

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Melissa Rocha Ragagnin

**MOBILIZAÇÃO E TRANSFERÊNCIA DE AGROTÓXICOS EM UMA  
LAVOURA DE SOJA NA BACIA HIDROGRÁFICA DO ARROIO  
GUARDA-MOR**

Santa Maria, RS  
2021

**Melissa Rocha Ragagnin**

**MOBILIZAÇÃO E TRANSFERÊNCIA DE AGROTÓXICOS EM UMA  
LAVOURA DE SOJA NA BACIA HIDROGRÁFICA DO ARROIO  
GUARDA-MOR**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Área de Concentração em Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Ambiental**.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Andressa de Oliveira Silveira  
Co-orientador: Prof. Dr. Jean Paolo Gomes Minella

Santa Maria, RS  
2021

Ragagnin, Melissa Rocha  
MOBILIZAÇÃO E TRANSFERÊNCIA DE AGROTÓXICOS EM UMA  
LAVOURA DE SOJA NA BACIA HIDROGRÁFICA DO ARROIO GUARDA  
MOR / Melissa Rocha Ragagnin.- 2021.  
105 p.; 30 cm

Orientador: Andressa de Oliveira Silveira  
Coorientador: Jean Paolo Gomes Minella  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Ambiental, RS, 2021

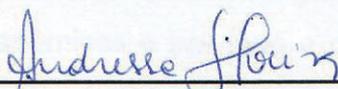
1. Agrotóxico 2. Soja 3. Água 4. Solo 5. Sedimento I.  
Silveira, Andressa de Oliveira II. Minella, Jean Paolo  
Gomes III. Título.

Melissa Rocha Ragagnin

**MOBILIZAÇÃO E TRANSFERÊNCIA DE AGROTÓXICOS EM UMA  
LAVOURA DE SOJA NA BACIA HIDROGRÁFICA DO ARROIO  
GUARDA-MOR**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Área de Concentração em Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Ambiental**.

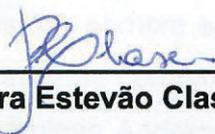
**Aprovado em 12 de março de 2021:**



**Andressa de Oliveira Silveira, Dr.<sup>a</sup> (UFSM)**  
(Presidente/Orientadora)



**Jean Paolo Gomes Minella, Dr (UFSM)**  
(Co-orientador)



**Bárbara Estevão Clasen, Dr.<sup>a</sup> (UERGS)**



**Rozane Martinazzo, Dr.<sup>a</sup> (EMBRAPA)**

Santa Maria, RS  
2021

**Melissa Rocha Ragagnin**

**MOBILIZAÇÃO E TRANSFERÊNCIA DE AGROTÓXICOS EM UMA  
LAVOURA DE SOJA NA BACIA HIDROGRÁFICA DO ARROIO  
GUARDA-MOR**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Área de Concentração em Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Ambiental**.

**Aprovado em 12 de março de 2021:**

---

**Andressa de Oliveira Silveira, Dr.<sup>a</sup>. (UFSM)**  
(Presidente/Orientadora)

---

**Jean Paolo Gomes Minella, Dr (UFSM)**  
(Co-orientador)

---

**Bárbara Estevão Clasen, Dr.<sup>a</sup>. (UERGS)**

---

**Rozane Martinazzo, Dr.<sup>a</sup>. (EMBRAPA)**

Santa Maria, RS  
2021

## AGRADECIMENTOS

Muitas vieram antes de mim para que eu pudesse escolher ser pesquisadora. Reavalio minha trajetória e sinto muito em agradecer a todas elas, minhas ancestrais e todas as mulheres que lutaram pelo direito de sairmos do anonimato. Agradeço à todas que foram inspiração para que eu continuasse nesse trilhar da ciência.

À Universidade Federal de Santa Maria e ao Programa de Pós- Graduação em Engenharia Ambiental pela qualidade do ensino. Pude viver a maior expansão e investimento em educação pública superior do Brasil, graças ao governo Lula e Dilma que mais investiu em pesquisa e ciência.

Em especial quero agradecer à minha orientadora, que foi uma das maiores inspirações e força para realizar esse trabalho. Obrigada por todos os ensinamentos acadêmicos e por todo o conhecimento partilhado, por me ensinar a pesquisar. Para mim é fascinante quando conseguimos transformar e entregar algo diferente e melhor do que recebemos. Obrigada por todo apoio desde o início do trabalho, pela paciência com meu processo, por ter me dado o espaço para me desenvolver e o canal tão valioso de conversa sobre o que significava essa pesquisa para mim. Não tenho palavras para definir o quanto saio transformada dessa trajetória e tenho certeza que grande parte deste desenvolvimento foi possível graças a esse suporte. Obrigada por todos os ensinamentos acadêmicos e por todo o conhecimento partilhado, por me ensinar a pesquisar.

Agradeço ao professor Jean que também foi fundamental nesse trilhar, obrigada pelos ensinamentos acadêmicos, pela contribuição na realização deste trabalho e por todo apoio durante esta pesquisa.

Agradeço aos meus pais pelo amor e ensinamentos transmitidos em toda minha vida. Agradeço às minhas irmãs que sempre estiveram comigo nessa caminhada, por todo apoio e amor. Agradeço ao meu companheiro Arthur pelo incentivo e por todo amor e carinho. E as minhas amigas Andressa e Letícia que são minhas irmãs de alma e partilharam cada etapa da minha vida.

Agradeço a mim mesma por ter tamanha coragem em passar por tudo o que aconteceu nesse período e não ter perdido o encanto pela pesquisa e por não ter deixado de sonhar.

*"Utopia, dirão! Mas quem o disser nos condena à barbárie.*

*[...] Precisamos desesperadamente de outras histórias, não dos contos de fadas, em que tudo é possível para os corações puros, para as almas corajosas ou para as pessoas de boa vontade reunidas, mas das histórias que contam como situações podem ser transformadas quando aqueles que conseguem obter pensá-las juntos. ...] E precisamos que essas histórias afirmem sua pluralidade, pois não se trata de construir um modelo, e sim uma experiência prática. Pois não se trata de nos convertermos, mas de repovoar o deserto devastado de nossa imaginação. "*

*Isabelle Stengers*

*"Somos uma família da Terra em um planeta, saudável em nossa diversidade e interconexão. A saúde do planeta e nossa saúde não são separadas. Como o Dr. Martin Luther King nos lembrou: 'estamos ligados a uma rede. Inevitável de mutualidade, amarrados em uma única peça de destino afeta um diretamente, afeta a todos indiretamente."*

*Vandana Shiva*

## RESUMO

### MOBILIZAÇÃO E TRANSFERÊNCIA DE AGROTÓXICOS EM UMA LAVOURA DE SOJA NA BACIA HIDROGRÁFICA DO ARROIO GUARDA-MOR

AUTORA: Melissa Rocha Ragagnin  
ORIENTADORA: Andressa de Oliveira Silveira

A expansão das áreas de cultivo agrícola em território brasileiro, aliada ao aumento do nível de mecanização, do uso intensivo de fertilizantes e agrotóxicos e da adoção de práticas inadequadas de uso e manejo do solo, podem acelerar o processo de degradação do solo, dos recursos hídricos e de todo ecossistema. Este processo resulta na mobilização e transferência de nutrientes, sedimentos e agrotóxicos para os corpos hídricos e regiões de deposição, causada pelo aumento dos índices de escoamento superficial e erosão. Estima-se que aproximadamente 95% dos agrotóxicos aplicados chegam a destinos diferentes do seu local de aplicação, sendo que o maior receptor é o solo. Desta forma, avaliar as vias de mobilização e transferências de agrotóxicos para fora dos locais de aplicação é necessário a fim de compreender a dinâmica espacial e a entrada de contaminantes em corpos hídricos. O presente trabalho propõe estudar a transferência de agrotóxicos de encostas cultivadas, levando em consideração a conectividade entre encostas, zonas de deposição e os corpos hídricos, a fim de identificar a presença e transferência de agrotóxicos. O estudo foi realizado em uma encosta localizada na Bacia do Arroio Guarda-Mor, na região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil, caracterizada pelo cultivo de soja. Foram coletadas amostras de solo nas profundidades 0 – 2,5 cm, 2,5 – 5 cm, 5 – 7,5 e 7,5 – 15 cm na encosta, no segmento superior e em bancos de deposição a fim de verificar a presença de agrotóxicos nestas matrizes. Além disso, também foram coletadas amostras de água durante um evento pluviométrico, com a finalidade de avaliar a mobilização dentro da encosta e a chegada de agrotóxicos ao corpo hídrico. Para avaliar a presença de agrotóxicos no corpo receptor foram coletados sedimentos de fundo e água em diferentes pontos do corpo receptor. Foi detectado agrotóxico em todas as amostras de água e todos os pontos de coleta de solo do presente estudo, variando entre 0,01 e 0,52 mg/kg no solo, 0,01 e 21,02 µg/L no escoamento superficial, 0,02 e 1,32 µg/L na água do açude e 0,01 a 0,18 mg/kg nos sedimentos de fundo do açude. As zonas de deposição mostraram-se de grande importância no processo de transferência de agrotóxicos, inclusive a zona de deposição localizada entre a encosta e o corpo hídrico obteve as maiores concentrações de agrotóxicos do estudo. Além disso, pode-se verificar que há transferência de agrotóxicos pelo escoamento superficial, sendo que o primeiro evento pluviométrico que gerou escoamento superficial da safra foi o de maior magnitude no processo de transferência de agrotóxico.

**Palavras chave:** Soja. Agrotóxico. Água. Sedimento.

## ABSTRACT

### MOBILIZATION AND TRANSFER OF PESTICIDES IN A SOYBEAN TILLAGE IN THE GUARDA-MOR ARROIO HYDROGRAPHIC BASIN

AUTHOR: Melissa Rocha Ragagnin  
ADVISOR: Andressa de Oliveira Silveira

The expansion of agricultural cultivation areas in Brazilian territory, coupled with the increase in the level of mechanization, the intensive use of fertilizers and pesticides and the adoption of inappropriate practices of use and management of the soil, can accelerate soil degradation process, water resources and the entire ecosystem. This process results in the mobilization and transfer of nutrients, sediments and pesticides to hydric bodies and deposition regions, caused by the increase in runoff and erosion rates. It is estimated that about 95% of the applied pesticides reach destinations other than their application site, with the largest receptor being the soil. Thus, evaluating the ways of mobilizing and transferring pesticides out of the application sites is necessary in order to understand the spatial dynamics and the entry of contaminants in hydric bodies. The present work proposes to study the transfer of pesticides from cultivated slopes, taking into account the connectivity between slopes, deposition zones and water bodies, in order to identify the pesticides presence and transfer. The study was carried out on a slope located in the Arroio Guarda-Mor Basin, in the central region of the state of Rio Grande do Sul, Brazil, characterized by soybean cultivation. Soil samples were collected at depths 0 - 2.5 cm, 2.5 - 5 cm, 5 - 7.5 and 7.5 - 15 cm on the slope, in the upper segment and on deposition banks in order to verify the presence of pesticides in these matrices. Moreover, water samples were also collected during a rainfall event, in order to assess the hydric body. To assess the presence of pesticides in the receiving body, bottom sediments and water were collected from different points of the receiving body. Pesticides were detected in all water samples and all soil collection points in the present study, ranging between 0.01 and 0.52 mg / kg in the soil, 0.01 and 21.02  $\mu\text{g} / \text{L}$  in the runoff, 1.32 and 0.02  $\mu\text{g} / \text{L}$  in the weir water and between 0.01 and 0.018 mg / kg in the bottom sediments of the weir. The deposition zones proved to be of great importance in the pesticide transfer process, including the deposition zone between the slope and the water body that had the highest concentrations of pesticides in the study. Moreover, it can be verified that there is a transfer of pesticides through runoff, and the first rainfall event of the crop that generated runoff was the one of greatest magnitude in the pesticide transfer process.

**Keywords:** Soybean. Pesticide. Water. Sediment.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração dos fatores ambientais que influenciam o destino dos pesticidas após a aplicação. ....	22
Figura 2 – Área de estudo sob cobertura de inverno de aveia no mês de junho sentido do escoamento indicado pelas setas azuis e as encostas A, B e C. ....	36
Figura 3 - Mapa de localização da área de estudo em relação à Bacia Hidrográfica do Rio Guarda More Bacia hidrográfica do Rio Soturno. ....	37
Figura 4 - Croqui em corte amostragem dos materiais coletados na encosta A e da localização dos pontos de coleta em relação à encosta. ....	39
Figura 5 - Croqui de localização da área de estudo em relação às curvas de nível (1 m distância vertical entre cada curva de nível) e dos pontos de coleta das amostras de solo e sedimentos, escoamento superficial, piping, água do corpo receptor e sedimento de f. ....	40
Figura 6 - Esquema da formação de erosão subsuperficial (piping), ponto aproximado da amostragem da exfiltração do piping encontrado na encosta A durante o evento do dia 18 de março de 2019. ....	41
Figura 7 - Trado calador utilizado na coleta de amostras de solo no dia 13 de março de 2019. ....	42
Figura 8 - Amostrador de 5 L de água e sedimentos instalado na encosta A, pontos A2 e A1 respectivamente. ....	43
Figura 9 - Amostrador de sedimentos de fundo do tipo Van Veen utilizado na amostragem. ....	44
Figura 10 - Concentração de agrotóxicos em $\mu\text{g} / \text{L}$ , detectados na água do corpo hídrico receptor, coletada após evento pluviométrico do dia 12 de fevereiro de 2019. ....	70
Figura 11 – Concentração de agrotóxicos em $\mu\text{g} / \text{L}$ , detectados no escoamento superficial do segundo evento pluviométrico, 18 de março de 2019, coletado na rede de drenagem conectada ao corpo hídrico receptor das encostas A, B e C. ....	71
Figura 12 - Concentração de agrotóxicos em $\mu\text{g} / \text{L}$ , detectados no escoamento superficial do terceiro evento pluviométrico, 18 de março de 2019, coletado na rede de drenagem conectada ao corpo hídrico receptor das encostas A, B e C. ....	72
Figura 13 - Concentração de agrotóxicos em $\text{mg} / \text{Kg}$ , detectados no sedimento de fundo do corpo hídrico receptor. ....	73

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Área de influência de cada coletor de água e sedimentos, bem como a declividade. ....	44
Tabela 2 - Concentração de agrotóxicos detectados em amostras de solo (n=12) da encosta estudada. ....	49
Tabela 3 - Frequência de detecção de agrotóxicos em amostras de água (n=12) na encosta e no açude. ....	55
Tabela 3 - Frequência de detecção de agrotóxicos em amostras de água (n=12) na encosta e no açude. ....	56
Tabela 3 - Frequência de detecção de agrotóxicos em amostras de água (n=12) na encosta e no açude. ....	57

**LISTA DE GRÁFICOS**

Gráfico 1 - Série Histórica de Produção de Soja 1976-2017.....	20
Gráfico 2 - Série Histórica de Área Plantada de Soja no Brasil 1976–2017.....	20
Gráfico 3 - Porcentagem da concentração de agrotóxico em relação à profundidade de coleta de solo do estudo. ....	48

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>26</b>
<b>2 HIPÓTESES</b> .....	<b>15</b>
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	<b>16</b>
3.1 OBJETIVO GERAL .....	16
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
<b>4 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>16</b>
4.1 USO DE AGROTÓXICO NO BRASIL .....	16
<b>4.2 PRODUÇÃO DE SOJA NO BRASIL</b> .....	<b>19</b>
<b>4.2.1 Principais agrotóxicos utilizados na cultura de Soja</b> .....	<b>21</b>
4.3 AGROTÓXICOS NO AMBIENTE .....	22
<b>4.3.1 Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos</b> .....	<b>23</b>
<b>4.3.2 Solo e a transferência de Agrotóxicos</b> .....	<b>25</b>
<b>4.3.4 Agrotóxico e Água</b> .....	<b>32</b>
<b>5 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>36</b>
5.1 ÁREA DE ESTUDO .....	36
5.2 DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL E ÉPOCAS DE COLETA DE AMOSTRAS.....	38
<b>5.2.1 Coleta de solo</b> .....	<b>38</b>
<b>5.2.2 Coleta de água</b> .....	<b>39</b>
<b>5.2.3 Coleta de sedimento</b> .....	<b>41</b>
5.3 AGROTÓXICOS NO SOLO E NO SEDIMENTO.....	41
5.4 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO E SEDIMENTO.....	45
5.5 MONITORAMENTO DOS AGROTÓXICOS NA ÁGUA .....	45
5.6 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA .....	46
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>46</b>
6.1 PRESENÇA DE AGROTÓXICO NO SOLO .....	46
6.2 DINÂMICA DO CARBONO ASSOCIADA AOS AGROTÓXICOS .....	52
6.3 PRESENÇA DE AGROTÓXICO NO ESCOAMENTO SUPERFICIAL .....	54

6.5 MOVIMENTAÇÃO DE AGROTÓXICOS NA ENCOSTA.....	63
6.6 AGROTÓXICO NO SEDIMENTO E NA ÁGUA DO AÇUDE .....	69
<b>7 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>76</b>
<b>8 CONCLUSÃO .....</b>	<b>78</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>79</b>
<b>APÊNDICE A – RESULTADOS DAS ANÁLISES DE AGROTÓXICO NA ÁGUA DO CORPO RECEPTOR, REALIZADAS NO DIA 11 DE FEVEREIRO DE 2019. ....</b>	<b>91</b>
<b>APÊNDICE B – RESULTADOS DAS ANÁLISES DE AGROTÓXICOS, TEOR DE CARBONO E TEOR DE NITROGÊNIO ENTRE AS PROFUNDIDADES AMOSTRADAS EM CENTÍMETROS.....</b>	<b>93</b>
<b>APÊNDICE C – RESULTADOS DAS ANÁLISES DE AGROTÓXICO DO ESCOAMENTO SUPERFICIAL DO DIA 08 DE MARÇO DE 2019 NO PONTO A1 COM 4,80% DE DECLIVIDADE.....</b>	<b>96</b>
<b>APÊNDICE D – RESULTADOS DAS ANÁLISES DE AGROTÓXICO, TEOR DE CARBONO E TEOR DE NITROGÊNIO NO ESCOAMENTO SUPERFICIAL, COLETA REALIZADA NO DIA 18 DE MARÇO DE 2019. ....</b>	<b>98</b>
<b>APÊNDICE E – RESULTADOS DAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DE SOLO. ....</b>	<b>102</b>
<b>ANEXO A – PRECIPITAÇÃO PLUVIOMÉTRICA DO MÊS DE JANEIRO DE 2019 PELA ESTAÇÃO DE NOVA PALMA.....</b>	<b>103</b>
<b>ANEXO B – PRECIPITAÇÃO PLUVIOMÉTRICA DO MÊS DE FEVEREIRO DE 2019 PELA ESTAÇÃO 431310201A E DIA DE COLETA DE AMOSTRAS DE ÁGUA DO AÇUDE. ....</b>	<b>104</b>
<b>ANEXO C – PRECIPITAÇÃO PLUVIOMÉTRICA DO MÊS DE MARÇO DE 2019 PELA ESTAÇÃO 431310201A E DIAS DAS COLETAS DE AMOSTRAS DE ESCOAMENTO SUPERFICIAL E SEDIMENTO DE FUNDO, RESPECTIVAMENTE.</b>	



## 1 INTRODUÇÃO

A partir das décadas de 60 e 70 o Brasil passou por um processo de “modernização” e intensificação da agricultura. Foi incorporado ao sistema o uso de altos níveis de insumos, tais como fertilizantes sintéticos, agrotóxicos, sementes híbridas, mecanização utilizando combustíveis fósseis, e mais recentemente foi introduzida ao sistema a biotecnologia, que utiliza cultivares geneticamente modificadas.

O aumento do território agrícola brasileiro traz em sua esteira alto nível de mecanização da agricultura, o uso intensivo de fertilizantes e agrotóxicos. Este cenário aliado ao manejo inadequado do solo, praticado em grande parte das áreas agrícolas brasileiras, vêm aumentando os índices de erosão do solo, resultando em perda anual no Brasil de 600 milhões de toneladas de solo arável (MINELLA *et al.*, 2009). Além das consequências para a produção de alimentos, a perda da camada superficial do solo causada pelos processos erosivos, resulta na mobilização e transferência de nutrientes, sedimentos e agrotóxicos para regiões de deposição e para os corpos hídricos.

A partir de 2008, o Brasil passou a ocupar a posição mundial de maior consumidor de agrotóxicos do mundo. Atualmente consome 20% do que é comercializado mundialmente (BOMBARDI, 2017; CARNEIRO; PIGNATI, 2012; SANTOS *et al.*, 2018). A problemática da presença e persistência desses compostos nos ambientes se deve aos efeitos negativos que os agrotóxicos promovem aos organismos não alvos (LOVISON SASSO *et al.*, 2021). A exposição aos agrotóxicos tem sido relacionada a distúrbios mentais comuns e depressão (CAMPOS *et al.*, 2016), doenças vasculares (WAFI *et al.*, 2013), alteração hormonal e atraso da puberdade (YE *et al.*, 2017), morte celular, efeito genotóxico, mutagênico e carcinogênico (BENEDETTI *et al.*, 2013). Os casos de intoxicação por agrotóxicos registrados para os municípios da bacia hidrográfica do rio Soturno são de 14 a 39 por 100.000 habitantes enquanto no estado do Rio grande do Sul são registrados 4,46 casos a cada 100.000 habitantes (BOMBARDI, 2017).

Estima-se que aproximadamente 95% dos agrotóxicos aplicados chegam a destinos diferentes do seu local de aplicação, sendo que o maior receptor é o solo (BRADY E WEIL, 2016). O monitoramento da transferência de agrotóxicos para fora

dos locais de aplicação é necessário para compreender a dinâmica espacial e a variabilidade temporal destes contaminantes. A complexidade de interações entre as características das áreas de cultivo e as características físico-químicas das moléculas de agrotóxicos geram diferentes respostas de transporte de poluentes.

Nesse contexto, têm-se a bacia do Arroio Guarda-Mor com área de 9.350 hectares, tendo cerca de 120 km de cursos de água permanente que a drenam. Localizada na região da quarta colônia, resguarda um potencial histórico e turístico. Os municípios da região apresentam a riqueza biótica dos últimos remanescentes de floresta estacional caducifólia da região com a grande variação geomorfológica dos vales encaustados e encostas rochosas da Formação Serra Geral.

A atividade produtiva da bacia, normalmente voltada à agricultura e pecuária, é alicerçada em estabelecimentos de agricultura familiar de pequeno porte que ocupam, principalmente, áreas declivosas de solos rasos (ITAQUI, 2002; STÜRMER, 2008). Cargnin e Bezzi (2011), evidenciaram as transformações que vem ocorrendo na região pelo aumento do cultivo da soja, particularmente, em áreas que eram destinadas à pecuária.

Entender a relação e os mecanismos de transferência e deposição dos agrotóxicos é importante para que sejam adotadas técnicas que visem a reduzir à exposição a estes produtos químicos. Diversos estudos têm relacionado o transporte de agrotóxicos pelo escoamento superficial e erosão, ou ainda avaliam isoladamente a quantificação dos agrotóxicos que chegam aos corpos hídricos. Desta forma, o presente trabalho propõe estudar a presença e a transferência de agrotóxicos de encostas cultivadas, levando em consideração a conectividade entre encostas, zonas de deposição e o corpo hídrico.

## **2 HIPÓTESES**

Durante os eventos pluviométricos são carregados agrotóxicos juntamente com o escoamento superficial e sedimentos erodidos, sendo estes os grandes responsáveis pela mobilização e redistribuição dos agrotóxicos dentro da paisagem.

Moléculas de agrotóxicos com maior capacidade de adsorção são mais fortemente adsorvidas ao sedimento, assim estarão em maiores concentrações no sedimento e nas zonas de deposição.

A análise de agrotóxicos presentes nos corpos hídricos subestima a quantidade de agrotóxicos mobilizados, uma vez que grande parte dos agrotóxicos ficam nas zonas de deposição e não alcançam os corpos hídricos.

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVO GERAL**

Identificar a presença de agrotóxicos associada aos processos de formação do escoamento superficial e transferência de sedimentos em uma encosta cultivada com soja sob plantio direto.

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Descrever a variabilidade espacial da presença de agrotóxicos no solo considerando os processos de mobilização e redistribuição de sedimentos pela erosão e deposição.

Identificar a variabilidade das concentrações de agrotóxicos associados aos bancos de sedimentos e ao escoamento superficial na rede de drenagem.

Caracterizar a entrada dos agrotóxicos pelo escoamento superficial e os sedimentos de fundo no corpo hídrico, considerando os tipos de moléculas, suas características, a variabilidade espacial na encosta.

Caracterizar a concentração de agrotóxicos nos sedimentos erodidos nos bancos de deposição.

### **4 REFERENCIAL TEÓRICO**

#### **4.1 USO DE AGROTÓXICO NO BRASIL**

A partir da década de 60, com a revolução verde no Brasil, o Plano Nacional do Desenvolvimento (PND) definiu a obrigatoriedade da compra de uma cota de agrotóxicos para que os agricultores pudessem obter crédito rural (FERNANDES *et al.*, 2010). No início da década de 70, além do Plano Nacional de Defensivos Agrícolas também a academia passou a aderir hegemonicamente a este modelo no ensino e na pesquisa, assim a política econômica foi harmonizada com a de desenvolvimento técnico e científico (CARNEIRO *et al.*, 2012). Desde então, o consumo de agrotóxico aumentou de forma exponencial no país. A partir de 2008 o Brasil passou a ocupar a posição mundial de maior consumidor de agrotóxicos do mundo. Atualmente

consumindo 20% do que é comercializado mundialmente (BOMBARDI, 2017; CARNEIRO; PIGNATI, 2012; SANTOS *et al.*, 2018).

Há uma concentração no mercado de agrotóxicos em determinadas categorias. Os herbicidas, como categoria mais vendida, representam 58% do montante de agrotóxicos vendidos em 2017, que teve um aumento de 13% em relação à 2012. Em seguida, com 12%, apresentam-se os fungicidas e com 10% das vendas estão os inseticidas. Outras formulações somam aproximadamente 19% (IBAMA, 2018<sup>a</sup>).

A relação de comercialização de agrotóxicos por área plantada, entre 2007 e 2013, aumentou em 1,59 vezes, passando de 10,32 quilos por hectare (kg/sem) para 16,44 kg/sem (BRASIL, 2016). Em 2017, a comercialização de agrotóxicos no Brasil alcançou 539.944,94 toneladas de ingrediente ativo, sendo que o estado do Rio Grande do Sul foi responsável pela comercialização de 13% deste montante (IBAMA, 2018<sup>a</sup>).

A produção de commodities como a soja, milho, cana e algodão, tem ocupado lugar de destaque na pauta de produtos brasileiros exportados, concentrando cerca de 85% do total de agrotóxicos utilizados no país (SANTOS *et al.*, 2018). A soja é responsável por 71% do volume total de agrotóxicos utilizados no país e ocupa o primeiro lugar entre os produtos exportados (BOMBARDI, 2017). De 2009 a 2013, a área de cultivo de soja aumentou 79%, acompanhado de um aumento na produção de 84% e crescimento de 130% nas vendas de agrotóxicos. Evidenciando que o aumento na produção está mais relacionado à expansão de área de cultivo do que ao aumento da produtividade pelo aumento do uso de fertilizantes e agrotóxicos (BOMBARDI, 2017; CARNEIRO; PIGNATI, 2012; SANTOS *et al.*, 2018)

Devido à valorização econômica do plantio de produtos como a soja e a cana de açúcar, muitos agricultores acabam aderindo a estas culturas. No entanto, este tipo de cultivo é acompanhado pelo aumento significativo da área cultivada, abandono de técnicas de manejo tradicionais, uso intensivo de maquinário submetendo os pequenos agricultores a cultivar em terras marginais, áreas ambientalmente suscetíveis à erosão (BOMBARDI, 2017; MORGAN, 2005).

Em 2018, o texto do Projeto de Lei nº 6.299/2002, foi aprovado por comissão da câmara. O Projeto se refere ao pacote de mudanças no Marco Legal dos Agrotóxicos (Lei 7.802/1989) e pretende centralizar as atribuições de fiscalização, análise e registro de agrotóxicos no Ministério da Agricultura e Pecuária (MAPA) (BRASIL,

1989). A Lei 11.105 de 2015, dispõe sobre a Política Nacional de Biossegurança, em seu artigo 1º reconhece o princípio da precaução de forma expressa na legislação brasileira (BRASIL, 2005). Na prática, o PL 6.299 pretende facilitar o registro e venda de produtos elaborados com substâncias tóxicas no país, contrariando o princípio de precaução. De acordo com o sistema de agrotóxicos do Instituto Brasileiro de Meio Ambiente (IBAMA), em 2017, foram registrados 259 novos produtos formulados, a tendência é de que a partir da aprovação da nova lei haja maior liberação de novos produtos formulados.

Para o Instituto Nacional do Câncer (INCA) tal modificação colocará em risco trabalhadores da agricultura, residentes em áreas rurais ou consumidores de água ou alimentos contaminados, pois levará à possível liberação de agrotóxicos responsáveis por causar doenças crônicas extremamente graves e que revelem características mutagênicas e carcinogênicas (INCA, 2018). Os casos de intoxicação por agrotóxicos registrados para os municípios da bacia estudada são de 14 a 39 por 100.000 habitantes enquanto no estado do Rio grande do Sul são registrados 4,46 casos a cada 100.000 habitantes (BOMBARDI, 2017).

