

PREDIÇÃO TEÓRICA DA CONTAMINAÇÃO POR AGROTÓXICOS NOS RECURSOS HÍDRICOS DE REALEZA, PARANÁ.

Italo Kael Gilson ¹
Marcos Geraldo Vieira ²
Gleicieli Steinki ³
Liziara da Costa Cabrera ⁴

RESUMO: O uso de agrotóxicos cresceu extensivamente, portanto, os princípios ativos desses compostos podem interagir nos diversos compartimentos ambientais. O objetivo deste estudo foi traçar um panorama teórico da contaminação por agrotóxicos nos recursos hídricos do município de Realeza, PR. Realizou-se um levantamento dos agrotóxicos utilizados junto ao comércio agrícola da cidade e buscou-se as propriedades físico-químicas de cada princípio ativo. Aos dados obtidos foram aplicados os critérios da US-EPA, GUS e o parâmetro LIX para avaliar o potencial contaminante da água subterrânea. Para verificar o potencial de contaminação das águas superficiais utilizou-se o critério de Goos. Dos princípios ativos analisados, 13 foram classificados como contaminantes em potencial da água subterrânea segundo o parâmetro GUS e os critérios da US-EPA, sendo 3 foram enquadrados em ambos os critérios. Pelo índice de LIX, 6 compostos foram classificados como potencialmente lixiviáveis. Na água superficial, pelo critério de Goos, 10 compostos foram considerados com alto potencial de transporte dissolvidos na água e 3 compostos classificados como alto potencial de transporte associado ao sedimento. Os resultados evidenciam as características de mobilidade e interação dos compostos analisados na água, sendo que a utilização de mais de um critério teórico colaborou para avaliação do potencial contaminante dessas substâncias em água.

Palavras-chave: Agrotóxicos: Mobilidade: Água.

THEORETICAL PREDICTION OF PESTICIDES CONTAMINATION IN REALEZA (PARANÁ) WATER RESOURCES

ABSTRACT: *The use of pesticides has grown extensively, however, the active principles of these compounds can interact with several environmental compartments. The objective of this study was to draw a theoretical overview of contamination by pesticides in the water resources of the municipality of Realeza, PR. A survey of the pesticides used in the commercial agricultural activity was carried out and the physicochemical properties of each active principle were sought. The US-EPA, GUS and LIX parameters were used to evaluate the potential contamination of groundwater. The Goos criterion was used to verify the potential contamination of surface waters. Of the active principles analyzed, 13 were classified as potential contaminants of groundwater according to the GUS parameter and the US-EPA criteria, and 3 were included in both criteria. By the LIX index, 6 compounds were classified as potentially leachable. In the surface water, by the Goos criterion, 10 compounds were considered with high transport potential dissolved in the water and 3 compounds classified as high transport potential associated to the sediment. The results evidenced the mobility and interaction characteristics of the compounds analyzed in the water, and the use of more than one theoretical criterion collaborated to evaluate the contaminant potential of these substances in water.*

Keywords: *Pesticides: Mobility: Water.*

¹Agronomia da UFFS – campus Cerro Largo. kael.gilson1988@gmail.com

²Quimico.Tec em química do IFMS – campus Ponta Porã. markos_vieira10@hotmail.com

³Quimica.Msc em Ciências e tecnologia de alimentos da UFFS – campus Laranjeiras do Sul. gleici.pdo141@gmail.com

⁴Quimica.Profa Dra da UFFS – campus Cerro Largo. liziara.cabrera@uffs.edu.br

INTRODUÇÃO

No Brasil, estudos indicam que o mercado ultrapassou a venda de 1 milhão de toneladas de agrotóxicos em 2015, se caracterizando um dos maiores consumidores de agrotóxicos do mundo. No entanto, o consumo desse produto se difere nas diversas regiões do Brasil, tendo destaque as regiões sudeste e sul como as maiores consumidoras, com 38 e 31% do consumo nacional, respectivamente (SPADOTTO e GOMES, 2015).

