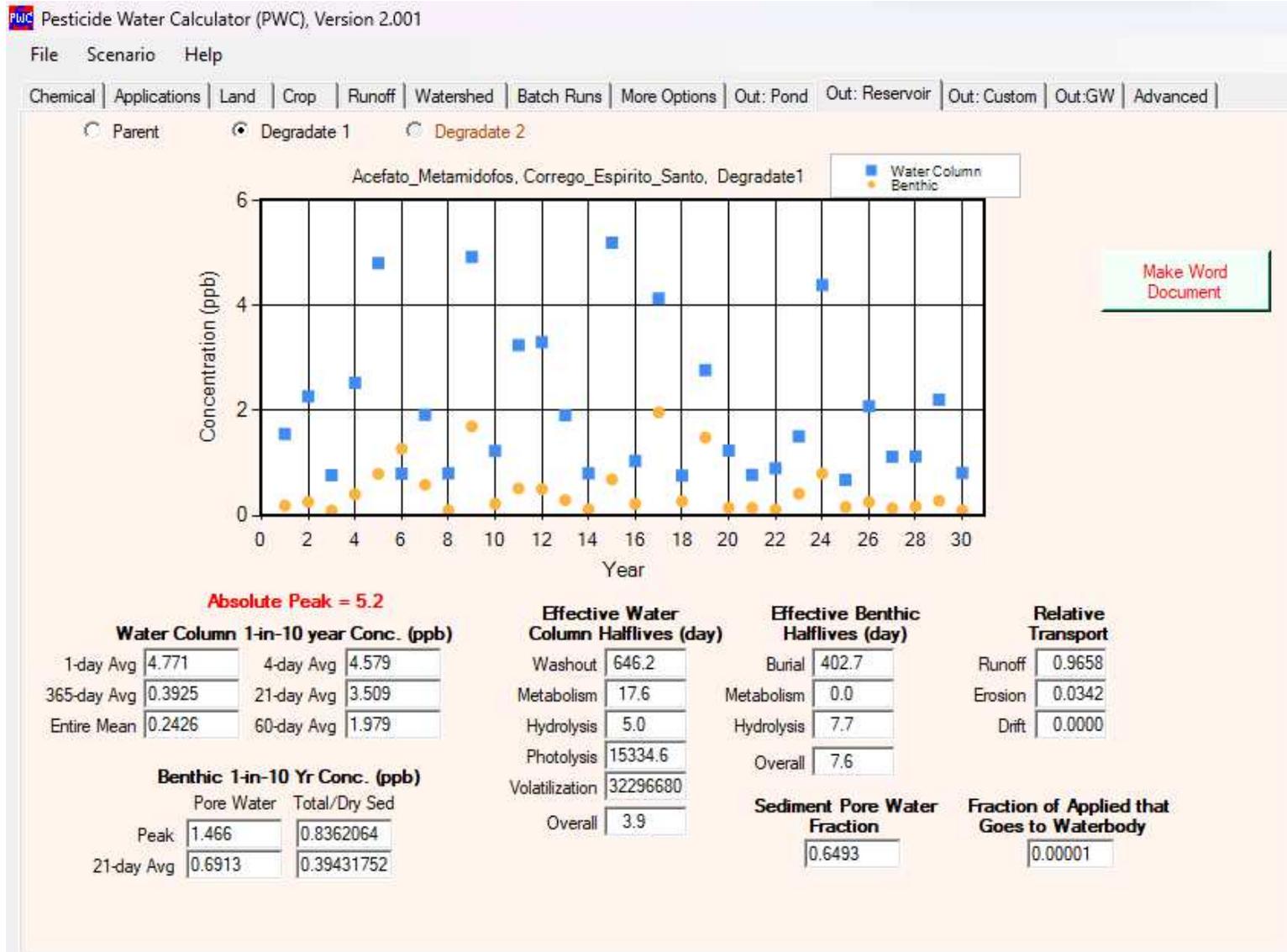
Runoff	0.0238
Erosion	0.3743
Drift	0.6019