Os seres humanos podem ser expostos aos agrotóxicos de diversas maneiras associadas a diferentes intensidades. Muitos distúrbios de saúde foram associados à exposição de agrotóxicos como doenças neurodegenerativas incluindo Alzheimer, Parkinson, esclerose lateral amiotrófica (ELA), transtorno do déficit de atenção e hiperatividade (TDAH) e autismo (MOSTAFALOU & ABDOLLAHI, 2018; SABARWAL, KUMAR & SINGH, 2018). Estudos experimentais e observacionais relacionam principalmente os agrotóxicos organoclorados e organofosforados na indução, transformação e a proliferação de células mamárias de caráter maligno (PERTILE *et al.*, 2018). Segundo Faria, Fassa e Meucci (2014) as micro-regiões brasileiras com maior uso de agrotóxicos apresentam as maiores taxas de suicídio.

No Rio Grande do Sul efeitos toxicológicos em seres humanos, tem sido relacionado à exposição aos agrotóxicos. Murussi *et al.* (2014) avaliaram parâmetros oxidativos no sangue de trabalhadores rurais, do município de Ibirubá e os resultados demonstram alteração oxidativa nestas pessoas quando comparados com o grupo controle, principalmente pela possível inibição da atividade da acetil colinesterase (AchE), que desempenha um papel essencial no sistema nervoso central para os seres humanos. O grau de inibição da AchE está correlacionado com a quantidade e

toxicidade dos pesticidas que os organismos foram expostos. Em Venâncio Aires, um dos maiores produtores de tabaco do estado, que produz mais de 25 mil toneladas de fumo por ano, verificou-se um grande número de agricultores com os valores de creatinina aumentados e inibição da AchE em 74% dos indivíduos do sexo masculino (LOVISON SASSO et al., 2021; GOETHEL *et al.*, 2013). Estudo recente realizado no Rio Grande do Sul, demonstrou mudanças nos parâmetros oxidativos avaliados no sangue de agricultores familiares indicando a perda iminente da função dos mecanismos de defesa antioxidantes e imunológicos. Verificou-se no grupo exposto aos agrotóxicos níveis aumentados de TBARS e proteína carbonilada, além da diminuição da atividade enzimática de BuCHE, SOD, CAT, GR e GPx, bem como expressão irregular dos biomarcadores imunológicos IL-8 e IL-10. Esses sinais podem gerar um quadro crítico na defesa imunológica e antioxidante capaz de desencadear efeitos adversos no organismo desses indivíduos (LOVISON SASSO et al., 2021).

Portanto, entender a dinâmica de transferência do ponto de aplicação à contaminação de compartimentos ambientais é importante para prever onde pode ocorrer a exposição aos agrotóxicos. Desta forma pode-se indicar medidas de gestão e manejo que visem diminuir a exposição aos agrotóxicos evitando possíveis intoxicações.

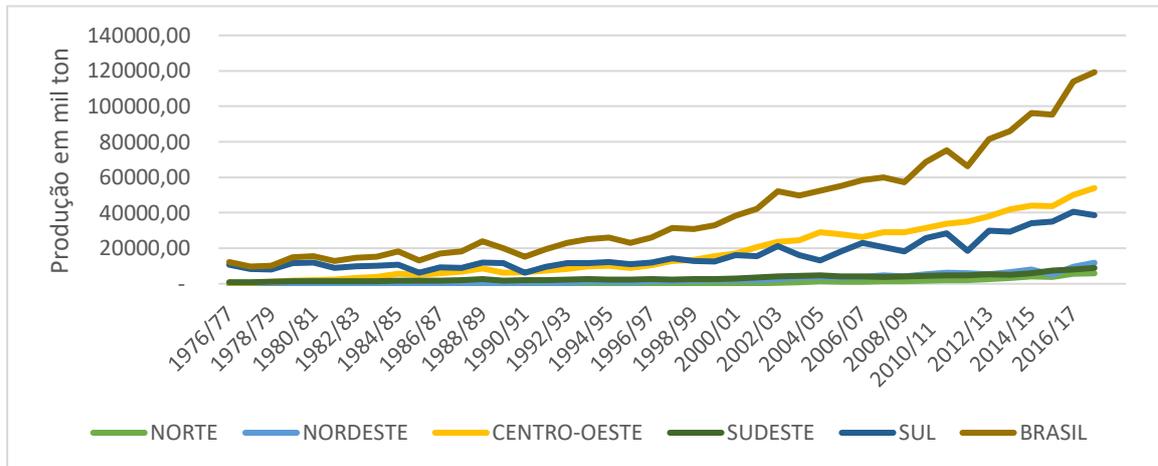
#### **4.2 PRODUÇÃO DE SOJA NO BRASIL**

A produção mundial de soja em 2019/2020 foi de 337,298 milhões de toneladas, o Brasil produziu o total de 124,845 milhões de toneladas, sendo assim foi o maior produtor mundial do grão seguido pelos Estados Unidos com 96,676 milhões de toneladas de soja (CONAB, 2020; USDA, 2020). Dados históricos da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) demonstram o crescimento paralelo entre a produção da soja e o aumento da área cultivada no País (Figuras 1 e 2).

A partir de 1998 houve um significativo incremento da produção devido à inserção da soja transgênica. Em 2016, o país liderou o crescimento do cultivo de espécies geneticamente modificadas, aumentando em 11% sua área plantada com transgênicos e atualmente 96,5% de toda soja plantada Brasileira é transgênica. O aumento do plantio da soja transgênica está relacionado ao aumento do consumo de herbicidas à base de glifosato. O montante comercializado em 2017, somente deste ingrediente ativo, alcançou 173.150,75 toneladas (CARNEIRO & PIGNATI, 2012;

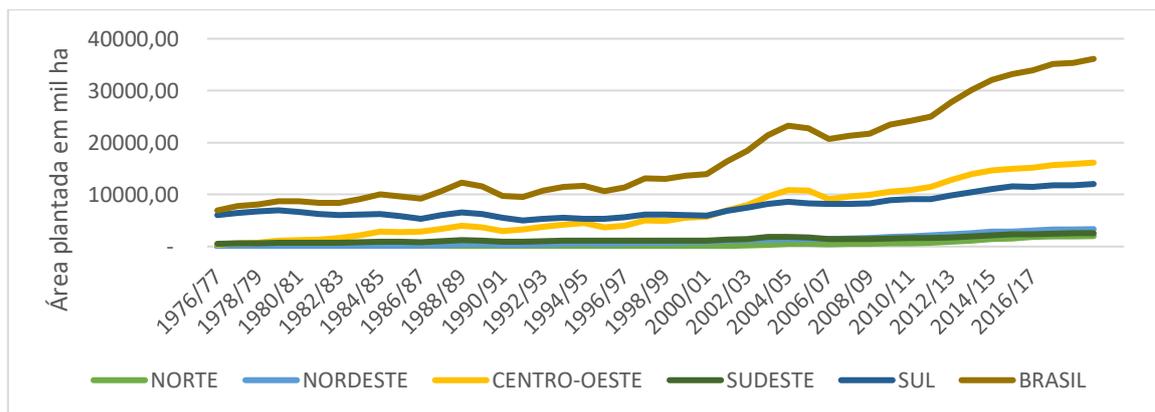
IBAMA, 2018<sup>a</sup>; ORENSTEIN, 2018). Segundo o relatório publicado pela National Academy of Sciences (2016) o uso regular de transgênicos na agricultura não significou ganhos reais de produtividade no campo, mesmo com a utilização de maiores quantidades de agrotóxicos.

Gráfico 1 - Série Histórica de Produção de Soja 1976-2017.



Fonte: adaptado CONAB, 2018.

Gráfico 2 - Série Histórica de Área Plantada de Soja no Brasil 1976–2017.



Fonte: adaptado CONAB, 2018.

O consumo interno de soja em grão é de 59,000 milhões de toneladas (CONAB, 2020). Portanto, grande parte da soja é produzida para exportação na forma de soja em grão (68,1 milhões de toneladas), em farelo (14,2 milhões de toneladas), em óleo (1,3 milhões de toneladas). O total exportado moveu, em 2018, U\$ 31,7 bilhões (MAPA, 2018).

O Rio Grande do Sul é o terceiro estado maior produtor de soja no Brasil. Segundo a CONAB (2018) a produção foi de 16,968 milhões de toneladas com área

plantada de 5,692 milhões de hectares. A área de cultivo cresceu quase dois milhões de hectares na última década, principalmente em áreas não tradicionais, como a Metade Sul e a região da Campanha. A expansão da soja avançou sobre áreas de arroz e pastagens. A expectativa, segundo a Emater, é que a cultura continue expandindo em termos de área plantada para 2019 (EMATER, 2018).

#### **4.2.1 Principais agrotóxicos utilizados na cultura de Soja**

Estima-se que para o cultivo de soja seja utilizado 17,7 litros de agrotóxico por hectare (BOMBARDI, 2017; PIGNATI et al., 2017). Segundo o Ministério Agricultura e Pecuária (MAPA), estão registrados, aproximadamente, 129 ingredientes ativos de agrotóxicos para a cultura da soja e são formulados mais de 950 produtos da combinação destes ingredientes ativos. Os herbicidas possuem 43 ingredientes ativos registrados, os inseticidas possuem 51 e os fungicidas 29 (MAPA, 2018). O ingrediente ativo mais vendido em 2018 foi o Glifosato com 173.150 toneladas, seguido pelo 2,4D com 57.389 toneladas (IBAMA, 2018).

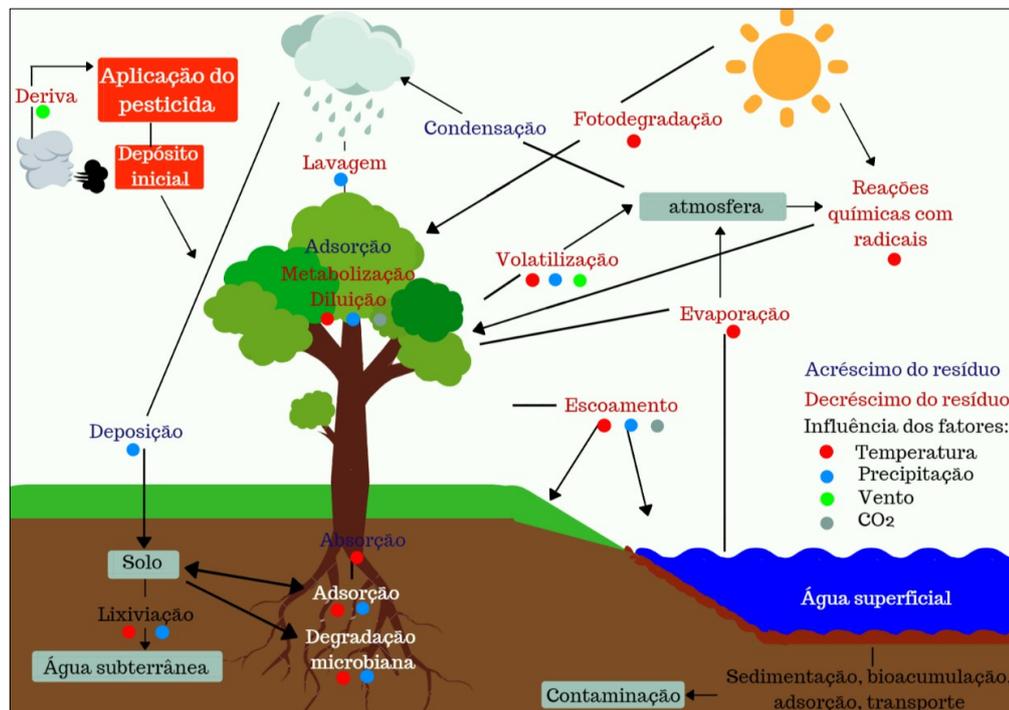
O controle de plantas daninhas é realizado, principalmente, com a utilização de produtos à base de paraquat, paraquat + diuron, glyphosate, 2,4-D, chlorimuron, carfentrazone ou a mistura formulada de glyphosate + imazethapyr. O número de aplicações e as doses a serem utilizadas variam, em função da comunidade presente na área e seu estágio de desenvolvimento (EMBRAPA SOJA, 2013). Na região estudada, foi relatado pelos agricultores o uso, principalmente, de glifosato, 2,4 D, Dicloreto de Paraquate, Imazetapir e Trifloxistrobina com protioconazol.

A cultura da soja está sujeita, durante todo o seu ciclo, ao ataque de diferentes espécies de insetos-praga. Algumas práticas atualmente utilizadas pelos sojicultores como o uso de inseticidas de amplo espectro de ação em mistura com herbicidas para dessecação de plantas daninhas, ou em pós-emergência, ou ainda, por ocasião das aplicações de fungicidas (“aproveitamento de operações”) tem levado a áreas totalmente desequilibradas e com sérios problemas de pragas. Nessas áreas, as pragas principais vêm ocorrendo em níveis populacionais cada vez mais elevados e outros insetos e ácaros que, normalmente, eram considerados secundários, vem causando danos que acabam intensificando o uso de agrotóxicos. Além disso, a ocorrência em muitas regiões de populações de insetos resistentes tem sido constatada (EMBRAPA SOJA, 2013).

### 4.3 AGROTÓXICOS NO AMBIENTE

Ao ser introduzido no ambiente, o agrotóxico, é distribuído entre os diferentes compartimentos ambientais (água, ar, solo e biota) de acordo com suas propriedades (SILVA & FAY, 2004). A Figura 1, demonstra esquematicamente a complexidade das interações entre essas moléculas de agrotóxico e os fatores e processos que influenciam no seu destino e degradação. Segundo Spadotto et al. (2004), os processos são: transformação (degradação química e biológica), retenção (adsorção, dessorção) e transporte (deriva, volatilização, lixiviação, escoamento superficial e erosão). Este extenso número de fatores e processos que interagem no solo implica a necessidade de inúmeros testes para construir a compreensão abrangente acerca da previsão do transporte de agrotóxicos.

Figura 1 - Ilustração dos fatores ambientais que influenciam o destino dos pesticidas após a aplicação.



Fonte: adaptado Delcour, Spanoghe e Uyttendaele, 2015.

O monitoramento da transferência de agrotóxicos para fora dos locais de aplicação é necessário para compreender a dinâmica espacial e a variabilidade temporal de contaminantes. A complexidade de interações entre as características das bacias hidrográficas e as características físico-químicas das moléculas de agrotóxicos geram diferentes respostas de transporte de poluentes. Os processos de

mobilização e transferência de poluentes na escala de bacia hidrográfica são governados principalmente pelos eventos pluviométricos (MORGAN, 2005).

#### 4.3.1 Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos

Os parâmetros físico-químicos do princípio ativo são importantes para a compreensão do destino final dos agrotóxicos no ambiente. Dentre eles os mais usados são: coeficiente de partição em octanol/ água ( $K_{ow}$ ), solubilidade da molécula, tempo de vida no solo e na água e a constante da Lei de Henry ( $K_H$ ), ainda diversos estudos utilizam o coeficiente de partição de carbono orgânico ( $k_{oc}$ ), como um dos principais parâmetro de modelagem na predição de concentração de agrotóxicos no perfil do solo (ANLAUF, SCHAEFER & KAJITVICHYANUKUL, 2018; LAMMOGLIA *et al.*, 2018) e nos recursos hídricos na escala de bacias hidrográficas (DABROWSKI *et al.*, 2002; DABROWSKI & BALDERACCHI, 2013; WU *et al.*, 2004). Este coeficiente demonstra a capacidade de o agrotóxico ser adsorvido à matéria-orgânica. A importância desse parâmetro é atribuída ao fato de que o carbono orgânico atua como principal sorvente de agrotóxicos (HOLVOET, SEUNTJENS & VANROLLEGHEM, 2007).

Substâncias que possuem  $K_{oc}$  menores que  $150 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  são altamente solúveis, sendo mais susceptíveis à infiltração no solo ou transporte via escoamento superficial, e podem ser mais rapidamente biodegradadas (BARCELÓ & HENNION, 1997). Moléculas com  $K_{oc}$  maior que  $2.000 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  apresentam baixa solubilidade e forte adsorção à matriz do solo, permanecendo indisponíveis tendem a menores taxas de biodegradação (BARCELÓ & HENNION, 1997; OCHOA & MAESTRONI, 2018). Substâncias com coeficientes maiores que  $1000 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  tem a erosão como principal via de transporte para outros compartimentos ambientais (DABROWSKI *et al.*, 2002; HOLVOET, SEUNTJENS & VANROLLEGHEM, 2007).

O coeficiente de partição em octanol/água ( $k_{ow}$ ) é expresso como  $\log k_{ow}$  a maioria dos agrotóxicos está entre 2 e 7. Este coeficiente está relacionado com a solubilidade em água, com os coeficientes de adsorção solo/sedimento e com as propriedades hidrofílicas e lipofílicas da molécula (LAVORENTI *ET AL.*, 2003; SILVA & FAY, 2004).

Agrotóxicos com  $\log k_{ow}$  maior que 3, demonstram forte tendência à acumulação em tecidos lipídicos, podendo se acumular em membranas biológicas, organismos

como invertebrados do solo, partes de plantas e materiais orgânicos (BARCELÓ & HENNION, 1997; SILVA & FAY, 2004). Se o  $k_{ow}$  for relacionado com a natureza e quantidade de matéria orgânica presente no solo pode ser utilizado como parâmetro da afinidade de uma molécula orgânica pela fração orgânica solo (LAVORENTI *et al.*, 2003).

A solubilidade em água define a quantidade máxima que dada molécula é capaz de ser dissolvida a uma dada temperatura e pH (SILVA & FAY, 2004). Este fator indica a tendência do pesticida de ser transportado via escoamento superficial ou lixiviado no perfil do solo (OCHOA & MAESTRONI, 2018). Em solos com grande quantidade de macroporos estruturados e baixo coeficiente de adsorção, a lixiviação se torna importante via de transporte de moléculas, podendo alcançar o lençol freático (HOLVOET, SEUNTJENS & VANROLLEGHEM, 2007; ANLAUF, SCHAEFER & KAJITVICHYANUKUL, 2018).

A volatilização é o movimento mais provável de agrotóxicos após a pulverização, podendo entrar no ar como minúsculas gotas ou deriva de vapor (Holvoet, Seuntjens e Vanrolleghem, 2007; Ochoa e Maestroni, 2018). A tendência do pesticida volatilizar é relacionada à constante da Lei de Henry ( $K_H$ ), que estima a destruição do agrotóxico entre o ar e sua concentração na água (BARCELÓ & HENNION, 1997). De forma geral, quanto maior o valor de  $K_H$  maior será seu potencial de volatilização, conseqüentemente, menor será a solubilidade e concentração do agrotóxico no solo e na água (BARCELÓ & HENNION, 1997; OCHOA & MAESTRONI, 2018).

A persistência de uma molécula orgânica em diferentes compartimentos é expressa pela meia vida, caracterizada pelo tempo requerido para que metade da concentração do composto seja degradado, independente da concentração inicial no ambiente. Não existe um valor exato da meia vida, uma vez que a biodegradação é fortemente influenciada pelas condições ambientais, sensível a variações no local, no solo e no clima (SILVA & FAY, 2004).

A meia-vida pode estimar se um agrotóxico tende a se acumular no meio ambiente, podendo ser separados em três grupos para estimar a persistência: não persistentes (menos de 30 dias de meia-vida), moderadamente persistentes (30 a 100 dias) ou persistentes (acima de 100 dias) (KERLE, JENKINS & VOGUE, 1994). Os pesticidas com meias-vidas mais curtas tendem a acumular-se menos porque são muito menos propensos a persistir no meio ambiente. Em contraste, os pesticidas com

meias-vidas mais longas são mais propensos a se acumularem após repetidas aplicações. Isso pode aumentar o risco de contaminação de águas superficiais próximas, águas subterrâneas, plantas e animais (KERLE, JENKINS & VOGUE, 1994).

As condições ambientais para que ocorra a decomposição dos agrotóxicos são fatores importantes para determinar a meia vida. A decomposição pode ser biótica (microbiana) ou ocorrer por degradação abiótica (reações químicas e fotoquímicas). Algumas reações como hidrólise, interações com radicais livres e dissipação fazem com que o agrotóxico perca a atividade para o qual foi sintetizado, no entanto não significando que ele se tornou menos tóxico (SILVA & FAY, 2004).

#### **4.3.2 Solo e a transferência de Agrotóxicos**

A degradação do solo causada pela erosão é uma das consequências da agricultura moderna que traz em sua esteira: o aumento das áreas de cultivo, aumento do nível de mecanização da agricultura e o pacote tecnológico com uso intensivo de fertilizantes e agrotóxicos (BOMBARDI, 2017; MORGAN, 2005). No Brasil, a deterioração do solo ocorre, principalmente, devido ao seu uso excessivo, utilizando técnicas inadequadas de manejo, resultando em uma perda anual de 600 milhões de toneladas de solo arável, o que representa a perda econômica de 4 bilhões de dólares por ano (MINELLA *et al.*, 2009).

Além das consequências para a produção de alimentos, a perda da camada superficial do solo causada pelos processos erosivos, resulta na transferência de nutrientes, sedimentos e agrotóxicos para os corpos hídricos e regiões de deposição (BORTOLUZZI *et al.*, 2006; PELLEGRINI *et al.*, 2008, 2015; MINELLA *et al.*, 2011).

Estima-se que aproximadamente 95% dos agrotóxicos aplicados chegam a destinos diferentes do seu local de aplicação, sendo que o maior receptor é o solo (BRADY E WEIL, 2016). O manejo inadequado do solo pode promover a sua compactação, reduzindo a capacidade de infiltração de água no solo. Quando a entrada de água excede a taxa de infiltração, o escoamento superficial se torna uma das principais vias de perda de agrotóxico dissolvido e/ou adsorvido em sedimentos (SILVA E FAY, 2004). Após a mobilização de partículas de solo pelos processos erosivos, os sedimentos podem ser depositados em zonas como planícies, talwegues de corpos hídricos ou ainda podem ser transportados em suspensão (WANG *et al.*, 2010).

Outro fenômeno erosivo que pode influenciar na transferência de agrotóxicos nas encostas é a erosão subsuperficial conhecida como piping. Características geomorfológicas e climatológicas específicas como variações texturais nas interfaces do solo, de horizontes permeáveis para horizontes com menor permeabilidade ou a interface solo-rocha, que pode formar fluxos horizontais preferenciais de água subterrânea através de macroporos e galerias (BOVI *et al.*, 2020). Esse tipo de erosão pode ser ainda mais significativa na perda de solo, carreando sedimentos e compostos diluídos ou adsorvidos, podendo comprometer a conservação da água e do solo (BERNATEK-JAKIEL E POESEN, 2018; BOVI *et al.*, 2020; PEREYRA *et al.*, 2020). O piping não apenas resulta em formas erosivas, mas também pode levar à formação de depósitos. Após a exfiltração a capacidade de transporte diminui e pode formar depósitos em leque ou ainda montes de sedimentos (BERNATEK-JAKIEL E POESEN, 2018).

O potencial de transferência de dois inseticidas Neonicotinóides (Imidacloprid e clotianidina) foram avaliados através de simuladores de chuva. Os solos utilizados possuíam a seguinte composição: 43% de areia, 33% silte e menor fração de argila 23%. Dois eventos de chuva de intensidade de 70 mm/h com 1h de duração foram simulados em parcelas com inclinação de 5%. A principal via para ambos agrotóxicos foi associada aos sedimentos, 10,8% e 7,93% da massa aplicada do Imidacloprid e clotianidina, respectivamente. A concentração dos agrotóxicos reduziu continuamente com a duração da chuva, e aumentou gradualmente a massa de agrotóxicos na segunda camada do solo (1-5 cm). Comparativamente Imidacloprid foi mais suscetível ao transporte via escoamento superficial, na ordem de 2 vezes em relação a clotianidina. Os resultados apontam a maior perda de Clotianidina adsorvidos aos sedimentos (YADAV E WATANABE, 2018<sup>a</sup>).

Silva *et al.* (2018) avaliaram o potencial de transporte pela erosão hídrica e eólica do glifosato e seu principal metabólito aminometilfosfônico (AMPA) em solos da União Européia durante a primavera e o verão. Os compostos foram avaliados em solo superficiais, uma vez que o glifosato e o AMPA adsorvem-se e acumulam-se fortemente nos centímetros superiores dos solos. Para a profundidade avaliada de até 15 ou 20 cm, 21% dos solos cultivados com soja continham glifosato e 45% das amostras continham AMPA. Além disso, os autores encontraram vários hotspots de glifosato, evidenciando que os bancos deposicionais podem ser importantes na

distribuição e acumulação destes compostos. As taxas de perdas de solo pela erosão foram utilizadas para estimar a quantidade de glifosato e AMPA que podem ser transferidos para outros compartimentos ambientais. Desta forma a erosão hídrica pode levar a maiores exportações potenciais dos compostos, com exportações máximas estimadas de  $9753 \text{ mg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$  até  $47.667 \text{ mg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$ , dependendo do teor destes compostos adsorvidos ao solo.

Yang *et al.* (2015) utilizaram simuladores de chuva, com intensidade de  $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  durante  $1 \text{ h}$  buscando entender como funciona a transferência de glifosato através do escoamento superficial e erosão hídrica. Foram aplicadas duas doses do agrotóxico e testados em solo superficial franco argiloso (0-30 cm) do Planalto Loess em Yangling, China. Foi observado que 4-5% do glifosato aplicado inicialmente foi transportado por escoamento superficial na fase dissolvida, enquanto 8-11% do glifosato aplicado foi transportado por sedimentos em suspensão. Nos solos, a maior concentração de glifosato estava retida nos primeiros 2 cm de profundidade. Durante a chuva, tanto no escoamento quanto na carga suspensa a concentração de glifosato e o AMPA diminuíram com a duração do evento e quase metade do glifosato foi transferida nos primeiros 15 min de precipitação. Sendo que transporte associado a partículas foi o principal modo de transferência do glifosato.

O glifosato foi estudado em colunas com solos que correspondem a um Haplustoll Entic-grosso da Província de Córdoba, na Argentina. Okada, Costa e Bedmar (2016) detectaram que 67,53% dos compostos foram encontradas nos 5 cm superficiais do solo. Neste estudo, o teor de glifosato correlacionou-se mais fortemente à argila ( $r = 0,89$ ) do que à matéria orgânica ( $r = 0,44$ ), podendo ser relacionado com a capacidade de troca de cátions (CTC) do solo. Os tempos de meia vida do glifosato e do AMPA são altamente variáveis, pois dependem das condições edáficas e ambientais, principalmente temperatura e umidade do solo, que podem potencializar a persistência destes compostos. A meia vida destes compostos nestes solos variou de 100 a 457 dias. Em solos europeus a persistência destes compostos foi em média de 143,3 dias para o glifosato e 514,9 dias para o AMPA (EFSA, 2015).

Solos com elevadas concentrações de carbono orgânico, óxidos, hidróxidos, substâncias húmicas, teor de argila, como os tropicais, tendem a sorver fortemente os agrotóxicos (OCHOA & MAESTRONI, 2018). Desta forma, moléculas adsorvidas à matriz do solo tendem a permanecer indisponíveis temporariamente ou

permanentemente, podendo ser transportados através de processos de erosão (DAAM E BRINK, VAN DEN, 2010; OCHOA & MAESTRONI, 2018). Ainda podem atuar como meio de supressão ou fonte de contaminação através da sorção e dessorção que são influenciadas pelo pH, potencial redox, força iônica, íons competidores e constituintes orgânicos e minerais do solo (BRADY & WEIL, 2016; MEURER, 2012; POISSANT *et al.*, 2008).

A alta adsorção de agrotóxicos ao carbono tem sido documentada por diversos pesquisadores (SCOW & JOHNSON, 1996; BAILEY & WHITE, 1970; SHAPIR, MANDELBAUM & FINE, 2000; HUANG & LEE, 2001). Nos Estados Unidos foram realizados estudos para medir a interação entre clorpirifós e matéria orgânica dissolvida, derivada da aplicação de efluentes de aves, suínos e bovinos. Os resultados indicaram que a matéria orgânica dissolvida pode facilitar o movimento de agrotóxicos do solo pela formação de complexos principalmente com agrotóxicos com maior solubilidade, resultando na redução da sorção de clorpirifós pelo solo aumentando o seu potencial de mobilidade. No entanto, a matéria orgânica inserida pode aumentar a biodegradação de agrotóxicos, uma vez que fornece fontes de energia para os microrganismos que estão envolvidos na degradação, como relatado por Shapir, Mandelbaum e Fine (2000) em ensaio realizado com Atrazina em solo arenoso, onde além de servir de fonte de carbono a introdução de lodo e efluentes líquidos aumentou a complexação de Atrazina. Além disso, o transporte está relacionado à variabilidade espacial das propriedades do solo e / ou à heterogeneidade da qualidade do efluente (HUANG & LEE, 2001).