Dados da Anvisa e do Observatório da Indústria dos agrotóxicos da Universidade Federal do Paraná afirmam que de 2002 a 2012 a venda de agrotóxicos no mundo cresceu 93%, enquanto no Brasil o aumento foi de 190%. Nas safras do último semestre de 2010 e primeiro semestre de 2011, foram consumidas 936 mil toneladas de agrotóxicos, onde 833 mil toneladas foram produzidas no país e 246 mil toneladas compradas do mercado externo. Em 2010, o Brasil movimentou 7,3 bilhões de dólares, o que representa 19% do mercado mundial de agrotóxicos. Em 2012, foi vendido 16,3% a mais, o que representa 8,5 bilhões de dólares gastos. De toda essa quantidade de agrotóxicos, 80% é destinada à produção de soja, algodão, milho e cana-de-açúcar (DOCIÊ ABRASCO, 2012). Estes dados remetem ao fato de que o Brasil constrói seu cenário agrícola na dependência cada vez maior de agrotóxicos.

Do ponto de vista de sua aplicabilidade, agrotóxicos são compostos orgânicos sintéticos com alta atividade biológica (SILVA e FAY, 2004 e CABRERA *et al.*, 2008), os quais são usados com a finalidade de evitar pragas que causam danos na produção agrícola. O termo praga se refere a qualquer espécie biológica que gera danos econômicos à plantação e que compromete o seu desenvolvimento. Apesar de existirem culturas de plantas, como os transgênicos, que são resistentes a algumas pragas, predomina na região deste estudo o uso de inseticidas, fungicidas e herbicidas nas lavouras.

Apesar de os agrotóxicos assumirem um papel fundamental na agricultura por potencializarem a produção de alimentos através do controle das pragas, minimizar os custos com mão de obra e, conseqüentemente, tornarem os gastos finais da produção economicamente mais viáveis, eles precisam ser adequadamente utilizados e monitorados, pois seu uso indiscriminado pode causar sérios problemas para os seres humanos, animais e para o meio ambiente (DEMOLINER, 2008).

O que acontece é que muitos resíduos de agrotóxicos permanecem nos produtos, no solo, na água e no ar após colheita. A pulverização dos agrotóxicos nas lavouras não atinge apenas os alimentos, do qual se tem maior interesse. Ele pode ser carregado nos diferentes compartimentos ambientais, como os recursos hídricos, transportados pelo vento para ambientes distantes, ou serem carregados pela água da chuva, de acordo com a característica de mobilidade de cada composto (SILVA e FAY, 2004 e PRESTES, 2011).

Dessa forma, após a aplicação, os agrotóxicos podem ser lixiviados, atingindo águas subterrâneas e superficiais, inclusive localidades mais distantes. Através das propriedades físico-químicas desses compostos é possível compreender o seu comportamento no ambiente, tal como a sua interação com o solo, associação com sedimentos e dissolução na água, desde a sua aplicação até o destino final (CABRERA *et al.* 2008).

Trabalhos semelhantes a esse de predição teórica foram realizados por Cabrera *et al.* (2008) no Rio Grande, RS, que determinaram a possível ocorrência de alguns agrotóxicos, como atrazina, carbofurano, clomazona, linurom, metsulfurom-metílico, molinato e glifosato tanto em águas subterrâneas como em superficiais. Somente em águas subterrâneas, os compostos pendimetalina, tiram, 2,4-D, bisbiriabaque sódico, carboxina, parationametílica, propanil e tebuconazol podem ser encontrados, através dos parâmetros de GUS e US-EPA. Também no Rio Grande do Sul, Martini *et al.* (2012) determinaram a possível ocorrência de clomazona, fenoxaprope-p-etílico, glifosato, imazetapir, imazapique, metsulfurom-metílico,

fipronil, imidacloprido, tiametoxam, propiconazol, fenoxapropep-etílico, imazetapir, oxifluorfem, pendimetalina, penoxsulam, quincloraque, benfuracarbe, beta-ciflutrina e trifloxistrobina em águas de superfície. Em relação aos possíveis contaminantes das águas subterrâneas destacou-se bispiribaque-sódico, clomazona, imazetapir, imazapique, metsulfurom-metílico e quincloraque, carbofurano, imidacloprido, tiametoxam e triclorfom.