Sediment Pore Water Fraction

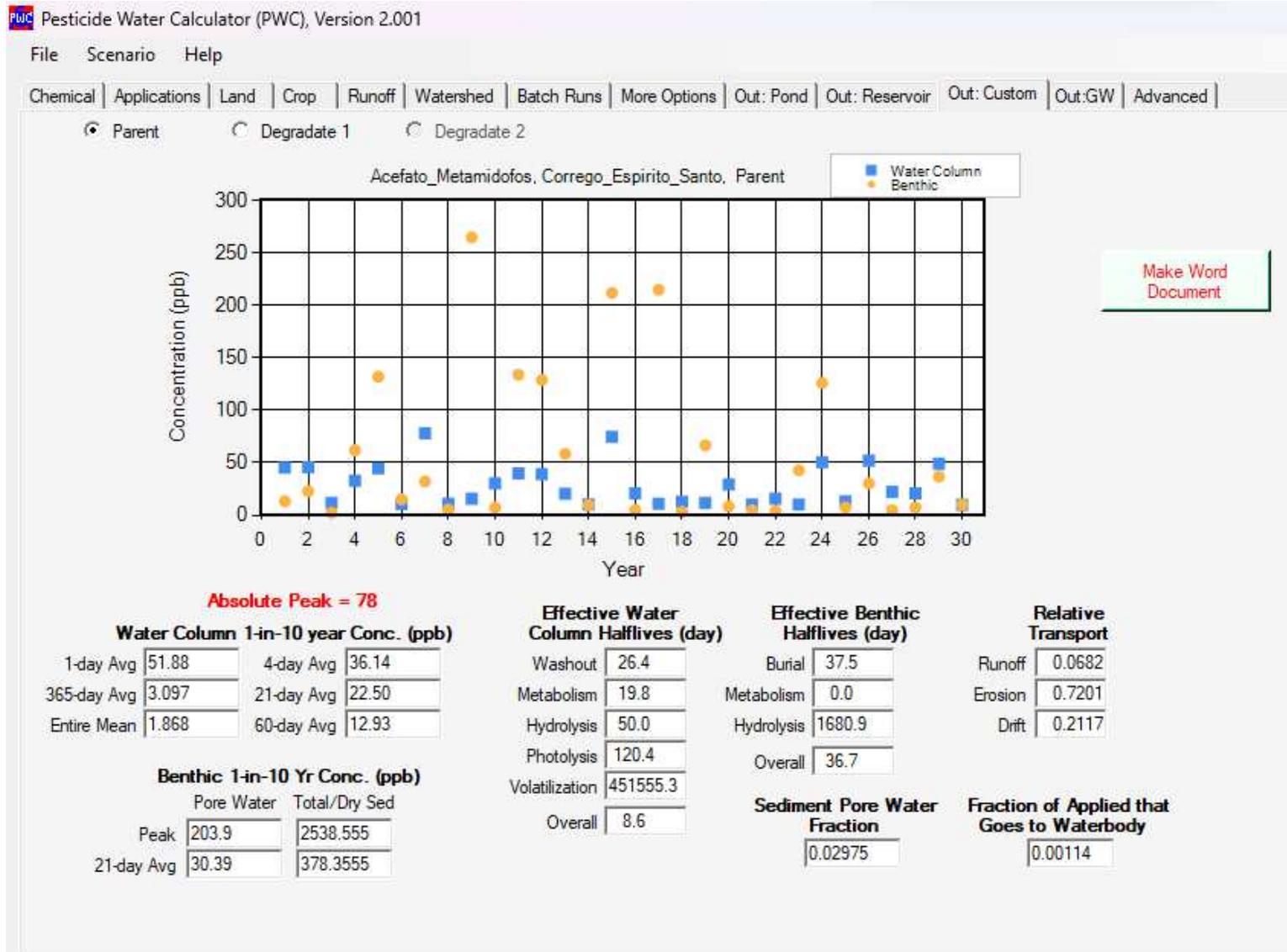
0.02975

Fraction of Applied that Goes to Waterbody

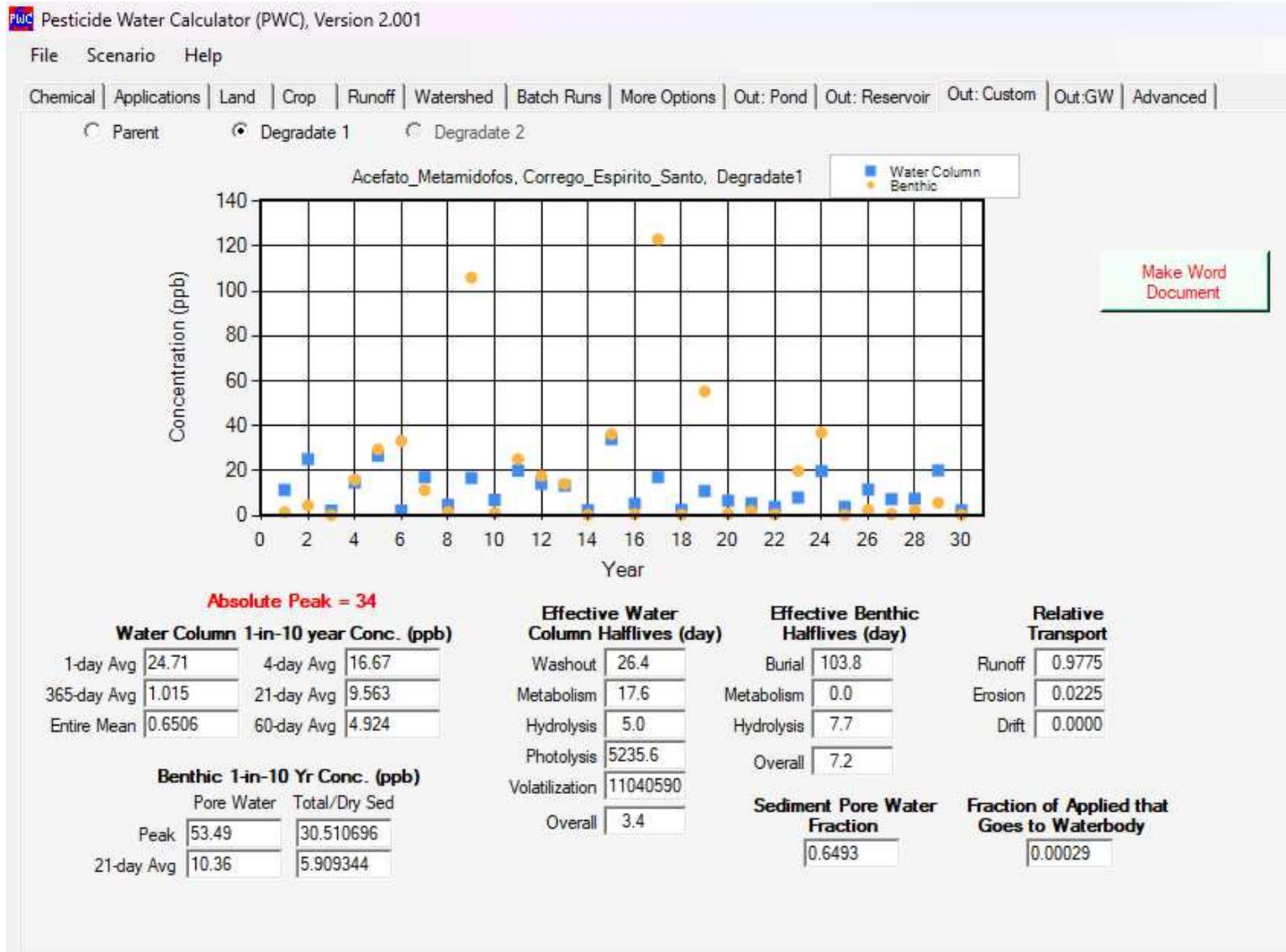
0.00007