Barriuso e Koskinen (1996) utilizaram fracionamento para determinar o papel da fração de constituintes orgânicos na adsorção de Atrazina marcada com anel  $C^{14}$  aplicada em lisímetros no campo. O solo foi fisicamente fracionado em frações: > 200, 50-200, 20-50, 5-20, 2-5, 0,2-2 e <0,2  $\mu\text{m}$ . Os pesquisadores verificaram que a maior proporção de resíduos de Atrazina tendeu a ser adsorvido pela fração de argila (0,2-2  $\mu\text{m}$ ), que também continha 50% da concentração de carbono orgânico do solo. A proporção de resíduos ligados ao conteúdo de carbono orgânico diminuiu com o aumento do tamanho da partícula, sendo assim as maiores concentrações do agrotóxico foram encontradas adsorvidas às menores partículas.

Mello (2006), estudou uma pequena bacia hidrográfica caracterizada por possuir solos do tipo Cambissolo Háplico, localizada no município de Arvorezinha, RS. Neste

estudo, a autora constatou baixo conteúdo de carbono nos solos que estão há mais de 25 anos sob cultivo convencional de fumo, além disso este tipo de manejo apresentou a maior movimentação de sedimentos. As menores exportações foram verificadas nas áreas sob cultivo mínimo e áreas de plantio direto, respectivamente. Nas áreas que ocorrem as maiores perdas de solo ocorreu a maior exportação de carbono orgânico total, o que pode diminuir a qualidade da água dos rios, uma vez que a fração mineral apresenta elevada capacidade de troca de cátions, sendo capaz de carrear agrotóxicos e outros poluentes para os corpos hídricos.

A redistribuição do carbono foi estudada por Wang et al. (2010) a fim de avaliar o papel da erosão no ciclo do carbono em duas pequenas bacias agrícolas na Bélgica. Os autores utilizaram diversas técnicas, primeiro foi estimado a quantidade de carbono associado a sedimento (erodido, depositado e exportado) e posteriormente essas frações foram relacionadas às propriedades do solo e dos sedimentos. Neste estudo, a maior parte do carbono mobilizado não foi mineralizado durante os eventos de erosão, mas foi depositado dentro da bacia ou exportado com o escoamento superficial, sendo que estes foram os processos dominantes para explicar a dinâmica de carbono local. O enriquecimento carbono em bancos de sedimentos erodidos foi maior do que o enriquecimento de argila, comparativamente com o solo de origem. Os autores acreditam que a seletividade do transporte e deposição pelos processos erosivos podem levar à separação de contaminantes em diferentes pontos que diferem em quantidade e qualidade.

Walling e Owens (2003) verificaram em seu estudo que há acúmulo de nutrientes e contaminantes associados a sedimentos depositados em ambientes de várzeas. O estudo quantificou a sedimentação na planície de inundação associada à eventos pluviométricos através de esteiras “astroturf” instaladas em locais de deposição fina. Estas estimativas foram combinadas com o valor de perda anual de sedimentos para duas bacias hidrográficas no rio Swale (1346 km<sup>2</sup>) e no rio Aire (1002 km<sup>2</sup>), no Reino Unido. Os resultados para o rio Swale indicam que a deposição de contaminantes associados a sedimentos nas planícies aluviais podem chegar a 47% do fluxo total, para o rio Aire variaram até 26%.

Os contaminantes depositados em bancos aluviais, dependendo da dinâmica fluvial, podem ser remobilizados para dentro dos sistemas fluviais e podem influenciar no balanço entre as fontes e sumidouros destes contaminantes (TIECHER *et al.*, 2017;

WALLING & OWENS, 2003). Desta forma, o fluxo de poluentes associado a sedimentos medido somente em ecossistemas aquáticos pode subestimar significativamente a massa total de contaminante mobilizada dependendo da dinâmica fluvial da bacia hidrográfica (WALLING & OWENS, 2003).

Em bacias hidrográficas brasileiras de até 1.2 km<sup>2</sup>, foi observado que a lavoura é a principal fonte de sedimentos nos corpos hídricos, variando de 62 a 64% (MINELLA *et al.*, 2009; MINELLA, WALLING & MERTEN, 2014; TIECHER *et al.*, 2015). No entanto, para bacia hidrográfica do Rio Guaporé, de 2032 Km<sup>2</sup>, a contribuição de sedimento advindo de lavouras foi de 15% (TIECHER *et al.*, 2017). Devido ao processo de deposição em várzeas nem todo sedimento erodido das encostas chega ao manancial (MINELLA, WALLING & MERTEN, 2014), sendo maior a ocorrência deste processo em grandes bacias hidrográficas, pois o transporte é limitado pelas perdas na transmissão do sedimento (GRIFFITHS, HEREFORD & WEBB, 2006).

Diversos estudos têm relacionado o transporte de agrotóxicos pelo escoamento superficial e erosão. Os processos de transporte de particulados são particularmente importantes para o transporte externo de pesticidas fortemente adsorvidos às partículas do solo, além deste a quantificação da extensão do transporte para fora da área de aplicação em especial para as águas superficiais e bancos deposicionais também deve ser explorada. No entanto, estes compartimentos foram analisados isoladamente, carecendo de trabalhos que avaliem a dinâmica de agrotóxico entre encostas cultivadas e os corpos hídricos, assim como foi explorada a redistribuição do carbono. Desta forma, entender a relação destes poluentes e os mecanismos de transferência e deposição dos agrotóxicos é relevante para que sejam adotadas técnicas que visem a reduzir à exposição de organismos a estes produtos químicos.

A lixiviação e o carreamento superficial destacam-se como vias de transporte de agrotóxicos. Na lixiviação as substâncias químicas são carreadas em solução e/ou adsorvidas à coloides juntamente com a água que escoam verticalmente na matriz do solo resultando na sua contaminação. Para avaliar o potencial de lixiviação, as principais características das moléculas de agrotóxicos devem ser determinadas, entre elas podemos destacar a meias-vidas de dissipação de campo e a sua mobilidade, além disso deve-se conhecer o potencial de adsorvente do solo que está

relacionado à presença de matéria orgânica, a capacidade de troca de cátions entre outras características.

Laabs et al. (2000) analisaram a lixiviação de agrotóxicos em um Latossolo Vermelho no Mato Grosso. Após 28 dias da aplicação 71% a 90% das quantidades aplicadas de herbicidas (atrazina, simazina e metolacoloro) foram encontrados a 10 cm de profundidade do solo e 0,8 a 2,0% foram lixiviadas da superfície do solo até 35 cm de profundidade. No mesmo estudo verificou-se uma menor mobilidade dos inseticidas (clorpirifós,  $\lambda$ -cyhalothrin, endossulfane  $\alpha$ , monocrotofos e trifluraline). Menos de 0,15% foram detectadas no perfil à maiores profundidades que 15cm, a partir de 25cm não foram encontrados no primeiro momento, só sendo detectados somente após eventos extremos que provavelmente provocaram a lixiviação por caminhos preferenciais. Os mesmos autores, avaliaram a meia-vida de dissipação de pesticidas no solo, que foram de 0,9 a 14 dias. Em comparação com estudos em regiões temperadas, as meias-vidas destes agrotóxicos foram mais curtas. Estes resultados foram associados pelos autores à maiores perdas por degradação e volatilização.

Dores et al. (2016) avaliaram a transferência por lixiviação e escoamento superficial de endossulfan e clorpirifos em parcelas de Latossolo cultivadas com algodão, de novembro de 2003 a abril de 2004. Em seu estudo, do total de agrotóxico aplicado, mais 80% de clorpirifos atingiu o solo e aproximadamente 60% do endossulfan foi inicialmente detectado no solo. Para ambos agrotóxicos o escoamento superficial foi uma via de transferência importante para corpos hídricos. Já o potencial de lixiviação foi o menor nos dois casos, do total de clorpirifós aplicado apenas 0,003% foi transferido por lixiviação no perfil do solo, enquanto 0,032% foi transportado via escoamento superficial, tanto dissolvido quanto associado a sedimento, sendo que associado ao sedimento teve maior contribuição com 0,028%. Para o endossulfan a principal via de transferência foi também através escoamento superficial, associado aos sedimentos devido ao alto valor de Koc representando 0,77%. A massa transferida pela forma dissolvida foi de 0,27% da massa total aplicada e a perda por lixiviação representou somente 0,013%.

Simulações realizadas por Aslam *et al.* (2018) avaliaram a influência da cobertura morta na lixiviação de dois herbicidas (glifosato e s-metolachlor). Os agrotóxicos não lixiviam da mesma maneira, foi observado maior lixiviação do

glifosato do que o s-metolachlor. Esta diferença pode estar relacionada com as características de adsorção das duas moléculas nos resíduos da cobertura, em que há uma maior dessorção de glifosato em comparação com o s-metolachlor. As simulações testaram os efeitos de diferentes padrões de chuva, sendo que a maior lixiviação ocorreu em simulações de baixa frequência e alta intensidade, 56% para s-metolachlor e 57% glifosato, do que alta frequência e baixa intensidade com 39% para s-metolachlor e 45% para o glifosato.

#### 4.3.4 Agrotóxico e Água

A entrada da poluição difusa em ecossistemas aquáticos causada por agrotóxicos ocorre principalmente por deposição atmosférica, fluxo de água subterrânea, deriva da pulverização, drenagem e escoamento (HOLVOET, SEUNTJENS & VANROLLEGHEM, 2007). O monitoramento da água superficial em exutórios representa o resultado final de todas as interações que ocorrem neste território heterogêneo, podendo atenuar ou acelerar os movimentos de massa e a propagação da matéria. Os principais fatores que governam o balanço global de agrotóxicos são: a tecnologia empregada na aplicação, as propriedades físico-químicas dos produtos químicos (SILVA & FAY, 2004) e do solo (ADAMS, 1973), a escala e as características da área de contribuição (POISSANT *et al.*, 2008), as condições climáticas (Wauchope, 1978), hidrológicas (NASH, HALLIWELL & COX, 2002; WAUCHOPE, 1978), a fisiografia da paisagem (KREUGER, 1998; WAUCHOPE, 1978) e o uso e manejo do solo (KREUGER, 1998).

A precipitação é o principal fator responsável pelo transporte dos agrotóxicos para os recursos hídricos, o que pode ser ampliado em grandes eventos pluviométricos precedidos de períodos de seca (DAAM & BRINK, VAN DEN, 2010; WAUCHOPE, 1978), chegando a representar 89% da carga de agrotóxicos transferida para sistemas aquáticos (RABIET *et al.*, 2010). Sendo assim, o transporte de agrotóxicos ocorre através da fração dissolvida ou adsorvida à sedimentos (CCANCCAPA *et al.*, 2016; KREUGER, 1998; LEFRANCQ *et al.*, 2017; RABIET *et al.*, 2010; VRYZAS *et al.*, 2009; WAUCHOPE, 1978).

Agrotóxicos que apresentam alta solubilidade, podem ser mais rapidamente distribuídos no perfil do solo pelo processo de infiltração quando o solo possui baixa umidade. A extensão do transporte vertical está relacionada com: a velocidade do fluxo da água, propriedades físicas e concentração de eletrólitos na água de lixiviação.

Agrotóxicos que tem como alvo a superfície do solo tendem a ser mais facilmente lixiviados devido ao modo de aplicação do que os aplicados em folhas (SILVA e FAY, 2004).

Wauchope (1978) estimou que a perda de agrotóxico por escoamento varia de 2% a 5% da massa total aplicada para agrotóxicos em pós molháveis, dependendo da inclinação do terreno e da resposta hidrológica e 1% ou menos para demais formulações, que representam a maioria dos agrotóxicos utilizados atualmente. O escoamento pode contribuir com a contaminação da água superficial e a lixiviação, principalmente em áreas de recarga, com a contaminação da água subterrânea. Pela conectividade dos aquíferos com corpos d'água superficial, dependendo do gradiente hidráulico, os agrotóxicos presentes na água subterrânea podem chegar à água superficial e vice versa (LEONARD e CHENG, 1990).

Ao longo de um evento ou entre eventos pluviométricos, é possível que o transporte de agrotóxicos ocorra por plumas de maior ou menor intensidade e concentração. Revelado pelo estudo de monitoramento de alta frequência de amostragem em eventos pluviométricos combinadas com análises de histerese de concentração-descarga. Assim, sistemas de monitoramento baseados em amostragens sazonais podem subestimar o transporte de poluentes, devido à natureza irregular e muitas vezes breve dos eventos de precipitação. No entanto, os estudos que tem um viés discretizado da transferência de agrotóxicos são muito onerosos, neste estudo foram necessárias amostragem a cada 2 minutos em 20 eventos pluviométricos, mas revela informações importantes sobre a ecotoxicidade e processos hidrológicos e hidroquímicas subjacentes que regem o transporte de pesticidas em cabeceiras de captação (LEFRANCQ *et al.*, 2017).

Para todos os eventos de escoamento, as concentrações de pesticidas se correlacionaram com a taxa de fluxo, indicando um efeito de concentração e não um efeito de diluição. As concentrações dos 8 compostos correlacionaram-se com as concentrações de sólidos suspensos totais (SST). Isto sugere que a mobilização e o transporte de pesticidas ocorreram ao longo de vias semelhantes ao SST, que foi em grande parte associado a chuvas intensas.

O agrotóxico Diuron foi monitorado, intra e intereventos pluviométricos, durante um ano. A área de contribuição da bacia hidrográfica era da ordem de 8 Km<sup>2</sup>, caracterizada por solos rasos e pelo cultivo de parreiras. O estudo relatou a grande

variabilidade espaço temporal da concentração de Diuron com maior transferência durante os eventos (89%) do total transferido para o ecossistema aquático. Pelos métodos de amostragem adotados, foi detectado que 0,57% do produto aplicado atinge o sistema aquático. Durante o ano de monitoramento a concentração média de Diuron foi de  $1,2 \pm 2,0 \mu\text{g} / \text{L}$ , o que excedeu a norma europeia de qualidade ambiental que admite valor médio anual de  $0,2 \mu\text{g} / \text{L}$ . Após o calendário de aplicação, as concentrações de Diuron continuaram detectáveis, mas em concentrações menores. Os autores atribuíram a presença da molécula aos processos lentos de movimentação de água pela matriz do solo através do escoamento subsuperficial (RABIET *et al.*, 2010).

Caldas *et al.* (2010) analisaram a presença de carbofurano, 2,4-D, Clomazone e Tebuconazol em água subterrânea em uma comunidade rural produtora de cebola, frutas e legumes no município de Rio Grande – RS. Poços variando de 2,5 a 37m foram monitorados uma vez por mês durante um ano. Não foi detectada concentrações de 2,4D e a ausência foi relacionada com sua baixa meia vida do composto no solo. No entanto, concentrações de carbofurano, Clomazone e Tebuconazol foram detectadas, mesmo em poços de maior profundidade. Para os autores, o transporte destes agrotóxicos está relacionado com volume dos eventos pluviométricos, permeabilidade do solo, taxa de recarga do aquífero e a capacidade de lixiviação dos agrotóxicos.

Estudo realizado em três bacias hidrográficas cultivadas com tabaco, no Rio Grande do Sul, avaliou a concentração de agrotóxico em água superficial e subsuperficial. Foram detectadas concentrações de agrotóxicos em épocas correspondentes ao calendário de aplicação da cultura do tabaco. Em água superficial concentrações de Clorpirifós, Imidacloprid, Atrazina e Clomazone foram encontradas. Em água subsuperficial, em 70% das amostras foram encontrados Clorpirifós, Imidacloprid, Atrazina e Clomazone. Os autores relacionam a rápida transferência destes agrotóxicos para o sistema aquático aos solos jovens e não profundos e às as condições superficiais do solo, como baixa cobertura, alta declividade e alta quantidade de chuvas, indicando que a principal via de transferência poderia estar relacionada às perdas de água e sedimentos (BORTOLUZZI *et al.*, 2007).

O mesmo grupo de pesquisa avaliou a presença de agrotóxicos durante eventos de chuva em três microbacias com diferentes condições de uso do solo em Agudo -

RS. A presença de Imidacloprid, Atrazina e Clomazone foi detectada nos córregos, de primeira e segunda ordem, das microbacias com lavouras de fumo e de reduzida mata ciliar. Na microbacia caracterizada com expressiva proteção dos córregos pela mata ciliar e de menor declividade nenhum agrotóxico foi detectado. Outro fator relacionado pelos autores que pode ter corroborado para a não detecção foi a maior vazão, devido ao talvez ser de terceira ordem, apresentando assim, efeito de diluição da concentração dos poluentes na água (BORTOLUZZI *et al.*, 2006)

Durante as safras de 2006/07, 2009/10, 2010/11 e 2013/14, foi realizado estudo em cinco bacias hidrográficas caracterizadas pela produção de arroz, no estado de Santa Catarina. O monitoramento realizado nestas bacias mostrou que, dos 21 produtos investigados, o herbicida bentazon e o inseticida carbofurano tiveram a maior ocorrência nas águas desses rios. Bentazon foi encontrado em todas as cinco bacias estudadas, enquanto o carbofuran foi encontrado em quatro das cinco bacias estudadas. No caso do arroz irrigado, o contato e dispersão dos agrotóxicos diretamente na água é a principal forma de transferência destes produtos, já que a água de irrigação pode facilmente alcançar córregos e rios ao longo da área de produção (DESCHAMPS *et al.*, 2013; NOLDIN *et al.*, 2015; VIEIRA *et al.*, 2016).

O glifosato foi estudado na bacia do córrego Maringá- PR, que drena 90 km<sup>2</sup>. Neste estudo, foram detectadas concentrações relacionadas com a cultura da soja na bacia. Em um dos trechos a concentração de glifosato ultrapassou o limite estabelecido pela Resolução nº 357/2005 (0,065 mg L<sup>-1</sup>). Para a autora, os baixos valores obtidos em alguns pontos podem estar associados à alta solubilidade e a rápida hidrólise do produto em meio aquoso e uma elevada taxa de degradação. O principal fator de transferência para os corpos hídricos foi associado a ocorrência de eventos pluviométricos nos dias anteriores às amostragens que pode ter promovido a rápida dispersão e diluição dos compostos (FREIRE *et al.*, 2012).

Apesar das diferentes escalas unidades fisiográficas de contribuição escoamento analisadas anteriormente percebe-se a urgência em desenvolver estudos e monitoramento ambiental dos corpos hídricos lênticos e lóticos que caracterizem o comportamento dos agrotóxicos a fim de questionar o status quo da produção agrícola hegemônica, uma vez que os agrotóxicos estão presentes em todos os compartimentos ambientais.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo localiza-se em uma propriedade rural de 54 hectares no município de Silveira Martins, Rio Grande do Sul, coordenadas 250570.31 m E e 6721960.95 m S (UTM). É realizado o plantio direto de soja no período do verão alternada com o cultivo a aveia no inverno. O sistema foi estudado durante a safra de verão 2018/2019 durante o cultivo de soja. O estudo compreende análises de agrotóxicos no solo, na água e no sedimento de fundo, coletados de 3 encostas A, B e C, com declividade média de 8,60%, 10% e 17,50%, respectivamente. O escoamento superficial das encostas converge para um açude de 4,3 hectares separado da lavoura por aproximadamente 1,5 m de vegetação arbustiva e poucos remanescentes arbóreos (Figura 2) o vertedouro do açude contribui com escoamento da bacia hidrográfica do rio Guarda Mor de 1,23 km<sup>2</sup> (Figura 3).

Figura 2 – Área de estudo sob cobertura de inverno de aveia no mês de junho sentido do escoamento indicado pelas setas azuis e as encostas A, B e C.

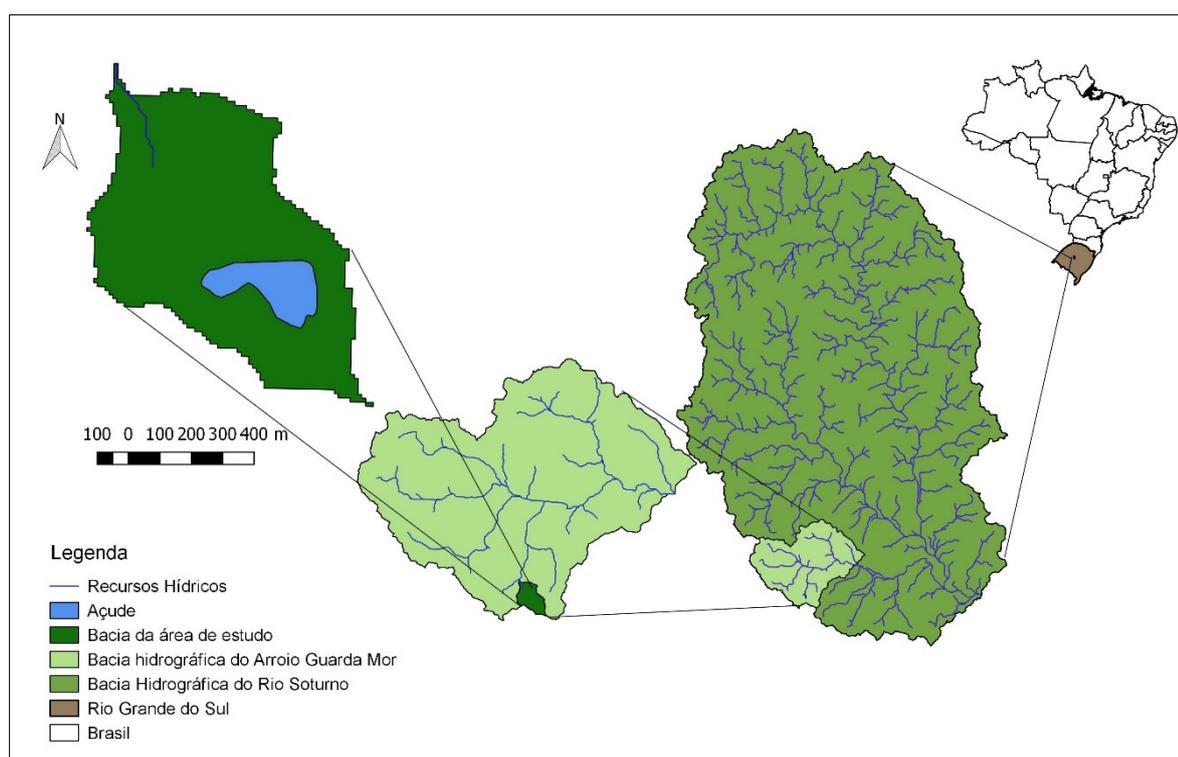


Fonte: Acervo da autora, 2018.

A área de estudo está localizada na bacia hidrográfica do Arroio Guarda-Mor situada na região central do estado do Rio Grande do Sul, região Sul do Brasil. A cabeceira do Arroio faz a divisa dos municípios de Ivorá, ao norte, e de Silveira

Martins, ao sul, pertencendo uma parte, no extremo oeste, ao município de Júlio de Castilhos, na altura do distrito de Três Mártires (Figura 3). O terço jusante da área de drenagem pertence ao município de Faxinal do Soturno. O rio Guarda Mor é afluente do rio Soturno que por sua vez é um afluente do rio Jacuí importante rio no Rio Grande do Sul, responsável por abastecer a região metropolitana de Porto Alegre onde vivem mais de 2 milhões de pessoas.

Figura 3 - Mapa de localização da área de estudo em relação à Bacia Hidrográfica do Rio Guarda Mor e Bacia hidrográfica do Rio Soturno.



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

O clima da região é subtropical úmido, classificado como Cfb segundo classificação de Köppen, com verões quentes, sem estação seca. A precipitação é bem distribuída ao longo do ano chegando próximo a 2000 mm.

A bacia está inserida entre as regiões fisiográficas do planalto Médio e a depressão central, e na região de transição entre essas, conhecida como rebordo do planalto. Na parte superior da bacia (acima de 350m de altitude), região de planalto, onde se encontra a área de estudo o relevo é predominantemente ondulado (declividade de 5 a 10%), predominando Argissolos Vermelho-Amarelo e Argissolo Bruno-acinzentado (STRECK et al. 2008).

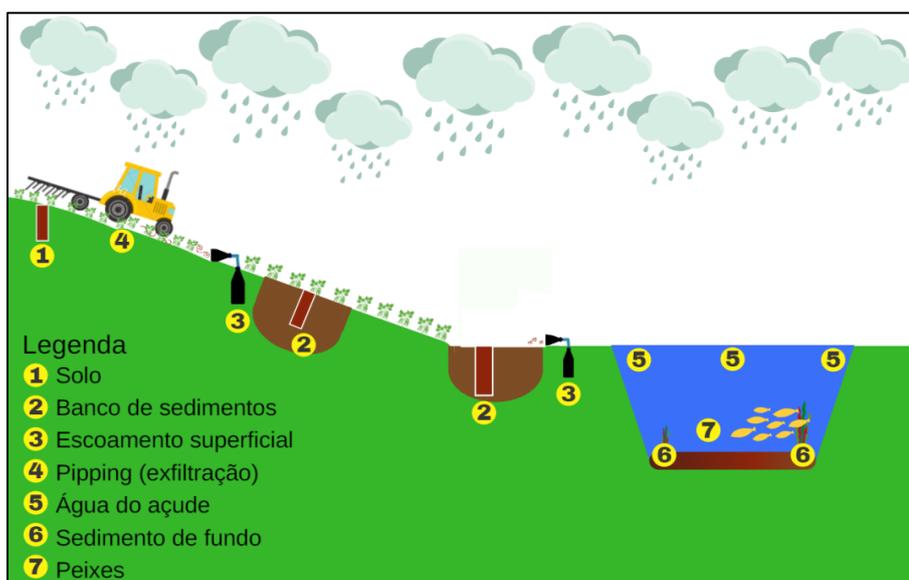
## 5.2 DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL E ÉPOCAS DE COLETA DE AMOSTRAS

A soja é cultivada de novembro a abril na região e na área do estudo a soja foi cultivada no início de dezembro e a colheita iniciou em março e se estendeu até abril. Para o estudo do movimento das moléculas de agrotóxico foram escolhidas três encostas com características similares de solo e uso do solo que diferem somente em termos de declividade com 8,60%, 10% e 17,50% correspondendo às encostas A, B e C respectivamente.

### 5.2.1 Coleta de solo

A análise de solo foi realizada somente na encosta A que possui área de plantio de 5,5 ha. A encosta A foi escolhida após o primeiro evento pluviométrico do dia 08 de março. A escolha se deu por ser a única encosta em que houve formação de escoamento superficial e pela identificação de mais bancos de deposição de sedimentos. A coleta de solo foi realizada no dia 13 de março de 2019, época em que a cultura se encontrava no estágio reprodutivo. As amostras foram coletadas em três pontos distintos ao longo da encosta, entre as linhas de plantio, sendo eles: no topo da encosta, em um dos bancos de deposição localizado dentro da área de plantio e outro banco de deposição localizado entre a área de plantio e o corpo hídrico, pontos “1” e “2” da Figura 4.

Figura 4 - Croqui em corte amostragem dos materiais coletados na encosta A e da localização dos pontos de coleta em relação à encosta.



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

### 5.2.2 Coleta de água

Primeiramente foi realizada uma coleta de escoamento superficial no dia 08 de março de 2019, durante um evento pluviométrico de 35,40 mm que gerou escoamento superficial somente na encosta A. Durante esse evento foi verificada a formação de bancos de deposição para, posteriormente, ser escolhida a encosta mais significativa para amostragem de solo e sedimentos. Os dados de precipitação considerados foram obtidos pelo CEMADEN (2018) da Estação de Nova Palma (Estação: Centro 431310201<sup>a</sup>). A estação se localiza cerca de 19 quilômetros da área de estudo, os dados de precipitação encontram-se nos anexos A,B e C.

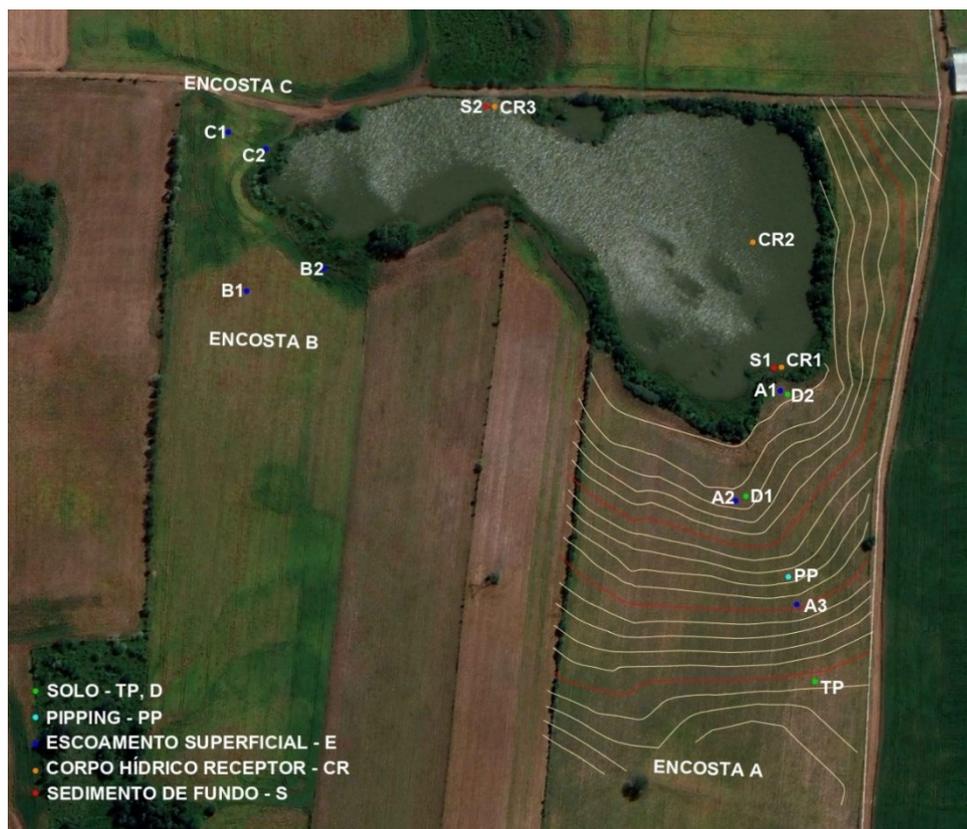
Para amostragem de escoamento superficial cada encosta foi dividida em segmentos perpendiculares ao sentido do escoamento e os pontos de coleta foram indicados nos pontos A, B e C da figura 5. Além dos pontos de coleta de escoamento superficial na encosta A, foi verificado um ponto de exfiltração oriundo de um pipping, com abertura de cerca de 50 cm, localizado na encosta A como PP de acordo com a Figura 5, ilustrado pela Figura 6. Neste ponto foi possível coletar água subsuperficial manualmente durante o evento do dia 18 de março de 2019.