Outro estudo de predição teórica da contaminação por agrotóxicos em águas subterrâneas foi desenvolvido no estado de Mato Grosso por Soares, Faria e Rosa (2016), os princípios ativos classificados como potenciais contaminantes de águas subterrâneas, segundo o índice de GUS e os critérios da US-EPA foram 2,4-D, azoxistrobina, carbendazim, ciproconazol, clomazone, diurom, fomesafem, imazetapir, imidacloprido, tebuconazole e tiametoxam.

Gama e colaboradores (2013), no Ceará, utilizando dados de predição teórica levantaram um diagnóstico da possível contaminação com agrotóxicos onde priorizaram cerca de quarenta princípios ativos como possíveis contaminantes em cada compartimento (água subterrânea e água superficial).

Barreto (2006) analisou amostras de águas de poços do Aquífero Serra Grande em Tianguá (CE), sendo que 82% das amostras apresentaram contaminação por atrazina e simazina em níveis de concentração acima do limite estabelecido pela legislação brasileira ($2 \mu\text{g L}^{-1}$). Bortoluzzi *et al.* (2007) avaliaram experimentalmente as águas das sub-bacias do município de Agudo no Rio Grande do Sul, demonstrando a existência dos compostos imidacloprido, atrazina e clomazone. No mesmo Estado, Silva e colaboradores em 2011 encontraram diversos agrotóxicos na água subterrânea em regiões adjacente ao plantio de arroz.

Ainda no RS, o monitoramento nos rios Vacacaí e Vacacaí-Mirim realizados por Marchezan *et al.* (2010) demonstrou a existência do herbicida clomazone nas águas superficiais, em decorrência de sua alta solubilidade em água.

Paradakis *et al.* (2015) analisaram amostras de água de abastecimento na Croácia e verificaram que 29% das amostras possuíam atrazina em níveis maiores que o valor máximo permissível para um único agrotóxico de acordo com a legislação europeia ($0,1 \mu\text{g L}^{-1}$). Análises de água em rios e lagos da Macedônia, Trácia e Tessália, no norte da Grécia, tiveram resultados semelhantes. Na Grécia, análises de amostras de águas do lago Vistonis detectaram a presença de 27 herbicidas, 27 inseticidas, 11 fungicidas e 3 outros produtos de degradação, entre esses a atrazina em concentração máxima de $1,465 \mu\text{g L}^{-1}$.¹⁸ Na costa Leste dos Estados Unidos, Battaglin *et al.* (2000) detectaram atrazina e outros compostos em amostras de água superficial, sendo que 90% delas estavam contaminadas por agrotóxicos.

Devido ao fato de os agrotóxicos serem contaminantes comumente encontrados em água superficial e subterrânea, o presente trabalho teve como objetivo estudar a potencial contaminação de águas subterrâneas e superficiais por agrotóxicos no Município de Realeza-PR, a partir de modelos teóricos de predição do comportamento dos agrotóxicos no ambiente.

MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Área de estudo

O município de Realeza situa-se na região sudoeste do Paraná, com população estimada de 16.978 habitantes (IBGE, 2014). Realeza limita-se ao norte com o município de Capitão Leônidas Marques, como divisor o Rio Iguaçu, ao sul com Ampére, a Leste com Santa Isabel

do Oeste e a oeste com Planalto e Capanema. O solo da cidade é considerado pela SEAB como solo misto (SIMIONI, 2015). Este tipo de solo é caracterizado por uma mistura de partículas com diferentes tamanhos. O grau de compactação depende da porcentagem de partículas arredondadas ou finas.

Na região é predominantemente a produção de grãos, com destaque para as culturas de soja, milho, trigo e feijão (SIMIONI, 2015).

2.2 Coleta de dados

A coleta de dados do uso dos agrotóxicos foi realizada com produtores rurais e no comércio agrícola da cidade de Realeza. As empresas contatadas foram: BOCCHI agronegócios, Coasul cooperativa agrícola e Insuagro. Foram levantados 27 pesticidas, os quais são aplicados sob as culturas de soja, milho, trigo e feijão.