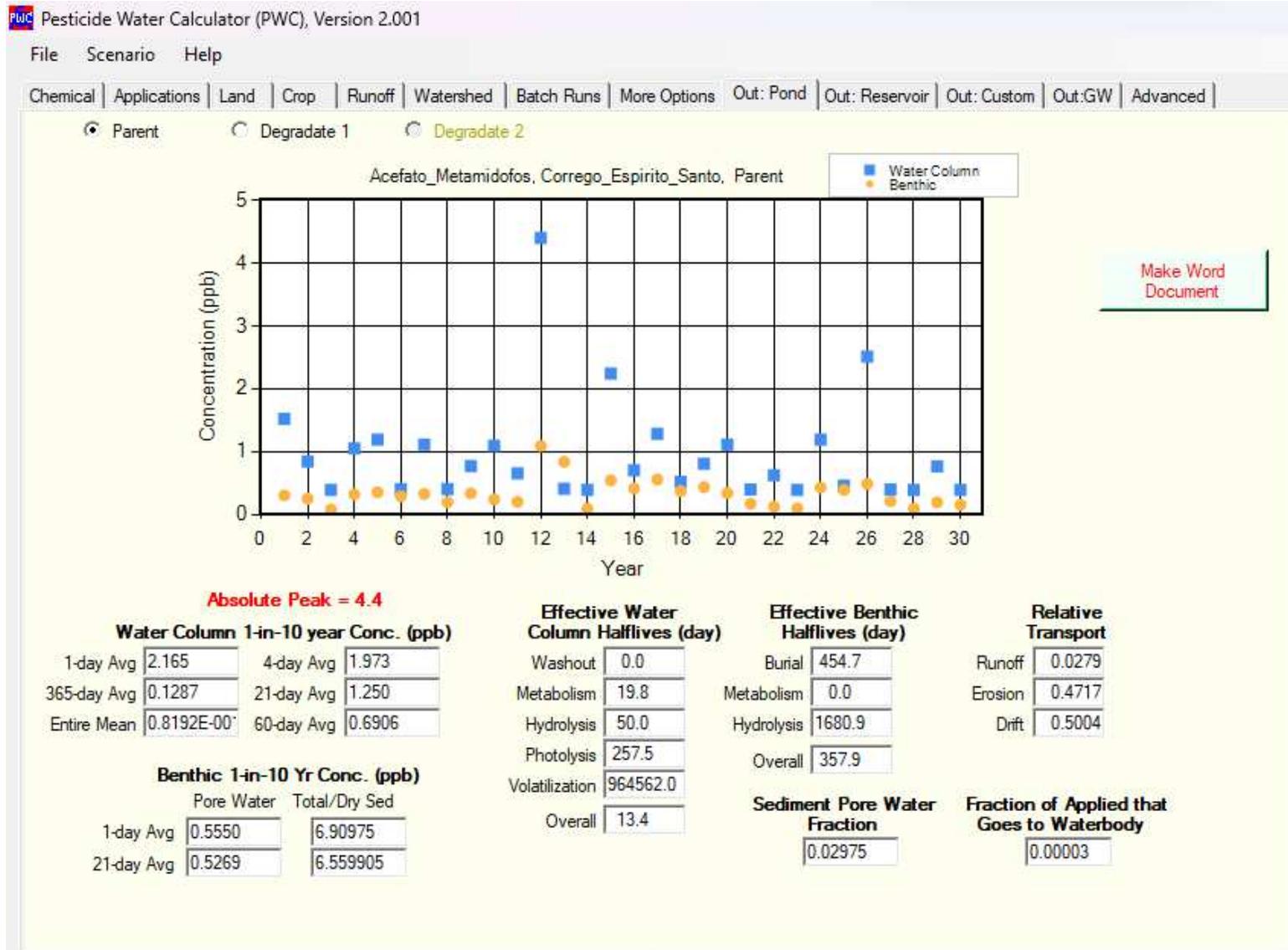
Metamidofós. Simulação R. Cenário de 100%.



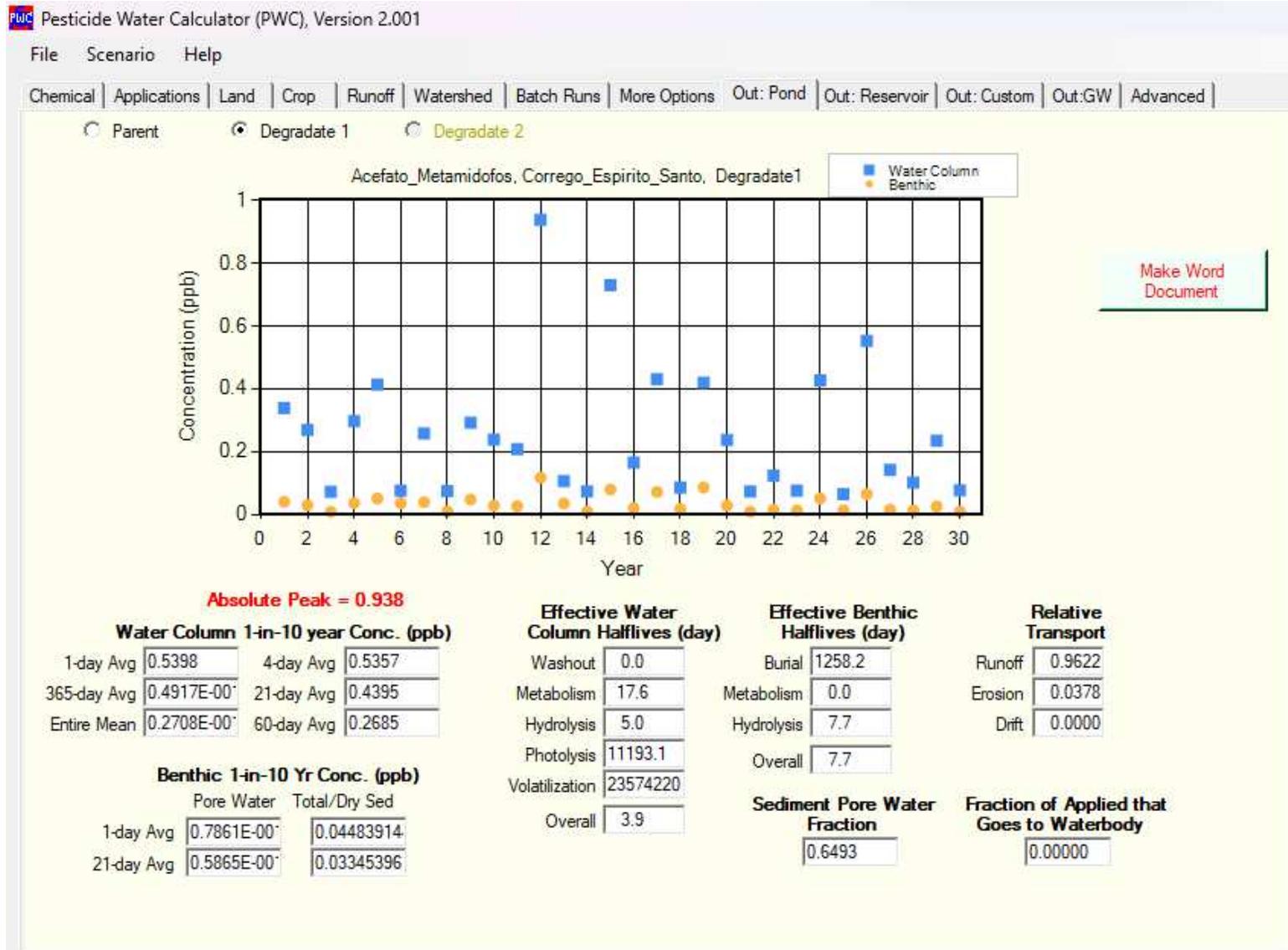
Acefato. Simulação P. Cenário de 100%.