A amostragem foi realizada nos dias 08 e 18 de março de 2019 durante os eventos pluviométricos que somaram um volume total de 35,40 e 65,30 mm,

respectivamente. Em cada encosta foi coletado pelo menos dois pontos representando a metade da encosta e a conexão com o açude. Devido à variação do volume dos eventos de chuva, apenas um evento gerou escoamento em todas as encostas. Na encosta A foi possível coletar escoamento superficial nos dois eventos pluviométricos, entretanto no evento do dia 08 de março de 2019 foi possível coletar escoamento superficial somente no ponto A1 da encosta A, o mesmo recebeu contribuição do escoamento superficial e subsuperficial (exfiltração).

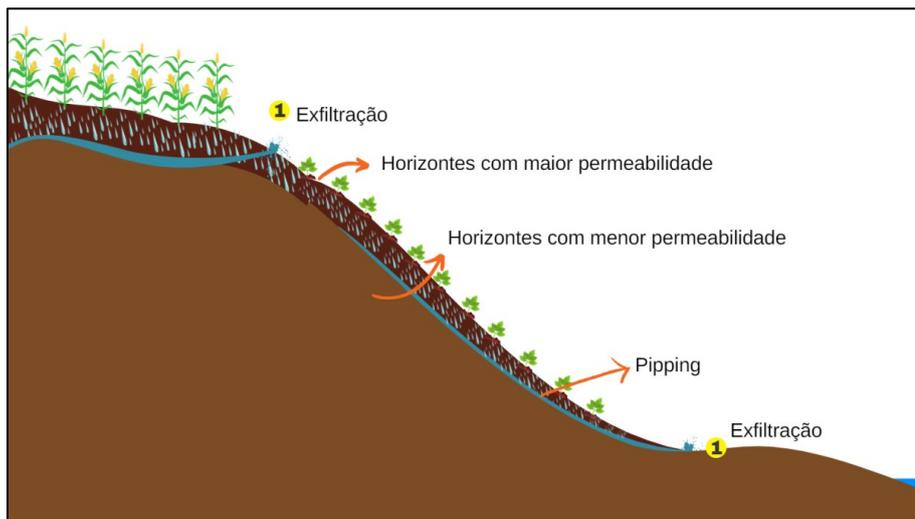
A coleta de água do açude foi realizada no dia 12 de fevereiro de 2019 após um evento pluviométrico de 15 mm que não gerou escoamento superficial. Foram coletados 3 pontos distintos correspondendo ao fluxo da água no açude indicado na Figura 5, sendo que o foi coletado na conexão com a encosta no ponto CR1, no ponto médio CR2 e no vertedouro CR3. Além disso,

Figura 5 - Croqui de localização da área de estudo em relação às curvas de nível (1 m distância vertical entre cada curva de nível) e dos pontos de coleta das amostras de solo e sedimentos, escoamento superficial, pipping, água do corpo receptor e sedimento de fundo.



Fonte: Adaptado de Google Maps, 2020.

Figura 6 - Esquema da formação de erosão subsuperficial (piping), ponto aproximado da amostragem da exfiltração do piping encontrado na encosta A durante o evento do dia 18 de março de 2019.



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

### 5.2.3 Coleta de sedimento

Foi realizada a coleta de sedimento de fundo no açude no dia 20 de fevereiro de 2019, oito dias após o evento pluviométrico. Foram amostrados dois pontos indicados por S1 e S2 de acordo com a Figura 5, no ponto de conexão com a encosta e vertedouro do açude.

### 5.3 AGROTÓXICOS NO SOLO E NO SEDIMENTO

A coleta de solo foi realizada utilizando-se um trado calador de acordo com a figura 7. Em cada ponto amostrado foram coletadas triplicatas, entre as profundidades 0 – 2,5 cm, 2,5 – 5 cm, 5 – 7,5 cm, 7,5 – 15 cm, sempre no espaço entre linhas da lavoura. Para cada faixa de profundidade foram coletadas três sub-amostras, as quais foram homogêneas e formaram uma amostra composta. Nestas amostras (n=12) foram realizadas as análises de agrotóxicos e teores de carbono e nitrogênio.

Figura 7 - Trado calador utilizado na coleta de amostras de solo no dia 13 de março de 2019.



Fonte: Acervo da autora, 2019.

A fim de avaliar a mobilização e transporte de agrotóxicos, tanto de agrotóxico dissolvido e transportado pelo fluxo superficial, quanto adsorvido em sedimentos erodidos, foram instalados, nas três encostas, coletores de água e sedimento ilustrados na Figura 8. No entanto, não houve volume suficiente de sedimentos no escoamento superficial para realizar as análises de agrotóxicos e teores de carbono e nitrogênio nesta fração.

Figura 8 - Amostrador de 5 L de água e sedimentos instalado na encosta A, pontos A2 e A1 respectivamente.



Fonte: Acervo da autora, 2018.

A amostragem de sedimentos de fundo do açude foi realizada em dois pontos, na entrada do fluxo da lavoura para o açude e no vertedouro do mesmo, ilustrado na Figura 6 e 7. Todas as amostras foram coletadas em triplicatas utilizando um amostrador tipo draga Van Veen para coleta pontual de sedimentos de fundo fluvial, conforme a Figura 9, as coletas foram realizadas a 1,50m da borda do açude.

As amostras de sedimento e solo após separação de resíduos vegetais, foram homogêneas e acondicionadas em frascos de vidro, cor âmbar, de 20g, acondicionados em caixas de isopor a baixa temperatura,  $< 6^{\circ}\text{C}$ . Foram imediatamente encaminhadas ao Laboratório de Análise de Pesticidas (LARP) do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria.

Figura 9 - Amostrador de sedimentos de fundo do tipo Van Veen utilizado na amostragem.



Fonte: Acervo da autora, 2019.

Para quantificação dos resultados obtidos foi calculada a área de influência de cada amostrador de água, ou seja, a área que contribuía para cada coletor. Considerando-se as áreas calculadas a partir do mapa de área acumulada indicadas na tabela 1.

Tabela 1 - Área de influência de cada coletor de água e sedimentos, bem como a declividade.

Encosta	Ponto	Declividade (%)	Área de captação (m <sup>2</sup> )	Área de captação (%)
A	A3	4.55	2802.63	12.98%
	<i>Piping</i>	4.59	3937.24	18.24%
	A2	5.38	5820.72	26.96%
	A1	6.79	9027.26	41.82%
B	B2	9.05	1987.23	35.97%
	B1	9.26	3537.34	64.03%
C	C2	13.99	1057.12	41.08%
	C1	12.00	1516.17	58.92%

Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

#### 5.4 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO E SEDIMENTO

As amostras de solo foram coletadas conforme a metodologia proposta por Mellori et al. (2008). As amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Análises Elementares e para Laboratório de Análises de Solos, ambos do Departamento de Solos da UFSM. Foi realizada uma avaliação de carbono orgânico total (C.O.T), nitrogênio total, capacidade de troca catiônica efetiva (CTC efetiva), saturação por bases (V), pH, Ca, Mg, Al, H + Al, Índice SMP, P, K (Cmolc/dm<sup>3</sup>), CTC pH7 e K, porcentagens de Areia, Silte e Argila conforme a metodologia descrita por Tedesco et al. (1995).

Para análise dos agrotóxicos no solo e no sedimento a extração e limpeza da amostra foi realizada conforme metodologia descrita por Martins et al. (2014). Foram pesados 5 g de solo ou sedimento em um tubo de polipropileno de 50 mL, nos quais foram adicionados 20 mL de hidróxido de cálcio saturado aquoso, além de 10 ml de solução de acetonitrila. Após a adição de cada solução, o tubo é tampado e agitado por vórtex durante 1 min. Em seguida foram adicionados 4 g de sulfato de magnésio anidro e 3 g de cloreto de sódio. Após tampado o tubo é agitado vigorosamente durante 1 min. Em seguida, são adicionados 180 µL de HCl 6M aquoso e 1mL de solução tampão (Ácido fórmico 0,89 mol L<sup>-1</sup> / formiato de amônio 0,1 mol L<sup>-1</sup>) e o tubo é manualmente agitado por 30 segundos, em seguida, centrifugado por 10 min a 3900 rpm. Em seguida, 2 mL da camada superior (acetonitrila) foram transferidos para um tubo de centrifugação de 15 mL contendo 250 mg de sulfato de magnésio anidro. O tubo foi agitado por vórtex durante 30 segundos e centrifugado durante 10 min a 3900 rpm. Em seguida, o sobrenadante foi filtrado através de filtro de seringa de 0,2 µm nylon para um frasco com amostrador automático para ser analisado por LC-MS/MS (Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas).

#### 5.5 MONITORAMENTO DOS AGROTÓXICOS NA ÁGUA

A coleta das amostras de escoamento superficial foi realizada através de coleta manual no momento do evento pluviométrico e dos coletores instalados nos espaços entre linhas. O volume coletado variou conforme o fluxo do escoamento entre 5 a 15 litros que foi homogeneizado formando uma amostra por ponto, nestas amostras foi analisado: agrotóxicos, teores de carbono e nitrogênio.

A água do açude foi coletada manualmente em frascos de vidro com capacidade de um litro, de cor âmbar, com boca de 2,54 cm de diâmetro, a altura máxima da coluna d'água amostrada foi de 95 cm a partir do leito, sendo que o procedimento de coleta foi realizado de baixo para cima, em velocidade constante e no mesmo local 4 a 5 vezes, até completar o volume do frasco.

Todas as amostras foram acondicionadas em recipientes de vidro de 1 L, cor âmbar, com boca larga e tampa com face interna recoberta com papel alumínio. Previamente lavados com detergente neutro e ácido nítrico a 10% v/v, por doze horas, enxaguados com água destilada e metanol e posteriormente secos em estufa 105°C. Armazenados em caixa térmica com gelo e transportadas para o Laboratório de Análise de Pesticidas (LARP) do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria.

## 5.6 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA

As amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Análises Elementares para avaliação de carbono orgânico total (C.O.T) e do nitrogênio total. A extração dos princípios ativos de agrotóxicos presentes na água amostrada foi realizada por extração em fase sólida (SPE, do inglês Solid Phase Extraxction) em cartuchos Strata X contendo 200 mg de adsorvente, utilizando sistemas de manifolds. A detecção e a quantificação dos analitos de interesse foram realizadas em cromatógrafo à líquido de ultra alta eficiência acoplado a espectrômetro de massas em série. O sistema (UHPLC, do inglês. *Ultra High Performance Liquid Chromatography*) utilizado para a separação das moléculas foi o Acquity UPLC<sup>®</sup> (Waters, USA), com detector triplo quadrupolo Xevo TQ<sup>®</sup>. O espectrômetro de massas foi operado no modo de monitoramento de reação selecionada (SEM, do inglês *Selected Reaction Monitoring*) e a ionização realizada por eletronebulização no modo positivo.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 PRESENÇA DE AGROTÓXICO NO SOLO

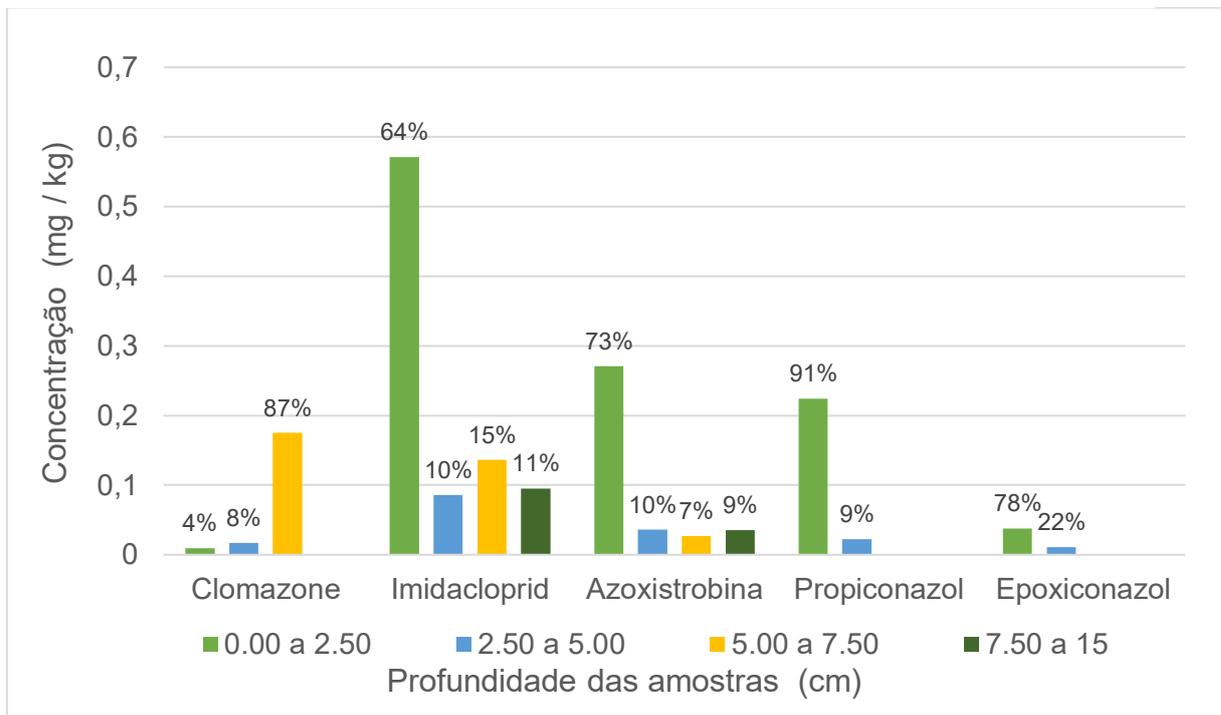
Em todos os pontos amostrados há presença de agrotóxicos no solo em concentrações variando de 0,008 a 0,53 mg/Kg, e seguiram a ordem de: Imidacloprid> Azoxistrobina> Propiconazol> Clomazone> Epoxiconazol. As amostras de solo

detectadas com um ou mais ingredientes ativos representam 75% (n=9) do total de amostras analisadas (n=12).

O maior número de agrotóxicos foi detectado na camada superficial do solo de 0 a 2,50 cm de profundidade, sendo que não houve detecção de moléculas nas camadas de solo subsequentes tanto no topo da encosta quanto no primeiro banco de deposição sedimentar. No entanto, no segundo banco de deposição houve um decréscimo gradual da concentração de agrotóxico com o aumento da profundidade. Para o Propiconazol, Azoxistrobina e Imidacloprid, presentes no segundo banco de deposição, a camada com maior detecção de agrotóxico foi entre 0 a 2,50 cm de profundidade, representando 91%, 73% e 64%, da quantidade total detectada respectivamente, o que pode ser verificado no Gráfico 3.

Todavia, o Clomazone seguiu um comportamento contrário ao referido anteriormente, com aumento gradual da concentração com a profundidade. A molécula foi detectada de 0 a 7,50 cm de profundidade, com 87% da concentração na camada entre 5 a 7,50 cm de profundidade. Isto pode estar relacionado às características de fácil mobilidade da molécula devido a sua alta solubilidade, fraca ligação ao solo e adsorção dependente de uma alta concentração de carbono do solo, além disso possui uma meia vida curta que varia de 6 a 59 dias (LEWIS *et al.*, 2016). Włodarczyk e Siwek (2016) encontraram resultado similar, com maior concentração de Clomazone na camada de 5 a 10 cm de profundidade para ambos os solos testados, em que 60% do produto aplicado se encontrava na referida camada em solo argiloso e 58% em solo arenoso.

Gráfico 3 - Porcentagem da concentração de agrotóxicos em relação à profundidade de coleta de solo do estudo, (n=12).



Fonte: Autora, 2020.

Dentre as classes de agrotóxicos analisados os fungicidas se destacaram como os mais representativos na água e também na matriz do solo. A maior frequência de detecção desta classe de uso está relacionada ao período de amostragem coincidente com o maior período de aplicação (período reprodutivo). Além disso a soja é uma das culturas que mais utiliza fungicidas em seu cultivo em função do controle da ferrugem asiática, que demanda maiores aplicações foliares (SOARES *et al.*, 2004).

Os agrotóxicos Imidacloprid, Azoxistrobina, Propiconazol e Epoxiconazol foram encontrados em todos os pontos de amostragem, no entanto a presença das moléculas varia em termos de profundidade encosta conforme a Tabela 2.

Tabela 2 - Concentração de agrotóxicos detectados em amostras de solo (n=12) da encosta estudada.

Ponto de amostragem	Profundidade (cm)	Clomazone (mg / kg)	Imidacloprid (mg / kg)	Azoxistrobina (mg / kg)	Propiconazol (mg / kg)	Epoxiconazol (mg / kg)
Topo da encosta (TP)	0.00 a 2.50	n.d.	0,03	0,018	0,024	0,018
	2.50 a 5.00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	5.00 a 7.50	n.d.	0,011	n.d.	n.d.	n.d.
	7.50 a 15.00	LOQ	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Depósito de sedimentos (D1)	0.00 a 2.50	n.d.	0,016	0,01	0,012	0,012
	2.50 a 5.00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,011
	5.00 a 7.50	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	7.50 a 15.00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Depósito de sedimentos (D2)	0.00 a 2.50	0,009	0,525	0,243	0,188	0,008
	2.50 a 5.00	0,017	0,086	0,036	0,022	n.d.
	5.00 a 7.50	0,175	0,125	0,027	n.d.	n.d.
	7.50 a 15.00	n.d.	0,095	0,035	n.d.	n.d.

LOD- Limite de detecção do método 0.003 (mg / kg); LOQ – Limite de quantificação do método 0.008 (mg / kg), n.d.- não detectado.

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

O Imidacloprid, agrotóxico mais presente nas amostras de solo, foi detectado em 58% das amostras, sendo que 64% do montante detectado estava concentrado na camada superficial de 0 a 2,50 cm de profundidade. A concentração máxima da molécula foi de 0,53 mg/kg, com LOD 0,003 mg/kg. A detecção deste agrotóxico em solo tem sido relatada constantemente como um dos mais frequentes em solo. Na França, em um trabalho que analisou 74 amostras de solo agrícolas, com tipos de solos e climas variados, detectou o Imidacloprid em 91% das amostras de solo, e em 65% dos casos, a concentração de Imidacloprid foi de mais de 1 µg/kg, com LOD de 0,1 µg/kg (BONMATIN *et al.*, 2005). Em uma bacia tropical cultivada com arroz na China o Imidacloprid foi detectado em 96% dos solos analisados, ainda apresentou a maior concentração de 139.40 µg/kg e a mediana foi de 0.79 µg/kg, com LOD 0,075 ng/g (TAN *et al.*, 2020).

O Imidacloprid pertence à classe dos neonicotinóides. Esta classe possui a característica de ser móvel no solo, e a solubilidade do Imidacloprid é de 610 mg/L possuindo um alto índice de potencial de lixiviação: GUS 3,69. No entanto, em solos brasileiros, o Imidacloprid é considerado levemente móvel a imóvel, pois apresenta  $K_d$  de 0,55 a 16,90 L/kg e  $K_{oc}$  de 362 (BONMATIN *et al.*, 2015; OLIVEIRA *et al.*, 2000). Os mesmos autores indicam que a mobilidade do Imidacloprid recebe maior influência da dose aplicada, das características do composto e da capacidade de sorção do solo do que da degradação microbiana e absorção pelas plantas. Áreas que recebem cargas de agrotóxico anualmente tendem a apresentar maiores concentrações de Imidacloprid adsorvido ao solo devido à aplicação sucessiva da molécula (BONMATIN *et al.*, 2005). Já persistência do Imidacloprid depende principalmente do tipo de solo, teor de matéria orgânica, radiação ultravioleta, umidade, temperatura e pH. Devido a ampla gama de interações entre os fatores influentes na movimentação do Imidacloprid a  $DT_{50}$  no solo varia entre 28 a 1250 dias (BONMATIN *et al.*, 2005, 2015; OLIVEIRA *et al.*, 2000; TAN *et al.*, 2020). Pelo fato de as análises de solo terem sido realizadas próxima a colheita da soja, pode-se verificar que as concentrações de Imidacloprid adsorvidas ao solo foram baixas, comparativamente, de 0,01 a 0,53 µg/L.

A Azoxistrobina foi detectada em 50% das amostras de solo, com mediana de 0,027 µg/L e a concentração máxima de 0,24 µg/L. A menor frequência de detecção e concentração da Azoxistrobina deve-se ao baixo  $K_d$  deste agrotóxico além da  $DT_{50}$  que varia de 73 a 39 dias, em solos aeróbios e anaeróbios respectivamente (GHOSH & SINGH, 2009). Um dos fatores mais importantes para a adsorção de Azoxistrobina é o pH do solo, uma vez que a adsorção deste agrotóxico é reduzida à medida que o pH diminui. O pH da área de estudo é moderadamente ácido, em torno de 6, podendo assim contribuir para as baixas concentrações de Azoxistrobina no solo (BENDING, LINCOLN & EDMONDSON, 2006).

Edwards, Murphy e Lydy (2016) também observaram a presença de Azoxistrobina e Propiconazol em amostras de solo em camadas superficiais de 0 a 6 cm, no topo e na base de uma encosta cultivada com rotação entre soja e milho nos Estados Unidos. Os autores observaram que houve um aumento gradativo dos agrotóxicos no solo após a aplicação, com pico de concentração em 30 dias, o que foi relacionado ao orvalho ou precipitação que transportava os agrotóxicos pelo dossel da planta e depositava na superfície do solo. Ambos fungicidas foram detectados no

campo em até 125 dias após a aplicação. Devido a diferença de polaridade, a Azoxistrobina tem maior facilidade em ser transportada das folhas para solo e escoamento superficial no primeiro evento de chuva em comparação ao Propiconazol, o que também ocorreu no presente estudo (EDWARDS, MURPHY & LYDY, 2016).

O Propiconazol foi detectado no topo da encosta e no primeiro depósito somente na camada de 0 a 2,50 cm. No segundo depósito a molécula foi detectada nas camadas de 0 a 5 cm. Kim *et al.* (2002) verificaram que o Propiconazol permaneceu na camada superior de solos arenosos e argilosos (10 cm) cultivados com arroz e a maior parte do agrotóxico ficou aderida a matéria orgânica. Em solos da Suíça, que recebem rotineiramente a aplicação deste agrotóxico, o Propiconazol foi detectado em 38% das amostras coletadas de 0 a 20 cm, comparativamente a faixa de concentração de 1 a 5 mg/kg excedeu o que foi encontrado neste estudo de 0.188 a 0.012 mg/kg (CHIAIA-HERNANDEZ *et al.*, 2017).

O Epoxiconazol foi encontrado limitado à camada de 0 a 2,50 cm, em todos os pontos de amostragem, em concentrações variando de 0,008 a 0,018 mg/kg sendo que a mediana foi de 0,011 mg/kg. De acordo com Lewis *et al.* (2016) o  $\log K_{ow}$  é de 3,87, a solubilidade do Epoxiconazol em água é de 7,10 mg/L e a meia-vida no solo DT50 no solo varia de 44 a 354 dias. Estudo realizado na República Tcheca durante 3 anos em 34 pontos de amostragem de solo, em profundidades de 0 a 25 cm, identificaram Epoxiconazol em 62% das amostras sendo que 48% destas amostras continha resíduos acima de 0,01 mg/kg (KOSUBOVÁ *et al.*, 2020). Contrapondo as baixas concentrações encontradas no presente estudo, o que pode variar em função da dose de aplicação, da repetição da aplicação, da meia vida e da solubilidade das moléculas.

Dentre os fungicidas detectados nas amostras de solo, dois pertenciam ao grupo Triazol: o Propiconazol e o Epoxiconazol. De acordo com estudo realizado em solos de países da União Européia, mais de 10% das 317 amostras continham fungicidas do grupo Triazol, sendo que o Epoxiconazol e o Tebuconazol estavam entre os compostos mais encontrados e em maiores concentrações, em que a concentração média destes compostos era de 0,02 mg/kg (SILVA *et al.*, 2019). O que justifica a inclusão de alguns Triazóis, Epoxiconazol e Tebuconazol, na listagem de agrotóxicos em substituição da União Européia (PARLAMENTO EUROPEU E CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA, 2009). Na República Tcheca os Triazóis foram frequentemente

encontrados em amostras de solo, das 156 amostras de solo todas continham Tebuconazol, em 60 amostras foi detectado Propiconazol e em 37 Epoxiconazol.

Grande parte dos estudos encontrados tem comprovado a presença de agrotóxicos em amostras de solos agrícolas como o de Silva et al. (2019) que analisaram 371 amostras de solos da União Europeia em que 83% continham um ou mais resíduos de agrotóxico, ou ainda o estudo de Kosubová et al. (2020) na República Tcheca em que mais de 50% dos solos analisados continham de 2 a 7 resíduos de agrotóxicos.

Apesar da presença de agrotóxicos no solo citados pelos estudos anteriores, não há legislação que defina os limites máximos de resíduos (LMR) de agrotóxicos no solo tanto no Brasil quanto na União Europeia. A Resolução 420 de 2009 do CONAMA, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas, estabelece limites somente para agrotóxicos altamente persistentes. No entanto, trata-se de agrotóxicos que foram proibidos no Brasil a partir de 1985 pela Portaria nº 329, de 2 de setembro de 1985, do Ministério da Agricultura, que proibiu a comercialização, o uso e a distribuição de agrotóxicos organoclorados destinados à agricultura em todo o território nacional.

## 6.2 DINÂMICA DO CARBONO ASSOCIADA AOS AGROTÓXICOS

Mesmo que detectada a presença de agrotóxicos na camada superficial de 0 a 2,50 cm de profundidade, tanto no topo da encosta A (TP) quanto no depósito (D1), não houve lixiviação de agrotóxicos nestes pontos, apesar da elevada capacidade de movimentação de algumas moléculas no perfil de solo. Nestes pontos o teor de carbono é de 3,62% e 3,24%, respectivamente, o que pode influenciar na movimentação vertical dos agrotóxicos no perfil do solo. Diferentemente do depósito D2 em que a concentração de carbono é de 1,35 %, neste ponto de amostragem houve lixiviação dos agrotóxicos, Imidacloprid e Azoxistrobina, em todas as profundidades amostradas. Muitos estudos indicam o teor de carbono como um dos fatores que governam a mobilidade e o destino dos agrotóxicos no ambiente. A adsorção de compostos orgânicos no solo está proporcionalmente correlacionada à concentração de carbono orgânico (BONMATIN *ET AL.*, 2015; GHOSH & SINGH, 2009; SELIM, JEONG & ELBANA, 2010).

O Imidacloprid foi detectado no TP e no ponto D1 da encosta A somente na camada superficial do solo de 0 a 2,50 cm, acompanhando os pontos em que o teor

de carbono foi maior, já no ponto D2 observa-se que a molécula pode ter sofrido processo de lixiviação, pois foi detectada em todas as profundidades coletadas de 0 a 15 cm. Selim, Jeong e Elbana (2010) obtiveram resultados parecidos quando analisaram quatro tipos de solo e verificaram que o teor de matéria orgânica de 3,5% limitou a mobilidade de Imidacloprid à camada superficial do solo de 0 a 5 cm. O mesmo efeito pode ter ocorrido no TP e D1 devido à maior concentração de carbono na camada superficial formando ligações entre grupos funcionais do agrotóxico que podem se ligar aos grupos hidroxila fenólica e ácidos carboxílicos da matéria orgânica do solo (BONMATIN *et al.*, 2015).