Na sequência, fez-se um levantamento dos princípios ativos de cada agrotóxico para, em seguida, buscar as propriedades físico-químicas de cada um. As propriedades analisadas foram: solubilidade em água à 25° C, constante de partição octanol água (K_{OW}), constante da lei de Henry (K_H), constante de adsorção à matéria orgânica (K_{oc}) e a meia vida típica na água e no solo ($t_{1/2}$).

Em seguida, avaliou-se a contaminação dos recursos hídricos da região, utilizando o critério de Goss (*Soil Pesticide Interaction Screening Procedure*) para água superficial e os parâmetros da agência americana US-EPA (Agência de Proteção Ambiental Americana), GUS (*Índice de vulnerabilidade*) e LIX (*leaching IndeX*) para água subterrânea (SPADOTTO, 2002).

2.3 Propriedades físicoquímicas analisadas

Dentre as inúmeras propriedades físico-químicas desses compostos, utilizou-se neste estudo a solubilidade em água (à 20 °C); meia vida na água; constante de partição octanol-água à 20 °C; constante de Henry à 25 °C; constante de adsorção à matéria orgânica e meia-vida (típica). Pois, considera-se essas propriedades fundamentais para a compreensão do comportamento dos agrotóxicos no ambiente. Além disso, essas propriedades são utilizadas em outros trabalhos que predizem a contaminação de solos e água por agrotóxicos (SILVA e FAY, 2004; PRIMEL *et al.* 2005; CABRERA *et al.*, 2008).

2.4 Potencial de contaminação das águas subterrâneas

Para avaliar o potencial de contaminação das águas subterrâneas foram utilizados três tipos de avaliações: Os critérios da US-EPA, índice de GUS e LIX.

O parâmetro US-EPA leva em consideração valores de solubilidade em água $>30\text{mg/L}$, $K_{oc} < 300-500 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $K_H < 0,02 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ e a meia via no solo ($t_{1/2}$) $>14,21$ dias. Os agrotóxicos que apresentam essas características são classificados como contaminantes em potencial das águas subterrâneas (CABRERA *et al.*, 2008). O solo se adequa ao parâmetro por ser poroso e o índice de pluviosidade anual são maiores 250 mm favorecendo a percolação do solo.

O índice GUS considera a $t_{1/2}$ no solo e o K_{oc} . É calculado pela equação 1.

$$\text{GUS} = (\log t_{1/2}) \cdot (4 - \log K_{oc}) \quad (\text{Equação 1})$$

Os resultados relacionam os compostos em três categorias: aqueles que não sofrem lixiviação (IL) $\text{GUS} < 1,8$; compostos que se encontram na faixa de transição (TL) $1,8 < \text{GUS} < 2,8$; e compostos provavelmente lixiviados (PL) $\text{GUS} > 2,8$ (CABRERA *et al.*, 2008).

O índice de lixiviação (LIX) é útil para a determinação de agrotóxicos que são facilmente lixiviados até as águas subterrâneas. É calculado por: $LIX = e^{-k \cdot K_{oc}}$, onde $k = \ln 2 / t_{1/2}$. Classificam os compostos em: lixiviáveis (L) (LIX maior ou igual a 0,1), não lixiviável (NL) (LIX igual a zero) e zona de transição (ZT) (LIX entre zero e 0,1) (SPADOTTO, 2002).

A realização destas análises servirá como um direcionamento para a investigação da contaminação por agrotóxicos nos recursos hídricos na cidade de Realeza, visto a inexistência deste tipo de estudo nesta localidade até o presente momento. Esta análise teórica é importante para a realização de posteriores monitoramentos de contaminação na água, uma vez que minimizam o gasto com reagentes e também com trabalho analítico.