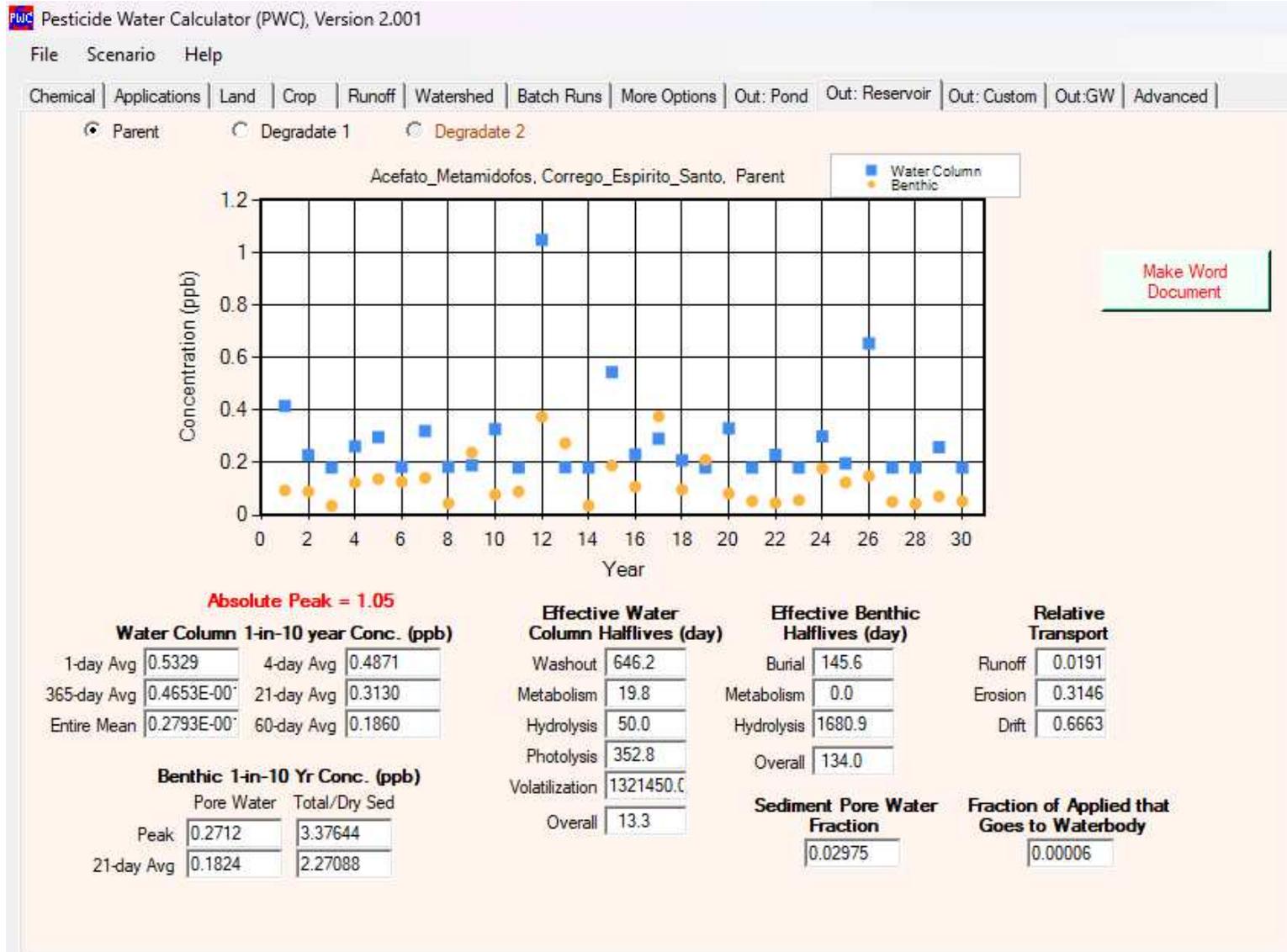
Metamidofós. Simulação P. Cenário de 100%.



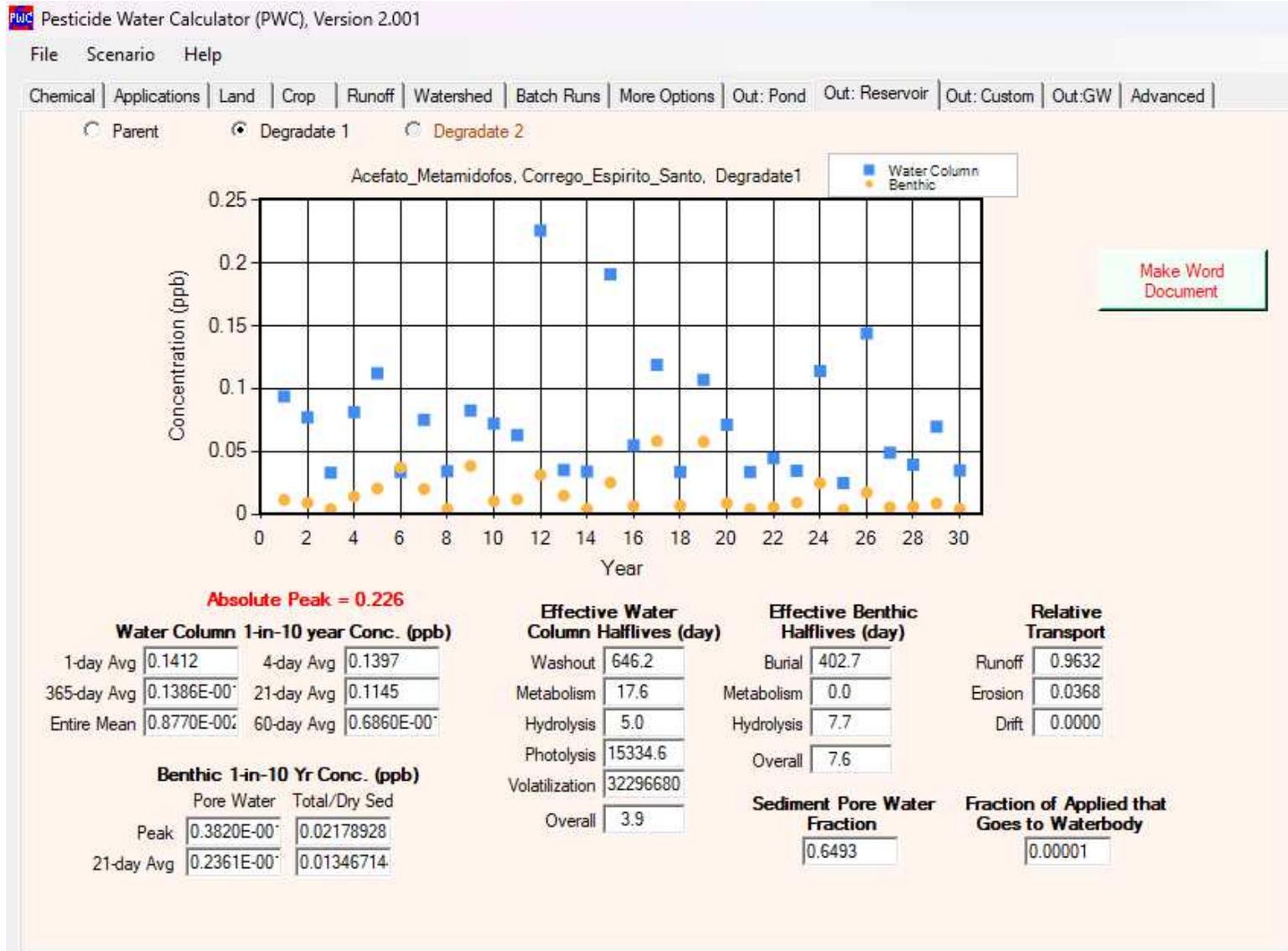
Acefato. Simulação L. Cenário adaptado.