Yadav e Watanabe (2018) observaram que a lixiviação do Imidacloprid se limitou à profundidade de infiltração de água que foi de 0 a 15 cm de profundidade, assim como detectado no ponto D2 do presente estudo. Ainda, segundo os mesmos autores a maior parte do Imidacloprid estava adsorvido ao sedimento mobilizado pelo escoamento superficial durante os eventos de chuva e após os eventos de chuva. Como se pode verificar em estudos anteriores a retenção do Imidacloprid no solo é dependente do teor de carbono orgânico. No entanto, quando o teor de carbono orgânico é baixo outras propriedades do solo influenciam na adsorção do agrotóxico, como a fração mineral do solo, pH, CTC, dentre outras (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

Poucos estudos investigam a relação da concentração de carbono e matéria orgânica com a adsorção de Azoxistrobina no solo. Ghosh e Singh (2009) investigaram a absorção da molécula em solo arenoso, com e sem adição de esterco de bovinos, e verificaram que o aumento de quatro vezes na concentração de carbono do solo resultou no aumento de 1,5 vezes na absorção da Azoxistrobina. Ainda, os mesmos autores verificaram que a dessorção no solo adubado foi aproximadamente 2 vezes menos reversível, contribuindo para a redução da mobilidade do agrotóxico.

Riise *et al.* (2001) verificaram que as frações de tamanho do solo possuíam propriedades físicas e químicas com diferentes capacidades de se associar ao Propiconazol. Por fim, estes autores observaram que o carbono orgânico era o fator mais importante na adsorção da molécula. Além disso, Conde-Cid *et al.* (2019) verificaram que em solos ácidos o teor de óxidos de ferro amorfo também exerceu papel fundamental nos processos de adsorção do Propiconazol. Visto que, tanto a matéria orgânica quanto os óxidos de ferro amorfo possuem uma área superficial específica relativamente alta. O que corrobora com Riise *et al.* (2001) que verificaram

que apesar das partículas de menor tamanho serem pobres em matéria orgânica, as mesmas possuíam maior área específica, maior capacidade de troca catiônica e conteúdo de óxidos de ferro e alumínio livres do que outras frações de tamanho de solo. Desta forma, as moléculas adsorvidas a estas partículas tendem a se movimentar de acordo com a dinâmica e mobilidade desta fração de solo, sendo assim fortemente governado pela erosão.

O Epoxiconazol encontrado em todos os pontos da encosta esteve limitado à camada superficial do solo de 0 a 2,50 cm de profundidade, sendo assim um dos agrotóxicos encontrados no solo que não foi influenciado pela variação do teor de carbono. Estudo realizado em mais de 20 solos com propriedades distintas revela que a principal variável do solo que define a adsorção do Epoxiconazol é o pH, sendo inversamente proporcional à adsorção da molécula ao solo. Ainda, a adsorção do composto esteve menos associada ao complexo organo-mineral do solo como o teor de carbono, teor de nitrogênio, teor de argila e capacidade de troca catiônica (BOŠKOVIĆ *et al.*, 2020). Outro agrotóxico que possui o mesmo comportamento indicado por Bošković *et al.* (2020) é o Tebuconazol, no entanto a molécula não foi detectada no solo em nenhum dos pontos coletados.

O Clomazone foi encontrado somente no banco de deposição D2 de 0 a 7,50 cm de profundidade devido às características da molécula de alta solubilidade e fraca adsorção ao solo. Embora o Clomazone não seja adsorvido de forma apreciável nos solos, quando adsorvido há uma menor tendência à dessorção da molécula da matriz mineral (GUNASEKAR *et al.*, 2009).

No presente estudo as amostras de solo com maior teor de carbono constavam com as menores concentrações de agrotóxicos. O que contraria a expectativa de que as maiores concentrações de agrotóxicos adsorvidos ao solo sejam encontradas em amostras com maior teor de carbono (ADAMS, 1973). Uma das hipóteses é de que há dificuldade metodológica de extração do agrotóxico da matriz do solo, ou ainda pelo efeito da matriz do solo, em que os componentes endógenos do solo mascaram do pico do analito de interesse, gerando um resultado falso negativo (PINHO *et al.*, 2009).

### 6.3 PRESENÇA DE AGROTÓXICO NO ESCOAMENTO SUPERFICIAL

Foi detectada a presença de pelo menos três tipos de agrotóxico em todas as amostras de água coletadas durante os eventos pluviométricos. Dos 63 tipos de

moléculas de agrotóxicos analisadas 11 foram detectadas nas amostras, com frequência variando de 100% (Clomazone e Imidacloprid) a 8% (Piraclostrobina, Tebuconazol e Trifloxistrobina) (Tabela 3).

Tabela 3 - Frequência de detecção de agrotóxicos em amostras de água (n=12) na encosta e no açude.

(Continua)

Princípio ativo	Classe de uso	LOD* ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	LOQ** ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Frequência detecção (%)	Frequência quantificada (%)
Clomazone	Herbicida	0.006	0.02	100%	100%
Imidacloprid	Inseticida	0.006	0.08	100%	75%
Azoxistrobina	Fungicida	0.006	0.02	92%	67%
Propiconazol	Fungicida	0.006	0.02	75%	33%
Atrazina	Herbicida	0.006	0.02	67%	33%
Epoxiconazol	Fungicida	0.006	0.02	50%	33%
Propoxur	Inseticida	0.006	0.02	42%	0%
Tiametoxam	Inseticida	0.012	0.08	17%	17%
Piraclostrobina	Fungicida	0.006	0.02	8%	8%
Tebuconazol	Fungicida	0.012	0.02	8%	8%
Trifloxistrobina	Fungicida	0.006	0.02	8%	8%
Azinfós-metílico	Inseticida	0.006	0.02	0%	0%
Azinfós-etílico	Inseticida	0.024	0.08	0%	0%
Bentazona	Herbicida	0.006	0.02	0%	0%
Bitertamol	Inseticida	0.012	0.04	0%	0%
Boscalida	Fungicida	0.006	0.02	0%	0%
Bromuconazol	Fungicida	0.006	0.02	0%	0%
Bentazona	Herbicida	0.006	0.04	0%	0%
Carbaril	Inseticida	0.006	0.02	0%	0%
Carbofurano-3- hidróxido	Inseticida	0.006	0.02	0%	0%
Carbofurano	Inseticida	0.006	0.02	0%	0%

Tabela 3 - Frequência de detecção de agrotóxicos em amostras de água (n=12) na encosta e no açude.

(Continua)

Diazinona	Inseticida	0.006	0.02	0%	0%
Cianazina	Herbicida	0.006	0.02	0%	0%
Clorpirifós-metílico	Inseticida	0.006	0.02	0%	0%
Clorpirifós-etílico	Inseticida	0.006	0.02	0%	0%
Clorprofam	Herbicida	0.006	0.02	0%	0%
Difenoconazol	Fungicida	0.006	0.02	0%	0%
Dimetoato	Inseticida	0.006	0.02	0%	0%
Epoxiconazol	Fungicida	0.006	0.02	0%	0%
Fenarimol	Fungicida	0.006	0.02	0%	0%
Fluquiconazol	Fungicida	0.006	0.02	0%	0%
Fluroxipir	Herbicida	0.012	0.04	0%	0%
Flutolanil	Fungicida	0.006	0.02	0%	0%
Improvalicarbe	Fungicida	0.006	0.02	0%	0%
Linuron	Herbicida	0.006	0.02	0%	0%
Melationa	Inseticida	0.006	0.02	0%	0%
Mecarbam	Inseticida	0.006	0.02	0%	0%
Mepronil	Fungicida	0.006	0.02	0%	0%
Metalaxil	Fungicida	0.006	0.02	0%	0%
Metconazol	Fungicida	0.006	0.02	0%	0%
Metiocarbe-sufona	Inseticida	0.006	0.02	0%	0%
Metiocarbe-sufóxido	Inseticida	0.006	0.02	0%	0%
Metsulfurom-metílico	Herbicida	0.006	0.02	0%	0%
Mevinfós	Inseticida	0.006	0.02	0%	0%
Miclobutanil	Fungicida	0.006	0.02	0%	0%
Monocrotofós	Inseticida	0.006	0.02	0%	0%
Monolinuron	Herbicida	0.006	0.02	0%	0%
Oxamil	Inseticida	0.012	0.04	0%	0%
Paraoxom-etílico	Inseticida	0.006	0.02	0%	0%
Pirazofós	Inseticida	0.006	0.02	0%	0%

Tabela 3 - Frequência de detecção de agrotóxicos em amostras de água (n=12) na encosta e no açude.

(Conclusão)

Terbutilazina	Herbicida	0.006	0.02	0%	0%
Piridafentiona	Inseticida	0.006	0.02	0%	0%
Profenofós	Inseticida	0.006	0.02	0%	0%
Quincloraque	Herbicida	0.006	0.02	0%	0%
Simazina	Herbicida	0.006	0.02	0%	0%
Tetraconazol	Fungicida	0.006	0.02	0%	0%
Tiacloprido	Inseticida	0.006	0.02	0%	0%
Tiodicarbe	Inseticida	0.006	0.02	0%	0%
Tolclofós-metílico	Fungicida	0.006	0.02	0%	0%
Triadimefom	Fungicida	0.006	0.02	0%	0%
Triadimenol	Fungicida	0.012	0.02	0%	0%
Triazofós	Inseticida	0.006	0.02	0%	0%
Vamidotiona	Inseticida	0.006	0.02	0%	0%

\* LOD- Limite de detecção do método. \*\* LOQ - Limite de quantificação do método

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Dentre as classes de usos detectadas, os fungicidas foram a classe com maior número de ingredientes ativos encontrados, totalizando 6 princípios ativos enquadrados em compostos triazólicos e estrobilurinas. Os Triazóis (Propiconazol, Epoxiconazol e Tebuconazol) são fungicidas curativos que possuem a capacidade de inibir as infecções por fungos. Já as Estrobilurinas (Azoxistrobina, Piraclostrobina e Trifloxistrobina) são utilizadas de modo complementar aos triazóis, uma vez que possuem caráter preventivo, pois impedem que os fungos colonizem tecidos saudáveis da planta. Como comentado no item anterior, devido à coincidência da ocorrência da ferrugem asiática com o período de amostragem é esperado que a classe dos fungicidas seja a mais presente nas amostras (SOARES *et al.*, 2004).

A Azoxistrobina foi o fungicida de maior frequência de detecção neste estudo totalizando 92% das amostras, seguido do Propiconazol 75%, Epoxiconazol 50%, Piraclostrobina 8%, Tebuconazol 8% e Trifloxistrobina 8%, respectivamente. Além da maior frequência, as concentrações de Azoxistrobina são as maiores dentre os fungicidas detectados, variaram de 0,025 – 8,65 µg/L sendo que a mediana foi de 0,31

$\mu\text{g/L}$  (Tabela 3). Concentrações similares de Azoxistrobina em amostras de escoamento superficial foram detectadas por Jørgensen *et al.* (2012) em estudo de campo na Dinamarca, a concentração variou de 0,05 a 1,40  $\mu\text{g/L}$ . Nos Estados Unidos, a molécula também foi frequentemente detectada em estudo que analisou a presença de 33 fungicidas, dentro ou perto das propriedades, foram detectados 12 fungicidas sendo que a Azoxistrobina foi o segundo composto com maior frequência de detecção totalizando 58% das amostras (REILLY *et al.*, 2012).

As maiores concentrações deste composto podem estar relacionadas às características físico-químicas da molécula e ao grande consumo destes ingredientes ativos no Brasil. Na listagem de comercialização de agrotóxicos no Brasil encontram-se entre os 20 ingredientes ativos mais comercializados no país (IBAMA, 2018b; PIGNATI *et al.*, 2017). Outro fator significativo para a transferência de Azoxistrobina é o espaço de tempo entre as aplicações do fungicida e o evento pluviométrico. Segundo Berenzen *et al.* (2005) as altas concentração do ingrediente ativo em córregos da Alemanha, variando de 0,05 a 27,3  $\mu\text{g/L}$ , foram atribuídas ao curto intervalo de tempo entre a aplicação e o evento pluviométrico de três dias após a aplicação do agrotóxico. Boithias *et al.* (2014) também afirma que o tempo entre aplicação e o evento de chuva é o fator mais significativo na transferência por escoamento superficial principalmente de agrotóxicos de baixo  $K_{oc}$ .

Os fungicidas, como a Piraclostrobina e a Trifloxistrobina, são menos solúveis em água, degradam-se mais rapidamente no solo e na água e tendem a se particionarem rapidamente em solos ou sedimentos em sistemas aquáticos, desta forma não apresentam tendência a mobilidade no ambiente (BATTAGLIN *et al.*, 2011). O que pode justificar a baixa frequência de detecção e concentração destes compostos, sendo detectados em apenas uma amostra em concentrações de 0,026  $\mu\text{g/L}$  e 0,027  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente.

Tebuconazol, Epoxiconazol e Propiconazol são fungicidas sistêmicos de amplo espectro da classe dos Azóis. O agrotóxico Tebuconazol foi detectado somente na primeira amostragem do dia 08 de março de 2019 com concentração de 0,028  $\mu\text{g/L}$  no ponto "A1". A molécula não foi detectada nas amostras de água posteriores ao primeiro evento pluviométrico, mesmo que aplicada na área de estudo. As características do Tebuconazol indicam moderada a baixa mobilidade do agrotóxico com  $K_{oc}$  variando de 470 a 6000. Em água espera-se que a molécula adsorva a

sedimentos, sendo que é estável a hidrólise (HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK, 2020). São poucos estudos que avaliam a meia vida do Tebuconazol. Em cultivos de videiras a molécula é rapidamente degradada com meia-vida inferior a 24,7 dias, podendo variar de dias a um mês (BIZHANG DONG *et al.*, 2018). A resolução do CONAMA nº 357 de 2005 não estabelece limites para este agrotóxico, no entanto a portaria do Ministério da Saúde 2.914 de 2011 estabelece o valor máximo permitido de 180 µg/L para água para consumo humano, sendo assim todas as amostras estavam abaixo do limite máximo permitido.

O Tebuconazol tem sido frequentemente detectado em concentrações muito baixas (GERÓNIMO *et al.*, 2014; MAS *et al.*, 2020). Em estudo realizado em bacias hidrográficas de Buenos Aires foi uma das moléculas mais detectadas, no entanto a concentração máxima era de 0,035 µg/L relativamente baixo se comparado com outras moléculas (GERÓNIMO *et al.*, 2014). No estudo de Mas *et al.* (2020), o Tebuconazol foi detectado em 65% das amostras de água para consumo humano. O número de amostras com concentração de Tebuconazol abaixo do limite de quantificação de 0,0005 µg/L foi relevante, representando 35% das amostras de cisternas, 17% em barragens e 58% em poços. Desta forma, a presença da molécula pode estar subdetectada, uma vez que o limite de quantificação do método utilizado é de 0,02 µg/L, comparando-se ao LOQ do método utilizado por Mas *et al.* (2020) o LQO é da ordem de 40 vezes maior no presente estudo.

O Epoxiconazol foi detectado em 50% das amostras de água na encosta do presente estudo. A concentração média de Epoxiconazol foi de 0,05 µg/L, com concentração máxima de 0,11 µg/L. Resultados similares foram detectadas em 40% amostras de água de poços, barragens e cisternas na Argentina, a concentração média foi de 0,019 µg/L (GERÓNIMO *et al.*, 2014). O Epoxiconazol foi detectado em concentrações variando de 0,05 a 2,7 µg/L em 18 córregos da região de Braunschweig (BERENZEN *et al.*, 2005).

As características do Epoxiconazol indicam que a molécula é pouco solúvel e apresenta  $DT_{50}$  no solo relativamente alta de 354 dias e  $K_{oc}$  de 1100 cm<sup>3</sup>/g (LEWIS *et al.*, 2016). A molécula tem sido detectada em um grande número de amostras, como no estudo de Gerónimo *et al.* (2014) em que foi detectada em todas as amostras de água das bacias monitoradas. Entretanto, ressalta-se que 97% das amostras estavam abaixo do limite de quantificação do método de 0,0002 µg/L. O que indica que o

método de análise do presente estudo de 0,02 µg/L, pode limitar a detecção da molécula no ambiente.

O herbicida Clomazone, da classe Isoxazolidinona, utilizado contra espécies de folha larga e gramas anuais foi o único agrotóxico encontrado em todas as amostras de água. O Clomazone foi o ingrediente ativo com a maior concentração, média de 0,63 µg/L, ao mesmo tempo que obteve maior dispersão, variando de 0,15 a 4,28 µg/L. A alta frequência de detecção por Clomazone está relacionada ao aumento do uso de herbicidas em substituição ao controle manual de plantas daninhas inviabilizado pelo aumento do tamanho das áreas cultivadas (BORTOLUZZI *et al.*, 2007).

Na primeira coleta da encosta "A" a concentração de Clomazone no ponto A1 era de 4,28 µg/L. Após 10 dias a concentração reduziu mais de 13 vezes no mesmo ponto de amostragem e foi para 0,31 µg/L. O que pode ser explicado pelas características da molécula de alta solubilidade (1102 mg/L), aliada ao baixo coeficiente de sorção no solo (300 cm<sup>3</sup>/g), além da meia vida da molécula na água que varia de 28 a 84 dias (ZANELLA *et al.*, 2002). Estas características fazem com que as moléculas de Clomazone tenham alto potencial de mobilidade e lixiviação (CALDAS *et al.*, 2010; ZANELLA *et al.*, 2002). Sendo assim, boa parte do composto pode ter sido degradado ou ainda facilmente carregado por escoamento superficial e lixiviação.

A frequência de contaminação por Clomazone tem sido relatada por diversos estudos realizados em escala de bacia no Rio Grande do Sul. O ingrediente ativo foi encontrado em concentrações de 0,2 a 1,72 µg/L no córrego Lino, Agudo RS, nos dois pontos amostrados (BECKER *et al.*, 2009). Na bacia do Rio Vacacaí, o Clomazone foi encontrado em todas as estações do ano em concentrações que variaram de 0,17 a 0,59 µg/L (STRINGINI *et al.*, 2020). Em estudo de monitoramento realizado em seis rios, o herbicida permaneceu na água coletada acima dos limites de 1 a 3 µg/L até 28 dias após a aplicação e 50% das amostras excederam a concentração de 1 µg/L (ZANELLA *et al.*, 2002). O ingrediente ativo foi detectado em 50% das amostras de água de três bacias hidrográficas cultivadas com tabaco, as amostras eram tanto de poços quanto de escoamento superficial, e as concentrações variaram de 2.68 a 15.59 µg/L, sendo que as maiores concentrações foram obtidas nas amostras de água superficial (BORTOLUZZI *et al.*, 2007). Caldas *et al.* (2010), detectaram o herbicida em 70% das amostras de água de poços tanto rasos quanto profundos, a

concentração variou de 0,2 a 0,9 µg/L. Indicando assim a frequente presença da molécula e a rápida transferência para corpos hídricos.

No Brasil o Clomazone é o 10º ingrediente ativo mais comercializado no país (IBAMA, 2018b), diversos trabalhos realizados em outras regiões do país têm detectado este herbicida em amostras de água superficial e subterrânea (ARMAS *et al.*, 2007; AZEVEDO *et al.*, 2010; BECKER *et al.*, 2009; BORTOLUZZI *et al.*, 2007; CALDAS *et al.*, 2010, 2013; DEMOLINER *et al.*, 2010; MERTEN *et al.*, 2010; SOARES *et al.*, 2004; STRINGINI *et al.*, 2020). No entanto tanto a resolução nº 357 de 2005 que dispõe sobre a classificação dos corpos de água quanto a portaria nº 2.914 de 2011 que dispõe sobre o padrão de potabilidade da água para consumo humano, não estabelecem limites máximos de concentração para esse agrotóxico (CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE, 2005). No entanto, comparando-se os resultados obtidos para o agrotóxico aos limites de potabilidade da água da união europeia, todas as amostras seriam consideradas fora dos padrões estabelecidos (COMUNIDADE ECONÔMICA EUROPÉIA, 1998).

Quanto aos inseticidas, foram detectados dois neonicotinóides, Imidacloprid e Tiametoxam, e um carbamato, Propoxur. O inseticida Imidacloprid foi o segundo agrotóxico mais detectado neste estudo, seguido de Propoxur e Tiametoxam dentre os inseticidas. Os neonicotinóides substituíram os carbamatos e os piretróides em consequência da resistência dos insetos e da necessidade de se substituir compostos de ação por contato e ingestão por químicos que permanecem ativos por mais tempo no ambiente como os de ação sistêmica.

Na área de estudo o Imidacloprid foi encontrado em 100% das amostras de escoamento superficial, cuja mediana foi de 0,09 e as concentrações variaram de 0,024 à 21,02 µg / L. A presença desta molécula na água está relacionada à alta solubilidade da molécula de 480 mg/L e baixo  $K_d$  de 11 L/kg, sendo assim mais susceptível ao escoamento superficial (LEWIS *et al.*, 2016). Outros estudos realizados em corpos hídricos no Brasil tem detectado Imidacloprid em concentrações variando de 0,55 µg/L a 21,02 µg/L. Em bacias hidrográficas cultivadas com tabaco as concentrações variaram de 0,59 à 2,59 µg / L (BORTOLUZZI *et al.*, 2006, 2007).

A concentração de Imidacloprid transportado pelo escoamento superficial em ambos eventos no ponto A1 sugerem que há transferência da molécula ao corpo

hídrico adjacente, tanto na primeira coleta cuja concentração foi de 21,02 µg/L quanto no evento subsequente 1,92 µg / L.

A Atrazina foi frequentemente detectada, em 67% das amostras coletadas durante os eventos de chuva, no entanto não há registro de uso recente do herbicida na área de estudo. Por apresentar solubilidade em água relativamente alta de 32 mg/L e coeficiente de adsorção  $\log K_{oc}$  de 1,97, a Atrazina tende a ser detectada em águas superficiais e subterrâneas rasas (WANG *et al.*, 2018). Mesmo que possua persistência ambiental moderada, novos estudos têm demonstrado a presença da Atrazina e de seus metabólitos no solo por longos períodos, chegando a 22 anos com a lixiviação como principal via de transferência, indicando concentração quatro vezes mais altas em camadas de solo mais profundas (JABLONOWSKI *et al.*, 2009). Desta forma, mesmo resíduos de Atrazina envelhecidos ou ligados à matriz do solo, a longo prazo podem ser liberados via escoamento subsuperficial e representar uma potencial fonte de poluição ambiental.

Desta forma, a detecção de Atrazina no presente estudo pode ter ocorrido via escoamento subsuperficial, em razão da molécula ter sido detectada em pontos de coleta que possuem contribuição de pontos de exfiltração de água oriunda do escoamento subsuperficial, sendo eles o ponto de coleta “A1” e as amostras coletadas no açude. Essas moléculas podem ter sido transportadas de áreas adjacentes à área de estudo, uma vez que à montante da encosta estudada há cultivo de milho e a Atrazina é um agrotóxico aplicado na cultura.

No Brasil, a portaria brasileira de potabilidade da água estabelece o limite de 2 µg/L para a Atrazina (BRASIL, 2011). Na União Europeia o uso de Atrazina passou por um período de revisão de dois anos, pesquisas concluíram que o herbicida tem o potencial de contaminar o lençol freático, desta forma foi fixando o limite de 0,1 µg/L para águas subterrâneas (CEE, 1998). O uso de Atrazina foi proibido na Itália e Alemanha em 1991, em 2003 a Atrazina foi retirada da lista de produtos aprovados pela união europeia (Ackerman, 2007). No Uruguai o uso em fruticultura e horticultura foi proibido e nos Estados Unidos, Canadá, Brasil permanece em uso (CHEREMISINOFF E ROSENFELD, 2011; DARRÉ *et al.*, 2019; MONTIEL-LEÓN *et al.*, 2019). Os regulamentos da EPA estabelecem o limite máximo de contaminação (MCL) para a Atrazina de 0,003 µg / L ( ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2020). No presente estudo, a concentração máxima encontrada foi de 0,089 µg/L,

desta forma é inferior ao limite máximo permitido pela legislação brasileira, no entanto extrapola cerca de 30 vezes o limite máximo estabelecido pela EPA.

De forma geral, não houveram amostras com concentração acima do padrão de potabilidade sob ponto de vista da legislação brasileira (BRASIL, 2011). No entanto, ressalta-se que os padrões estabelecidos para agrotóxicos no Brasil são maiores que os estabelecidos por países desenvolvidos (BOMBARDI, 2017). A legislação estabelecida pela União Europeia baseia suas normas de qualidade ambiental em métodos probabilísticos, determinísticos, ecossistemas modelo e estudos de campo. Para a qualidade da água destinada ao consumo humano os resultados apontam que todas as amostras do presente estudo têm pelo menos um agrotóxico com concentrações acima do limite máximo permitido de 0,1µg/L pela União Europeia. Para a soma de todos os agrotóxicos presentes nas amostras, todas as amostras (n=12), apresentam-se com valores acima de 0,5 µg/L (CEE, 1998).

#### 6.5 MOVIMENTAÇÃO DE AGROTÓXICOS NA ENCOSTA

Entre o primeiro e o segundo evento pluviométrico coletados na encosta A, foi possível verificar a redução de até 17 vezes na concentração dos agrotóxicos em amostras de escoamento superficial no ponto de amostragem A1. Os agrotóxicos Propiconazol, Clomazone, Imidacloprid e Azoxistrobina tiveram a maior variação em termos de concentração entre os eventos, reduzindo de 11 a 17 vezes. Estes mesmos agrotóxicos também foram detectados no ponto D2, coincidente ao ponto A1, aderidos às partículas de solo e foram detectados em mais de uma camada. Comparativamente ao ponto D2, nas amostras de solo do TP e D1 os mesmos agrotóxicos foram detectados em concentrações mais baixas de 0,01 a 0,03 mg/kg, e ainda limitados à primeira camada do solo de até 2,50 cm de profundidade. Ainda que em baixas concentrações os mesmos foram detectados no segundo evento de chuva.

Os agrotóxicos detectados em ambas amostragens de escoamento superficial no ponto A1 possuem  $k_{oc}$  relativamente baixo, indicando potencial de mobilidade da molécula e degradabilidade de moderada a persistente, com  $DT_{50}$  na faixa de 78 a 354 dias (LEWIS *et al.*, 2016). Como o evento pluviométrico coletado no dia 8 de março de 2019 foi o primeiro que gerou escoamento superficial na safra, o efeito de lavagem do solo pode ter gerado uma onda de escoamento superficial com maiores concentrações de agrotóxicos. Edwards, Murphy e Lydy (2016) em seus estudos de

campo mediram, durante dois anos, as concentrações de Azoxistrobina e Propiconazol em solo e escoamento superficial e verificaram que a maior concentração é perdida durante o primeiro evento de chuva, nos eventos subsequentes a concentração de ambos agrotóxicos era cada vez menor. O que pode ter ocorrido no presente estudo, uma vez que o primeiro evento de chuva foi o mais significativo em termos de concentração dos agrotóxicos, da ordem de 11 vezes para Azoxistrobina e 16 vezes para o Propiconazol em relação ao segundo evento em um intervalo de 10 dias.

Os agrotóxicos com as maiores concentrações podem ser detectados devido ao período de coleta ocorrer próximo ao período de aplicação dos mesmos. O fato corrobora com o aumento da influência do evento pluviométrico no transporte das moléculas via escoamento superficial, quanto mais próximo da aplicação maior o transporte, inclusive esse fator pode se sobressair em relação à influência das características da molécula e outros fatores ambientais (BOITHIAS *et al.*, 2014). Para os neonicotinóides, Tiametoxam e Imidacloprid, a maior perda ocorre nos três primeiros eventos pluviométricos após a aplicação (CHRÉTIEN *et al.*, 2017). Embora na maioria dos casos o transporte total de pesticidas no escoamento superficial tenha relatado estar abaixo de 1% da massa aplicada, perdas muito maiores podem ocorrer em eventos de maior intensidade (YADAV & WATANABE, 2018b).

Os agrotóxicos Propoxur, Tebuconazol, Epoxiconazol, Trifloxistrobina e Atrazina, foram detectados no primeiro evento pluviométrico no ponto A1, no entanto, no evento seguinte estavam abaixo do limite de quantificação do método de 0,008 µg/L ou não foram detectadas. Assim como nas amostras de solo, coletadas entre os eventos, não foram detectados os mesmos agrotóxicos anteriormente citados nem mesmo no ponto D2 coincidente com o ponto de coleta de escoamento superficial A1. A ausência destes compostos no solo pode ser explicada pelo baixo  $k_{oc}$  das moléculas que variam de 1,38 à 70, indicando baixa capacidade de adsorção, alto potencial de mobilidade e  $DT_{50}$  na faixa de 7 a 79 dias indicando baixa a moderada persistência. Exceto para o Epoxiconazol, que possui  $k_{oc}$  de 769 e uma  $DT_{50}$  de até 354 dias, considerado um agrotóxico persistente que possui leve a moderada capacidade de adsorção ao solo com baixo potencial de lixiviação. No entanto, a adsorção do Epoxiconazol está altamente associada ao pH e menos associada ao complexo organomineral do solo,

o que pode explicar a baixa variação na concentração dos agrotóxico apesar da variação de carbono orgânico total (BOŠKOVIĆ *et al.*, 2020; LEWIS *et al.*, 2016).