2.5 Potencial de contaminação das águas superficiais

O critério de Goss leva em consideração a $t_{1/2}$, solubilidade em água a 25 °C e a K_{oc} . Com o resultado, é possível classificar os agrotóxicos em quatro categorias: alto potencial de transporte das águas superficiais devido ao transporte associado ao sedimento em suspensão (APTAS); baixo potencial de transporte das águas superficiais devido ao transporte associado ao sedimento em suspensão (BPTAS); alto potencial de transporte das águas superficiais devido a serem transportados dissolvidos na água (APTDA); e baixo potencial de transporte das águas superficiais devido a serem transportados dissolvidos na água (BPTDA) (CABRERA *et al.*, 2008). Os valores de $t_{1/2}$, K_{oc} e solubilidade em água para cada categoria são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros considerados no critério de GOSS

<i>Classificação</i>	<i>T_{1/2} no solo (dias)</i>	<i>K_{oc} (cm³ g⁻¹)</i>	<i>Solubilidade em água (mg L⁻¹)</i>
APTAS	≥ 40 ≥ 40	1000 ≥ 500	≤ 0,5
BPTAS	< 1 < 2 ≤ 4 ≤ 40	≤ 500 ≤ 500 ≤ 900 ≤ 900	≥ 0,5 ≥ 0,5 ≥ 2
APTDA	> 35 > 35	< 1.000.000 < 700	> 1 10-100
BPTDA	< 1 < 35	> 1.000.000 < 100	< 0,5

RESULTADOS e DISCUSSÕES

As propriedades gerais de cada agrotóxico determinam a sua atividade biológica no ambiente, dessa forma, o estudo dessas propriedades foi utilizado para prever o comportamento dessas substâncias no solo, nas águas subterrâneas e superficiais (SILVA e FAY, 2004). Em análise às propriedades físico-químicas, foi possível aplicar os parâmetros de

predição da contaminação das águas da cidade estudada. A tabela 2 se refere às propriedades físico-químicas de cada composto.

Tabela 2. Propriedades físico-químicas dos princípios ativos

Princípio Ativo	S (g/L)	T _{1/2} (em dias)	K _{ow}	K _h 25° C	K _{oc}	1/2 no solo
Clomazone	1102	30	3,47e ²	4,20e ⁻³	300	83
Acefato	79e ⁴	1,61	1,41e ²	5,15e ⁻⁸	302	3
Atrazina	35	86	5,01e ²	1,50e ⁻⁴	100	75
Azoxistrobina	6,7	175	3,16e ²	7,40e ⁻⁹	589	78
Beta-ciflutrina	1,2e ⁻³	38,5	7,94e ⁵	8,10e ⁻³	64300	13
Ciproconazol	93	14-21	1,23e ³	5,00e ⁻⁵	-	142
Clorantranilprole	0,88	56	7,24e ²	3,2e ⁻⁹	362	597
Clorpirifós	1,05	25	5,01e ⁴	0,478	8151	50
Fluazirope-P-butilico	0,93	175	3,16e ⁴	0,049	3394	1
Flubendiamida	0,029	> 175	1,38e ⁴	-	2197	500
Flutriafol	95	14-21	2,00e ²	1,27e ⁻⁶	-	1358
Fomesafem	50	14-60	6,31e ⁻⁴	2,00e ⁻⁷	50	86
Glifosato	10500	28	6,31e ⁻²	-	1435	12
Hidroxido de Fentin	1	30	2,69e ³	4,30e ⁻²	3104	26
Imidacloprido	610	190	3,72e ¹	1,7e ⁻¹⁰	262	191
Iodosuflurom-metilico	25000	E	3,89e ¹	2,29e ¹¹	-	8
Lambda-cialotrina	5	R	7,94e ⁶	2,0e ⁻⁷	33000	70,9
Iufenurum	0,046	R	1,32e ⁵	3,41e ⁻²	-	16,3
Mesotriona	160	E	1,29e ¹	5,10e ⁻⁷	122	32
Metomil	55000	83	1,23e ¹	2,13e ⁻⁶	72	7
Picoxistrobina	3,1	E	3,98e ³	6,00e ⁻⁴	965	20
Piraclostrobina	1,9	E	9,77e ⁷	5,31e ⁻⁶	9304	32
Propiconazol	150	0,5	5,25e ³	9,20e ⁵	1086	214
Simazina	5	40	2,00e ²	5,60e ⁻⁵	130	60
Tiametoxam	4100	R	7,41e ¹	4,70e ⁻³	56,2	50
Trifosxistrobina	0,61	40	3,16e ⁴	2,30e ⁻¹⁰	2377	7
Triflumurum	0,04	240	7,94e ⁴	1,79e ⁻¹⁰	2967	22