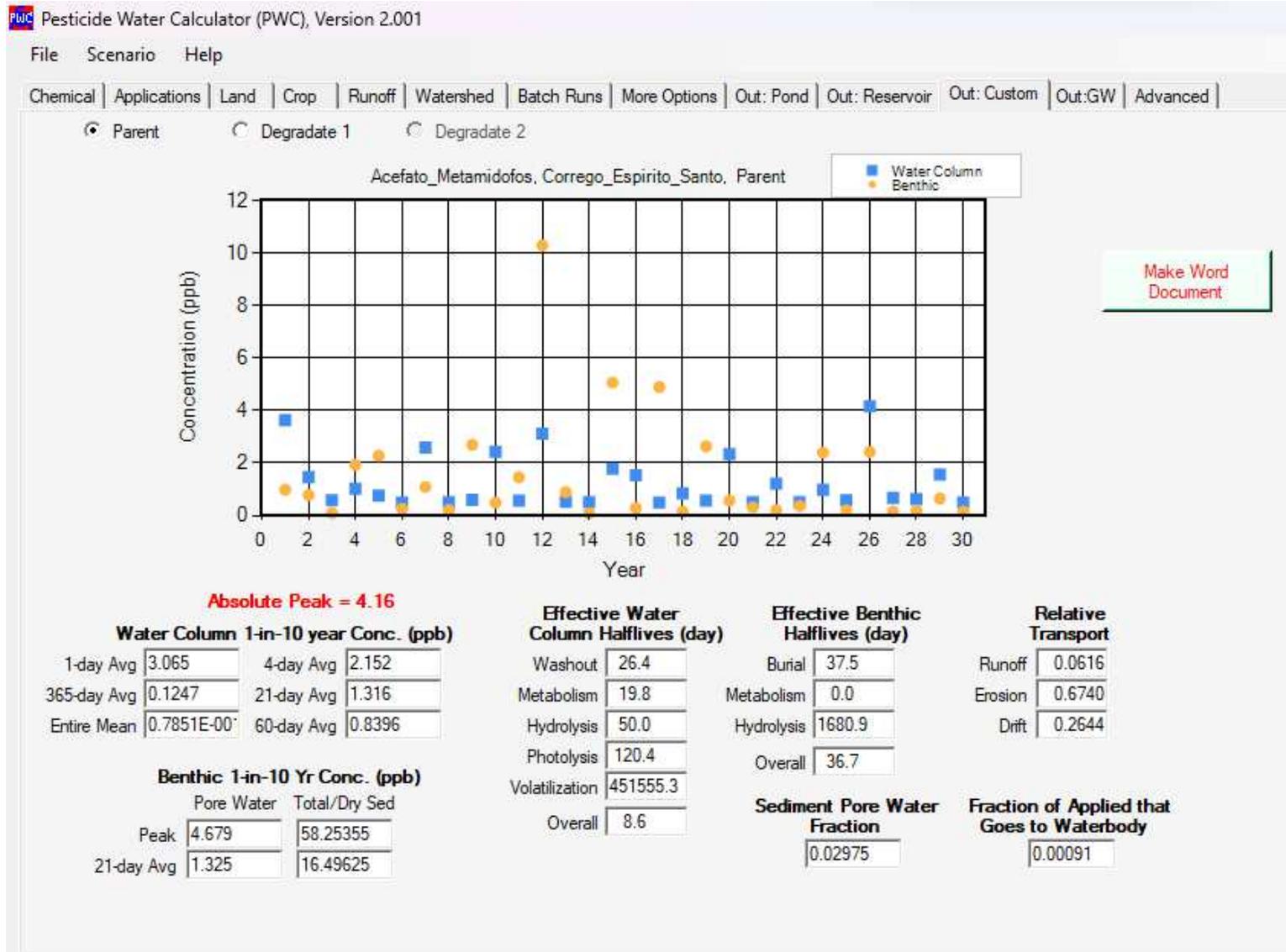
Metamidofós. Simulação L. Cenário adaptado.