A maioria dos agrotóxicos detectados seguiram uma tendência de redução da concentração ou ausência no segundo evento pluviométrico. Todavia, para o Tiametoxam, detectado no ponto A1 em amostras de escoamento superficial, teve sua concentração maior no segundo evento variando de 0,013 µg/L para 0,313 µg/L. Este composto não foi detectado em amostras de solo, no entanto esse resultado já era esperado devido ao  $k_{oc}$  de 56 cm<sup>3</sup>/g que indica a baixa capacidade de sorção da molécula ao solo, fácil degradação e alto potencial de movimentação. Apesar da baixa capacidade de sorção, o Tiametoxam pode ser enquadrado de levemente à moderadamente persistente devido a variação da  $DT_{50}$  no solo, variando de 7 a 109 dias (CHRÉTIEN *et al.*, 2017; LEWIS *et al.*, 2016). Considerando a alta solubilidade de 4100 mg/L da molécula, bem como a baixa sorção no solo a molécula apresenta alto potencial de mobilidade e as principais vias de transporte pelo escoamento superficial e lixiviação (CHRÉTIEN *et al.*, 2017; RADOLINSKI *et al.*, 2018).

Radolinski *et al.* (2018) comprovaram que o Tiametoxam, mesmo que utilizado somente em revestimento de sementes, pode ser transportado por escoamento subsuperficial, por macroporos bem estruturados ou piping, podendo atingir sistemas de águas subterrâneas e superficiais em concentrações potencialmente prejudiciais. Estudo realizado por Chrétien *et al.* (2017) indicam que o Tiametoxam foi detectado em todas as amostras de escoamento superficial e canais de drenagem 527 dias após a aplicação do produto, apesar de ter sido aplicado somente no revestimento das sementes em um campo que não havia recebido o agrotóxico anteriormente. Os autores consideram que a lixiviação de Tiametoxam por fluxos preferenciais em fissuras e macroporos do solo poderia explicar a grande perda de do composto por escoamento subsuperficial. Sendo assim a exfiltração pode representar uma importante via de transferência da molécula podendo ser carregada de outras áreas vizinhas (CHRÉTIEN *et al.*, 2017; RADOLINSKI *et al.*, 2018). Desta forma, o Tiametoxam pode ter sido carregado pelo escoamento subsuperficial, pois não foi detectado em outras amostras de escoamento superficial dentro da encosta somente no sopé da encosta, no ponto A1, que recebe contribuição do escoamento subsuperficial pela exfiltração de água.

As concentrações de agrotóxicos nas amostras de água de escoamento superficial não tiveram relação com a declividade. Entretanto, as concentrações de Azoxistrobina, Imidacloprid e Propiconazol nas amostras de solo demonstraram esta relação. Tanto no topo quanto no D2 em que a declividade é de 4,80 a 5%, respectivamente, as concentrações destes agrotóxicos foram maiores comparativamente com o ponto de coleta com maior declividade D1, com 9,69% de declividade. A maior declividade ocasiona um maior coeficiente de arraste de solutos e material particulado pelo escoamento superficial, desta forma, nestes pontos ocorre o efeito de lavagem da palha corroborando com as menores concentrações de agrotóxicos na camada superficial.

Em locais em que o escoamento superficial perde velocidade pode ocorrer a formação de bancos de deposição de sedimentos ou ainda podem ser formadas poças com a redução do gradiente hidráulico (WALLING & OWENS, 2003), o que pode ser visualizado no D2. Neste ponto com menor declividade, as concentrações de agrotóxicos foram as maiores detectadas em toda a encosta. Entretanto, neste ponto, foi registrada a menor concentração de carbono, variando de 1,35 à 1,13%, contrariando o que se espera da maior concentração de carbono em bancos de deposição. Este fato pode estar associado ao tamanho do sedimento depositado indicando que quanto mais grosseiro o material depositado menor é a fração de carbono. Sendo que frações de sedimentos finos tendem a apresentar maior afinidade pelo carbono orgânico e serem facilmente transportadas (QUINTON *et al.*, 2006). Outro ponto de vista é que por se tratar de um ambiente ripário e por não possuir cobertura de resíduos vegetais, o carbono é facilmente degradado no solo, sendo facilitado pela umidade disponível devido à proximidade ao corpo hídrico (JACINTHE *et al.*, 2004). Desta forma, o carbono acaba sendo facilmente degradado enquanto os agrotóxicos se mantêm presentes no solo.

A redução de carbono orgânico no solo explica o porquê deste ponto ter sido o único em que houve lixiviação de agrotóxicos para todas as profundidades amostradas como destacado no item 6.1.2. Além disso, indica a importância do plantio direto e da manutenção dos resíduos vegetais sobre o solo que apesar de facilitar os processos de infiltração, promovem o aumento da concentração de carbono, o que pode favorecer o processo de imobilização de agrotóxicos na camada superficial do solo e o processo de degradação através do incremento de umidade que aumenta os

níveis de biomassa microbiana (RADCLIFFE *et al.*, 1988; TYLER, 2020; VILLARREAL *et al.*, 2020).

Apesar da detecção de agrotóxicos nos pontos de coleta de solo na encosta (TP e D1) e fora dela (D2), é possível verificar que nos pontos amostrados dentro da área de plantio, sob cobertura dos resíduos vegetais, não houve detecção de agrotóxicos em camadas mais profundas de solo. Além do aumento no teor de carbono, como citado anteriormente, isto pode estar relacionado à interceptação de agrotóxico pela cobertura de palha de aveia que durante a aplicação dos agrotóxicos acaba impedindo que os mesmos alcancem a superfície do solo e aumentando as perdas por escoamento superficial (ASLAM *et al.*, 2018; GAYNOR *et al.*, 1995).

A área de captação influenciou na concentração de agrotóxicos em todas as encostas de forma proporcional, ou seja, quanto maior a área de contribuição, maior o incremento na concentração de agrotóxico nas amostras de escoamento superficial. No entanto, não foram os mesmos agrotóxicos que seguiram este comportamento. Na encosta A foram a Azoxistrobina e o Imidacloprid, na encosta B foram o Epoxiconazol e o Imidacloprid e na encosta C foram a Clomazona e o Imidacloprid.

A presença de erosões tipo *piping*, macroporos e trincas, pode levar a fluxos preferenciais no transporte de agrotóxicos (BONMATIN *ET AL.*, 2015; TANG, ZHU & KATOU, 2012). Na encosta A, foi coletada amostra de escoamento subsuperficial de uma exfiltração de galerias tipo *piping*, onde foram detectados dois agrotóxicos, o Clomazone com 0,49 µg/L e Imidacloprid com 0,63 µg/L, e quatro agrotóxicos abaixo dos limites de quantificação, sendo eles: Atrazina, Azoxistrobina, Propiconazol e Tebuconazol. Para o clomazone que possui uma alta solubilidade, a concentração excedeu os valores encontrados em outros pontos de escoamento superficial na encosta. Júnior *et al.* (2004) encontraram evidências de agrotóxicos em água subterrânea de fluxo preferencial, uma ordem mais concentrado que agrotóxicos em água superficial, o escoamento subsuperficial foi detectado em macroporos à 0,30 a 1,00 m de profundidade em solos argilosos na Holanda. Esses resultados corroboram com os estudos que verificaram que o escoamento por macroporos, a descontinuidades entre camadas de solo ou galerias subsuperficiais podem ser uma via de transporte rápida de agrotóxicos ao corpo hídrico adjacente ou a outros locais dentro da encosta (TANG, ZHU & KATOU, 2012).

Ainda, no ponto A1 em que foi observada a contribuição de escoamento subsuperficial por pontos de exfiltração foram detectados Epoxiconazol e Tiametoxam. Ambos agrotóxicos não estavam presentes em água de escoamento superficial na encosta o que pode indicar que esses agrotóxicos foram transportados de outras áreas de plantio por canais subsuperficiais tipo piping.

Na primeira coleta da encosta "A" a concentração de Clomazone no ponto A1 era de 4,28 µg/L após 10 dias a concentração reduziu mais de 13 vezes no mesmo ponto de amostragem e foi para 0,31 µg/L. O que pode ser explicado pelas características da molécula de alta solubilidade (1102 mg/L) aliada ao baixo coeficiente de sorção no solo (300 cm<sup>3</sup>/g), além da meia vida da molécula na água que varia de 28 a 84 dias (ZANELLA *et al.*, 2002). Estas características fazem com que as moléculas de Clomazone tenham alto potencial de mobilidade e lixiviação (CALDAS *et al.*, 2010; ZANELLA *et al.*, 2002). Sendo assim, boa parte do composto pode ter sido degradado ou ainda facilmente carregado por escoamento superficial e lixiviação.

A concentração de Imidacloprid transportado pelo escoamento superficial em ambos eventos no ponto A1 sugere que há transferência da molécula ao corpo hídrico adjacente, tanto na primeira coleta, cuja concentração foi de 21,02 µg/L, quanto no evento subsequente, que foi de 1,92 µg / L. Yadav e Wantanabe (2018) verificaram que a principal via de transferência de Imidacloprid para corpos hídricos é via escoamento superficial, tanto adsorvida à sedimentos quanto em solução. No entanto, a molécula pode apresentar uma alta mobilidade no solo e ser transferida via escoamento subsuperficial (BORTOLUZZI *et al.*, 2007).

A Azoxistrobina possui menor polaridade que o Propiconazol, uma vez que apresentam  $\log K_{ow}$  2,5 e  $\log K_{ow}$  3,72, respectivamente, sendo assim a Azoxistrobina tem maior propensão a ser transportada por escoamento superficial durante os eventos. Ainda assim, espera-se que ambas moléculas tenham o escoamento superficial como principal via de transporte visto que são moléculas que são solúveis em água, demoram a serem degradadas e dificilmente são particionadas no ambiente (LEWIS *et al.*, 2016).

Na encosta A a concentração de Clomazone na água não apresentou relação com a declividade, já nas encostas B e C a concentração aumentou com o aumento da área de captação e a declividade na ordem de 1,5 vezes com concentrações

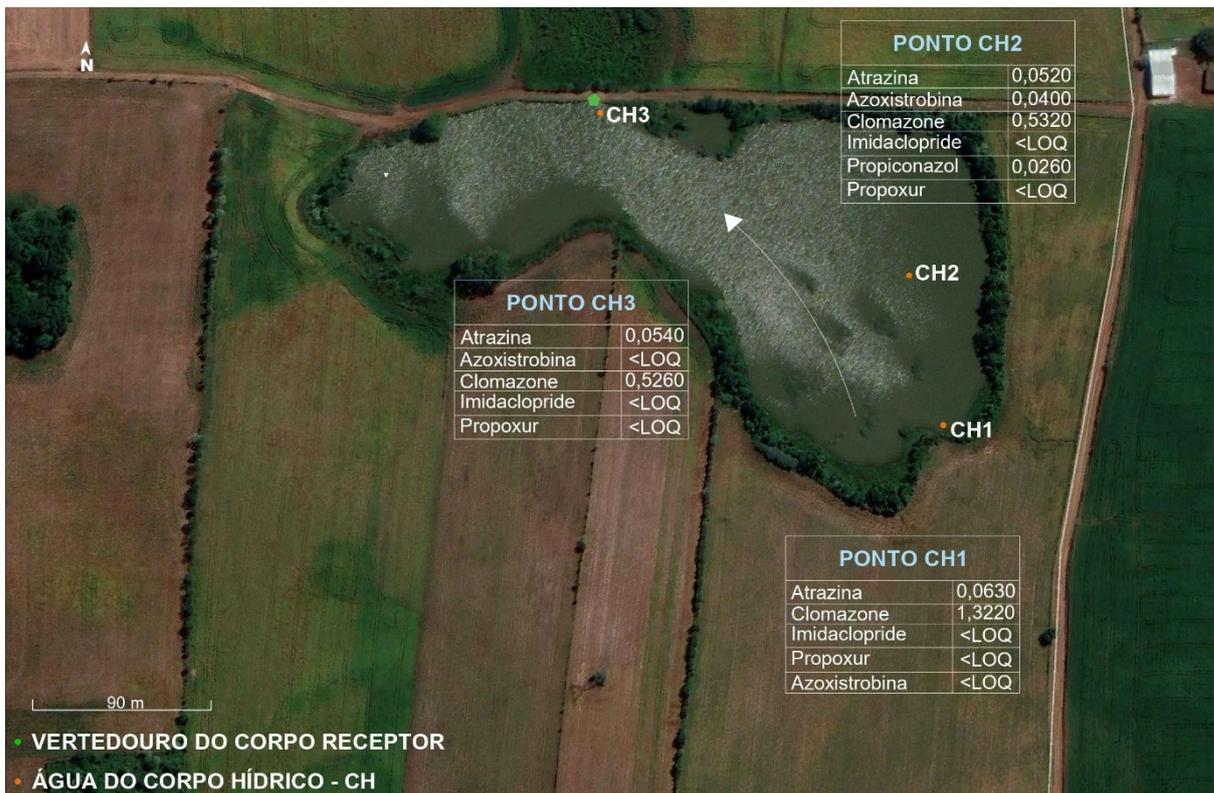
variando de 0,15 para 0,22  $\mu\text{g/L}$  e na encosta C foi da ordem 1,2 vezes de com concentrações variando de 0,24 para 0,28  $\mu\text{g/L}$ .

## 6.6 AGROTÓXICO NO SEDIMENTO E NA ÁGUA DO AÇUDE

A coleta de água do açude foi realizada no dia 12 de fevereiro de 2019, durante o primeiro evento pluviométrico da safra, que não gerou escoamento superficial nas encostas circunvizinhas ao corpo hídrico. Apesar disso, foi constatada a presença de Atrazina, Azoxistrobina, Clomazone, Imidacloprid, Propiconazol e Propoxur nas águas do açude (Figura 10) com concentrações variando de 0,026 a 1,32  $\mu\text{g/L}$ .

Muitas podem ser as vias de entrada do agrotóxico no corpo hídrico. Neste caso, o escoamento subsuperficial pode atuar como uma importante via de transporte de agrotóxicos, inclusive esta hipótese poderia justificar a presença de Atrazina que não tem registros de aplicação recente na área, como discutido anteriormente. A deriva, que ocorre durante a aplicação, formando pequenas gotículas de agrotóxicos suspensas no ar, também pode ser uma via de entrada de agrotóxicos no corpo hídrico. Essa via de transferência pode chegar a 24% da contaminação por agrotóxicos em corpos hídricos (ZHANG, LUO E GOH, 2018). No entanto, a molécula de Atrazina foi detectada somente em um único ponto dentro da encosta que recebe contribuição da exfiltração do escoamento subsuperficial.

Figura 10 - Concentração de agrotóxicos em  $\mu\text{g} / \text{L}$ , detectados na água do corpo hídrico receptor, coletada após evento pluviométrico do dia 12 de fevereiro de 2019.



Fonte: Adaptado Google Maps, 2020.

No segundo evento, de 35mm, houve geração de escoamento superficial somente na encosta A, indicado na Figura 11, onde foram observadas as maiores concentrações de transferências de agrotóxico ao corpo hídrico. Estes dados indicam o efeito de lavagem da superfície do solo, ainda assim a coleta pontual em um dado momento do evento pode não demonstrar a real dimensão da transferência de agrotóxicos ao corpo hídrico (LEFRANCQ *et al.*, 2017).

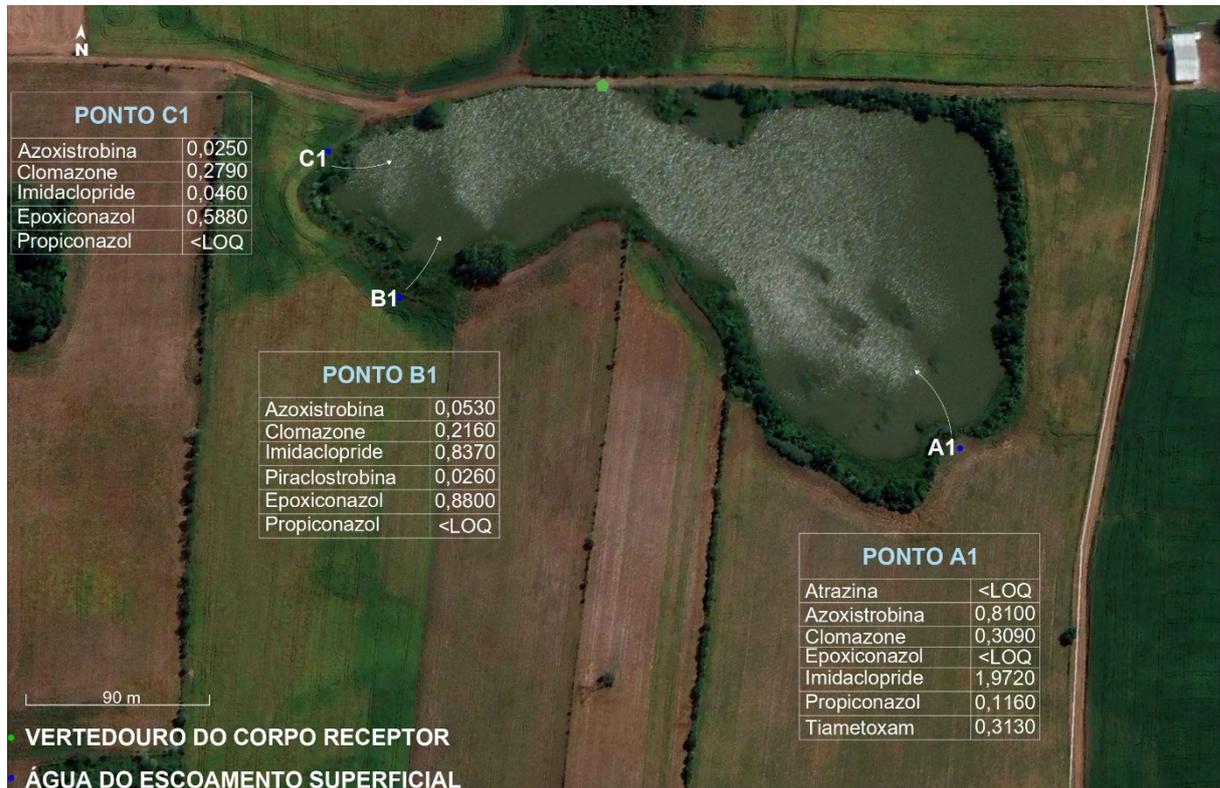
Figura 11 – Concentração de agrotóxicos em  $\mu\text{g} / \text{L}$ , detectados no escoamento superficial do segundo evento pluviométrico, 18 de março de 2019, coletado na rede de drenagem conectada ao corpo hídrico receptor das encostas A, B e C.



Fonte: Adaptado Google Maps, 2020.

O terceiro evento, de volume total de precipitação de 72 mm, gerou escoamento superficial nos pontos de conexão das três encostas. Pôde-se verificar a redução da diversidade de moléculas transportadas, bem como a concentração. Os agrotóxicos foram detectados em todos os pontos de coleta que conectam a encosta cultivada ao corpo hídrico, A1, B1 e C1 e as concentrações variaram de 0,01 a 8,65  $\mu\text{g} / \text{L}$ . Os resultados das amostras de escoamento superficial coletadas nestes pontos indicam que há transferência de agrotóxicos ao corpo hídrico adjacente, tanto no segundo quanto no terceiro evento pluviométrico, sendo que as moléculas detectadas em cada ponto foram descritas nas figuras 15 e 16.

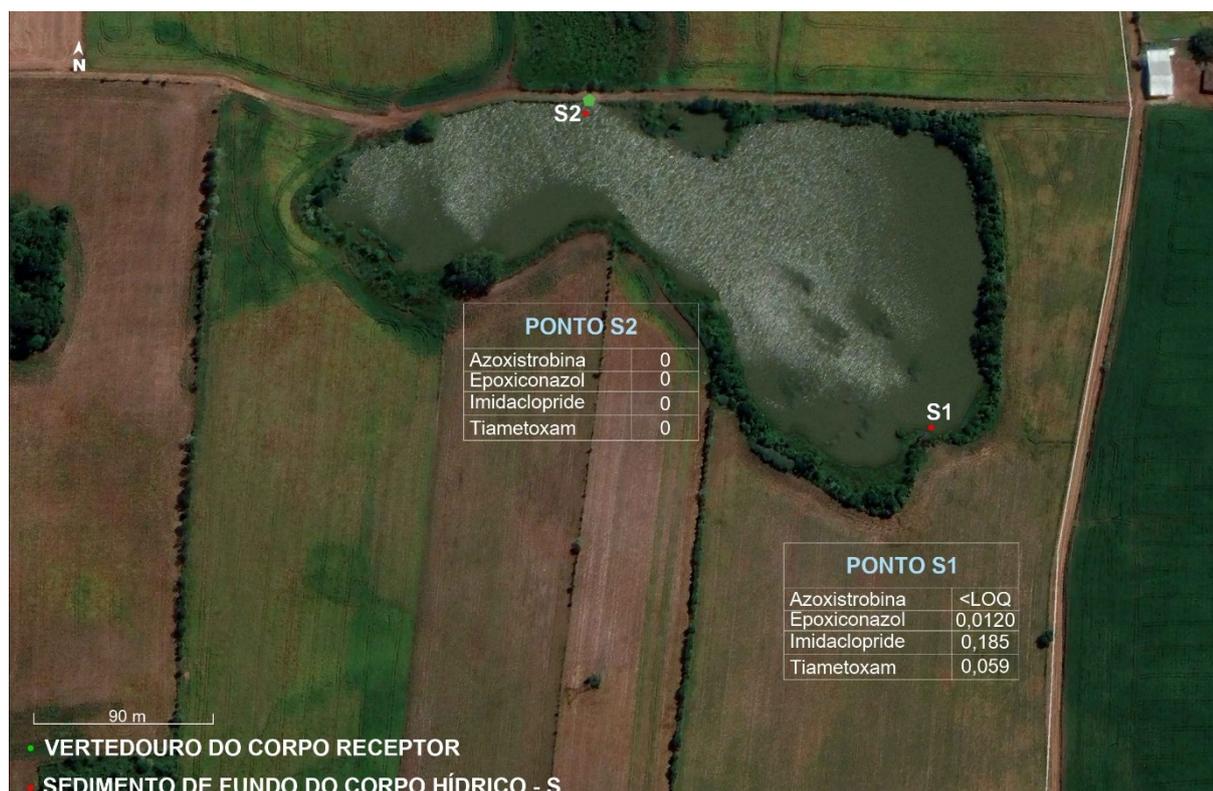
Figura 12 - Concentração de agrotóxicos em  $\mu\text{g} / \text{L}$ , detectados no escoamento superficial do terceiro evento pluviométrico, 18 de março de 2019, coletado na rede de drenagem conectada ao corpo hídrico receptor das encostas A, B e C.



Fonte: Adaptado Google Maps, 2020.

No sedimento coletado na entrada do açude foram detectados quatro tipos de agrotóxico, sendo que três foram quantificados dentre eles o Propiconazol, o Tebuconazol e a Azoxistrobina, (Figura 13). Entretanto, no sedimento coletado na saída do açude não foi detectado nenhum tipo de agrotóxico. Sendo assim, o açude pode funcionar como um redutor da concentração de agrotóxicos, como verificado em outros estudos em que no reservatório há um efeito de diluição ou transferência da coluna d'água para o sedimento (EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY, 2010).

Figura 13 - Concentração de agrotóxicos em mg / Kg, detectados no sedimento de fundo do corpo hídrico receptor.



Fonte: Adaptado Google Maps, 2020.

A concentração de Imidacloprid no ponto A1 transportado pelo escoamento em ambos eventos foi a mais significativa dentre as moléculas, tanto na primeira coleta cuja concentração de 21,02  $\mu\text{g} / \text{L}$  quanto no evento subsequente de 1,92  $\mu\text{g} / \text{L}$  representando uma alta concentração.

Em países Europeus e Canadá as concentrações máximas para exposições de curto prazo para a proteção de vida aquática são respectivamente de 0,2  $\mu\text{g} / \text{L}$  e 0,23  $\mu\text{g} / \text{L}$  (CCME, 2007; SMIT & JONG, 2014). Uma vez que não há legislação brasileira que defina um limite máximo permitido para o Imidacloprid, verificou-se que, em relação aos padrões canadenses e europeus as amostras excederam o limite máximo permitido. Mesmo com a redução da concentração em mais de dez vezes em relação à primeira coleta, sem considerar o efeito das outras moléculas de agrotóxicos detectadas (CCME, 2007). Do total de amostras de escoamento superficial, 75% podem ser enquadradas com potencial de contaminação para proteção da vida aquática segundo a legislação anteriormente citada (SMIT & JONG, 2014).

As análises de água do açude realizadas no dia 12 de fevereiro de 2019, detectaram a presença de Imidaclopride abaixo do limite de quantificação do método de análise de 0,08 µg/L em todos os pontos de coleta. As amostras de sedimentos de fundo do açude, coletadas no dia da colheita, dia 20 de março de 2019, ainda possuíam resíduos de Imidaclopride, no entanto a concentração estava abaixo do limite de quantificação do método de análise de 0,008 mg/kg. Yadav e Watanabe (2018) observaram o transporte de Imidaclopride e Clothianidin durante dois eventos de chuva, e verificaram que as massas químicas dos agrotóxicos foram transportadas principalmente em sedimentos, representando 10,8% da massa de Imidaclopride aplicada. O Imidaclopride possui uma degradação lenta na matriz de sedimento,  $DT_{50}$  129 dias, apesar de que em termos de experimentos com fotólise aquosa a degradação é rápida com  $DT_{50}$  de 0,2 dias. Entretanto, estudos classificaram o Imidaclopride como persistente em água,  $DT_{50}$  30 dias, e não apresenta alta degradabilidade em ambiente aquático com  $DT_{50}$  de 160 dias em sedimentos, justificando a persistência do agrotóxico no sedimento de fundo (TIŠLER *et al.*, 2009).

Os efeitos de adsorção e dessorção de agrotóxicos entre a coluna d'água e os sedimentos são complexos devido à interação entre propriedades químicas do agrotóxico, do sedimento e das condições geomorfológicas que governam o corpo hídrico. Desta forma, mesmo os agrotóxicos fortemente adsorvidos ao sedimento podem ser remobilizados na coluna d'água por um evento de maior magnitude e representar um risco à contaminação (WALLING & OWENS, 2003). Este fenômeno foi observado com a Azoxistrobina em um estudo realizado em uma lagoa ao ar livre em que a molécula se dissipou da coluna d'água em 13 dias, sendo transferida gradativamente para o sedimento nas três primeiras semanas, indicando a rápida adsorção e posteriormente degradação da molécula formando o principal metabólito R234886 (EFSA, 2010).

Na encosta A, em amostras de escoamento superficial, as concentrações de Azoxistrobina no ponto A1 foram de 8,65 a 0,81 µg/L indicando transferência da encosta para o corpo hídrico. Desta forma, a concentração de Azoxistrobina de 8,65 µg/L estava acima da concentração máxima de curta exposição para vida aquática de 3,2 µg/L determinado pelo estudo de Rodrigues *et al.* (2017). Como no presente estudo se trata de um corpo hídrico com pouco ou até inexistência de mata ciliar é provável que esta concentração chegue ao corpo receptor. Em estudo realizado por

Orlinskiy *et al.* (2015) comparando a concentração de Azoxistrobina em corpos hídricos com e sem mata ciliar, obteve concentrações em rios com mata ciliar de 0,05 a 0,4 µg/L . Sendo que as maiores concentrações foram de 3,8 a 11,1 µg/L em corpos hídricos sem vegetação ciliar. Este estudo demonstra a importância das áreas de preservação permanente na redução da transferência de agrotóxicos aos corpos hídricos.

Em ambientes lênticos a concentração de Azoxistrobina não chega a resultados tão altos quanto ambientes lóticos (BATTAGLIN *et al.*, 2011; SMALLING *et al.*, 2010). Na coleta realizada no açude após o primeiro evento pluviométrico da safra, que não gerou escoamento, foi detectada a concentração máxima de 0,04 µg/L no ponto médio do açude (CH2), nos outros pontos a molécula estava abaixo dos limites de quantificação. O que poderia ser justificado pela rápida transferência do agrotóxico da coluna d'água para o sedimento e degradação como descrito anteriormente. Posteriormente, oito dias após a coleta de escoamento superficial das encostas em que a concentração de Azoxistrobina foi de 0,81 µg/L, no sedimento de fundo coletado na entrada do açude, a concentração do composto estava abaixo dos limites máximos de quantificação do método de 0,02 µg/L e no vertedor a molécula não foi detectada.

## 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo demonstrou seguir a tendência de que ambientes antropizados pela agricultura intensiva tendem a apresentar agrotóxicos em nível significativo. Na escala estudada todos os pontos de amostragem de solo continham de quatro a cinco tipos de agrotóxicos e as amostras de água continham de cinco a dez tipos de moléculas.

Como outros trabalhos tem demonstrado, no presente estudo a maior quantidade de matéria orgânica no solo indicou uma menor transferência de agrotóxico na paisagem. Levando a compreender a importância do plantio direto para o enriquecimento de matéria orgânica e conseqüentemente reduzindo a transferência de agrotóxicos, ainda que seja necessário a adoção de mais técnicas que possibilitem o correto uso e manejo do solo.

A dinâmica interevento indica que houve uma redução na transferência de agrotóxicos. No primeiro evento da safra que gerou escoamento superficial as concentrações de agrotóxicos foram significativas e no segundo evento houve uma depleção nas concentrações. O que vem sendo debatido por outros trabalhos, sendo necessário avançar nos estudos de discretização da amostragem do escoamento superficial, para melhor compreensão da transferência por essa via de transporte.