Legenda: (S) solubilidade em água; (T_(1/2)) meia-vida na água a 20 °C e pH 7; (K_{ow}) coeficiente de partição octanol-água; (K_H) constante da Lei de Henry; (K_{oc}) coeficiente de adsorção; (-) não informado; R-rápido; E – estável Fonte: IUPAC (2017)

A solubilidade é um parâmetro importante pois afeta o comportamento, transporte e destino das substâncias para águas subterrâneas. Entende-se por solubilidade em água de um agrotóxico a quantidade máxima do composto orgânico que se dissolve em água pura em uma determinada temperatura e pH. Essa propriedade indica a tendência do agrotóxico em ser levado pelas águas da chuva e/ou irrigação até atingir as águas subterrâneas (SILVA e FAY, 2004; BARCELÓ e HENNION, 2003).

Através do coeficiente de adsorção (K_{oc}) foi possível prever a tendência do agrotóxico em ficar adsorvido na matéria orgânica no solo. Moléculas solúveis apresentam coeficientes de adsorção relativamente baixos, assim podendo ser biodegradado no solo e na água mais rapidamente (SILVA e FAY, 2004; BARCELÓ e HENNION, 2003).

A constante da Lei de Henry (K_H), juntamente com a pressão de vapor, expressa a tendência do composto em volatilizar ou permanecer na fase aquosa. Essa constante descreve adequadamente o coeficiente de partição ambiental ar-água somente a concentrações muito baixas (o que, em geral, é o caso das moléculas orgânicas no meio). O coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), que relaciona propriedades hidrofílicas e lipofílicas, evidencia o potencial de bioacumulação dos compostos orgânicos (SILVA e FAY, 2004; BARCELÓ e HENNION, 2003).

O tempo de meia-vida $T_{(1/2)}$ (no solo ou na água) se refere ao tempo necessário para que a concentração de agrotóxico no solo se reduza à metade, independentemente da concentração inicial dessa substância (SILVA e FAY, 2004; BARCELÓ e HENNION, 2003).

Todas as propriedades acima foram utilizadas para determinar o critério Goss, para avaliação da contaminação de águas superficiais, e dos critérios US-EPA, GUS e LIX, utilizados para analisar a contaminação em águas subterrâneas. Os resultados da predição podem ser encontrados na tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros Goss, US-EPA, GUS e LIX.

Princípio Ativo	Goss	US-EPA	GUS	LIX
Clomazone	APTDA	PC	2,96	ZT
Acefato	BPTAS	PC	1,14	ZT
Atrazina	APTDA	I	3,3	L
Azoxistrobina	APTDA	NC	2,6	ZT
Beta-ciflutrina	MPTDA/MPTAS	NC	-0,9	NL
Ciproconazol	APTDA	PC	3,1	-
Clorantraniliprole	MPTDA/MPTAS	I	4,22	L
Clorpirifós	APTAS	NC	0,15	ZT
Fluazirope-P-butílico	MPTDA/MPTAS	NC	0	NL
Flubendiamida	APTAS	NC	3,98	ZT
Flutriafol	APTDA	PC	5,29	-
Fomesafem	APTDA	I	3,18	L

Glifosato	MPTDA/MTDAS	NC	-0,49	ZT
Hidroxido de Fentin	MPTDA/MPTAS	NC	0,72	ZT
Imidacloprido	APTAS	I	3,76	L
Iodosulfurom-metilico	APTAS	PC	2,12	-
Lambda-cialotrina	MPTDA/MPTAS	NC	-2,22	-
Iufenurum	MPTAS/MPTDA	PC	-0,75	-
Mesotriona	APTAS	NC	3,43	ZT
Metomil	APTAS	I	2,2	ZT
Picoxistrobina	MPTDA/MPTAS	I	1,36	ZT
Piraclostrobina	MPTDA/MPTAS	NC	0,05	ZT
Propiconazol	APTDA	NC	1,51	ZT
Simazina	APTDA	NC	2	L
Tiametoxam	APTAS	I	3,82	L
Trifosxistrobina	MPTDA/MPTAS	I	0,53	ZT
Triflumurum	MPTDA/MPTAS	I	-0,11	ZT