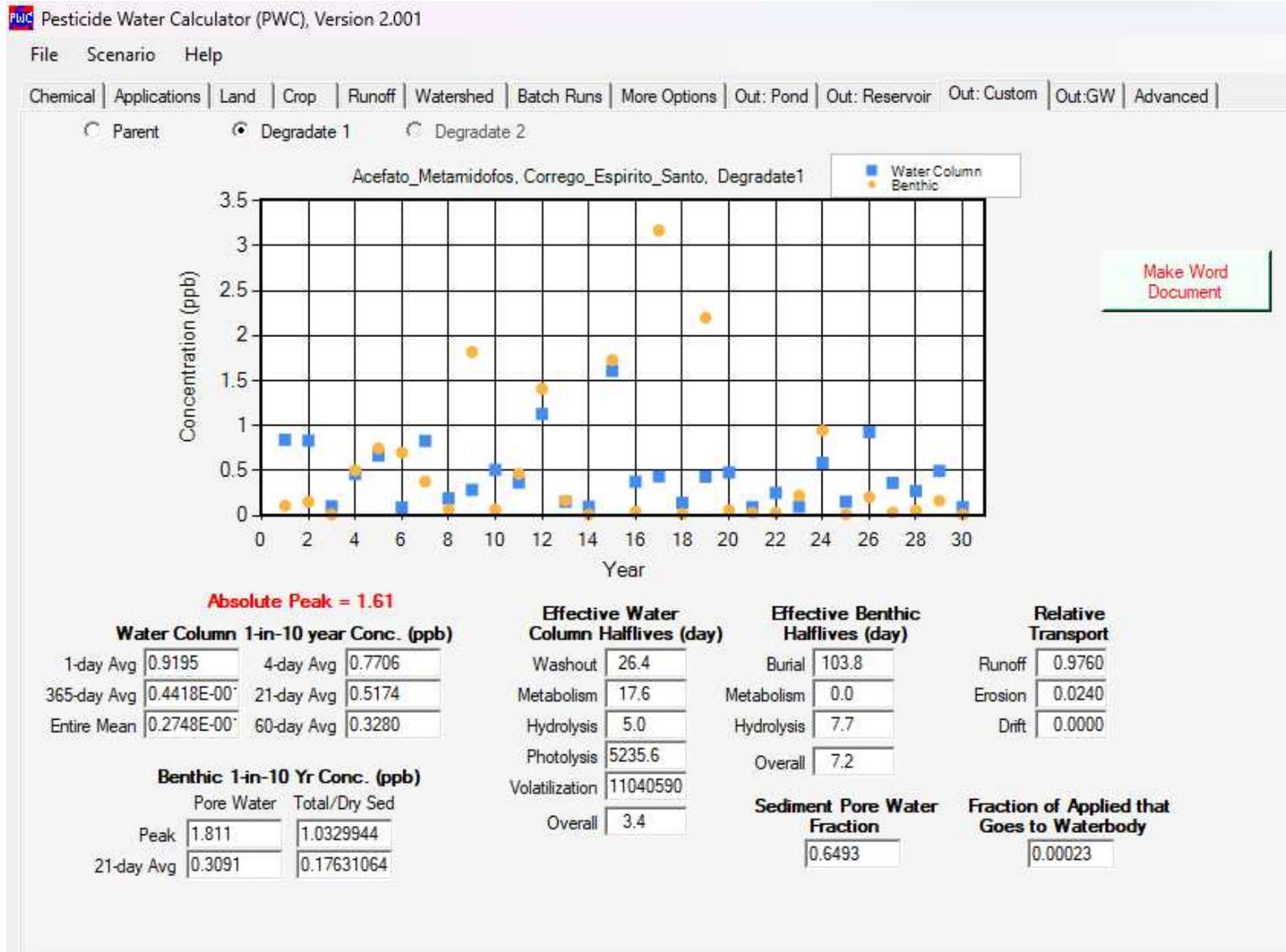
Acefato. Simulação R. Cenário adaptado. 10%.



Metamidofós. Simulação R. Cenário adaptado. 10%.

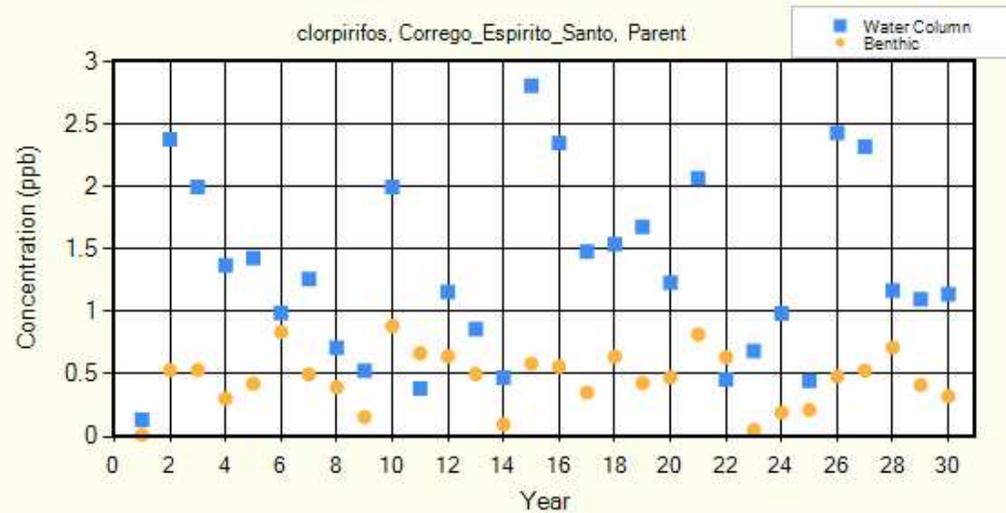


Acefato. Simulação P. Cenário adaptado. 10%.



Metamidofós. Simulação P. Cenário adaptado. 10%.

Parent Degradate 1 Degradate 2



Make Word Document

Absolute Peak = 2.81

Water Column 1-in-10 year Conc. (ppb)

1-day Avg	2.381	4-day Avg	1.805
365-day Avg	0.1049	21-day Avg	0.8064
Entire Mean	0.7889E-00	60-day Avg	0.4273

Benthic 1-in-10 Yr Conc. (ppb)

	Pore Water	Total/Dry Sed
1-day Avg	0.8067	178.03869
21-day Avg	0.5953	131.38271

Effective Water Column Halfives (day)

Washout	0.0
Metabolism	5.5
Hydrolysis	54.2
Photolysis	3859.8
Volatilization	139.2
Overall	4.8

Effective Benthic Halfives (day)