O ponto em que foi detectada a maior concentração de agrotóxicos do solo e a presença de agrotóxico em todas as camadas amostradas foi o ponto A1, localizado na entrada do corpo hídrico. As amostras de água coletadas neste ponto detectaram as maiores concentrações de agrotóxicos, indicando uma elevada conectividade entre a encosta (lavoura) e o corpo hídrico (açude), mesmo se tratando de uma área de plantio direto com rotação de culturas. Este fato vem a reforçar a importância da redução da aplicação de agrotóxicos e do cumprimento das áreas de preservação permanente para proteção dos corpos hídricos.

Em geral houve um aumento na concentração de agrotóxicos como aumento da área de drenagem dos pontos de coleta, fato que já era esperado uma vez que toda a área de contribuição de escoamento é de lavoura.

A presença de moléculas de agrotóxico encontradas no sopé das encostas A, B e C que não foram detectados nas outras amostras dentro da encosta indica que pode haver contribuição do escoamento subsuperficial no transporte de agrotóxicos oriundo de outras áreas de cultivo nos pontos de conectividade entre a encosta (lavoura) e o

corpo hídrico (açude). A tendência é explicada em outros estudos pelo relevo, tipo de solo e processos erosivos tubulares (*piping*).

Apesar de não haver formação de escoamento superficial pelo primeiro evento pluviométrico, foram detectadas seis moléculas de agrotóxico no corpo hídrico (açude). A persistência de agrotóxicos nos sedimentos de fundo do corpo hídrico extrapola o período de cultivo da soja, apesar de não ser constatada a presença de agrotóxico no sedimento próximo ao vertedor. Este dado pode ser um indicativo que o açude promove um efeito de redução da concentração de agrotóxicos aderidos aos sedimentos. Desta forma, devem ser realizados estudos que permitam avaliar a persistência e outras vias de entrada destas moléculas no açude. Além disso, a metodologia proposta deve ser realizada em diferentes escalas da paisagem, para avaliar como se dá as respostas às interações entre ambiente lântico e lótico e características fisiográficas de bacias.

A inexistência de legislações que estabeleçam estes limites traz a possibilidade de uso do solo como receptor infindo para os agrotóxicos atualmente utilizados, além de não considerar os efeitos de acúmulo, também são descartados os efeitos sinérgicos entre diferentes moléculas de agrotóxicos. Além disso, não leva em consideração a movimentação destas moléculas para áreas de maior sensibilidade ambiental como corpos hídricos. A falta de legislações, descarta o entendimento de que solo é abrigo para uma infinidade de microrganismos que coexistem e são necessários para sua manutenção, o habitam e promovem equilíbrio entre suas propriedades. A ideia de que não há limites para que ocorra danos ambientais serve à um modelo de exploração da terra que desrespeita os ciclos necessários para a manutenção de um solo saudável e coloca em sua esteira uma produção insustentável cada vez mais dependente de insumos e pesticidas.

## **8 CONCLUSÃO**

A pesar do pequeno número de amostras, pode-se concluir que há presença de agrotóxicos em nível significativo em todos os pontos de amostragem de água e solo. Também pode-se concluir que houve transferência de agrotóxico tanto para os depósitos quanto para o corpo hídrico (açude). O curto período de tempo de monitoramento e as características climáticas foram limitantes para maiores conclusões.

## REFERÊNCIAS

- ACKERMAN, F. The Economics of Atrazine. **International Journal of Occupational and Environmental Health**, v. 13, n. 4, p. 437–445, 2007.
- ADAMS, R. S. J. Factors influencing soil adsorption and bioactivity of pesticides. *In*: GUNTHER, F. A.; GUNTHER, J. D. (Eds.). . **Residue Reviews: Residues of Pesticides and Other Contaminants in the Total Environment**. vol 47 ed. New York, NY: Springer, 1973. p. 1–54.
- ANLAUF, R.; SCHAEFER, J.; KAJITVICHYANUKUL, P. Coupling HYDRUS-1D with ArcGIS to estimate pesticide accumulation and leaching risk on a regional basis. **Journal of Environmental Management**, v. 217, p. 980–990, 2018.
- ARMAS, E. D. DE *et al.* DIAGNÓSTICO ESPAÇO-TEMPORAL DA OCORRÊNCIA DE HERBICIDAS NAS ÁGUAS SUPERFICIAIS E SEDIMENTOS DO RIO CORUMBATAÍ E PRINCIPAIS AFLUENTES. **Quimica Nova**, v. 30, n. 5, p. 1119–1127, 2007.
- ASLAM, S. *et al.* Mulch of plant residues at the soil surface impact the leaching and persistence of pesticides: A modelling study from soil columns. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 214, n. May, p. 54–64, 2018.
- AZEVEDO, D. A. *et al.* Triazines in the tropical lagoon system of Mundaú-Manguaba, NE-Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 6, p. 1096–1105, 2010.
- (EFSA), E. F. S. A. Peer Review Report to the conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance azoxystrobin. **EFSA Journal**, v. 8, n. 4, p. 1542, abr. 2010.
- \_\_\_\_. **Glyphosate Renewal Assessment Report of 18 December 2013**. Disponível em: <<http://dar.efsa.europa.eu/dar-web/provision>>. Acesso em: 4 dez. 2018.
- BACCHETTA, C. *et al.* Combined toxicological effects of pesticides : A fish multi-biomarker approach. **Ecological Indicators**, v. 36, p. 532–538, 2014.
- BAILEY, G. W.; WHITE, J. L. Factors influencing the adsorption, desorption, and movement of pesticides in soil. *In*: GUNTHER F.A., G. J. D. (Ed.). . **Single Pesticide Volume: The Triazine Herbicides**. 1st. ed. New York, NY: Springer, 1970. p. 29–92.
- BARCELÓ, D.; HENNION, M.-C. Pesticides their Degradation Products: Characteristics Usage Environmental Behaviour. *In*: **Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry**. 1ª ed. Amsterdam: Elsevier, 1997. p. 1–94.
- BARRIUSO, E.; KOSKINEN, W. C. Incorporating Nonextractable Atrazine Residues into Soil Size Fractions as a Function of Time. **Soil Sci.Soc.Amer.J.**, v. 60, n. 1, p. 150–157, 1996.
- BATTAGLIN, W. A. *et al.* Occurrence of azoxystrobin, propiconazole, and selected

other fungicides in US streams, 2005-2006. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 218, n. 1–4, p. 307–322, 2011.

BECKER, A. G. *et al.* Pesticide contamination of water alters the metabolism of juvenile silver catfish, *Rhamdia quelen*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 72, n. 6, p. 1734–1739, 2009.

BENDING, G. D.; LINCOLN, S. D.; EDMONDSON, R. N. Spatial variation in the degradation rate of the pesticides isoproturon, azoxystrobin and diflufenican in soil and its relationship with chemical and microbial properties. **Environmental Pollution**, v. 139, n. 2, p. 279–287, 2006.

BENEDETTI, D., NUNES, E., SARMENTO, M., PORTO, C., SANTOS, C.E.I, DIAS, J.F., SILVA, J. Genetic damage in soybean workers exposed to pesticides: Evaluation with the comet and buccal micronucleus cytome assays. **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, no. 752, págs 28-33, 2013.

BERENZEN, N. *et al.* A comparison of predicted and measured levels of runoff-related pesticide concentrations in small lowland streams on a landscape level. **Chemosphere**, v. 58, n. 5, p. 683–691, fev. 2005.

BERNATEK-JAKIEL, A.; POESEN, J. Subsurface erosion by soil piping: significance and research needs. **Earth-Science Reviews**, v. 185, n. July, p. 1107–1128, 2018.

BOITHIAS, L. *et al.* Application date as a controlling factor of pesticide transfers to surface water during runoff events. **Catena**, v. 119, p. 97–103, 2014.

BOLLANI, S. *et al.* Genotoxicity of water samples from an area of the Pampean region ( Argentina ) impacted by agricultural and livestock activities. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1–9, 6 out. 2018.

BOLLMOHR, S. *et al.* Spatial and temporal variability in particle-bound pesticide exposure and their effects on benthic community structure in a temporarily open estuary. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 82, n. 1, p. 50–60, mar. 2009.

BOMBARDI, L. M. **Atlas: Geografia do Uso de Agrotóxicos no Brasil e Conexões com a União Européia**. 1ª ed. São Paulo: FFLCH - USP, 2017.

BONMATIN, J. M. *et al.* Behaviour of Imidacloprid in Fields. Toxicity for Honey Bees. *In: Environmental Chemistry*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. p. 483–494.

BONMATIN, J. M. *et al.* Environmental fate and exposure; neonicotinoids and fipronil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 1, p. 35–67, 2015.

BORTOLUZZI, E. C. *et al.* Contaminação de águas superficiais por agrotóxicos em função do uso do solo numa microbacia hidrográfica de Agudo, RS. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 4, p. 881–887, 2006.

\_\_\_\_\_. Investigation of the occurrence of pesticide residues in rural wells and surface

water following application to tobacco. **Quimica Nova**, v. 30, n. 8, p. 1872–1876, 2007.

BOŠKOVIĆ, N. *et al.* Adsorption of epoxiconazole and tebuconazole in twenty different agricultural soils in relation to their properties. **Chemosphere**, v. 261, 2020.

BOVI, R. C. *et al.* Piping process: Genesis and network characterization through a pedological and geophysical approach. **Geoderma**, v. 361, n. May 2019, p. 114101, 2020.

BRADY, N. C.; WEIL, R. R. **The Nature and Properties of Soils**. 14th. ed. Upper Saddle River, NJ.: Pearson Prentice Hall, 2016.

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  
a Brasília,DF, 1989. Disponível em:  
<[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/LEIS/L7802.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L7802.htm)>

BRASIL. **LEI Nº 11.105, DE 24 DE MARÇO DE 2005.** Disponível em:  
<[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_Ato2004-2006/2005/Lei/L11105.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11105.htm)>. Acesso em: 17 nov. 2018.

BRASIL. **Relatório Nacional de Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos**. vol. 1 ed. Brasília,DF: Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Departamento de Vigilância em Saúde. Departamento de Vigilância em Saúde Ambiental e Saúde do Trabalhador., 2016.

BRASIL, M. D. S. **Portaria n. 2914, de 12 de dezembro de 2011.** Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade., 2011. Disponível em:  
<[http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914\\_12\\_12\\_2011.html](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html)>

CALDAS, S. S. *et al.* Pesticide Residue Determination in Groundwater using Solid-Phase Extraction and High-Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detector and Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 4, p. 642–650, 2010.

CALDAS, S. S. *et al.* Determination of pharmaceuticals , personal care products , and pesticides in surface and treated waters : method development and survey. p. 5855–5863, 2013.

CAMPOS, Y., SILVA, V., MELLO, M., & OTERO, U. Exposure to pesticides and mental disorders in a rural population of Southern Brazil. **NeuroToxicology**, 56, 7–16, 2016.

CARGNIN, M.; BEZZI, M. L. Júlio De Castilhos / Rs: a Cadeia Produtiva Da Soja Como Agente Reorganizador Do Seu Espaço Agrário . **RA'E GA**, v. 21, p. 20–50, 2011.

CARNEIRO, F. F.; PIGNATI, W. Um alerta sobre os impactos dos Agrotóxicos na saúde. Parte 1. **Associação Brasileira de Saúde Coletiva**, v. 1, p. 1–98, 2012.

CCANCCAPA, A. *et al.* Pesticides in the Ebro River basin: Occurrence and risk assessment. **Environmental Pollution**, v. 211, p. 414–424, 2016.

CCME. Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life - Imidacloprid. **Canadian Environmental Quality Guidelines**, n. 13826, 2007.

CEE. Directiva 98/83/CE relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano. **Jornal Oficial das Comunidades Europeias**, p. 330/42, 1998.

CEMADEM - Centro Nacional de Monitoramento e Alertas de Desastres Naturais, 2018. Mapa Iterativo. <http://www.cemaden.gov.br/mapainterativo/#> Acessado em julho de 2020.

CHEREMISINOFF, N. P.; ROSENFELD, P. E. (EDS.). Atrazine. *In: Handbook of Pollution Prevention and Cleaner Production: Best Practices in the Agrochemical Industry*. [s.l.] William Andrew Publishing, 2011. p. 215–231.

CHIAIA-HERNANDEZ, A. C. *et al.* Long-Term Persistence of Pesticides and TPs in Archived Agricultural Soil Samples and Comparison with Pesticide Application. **Environmental Science and Technology**, v. 51, n. 18, p. 10642–10651, 2017.

CHRÉTIEN, F. *et al.* Surface runoff and subsurface tile drain losses of neonicotinoids and companion herbicides at edge-of-field. **Environmental Pollution**, v. 224, p. 255–264, 2017.

CLASEN, B. *et al.* Carbofuran promotes biochemical changes in carp exposed to rice field and laboratory conditions. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 101, n. 1, p. 77–82, 2014.

CLASEN, B. *et al.* Bioaccumulation and oxidative stress caused by pesticides in *Cyprinus carpio* reared in a rice-fish system. **Science of the Total Environment**, v. 626, p. 737–743, 2018.

CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos**. Brasília, DF: Observatório Agrícola, 2020. Disponível em: <[www.conab.gov.br](http://www.conab.gov.br)>.

CONDE-CID, M. *et al.* Retention of propiconazole and terbutryn on acid sandy-loam soils with different organic matter and Cu concentrations. **Journal of Environmental Management**, v. 248, n. April, p. 109346, 2019.

DAAM, M. A.; BRINK, P. J. VAN DEN. Implications of differences between temperate and tropical freshwater ecosystems for the ecological risk assessment of pesticides. **Ecotoxicology**, v. 19, n. 1, p. 24–37, 25 jan. 2010.

DABROWSKI, J. *et al.* Predicting runoff-induced pesticide input in agricultural sub-catchment surface waters: linking catchment variables and contamination. **Water Research**, v. 36, n. 20, p. 4975–4984, dez. 2002.

DABROWSKI, J. M.; BALDERACCHI, M. Development and field validation of an indicator to assess the relative mobility and risk of pesticides in the Lourens River catchment, South Africa. **Chemosphere**, v. 93, n. 10, p. 2433–2443, 2013.

DARRÉ, E. *et al.* Environmental impacts on water resources from summer crops in rainfed and irrigated systems. **Journal of Environmental Management**, v. 232, n. November 2018, p. 514–522, 2019.

DELCOUR, I.; SPANOGHE, P.; UYTENDAELE, M. **Literature review: Impact of climate change on pesticide use** *Food Research International* Elsevier Ltd, , 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2014.09.030>>

DEMOLINER, A. *et al.* Development and Validation of a Method using SPE and LC-ESI-MS-MS for the Determination of Multiple Classes of Pesticides and Metabolites in Water Samples. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 8, p. 1424–1433, 2010.

DESCHAMPS, F. C. *et al.* AGROTÓXICOS NA ÁGUA SUPERFICIAL SUGEREM MELHORIAS NAS PRÁTICAS DE MANEJO DAS LAVOURAS DE ARROZ IRRIGADO EM SANTA CATARINA. **VIII Congresso Brasileiro de Arroz Irrigado**, p. 892–895, 2013.

EDWARDS, P. G.; MURPHY, T. M.; LYDY, M. J. Fate and transport of agriculturally applied fungicidal compounds, azoxystrobin and propiconazole. **Chemosphere**, v. 146, p. 450–457, 2016.

EMATER. **Informativo Conjuntural nº 1527**. Disponível em: <[http://www.emater.tche.br/site/arquivos\\_pdf/conjuntural/conj\\_08112018.pdf](http://www.emater.tche.br/site/arquivos_pdf/conjuntural/conj_08112018.pdf)>.

EMBRAPA SOJA, E. B. DE P. A. Sistemas de Produção. *In: Tecnologias de Produção de Soja - Região Central do Brasil 2014*. 1st. ed. Londrina, PR: Embrapa Informação Tecnológica, 2013. p. 265.

EPA. **Atrazine background**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/pesticides>>.

FERNANDES, P. *et al.* Existe uma associação entre mortalidade por câncer e uso de agrotóxicos? Uma contribuição ao debate Is there an association between cancer mortality and agrotoxics use? A contribution to the debate. **Ciência & saúde coletiva**, v. 15, p. 277–288, 2010.

FREIRE, R. *et al.* Monitoring of toxic chemical in the basin of Maringá stream. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 34, n. 3, p. 295–302, 2012.

GARUTTI, V; BRITSKI, H A. Descrição de uma espécie nova de Astyanax (Teleostei: Characidae) da bacia do alto Rio Paraná e considerações sobre as demais espécies do gênero na bacia. **Comunicações do Museu de Ciências da PUCRS, Série Zoologia [S.I.]**, v. 13, p. 65-88, 2000.

GAYNOR, J. D. *et al.* Dissipation and loss of atrazine and metolachlor in surface and subsurface drain water: A case study. **Water Research**, v. 29, n. 10, p. 2309–2317, out. 1995.

GERÓNIMO, E. DE *et al.* Presence of pesticides in surface water from four sub-basins in Argentina. **Chemosphere**, v. 107, p. 423–431, 2014.

GHOSH, R. K.; SINGH, N. Effect of organic manure on sorption and degradation of azoxystrobin In soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 2, p. 632–636, 2009.

GOETHEL, G. *et al.* Avaliação de parâmetros bioquímicos e toxicológicos de fumicultores do município de Venâncio Aires / RS. **Rev. Bras. Pesq. Saúde**, v. 15, n. 1, p. 105–112, 2013.

GRIFFITHS, P. G.; HEREFORD, R.; WEBB, R. H. Sediment yield and runoff frequency of small drainage basins in the Mojave Desert, U.S.A. **Geomorphology**, v. 74, n. 1–4, p. 232–244, 2006.

GUNASEKAR, A. S. *et al.* The behavior of clomazone in the soil environment. **Pest Management Science**, v. 65, n. 6, p. 711–716, 2009.

HOLVOET, K. M. A.; SEUNTJENS, P.; VANROLLEGHEM, P. A. Monitoring and modeling pesticide fate in surface waters at the catchment scale. **Ecological Modelling**, v. 209, n. 1, p. 53–64, nov. 2007.

HUANG, X.; LEE, L. S. Effects of Dissolved Organic Matter from Animal Waste Effluent on Chlorpyrifos Sorption by Soils. **J. Environ. Qual.**, v. 30, n. 4, p. 1258–1265, 2001.

IBAMA. **Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto nº 4.074/2002.** Disponível em: <<https://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#boletinsanuais>>. Acesso em: 6 nov. 2018a.

\_\_\_\_\_. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos.** [s.l.: s.n.]. Disponível em: <[http://ibama.gov.br/index.php?option=com\\_content&view=article&id=570&Itemid=529](http://ibama.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=570&Itemid=529)>.

INCA. **Nota pública acerca do posicionamento do instituto nacional de câncer sobre o projeto de lei nº 6.299/2002.** Disponível em: <<http://www2.inca.gov.br/wps/wcm/connect/agencianoticias/site/home/noticias/2018/conheca-posicionamento-inca-sobre-pl-tenta-alterar-lei-dos-agrotoxicos>>.

JABLONOWSKI, N. D. *et al.* Persistence of after 22 years C-labeled atrazine and its residues in a field lysimeter soil. v. 157, p. 2126–2131, 2009.

JACINTHE, P. A. *et al.* Transport of labile carbon in runoff as affected by land use and rainfall characteristics. **Soil and Tillage Research**, v. 77, n. 2, p. 111–123, 2004.

JØRGENSEN, L. F. *et al.* Leaching of azoxystrobin and its degradation product R234886 from Danish agricultural field sites. **Chemosphere**, v. 88, n. 5, p. 554–562, 2012.

JÚNIOR, R. P. S. *et al.* Preferential Flow of Bromide, Bentazon, and Imidacloprid in a Dutch Clay Soil. **Journal of Environment Quality**, v. 33, n. 4, p. 1473, 2004.

KERLE, E. A.; JENKINS, J. J.; VOGUE, P. A. **Understanding pesticide persistence and mobility for groundwater and surface water protection.** [s.l.: s.n.]. Disponível

em: <<http://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=AV2012048632>>.

KIM, I. S. *et al.* Environmental fate of the triazole fungicide propiconazole in a rice-paddy-soil lysimeter. **Plant and Soil**, v. 239, n. 2, p. 321–331, 2002.

KOSUBOVÁ, P. *et al.* Spatial and temporal distribution of the currently-used and recently-banned pesticides in arable soils of the Czech Republic. **Chemosphere**, v. 254, 2020.

KREUGER, J. Pesticides in stream water within an agricultural catchment in southern Sweden, 1990-1996. **Science of the Total Environment**, v. 216, n. 3, p. 227–251, 1998.

LAMMOGLIA, S. K. *et al.* Modelling pesticides leaching in cropping systems: Effect of uncertainties in climate, agricultural practices, soil and pesticide properties. **Environmental Modelling and Software**, v. 109, p. 342–352, nov. 2018.

LEFRANCQ, M. *et al.* High frequency monitoring of pesticides in runoff water to improve understanding of their transport and environmental impacts. **Science of the Total Environment**, v. 587–588, p. 75–86, 2017.

LEONARD, R. A.; CHENG, H. H. **Exported Abstract record(s) Movement of pesticides into surface waters**. 1st. ed. Madison, Wisconsin, USA: Soil Science Society of America, Inc., 1990.

LEWIS, K. 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, 18 maio 2016.

LIMA, L. B. D. DE *et al.* Use of biomarkers to evaluate the ecological risk of xenobiotics associated with agriculture. **Environmental Pollution**, v. 237, p. 611e624, 2018.

LOVISON SASSO E, CATTANEO R, ROSSO STORCK T, SPANAMBERG MAYER M, SANT'ANNA V, CLASEN B. Occupational exposure of rural workers to pesticides in a vegetable-producing region in Brazil. **Environ Sci Pollut Res Int**. 2021.

M., N. P. R. G. M. H. T. K. Association of the Fungicide Propiconazole with Size Fractionated Material from a Silty Clay Soil. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 129, p. 245–257, 2001.

MACHADO, C. S. *et al.* Chemical Contamination of Water and Sediments in the Pardo River, São Paulo, Brazil. **Procedia Engineering**, v. 162, p. 230–237, 2016.

MAPA. **AGROFIT Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários**. Disponível em: <[http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit\\_cons/principal\\_agrofit\\_cons](http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons)>.

MAPA, M. D. A. P. E. A. **AGROSTAT - Estatísticas de Comércio Exterior do Agronegócio Brasileiro**. Disponível em: <<http://indicadores.agricultura.gov.br/agrostat/index.htm>>.

MAS, L. I. *et al.* Pesticides in water sources used for human consumption in the

semiarid region of Argentina. **SN Applied Sciences**, v. 2, n. 4, p. 1–18, 2020.

MELLO, N. A. DE. **EFEITO DO SISTEMA DE MANEJO NOS ATRIBUTOS DO SOLO, MOVIMENTAÇÃO DE SEDIMENTOS E EXPORTAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO NUMA MICROBACIA RURAL SOB CULTURA DO FUMO**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil., 2006.

MERTEN, G. H. *et al.* Expansion of Brazilian agricultural territory: changes in land use. **Catena**, v. 257011323, n. 41, p. 13–21, 2010.

MEURER, E. J. (UFRGS) (ED.). **Livro Fundamentos de química do solo** Evagraf Ltda, , 2012.

MINELLA, J. P. G. *et al.* Changing sediment yield as an indicator of improved soil management practices in southern Brazil. **Catena**, v. 79, n. 3, p. 228–236, 2009.

MINELLA, J. P. G.; WALLING, D. E.; MERTEN, G. H. Establishing a sediment budget for a small agricultural catchment in southern Brazil, to support the development of effective sediment management strategies. **Journal of Hydrology**, v. 519, n. PB, p. 2189–2201, 2014.

MONTIEL-LEÓN, J. M. *et al.* Quality survey and spatiotemporal variations of atrazine and desethylatrazine in drinking water in Quebec, Canada. **Science of the Total Environment**, v. 671, p. 578–585, 2019.

MORGAN, R. P. C. **Soil Erosion and Conservation**. 3rd. ed. [s.l.] Blackwell Science Ltd, 2005.

MOSTAFALOU, S.; ABDOLLAHI, M. The link of organophosphorus pesticides with neurodegenerative and neurodevelopmental diseases based on evidence and mechanisms. **Toxicology**, v. 409, n. March, p. 44–52, 2018.

NASH, D.; HALLIWELL, D.; COX, J. Hydrological Mobilization of Pollutants at the Field/Slope Scale. *In*: HAYGARTH, P. M.; JARVI, S. C. (Eds.). . **Agriculture , Hydrology and Water Quality**. 1st. ed. New York, EUA: CABI International, 2002. p. 225–242.

National Center for Biotechnology Information (HSDB). PubChem Annotation Record for TEBUCONAZOL, Source: Hazardous Substances Data Bank (HSDB). <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/hsdb/7448>. Accessed Aug. 13, 2020.

NOLDIN, J. A. *et al.* Resíduos de agrotóxicos em bacias hidrográficas catarinenses adjacentes a áreas de produção de arroz irrigado. **X Congresso Brasileiro de Arroz Irrigado, Pelotas, RS. Anais do IX Congresso Brasileiro de Arroz Irrigado, Embrapa/Sosbai, Pelotas, RS**, p. 970–973, 2015.

OCHOA, V.; MAESTRONI, B. Pesticides in Water, Soil, and Sediments. *In*: MAESTRONI, B.; CANNAVAN, A. (Eds.). . **Integrated Analytical Approaches for Pesticide Management**. 1st. ed. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 133–147.

OKADA, E.; COSTA, J. L.; BEDMAR, F. Adsorption and mobility of glyphosate in

different soils under no-till and conventional tillage. **Geoderma**, v. 263, p. 78–85, 2016.

OLIVEIRA, R. S. *et al.* Sorption of imidacloprid and its metabolites on tropical soils. **Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 35, n. 1, p. 39–49, 2000.

ORENSTEIN, J. Transgênicos: uma tecnologia em constante disputa. **Nexo Jornal**, v. 2017, p. 1–13, 5 ago. 2018.

ORLINSKIY, P. *et al.* Forested headwaters mitigate pesticide effects on macroinvertebrate communities in streams: Mechanisms and quantification. **Science of the Total Environment**, v. 524–525, p. 115–123, 2015.

PARLAMENTO EUROPEU E CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA. Regulamento (CE) nº 1007/2009. **Jornal Oficial da União Europeia**, n. 21 de outubro, p. L 309/1-L309/50, 2009.

PEREYRA, M. A. *et al.* Agricultural land degradation by piping erosion in Chaco Plain, Northwestern Argentina. **Catena**, v. 185, n. May 2019, p. 104295, 2020.

PERTILE, E. *et al.* Evidências experimentais e epidemiológicas entre exposição aos agrotóxicos e o desenvolvimento de câncer de mama. **Rev. Bras. Pesq. Saúde**, v. 20, n. 1, p. 137–147, 2018.

PIGNATI, W. A. *et al.* Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 22, n. 10, p. 3281–3293, 2017.

PINHO, G. P. *et al.* Matrix effect in pesticide quantification by gas chromatography. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 987–995, 2009.

POISSANT, L. *et al.* Pesticides in fluvial wetlands catchments under intensive agricultural activities. **Science of The Total Environment**, v. 404, n. 1, p. 182–195, out. 2008.

QUINTON, J. N. *et al.* Soil carbon losses by water erosion: Experimentation and modeling at field and national scales in the UK. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 112, n. 1, p. 87–102, 2006.

RABIET, M. *et al.* Assessing pesticide concentrations and fluxes in the stream of a small vineyard catchment - Effect of sampling frequency. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 3, p. 737–748, 2010.

RADCLIFFE, D. E. *et al.* Effect of Tillage Practices on Infiltration and Soil Strength of a Typic Hapludult Soil After Ten Years. **Soil Science Society of America Journal**, v. 52, n. 3, p. 798–804, 1988.

RADOLINSKI, J. *et al.* Transport of a neonicotinoid pesticide, thiamethoxam, from artificial seed coatings. **Science of the Total Environment**, v. 618, p. 561–568, 2018.

REILLY, T. J. *et al.* Occurrence of boscalid and other selected fungicides in surface

water and groundwater in three targeted use areas in the United States. **Chemosphere**, v. 89, n. 3, p. 228–234, 2012.

RODRIGUES, E. T. *et al.* Determination and validation of an aquatic Maximum Acceptable Concentration-Environmental Quality Standard (MAC-EQS) value for the agricultural fungicide azoxystrobin. **Environmental Pollution**, v. 221, p. 150–158, 2017.

SABARWAL, A.; KUMAR, K.; SINGH, R. P. Hazardous effects of chemical pesticides on human health – Cancer and other associated disorders. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 63, n. August, p. 103–114, 2018.

SANTOS, M. *et al.* **Atlas do agronegócio: Fatos e números sobre as corporações que controlam o que comemos**. 1ª ed. Rio de Janeiro: Fundação Heinrich Böll, 2018.

SCOW, K. M.; JOHNSON, C. R. Effect of Sorption on Biodegradation of Soil Pollutants. **Advances in Agronomy**, v. 58, n. C, p. 1–56, 1996.

SELIM, H. M.; JEONG, C. Y.; ELBANA, T. A. Transport of imidacloprid in soils: Miscible displacement experiments. **Soil Science**, v. 175, n. 8, p. 375–381, 2010.