Legenda: (IL) não sofrem lixiviação; (TL) faixa de transição; (PL) provavelmente lixiviável; (L) lixiviável; (NL) não lixiviável; (ZT) zona de transição; (I) inconclusivo; (NC) não contaminante; (-) não foi possível calcular; (APTAS) alto potencial de transporte das águas superficiais devido ao transporte associado ao sedimento em suspensão; (BPTAS) baixo potencial de transporte das águas superficiais devido ao transporte associado ao sedimento em suspensão; (APTDA) alto potencial de transporte das águas superficiais devido a serem transportados dissolvidos na água; (BPTDA) baixo potencial de transporte das águas superficiais devido a serem transportados dissolvidos na água.

Com o resultado da aplicação do critério de Goss foi possível indicar que atrazina, azoxistrobina, ciproconazol, clomazone cloropirifós, flutriafol, fomezafem, imidacloprido, propiconazol, simazina, mezotriona, metomil, flubendiamida são os compostos que apresentam maior risco de contaminação das águas superficiais, caracterizando-se com alto potencial de transporte dissolvido em água ou associado ao sedimento. Isso se dá devido, principalmente, à alta solubilidade em água e alta capacidade de adsorção ao carbono orgânico dos agrotóxicos, respectivamente. Assim, as prioridades de monitoramento em cada compartimento estão resumidas na Tabela 4.

Tabela 4. Prioridade de monitoramento na região do município de Realeza

Água subterrânea	atrazina, acefato, clomazone, ciproconazol, clorantraniliprole, epiromesifeno, flutriafol, flubendiamida, fomesafem, glifosato, imidacloprido, iodosulfuron-metilico, iufenuron, mesotriona, simazina, tiametoxam
Água superficial	atrazina, azoxistrobina, ciproconazol, clomazone cloropirifós, flutriafol, fomezafem, imidacloprido, propiconazol, simazina, mezotriona, metomil, flubendiamida

Clomazone, acefato, ciproconazol, flutriafol, Iodosulfuron-metílico, iufenuron foram considerados contaminantes em potencial das águas subterrâneas, segundo o critério da US-EPA. Pelo parâmetro GUS os agrotóxicos clomazone, atrazina, ciproconazol, clorantraniliprole, flubendiamida, flutriafol, fomesafem, glifosato, imidacloprido, mesotriona, tiametoxam foram considerados compostos provavelmente lixiviados pela água subterrânea. Percebe-se que alguns agrotóxicos diferem na sua classificação, quando se compara os critérios do US-EPA com o critério do GUS. Os agrotóxicos acefato, iufenuron e iodossulfuron-metílico são considerados contaminantes potenciais das águas subterrâneas pelo critério do US-EPA, porém pelo método de GUS iodossulfuron-metílico está classificado na faixa de transição e os outros dois como não lixiviáveis. Dentre os agrotóxicos considerados provavelmente lixiviados pelo método GUS, flubendiamida, glifosato e mesotriona são considerados não contaminantes pelo parâmetro US-EPA, e os compostos atrazina, clorantraniliprole, fomesafem, imidacloprido e tiametoxam se enquadram como inconclusivos. Essa variação entre esses dois critérios de avaliação ocorre devido aos parâmetros adotados em cada modelo, sendo que o critério da US-EPA emprega um número maior de parâmetros em sua avaliação (SOARES, FARIA e ROSA, 2017).

Pelo índice de LIX, atrazina, epiromesifeno, fomesafem, imidacloprido, simazina, tiametoxam foram classificados como potencialmente lixiviáveis pelas águas subterrâneas, demonstrando ser contaminantes em potencial dessas águas.