Burial	441.9
Metabolism	0.0
Hydrolysis	31885.7
Overall	435.9

Relative Transport

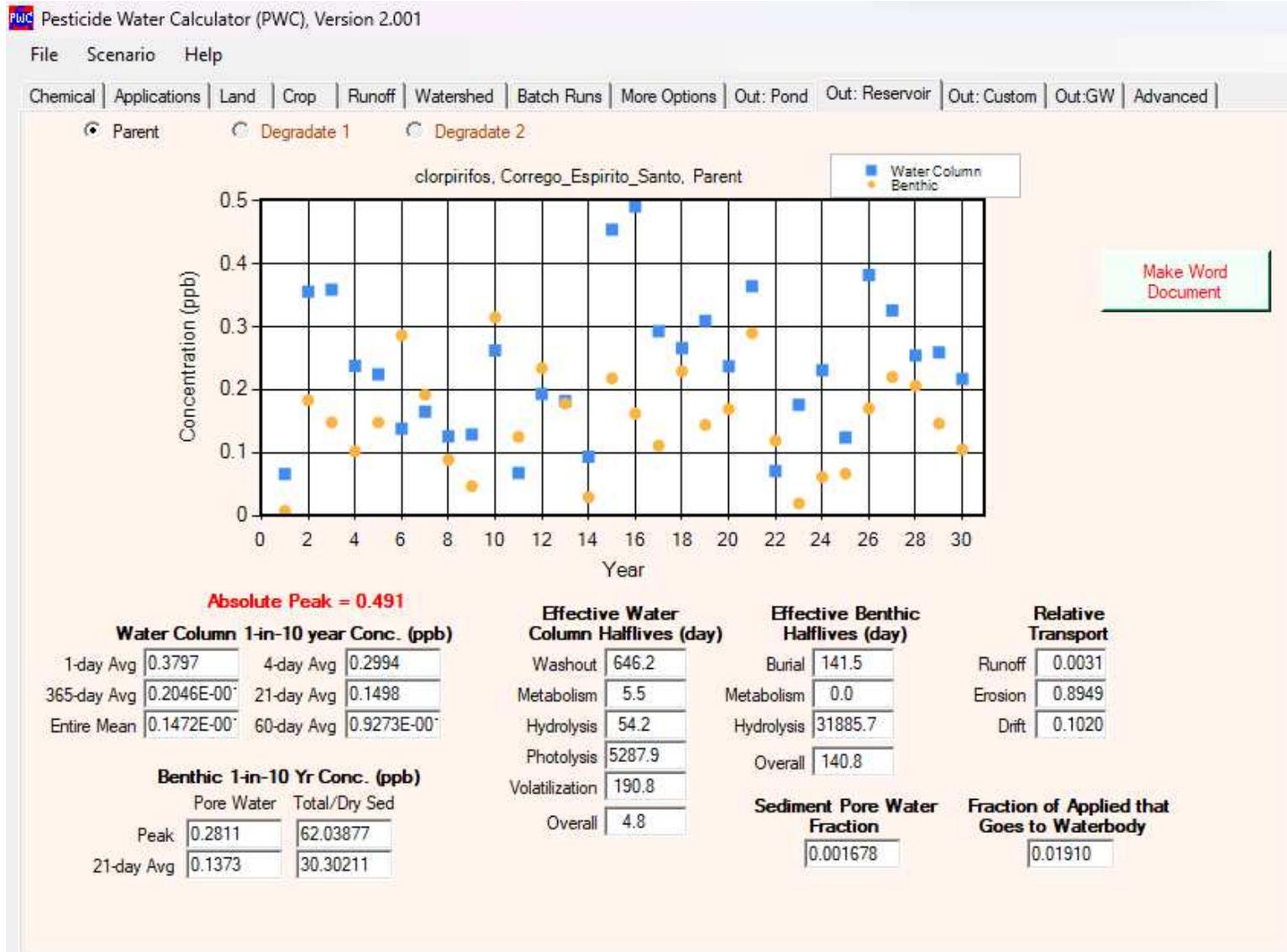
Runoff	0.0033
Erosion	0.9424
Drift	0.0544