SHAPIR, N.; MANDELBAUM, R. T.; FINE, P. Atrazine mineralization by indigenous and introduced *Pseudomonas* sp. strain ADP in sand irrigated with municipal wastewater and amended with composted sludge. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 32, n. 7, p. 887–897, 2000.

SILVA, C. M. M. DE S.; FAY, E. F. **Agrotóxicos e Ambiente**. 1st. ed. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2004.

SILVA, V. *et al.* Distribution of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) in agricultural topsoils of the European Union. **Science of the Total Environment**, v. 621, p. 1352–1359, 2018.

\_\_\_\_\_. Pesticide residues in European agricultural soils – A hidden reality unfolded. **Science of the Total Environment**, v. 653, p. 1532–1545, 2019.

SMALLING, K. *et al.* Occurrence of pesticides in water and sediment collected from amphibian habitats located throughout the United States, 2009–10. **U.S. Geological Survey D**, v. 707, p. 40, 2010.

SMIT, C. E.; JONG, F. M. W. DE. Ecotoxicity of Imidacloprid to Aquatic Organisms: Derivation of Water Quality Standards for Peak and Long-Term Exposure. **Human and Ecological Risk Assessment**, n. May 2015, p. 37–41, 2014.

SOARES, R. M. *et al.* Fungicides on the control of soybean rust (*Phakopsora pachyrhizi*) and soybean yield. **Ciencia Rural**, v. 34, p. 1245–1247, 2004.

STRINGINI, E. *et al.* Ecological risk of pesticide contamination in a Brazilian river located near a rural area: A study of biomarkers using zebra fish embryos. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 190, n. December 2019, p. 110071, 2020.

TAN, H. *et al.* Pesticide residues in agricultural topsoil from the Hainan tropical riverside basin: Determination, distribution, and relationships with planting patterns and surface water. **Science of The Total Environment**, v. 722, p. 137856, jun. 2020.

TANG, X.; ZHU, B.; KATOU, H. A review of rapid transport of pesticides from sloping farmland to surface waters: Processes and mitigation strategies. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, n. 3, p. 351–361, 2012.

TIECHER, T. *et al.* Science of the Total Environment Combining visible-based-color parameters and geochemical tracers to improve sediment source discrimination and apportionment. **Science of the Total Environment**, v. 527–528, p. 135–149, 2015.

\_\_\_\_. Quantifying land use contributions to suspended sediment in a large cultivated catchment of Southern Brazil (Guaporé River, Rio Grande do Sul). **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 237, p. 95–108, 2017.

TIŠLER, T. *et al.* Hazard identification of imidacloprid to aquatic environment. **Chemosphere**, v. 76, n. 7, p. 907–914, 2009.

TYLER, H. L. Winter cover crops and no till management enhance enzyme activities in soybean field soils. **Pedobiologia**, v. 81–82, n. July, p. 150666, 2020.

USDA, U. S. D. OF A. **World Agricultural Production Circular Series September 2020**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://www.fas.usda.gov/data/world-agricultural-production>>.

VIEIRA, D. C. *et al.* Ecological risk analysis of pesticides used on irrigated rice crops in southern Brazil. **Chemosphere**, v. 162, p. 48–54, 2016.

VILLARREAL, R. *et al.* Influence of soil water holding and transport capacity on glyphosate dynamics in two agricultural soils from Pampas Region. **Geoderma**, v. 376, n. February, p. 114566, 2020.

VRYZAS, Z. *et al.* Spatial and temporal distribution of pesticide residues in surface waters in northeastern Greece. **Water Research**, v. 43, n. 1, p. 1–10, 2009.

Ye, X., Pan, W., Zhao, Y., Zhao, S., Zhu, Y., Liu, W., & Liu, J. Association of pyrethroids exposure with onset of puberty in Chinese girls. **Environmental Pollution**, V. 227, 606-612, 2017.

WALLING, D. E.; OWENS, P. N. The role of overbank floodplain sedimentation in catchment contaminant budgets. **Hydrobiologia**, v. 494, n. 1–3, p. 83–91, mar. 2003.

WANG, Q. *et al.* Effect of grass hedges on runoff loss of soil surface-applied herbicide under simulated rainfall in Northern China. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 253, n. 9, p. 1–10, 2018.

WANG, Z. *et al.* Catchment-scale carbon redistribution and delivery by water erosion in an intensively cultivated area. **Geomorphology**, v. 124, n. 1–2, p. 65–74, 2010.

WAUCHOPE, R. D. The Pesticide Content of Surface Water Draining from Agricultural

Fields - A Review. **Journal of Environmental Quality**, v. 7, n. 4, p. 459–472, 1978.

WŁODARCZYK, M.; SIWEK, H. Influence of Formulation on Mobility of Clomazone in Soil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 97, n. 4, p. 582–587, 2016.

WU, Q. *et al.* Influences of suspended particles on the runoff of pesticides from an agricultural field at Askim, SE-Norway. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 26, n. 2, p. 295–302, 2004.

YADAV, I. C.; WATANABE, H. Erosão do solo e transporte de imidaclopride e clotianidina no campo de terras altas sob condições de chuva simulada. **Ciência do Meio Ambiente Total**, 2018a.

\_\_\_\_\_. Soil erosion and transport of Imidacloprid and Clothianidin in the upland field under simulated rainfall condition. **Science of The Total Environment**, v. 640–641, p. 1354–1364, nov. 2018b.

YANG, X. *et al.* Short-term transport of glyphosate with erosion in Chinese loess soil - A flume experiment. **Science of the Total Environment**, v. 512–513, p. 406–414, 2015.

ZANELLA, R. *et al.* Monitoring of the herbicide clomazone in environmental water samples by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection. **Chromatographia**, v. 55, p. 573–577, 2002.

ZHANG, X.; LUO, Y.; GOH, K. S. Modeling spray drift and runoff-related inputs of pesticides to receiving water. **Environmental Pollution**, v. 234, p. 48–58, 2018.

**APÊNDICE A – RESULTADOS DAS ANÁLISES DE AGROTÓXICO NA ÁGUA DO CORPO RECEPTOR, REALIZADAS NO DIA 11 DE FEVEREIRO DE 2019.**

Agrotóxico analisado	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	CH1	CH2	CH3
Atrazina	0,006	0,02	0,063	0,052	0,054
Azinfós-etílico	0,024	0,08	0	0	0
Azinfós-metílico	0,006	0,02	0	0	0
Azoxistrobina	0,006	0,02	<LOQ	0,04	<LOQ
Bentazona	0,012	0,04	0	0	0
Bitertamol	0,012	0,04	0	0	0
Boscalida	0,006	0,02	0	0	0
Bromoconazol	0,006	0,02	0	0	0
Carbaril	0,006	0,02	0	0	0
Carbofurano	0,006	0,02	0	0	0
Carbofurano-3-hidróxido	0,006	0,02	0	0	0
Cianazina	0,006	0,02	0	0	0
Clomazona	0,006	0,02	1,322	0,532	0,526
Clorpirifós-metílico	0,012	0,04	0	0	0
Clorprofam	0,006	0,02	0	0	0
Diazinona	0,006	0,02	0	0	0
Difenoconazol	0,006	0,02	0	0	0
Dimetoato	0,006	0,02	0	0	0
Epoxiconazol	0,006	0,02	0	0	0
Fenarimol	0,024	0,08	0	0	0
Fluquiconazol	0,006	0,02	0	0	0
Flutolanil	0,006	0,02	0	0	0
Imidacloprido	0,024	0,08	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Iprovalicarbe	0,006	0,02	0	0	0
Linuron	0,024	0,08	0	0	0
Mecarbam	0,006	0,02	0	0	0
Melationa	0,006	0,02	0	0	0

Mepronil	0,006	0,02	0	0	0
Metalaxil	0,006	0,02	0	0	0
Metconazol	0,006	0,02	0	0	0
Metiocarbe-sufona	0,006	0,02	0	0	0
Metiocarbe-sufóxido	0,006	0,02	0	0	0
Metsulfurom-metílico	0,006	0,02	0	0	0
Mevinfós	0,006	0,02	0	0	0
Miclobutanil	0,006	0,02	0	0	0
Monocrotofós	0,006	0,02	0	0	0
Monolinuron	0,006	0,02	0	0	0
Oxamil	0,012	0,04	0	0	0
Piraclostrobina	0,006	0,02	0	0	0
Pirazofós	0,006	0,02	0	0	0
Piridafentiona	0,006	0,02	0	0	0
Profenofós	0,006	0,02	0	0	0
Propiconazol	0,006	0,02	0	0,026	0
Propoxur	0,006	0,02	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Quincloraque	0,006	0,02	0	0	0
Simazina	0,006	0,02	0	0	0
Tebuconazol	0,006	0,02	0	0	0
Terbutilazina	0,006	0,02	0	0	0
Tetraconazol	0,006	0,02	0	0	0
Tiacloprido	0,006	0,02	0	0	0
Tiametoxam	0,024	0,08	0	0	0
Tiodicarbe	0,006	0,02	0	0	0
Tolclofós-metílico	0,006	0,02	0	0	0
Triadimefom	0,006	0,02	0	0	0
Triadimenol	0,006	0,02	0	0	0
Triazofós	0,006	0,02	0	0	0
Trifloxistrobina	0,006	0,02	0	0	0
Vamidotiona	0,006	0,02	0	0	0

**APÊNDICE B – RESULTADOS DAS ANÁLISES DE AGROTÓXICOS, TEOR DE CARBONO E TEOR DE NITROGÊNIO ENTRE AS PROFUNDIDADES AMOSTRADAS EM CENTÍMETROS.**

Agrotóxico analisado	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	Topo da encosta				Banco de deposição 1				Banco de deposição 2			
			0 - 2,5	2,5 - 5	5 - 7,5	7,5 - 15	0 - 2,5	2,5 - 5	5 - 7,5	7,5 - 15	0 - 2,5	2,5 - 5	5 - 7,5	7,5 - 15
Atrazina	0,003	0,008	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Azinfós-etílico	0,005	0,017	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Azinfós-metílico	0,003	0,008	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Azoxistrobina	0,003	0,008	0,018	0	0	0	0,01	0	0	0	0,243	0,036	0,027	0,035
Bentazona	0,01	0,033	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Bitertamol	0,003	0,008	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Boscalida	0,003	0,008	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Carbaril	0,003	0,008	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Carbofurano	0,003	0,008	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Carbofurano-3-hidróxido	0,003	0,008	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cianazina	0,003	0,008	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Clomazona	0,003	0,008	0	0	0	<LOQ	0	0	0	0	0,009	0,017	0,175	0
Clorpirifós-metílico	0,005	0,017	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Clorprofam	0,003	0,008	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Difenoconazol	0,003	0,008	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Dimetoato	0,003	0,008	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Epoxiconazol	0,003	0,008	0,018	0	0	0	0,012	0,011	0	0	0,008	0	0	0
Fenarimol	0,01	0,033	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fluquiconazol	0,003	0,008	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fluroxipir	0,005	0,017	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Flutolanil	0,003	0,008	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Imidacloprid	0,003	0,008	0,03	0	0,011	0	0,016	0	0	0	0,525	0,086	0,125	0,095



Tiacloprido	0,003	0,008	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Tiametoxam	0,003	0,008	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Tiodicarbe	0,003	0,008	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Tolclofós-metílico	0,003	0,008	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Triadimefom	0,003	0,008	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Triadimenol	0,003	0,008	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Triazofós	0,003	0,008	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Trifloxistrobina	0,003	0,008	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Vamidotiona	0,003	0,008	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TEOR DE C (%)			0,31	0,18	0,13	0,11	0,27	0,10	0,12	0,18	0,11	0,09	0,09	0,08
TEOR DE N (%)			3,62	2,02	1,51	1,28	3,24	1,29	1,40	2,10	1,35	1,21	1,18	1,13
C/N			11,52	11,06	12,04	12,08	12,08	12,63	11,84	11,72	12,78	13,07	13,16	13,40

**APÊNDICE C – RESULTADOS DAS ANÁLISES DE AGROTÓXICO DO ESCOAMENTO SUPERFICIAL DO DIA 08 DE MARÇO DE 2019 NO PONTO A1 COM 4,80% DE DECLIVIDADE.**

Agrotóxico analisado	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	A1
Propoxur	0,006	0,02	<LOQ
Imidacloprido	0,012	0,04	21,025
Azoxistrobina	0,006	0,02	8,656
Clomazona	0,006	0,02	4,281
Propiconazol	0,006	0,02	1,925
Tiametoxam	0,006	0,02	0,13
Epoxiconazol	0,006	0,02	0,114
Atrazina	0,006	0,02	0,089
Tebuconazol	0,012	0,04	0,029
Trifloxistrobina	0,006	0,02	0,027
Tetraconazol	0,006	0,02	0,01
Azinfós-etílico	0,024	0,08	0
Azinfós-metílico	0,006	0,02	0
Bentazona	0,006	0,02	0
Bitertamol	0,012	0,04	0
Boscalida	0,006	0,02	0
Bromoconazol	0,006	0,02	0
Carbaril	0,006	0,02	0
Carbofurano	0,006	0,02	0
Carbofurano-3-hidróxido	0,006	0,02	0
Cianazina	0,006	0,02	0
Clorpirifós-metílico	0,006	0,02	0
Clorprofam	0,006	0,02	0
Diazinona	0,006	0,02	0
Difenoconazol	0,006	0,02	0
Dimetoato	0,006	0,02	0
Fenarimol	0,006	0,02	0

Fluquiconazol	0,006	0,02	0
Fluroxipir	0,024	0,08	0
Flutolanil	0,006	0,02	0
Iprovalicarbe	0,006	0,02	0
Linuron	0,012	0,04	0
Mecarbam	0,006	0,02	0
Melationa	0,006	0,02	0
Mepronil	0,006	0,02	0
Metalaxil	0,006	0,02	0
Metconazol	0,006	0,02	0
Metiocarbe-sufona	0,006	0,02	0
Metiocarbe-sufóxido	0,006	0,02	0
Metsulfurom-metílico	0,006	0,02	0
Mevinfós	0,006	0,02	0
Miclobutanil	0,006	0,02	0
Monocrotofós	0,012	0,04	0
Monolinuron	0,006	0,02	0
Oxamil	0,006	0,02	0
Paraoxom-etílico	0,006	0,02	0
Piraclostrobina	0,006	0,02	0
Pirazofós	0,006	0,02	0
Piridafentiona	0,006	0,02	0
Profenofós	0,006	0,02	0
Quincloraque	0,012	0,04	0
Simazina	0,006	0,02	0
Terbutilazina	0,006	0,02	0
Tiacloprido	0,006	0,02	0
Tiodicarbe	0,006	0,02	0
Tolclofós-metílico	0,006	0,02	0
Triadimefom	0,006	0,02	0
Triadimenol	0,006	0,02	0
Triazofós	0,006	0,02	0
Vamidotiona	0,006	0,02	0



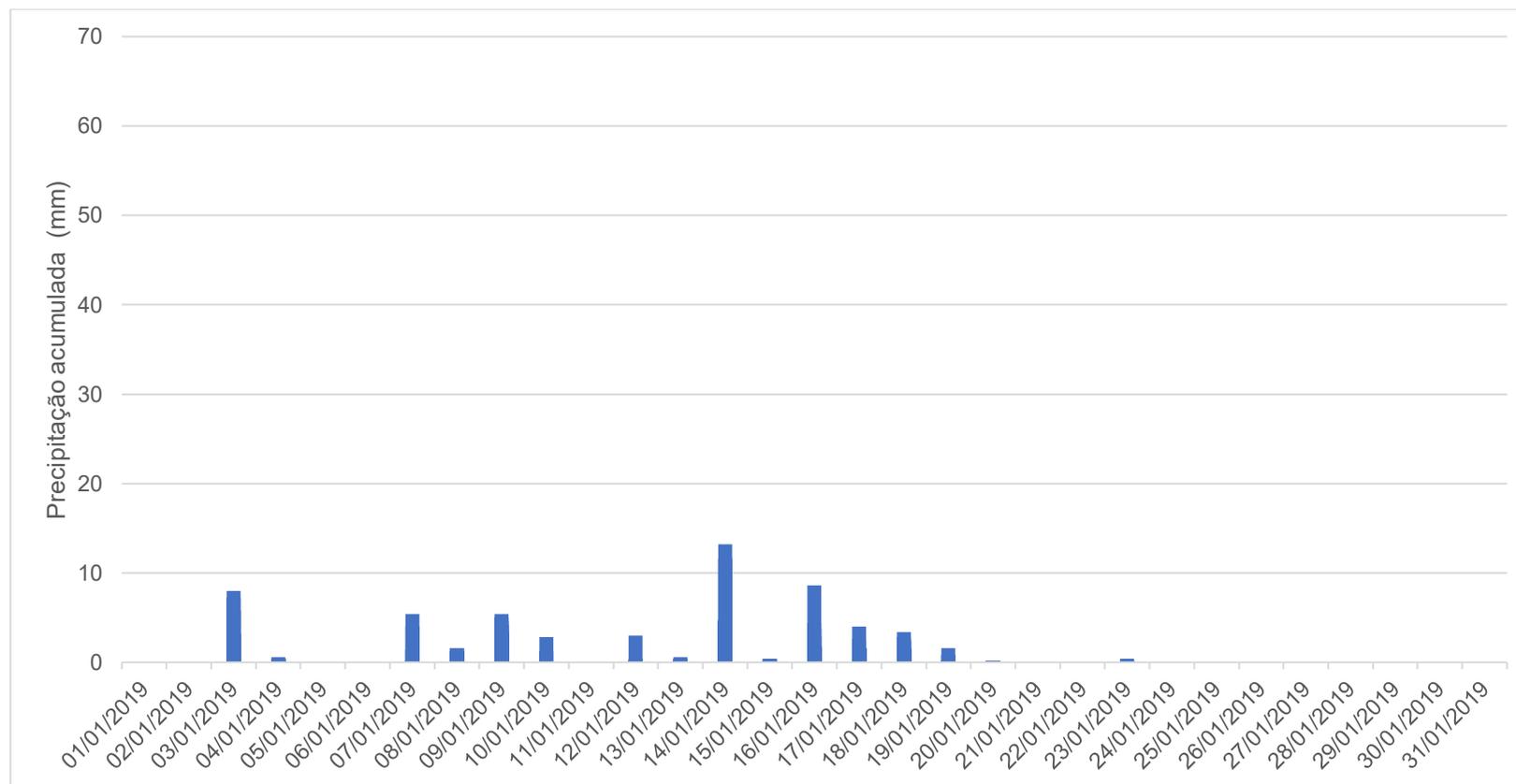
Diazinona	0,006	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0
Difenoconazol	0,006	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0
Dimetoato	0,006	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0
Epoxiconazol	0,006	0,02	0	0	0	<LOQ	<LOQ	0,088	0,058	0,046
Fenarimol	0,006	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0
Fluquiconazol	0,006	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0
Fluroxipir	0,024	0,08	0	0	0	0	0	0	0	0
Flutolanil	0,006	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0
Imidacloprido	0,012	0,04	0,911	0,633	0,818	1,972	0,789	0,837	0,548	0,588
Iprovalicarbe	0,006	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0
Linuron	0,012	0,04	0	0	0	0	0	0	0	0
Mecarbam	0,006	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0
Melationa	0,006	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0
Mepronil	0,006	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0
Metalaxil	0,006	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0
Metconazol	0,006	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0
Metiocarbe-sufona	0,006	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0
Metiocarbe-sufóxido	0,006	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0
Metsulfurom-metílico	0,006	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0
Mevinfós	0,006	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0



Triadimefom	0,006	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0
Triadimenol	0,006	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0
Triazofós	0,006	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0
Trifloxistrobina	0,006	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0
Vamidotiona	0,006	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0
TEOR DE C (%)			26	28,78	19,25	10,4	29,09	29,26	25,55	30,11
TEOR DE N (%)			1,094	0,9131	0,96	1,94	1,785	1,758	2,085	2,014
C/N			23,77	31,52	19,97	5,36	16,30	16,64	12,25	14,95
Declividade (%)			11,87	11,31	9,69	4,80	9,45	10,63	14,89	20,61

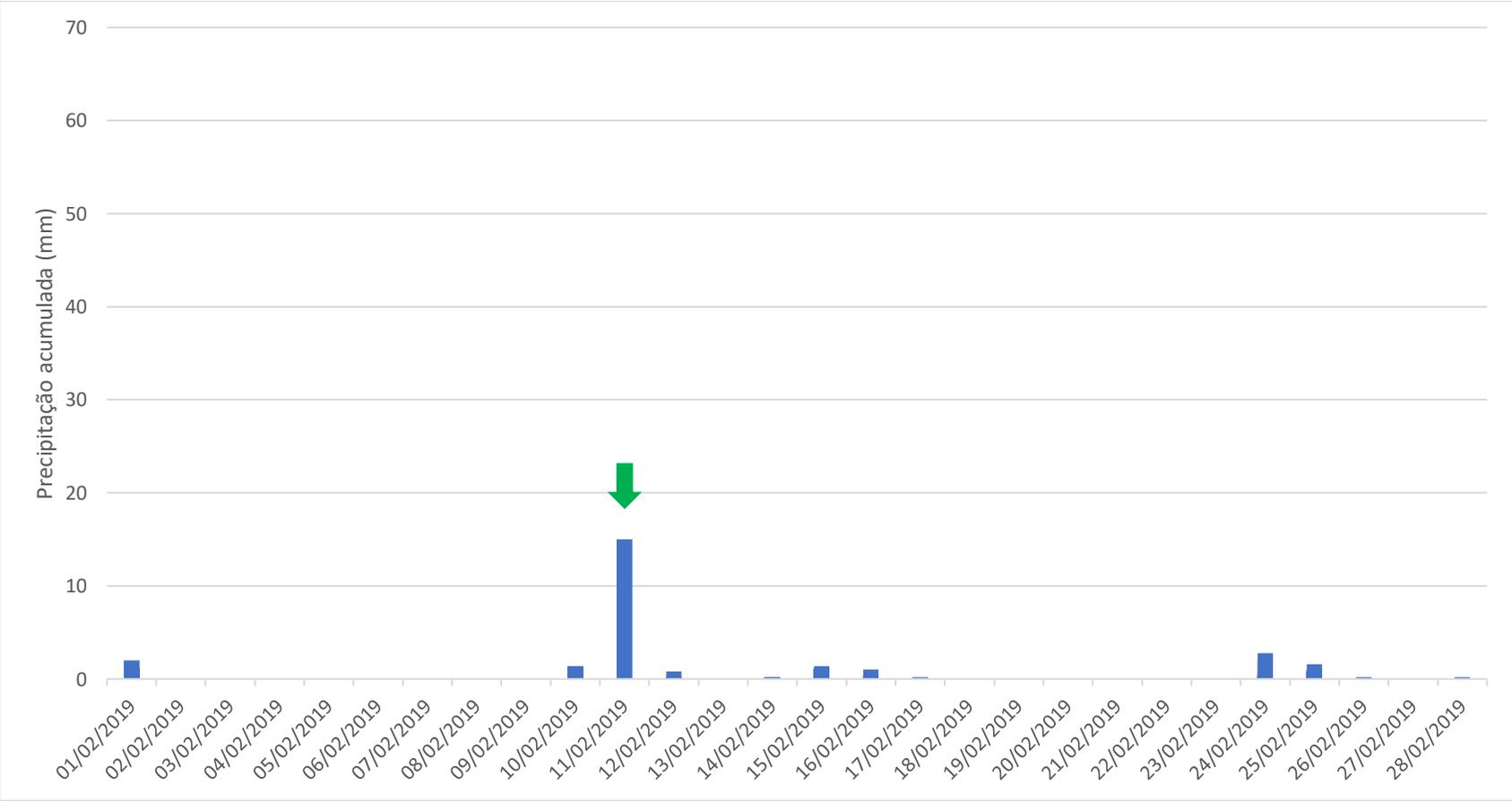
**APENDICE E – RESULTADOS DAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DE SOLO.**

ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DE SOLO	
pH água 1:1	6,4
CTC efetiva (cmolc/dm <sup>3</sup> )	8,2
CTC pH 7 (cmolc/dm <sup>3</sup> )	10,7
Ca (cmolc/dm <sup>3</sup> )	5,5
Mg (cmolc/dm <sup>3</sup> )	2,5
Al (cmolc/dm <sup>3</sup> )	0,0
H + Al (cmolc/dm <sup>3</sup> )	2,5
Saturação Al (%)	0,0
Saturação Bases (%)	76,4
Índice SMP	6,5
Areia (%)	29,2
Silte (%)	47,7
Argila (%)	23,1

**ANEXO A – PRECIPITAÇÃO PLUVIOMÉTRICA DO MÊS DE JANEIRO DE 2019 PELA ESTAÇÃO DE NOVA PALMA.**

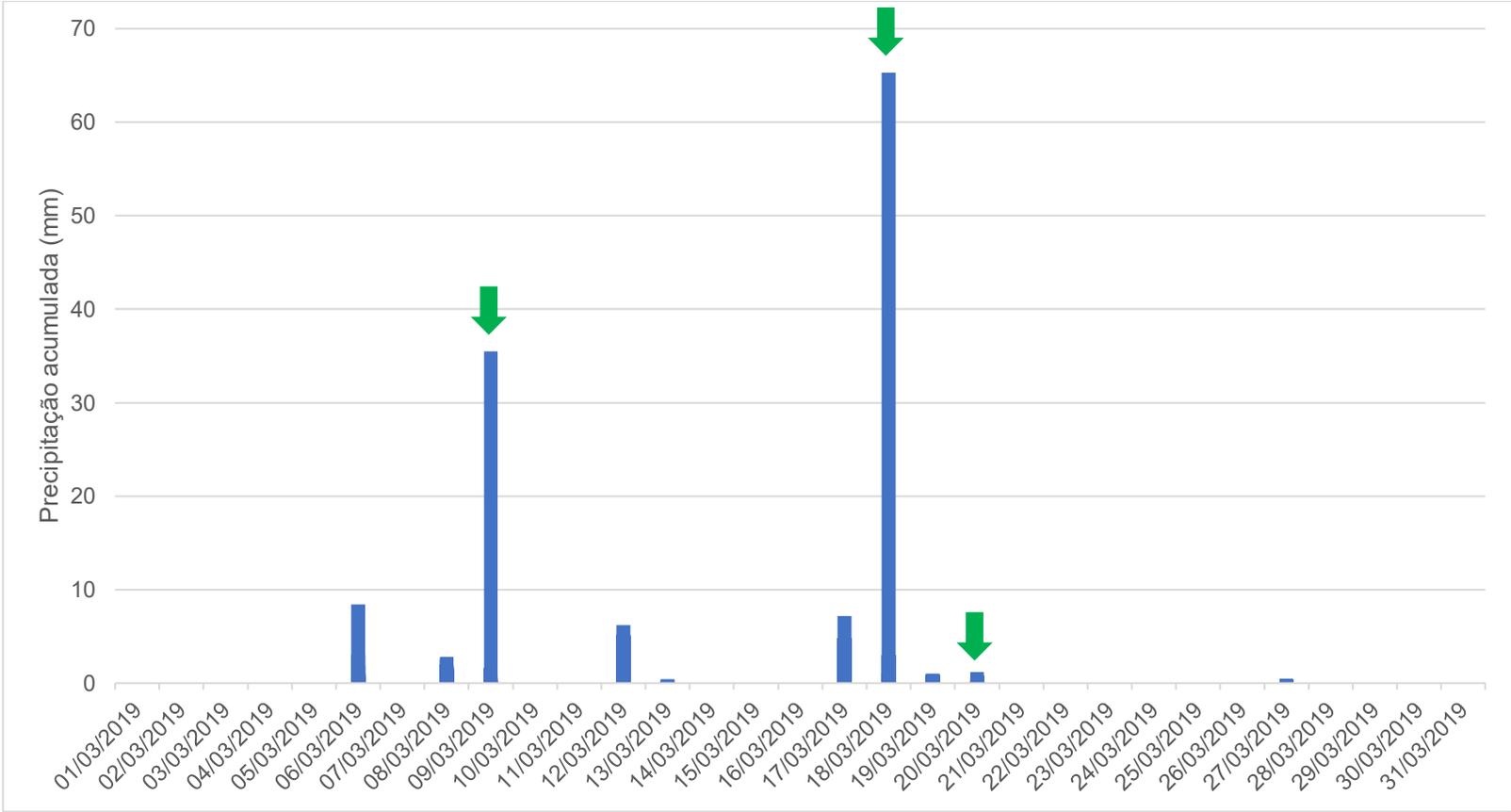
Fonte: CEMADEM, 2019.

**ANEXO B – PRECIPITAÇÃO PLUVIOMÉTRICA DO MÊS DE FEVEREIRO DE 2019 PELA ESTAÇÃO 431310201A E DIA DE COLETA DE AMOSTRAS DE ÁGUA DO AÇUDE.**



Fonte: CEMADEM, 2019.

**ANEXO C – PRECIPITAÇÃO PLUVIOMÉTRICA DO MÊS DE MARÇO DE 2019 PELA ESTAÇÃO 431310201A E DIAS DAS COLETAS DE AMOSTRAS DE ESCOAMENTO SUPERFICIAL E SEDIMENTO DE FUNDO, RESPECTIVAMENTE.**



Fonte: CEMADEM, 2019.