Sediment Pore Water Fraction

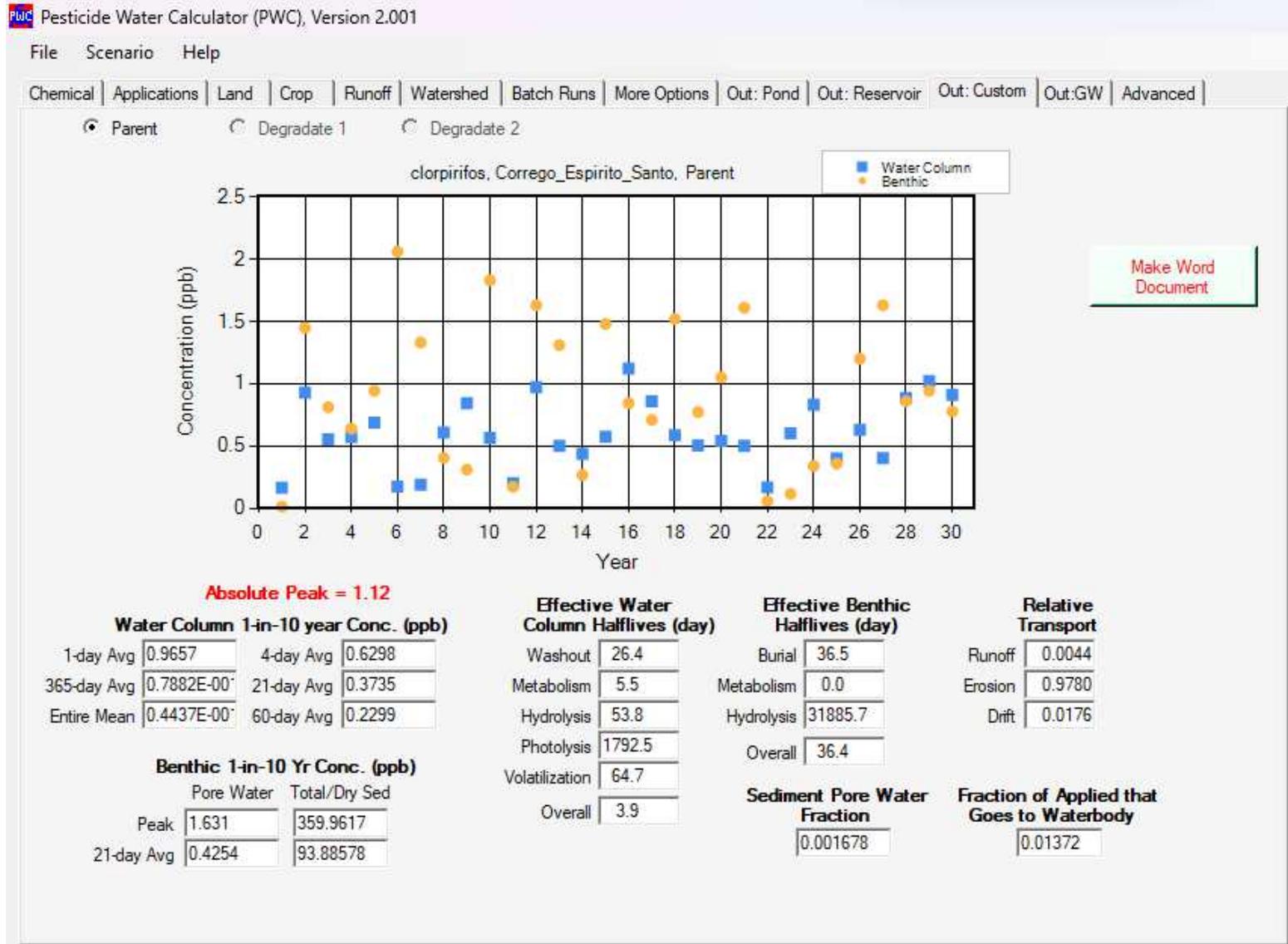
0.001678

Fraction of Applied that Goes to Waterbody

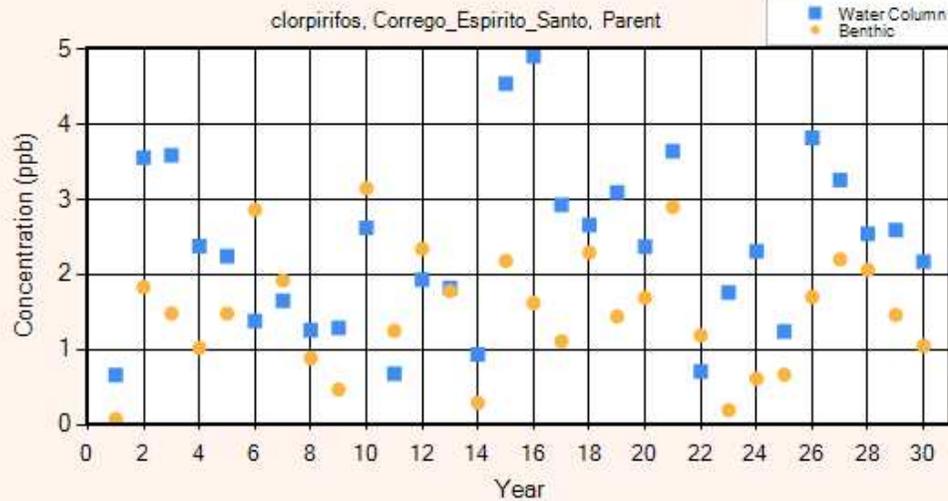
0.01839



Clorpirifós. Simulação R. Cenário de 10%.



Clorpirifós. Simulação P. Cenário de 10%.



Make Word Document

Absolute Peak = 4.91

Water Column 1-in-10 year Conc. (ppb)

1-day Avg	3.797	4-day Avg	2.994
365-day Avg	0.2046	21-day Avg	1.498
Entire Mean	0.1472	60-day Avg	0.9273

Benthic 1-in-10 Yr Conc. (ppb)

	Pore Water	Total/Dry Sed
Peak	2.811	620.3877
21-day Avg	1.373	303.0211

Effective Water Column Halfives (day)

Washout	646.2
Metabolism	5.5
Hydrolysis	54.2
Photolysis	5287.9
Volatilization	190.8
Overall	4.8

Effective Benthic Halfives (day)

Burial	141.5
Metabolism	0.0
Hydrolysis	31885.7
Overall	140.8

Relative Transport

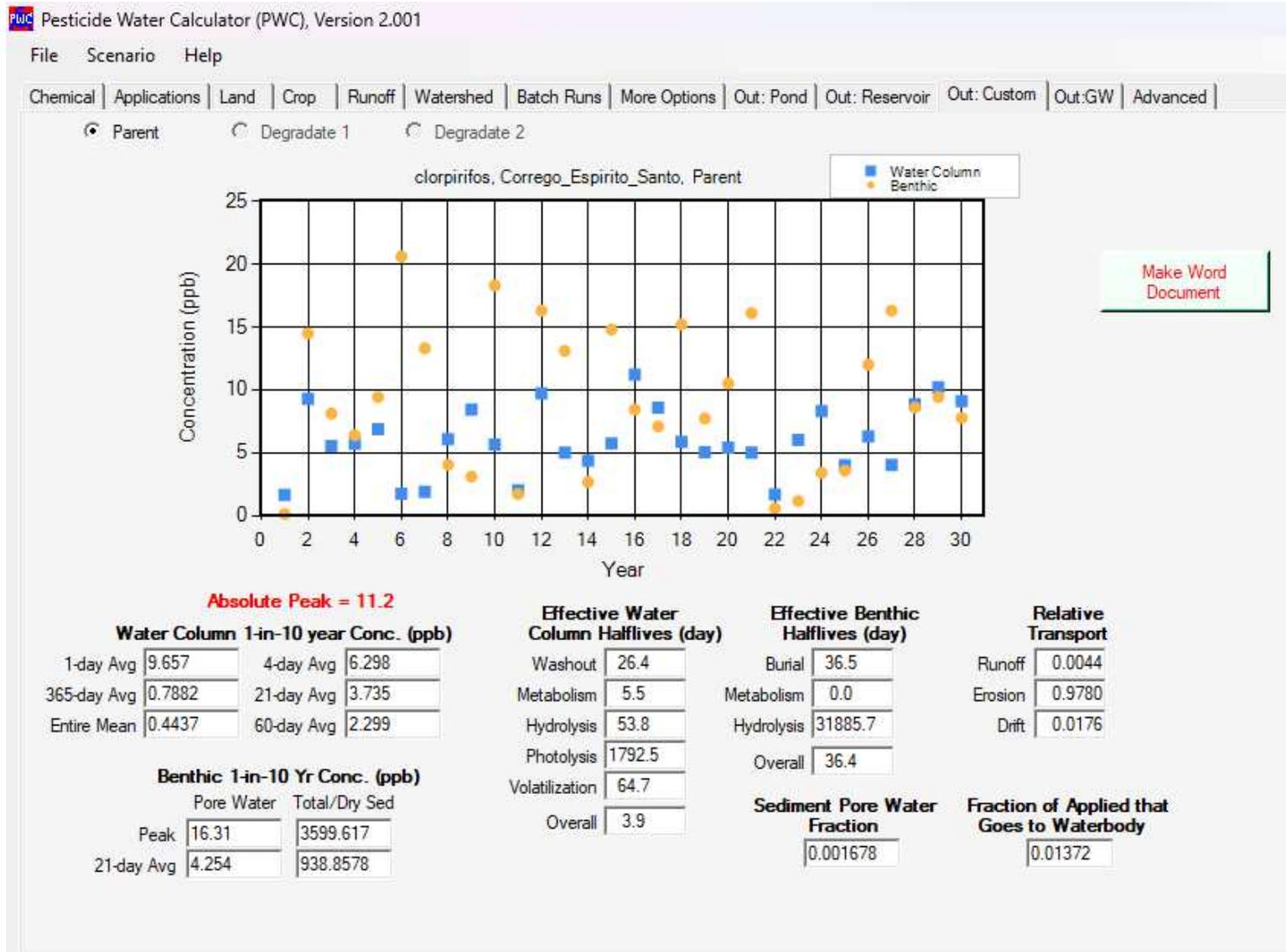
Runoff	0.0031
Erosion	0.8949
Drift	0.1020

Sediment Pore Water Fraction

0.001678

Fraction of Applied that Goes to Waterbody

0.01910



Clorpirifós. Simulação P. Cenário de 100%.