Em outros trabalhos de predição teórica foram também identificados como contaminante em potencial para água superficial atrazina, azoxistrobina, ciproconazol, clomazone, clorpirifós, flutriafol, imidacloprido, entre outros, corroborando com os dados encontrados neste trabalho. Assim como na água superficial, Gama e colaboradores (2013) identificaram compostos comuns a este trabalho em amostras de água subterrânea no Ceará, como o 2,4-D, atrazina, azoxistrobina, ciproconazol, clomazone entre outros. Algumas diferenças nos resultados são devido a diferença de clima e solo (GAMA *et al.*, 2013).

No Paraná, até o momento não foram encontrados trabalhos de predição teórica, mas alguns trabalhos de monitoramento vêm sendo realizados. Vieira *et al.* (2015) avaliaram a contaminação por 33 agrotóxicos em amostras de água de poço artesiano na cidade de Nova Prata do Iguaçu e em amostras de água superficial na cidade de Salto do Lontra e evidenciaram a presença de tebuconazol, atrazina e 2,4 D em pelo menos duas amostras analisadas. Cabrera *et al.* (2016) analisaram 28 agrotóxicos amostras de águas superficiais nos recursos hídricos de abastecimento das cidades de Santa Isabel do Oeste, Planalto e Ampére, sendo que 8 dos compostos analisados foram quantificados, sendo eles atrazina, penoxulam, epoxiconazol, simazina e iprodiona, malationa e fipronil e tebuconazol. Piovensan (2016) determinou a contaminação por agrotóxicos em amostras de água do Rio Monteiro em Capitão Leônidas Marques, sendo possível a quantificação de 5 compostos (atrazina, 2,4 D, azoxistrobina, imazetapique e tiametoxam), sendo que as concentrações variaram de 0,04 a 5,47 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Trabalhos realizados na região sudoeste do Paraná evidenciam que atrazina e simazina, entre outros compostos não citados neste levantamento, foram encontradas em amostras de água superficial em regiões próximas à cidade de Realeza (CABRERA *et al.*, 2016), confirmando a predição teórica, e salientado que mais compostos além do citado no comércio local vem sendo usados. Já na água subterrânea, além de atrazina, foram encontrados tebuconazol e 2,4 D, (VIEIRA *et al.*, 2015) também não citados no levantamento.

CONCLUSÃO

Os dados obtidos neste trabalho mostram um panorama geral do uso de agrotóxicos no município de Realeza e o risco de contaminação por agrotóxicos, sendo esses dados coerentes com os apresentados em estudos publicados sobre a mobilidade de agrotóxicos em solos brasileiros.

Como observado, alguns compostos demonstram mobilidade e afinidade em permanecer no solo e na água, evidenciando tendência de contaminação nesses compartimentos ambientais, em função de suas características físico químicas. Dados de contaminação por agrotóxicos na cidade de Realeza, PR são inexistentes, dessa forma este estudo pode colaborar para futuros trabalhos de monitoramento de agrotóxicos nesta cidade e região.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARCELÓ, D.; HENNION, M. C.; *Trace Determination of Pesticides and their degradation products in water*, 2nd ed., Amsterdam: Elsevier, 2003.

BARRETO, F. M. S. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, Ce. 2006.

BATTAGLIN, W.A.; FURLON, G.B., E.T.; BURKHARDT, M.R.; PETER, C.J. Occurrence of sulfonylurea, sulphonamide, imidazolinone, and other herbicides in rivers, reservoirs and ground water in the Midwestern United States, 1998. **Science of the Total Environment**, 2000, v. 248, p.123-133. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00536-7](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00536-7)

BORTOLUZZI, E.C.; RHEINHEIMER, D. S.; GONÇALVES, C. S.; PELLEGRINI, J. B. R.; MARONEZE, A. M.; KURZ, M. H. S.; BACAR, N. M.; ZANELLA, R. Investigation of the occurrence of pesticides residues in rural wells and surface water following application to tobacco. **Química Nova**, v.30, n.8, p.1872-1876, 2007. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000800014>

CABRERA, L.; PINHO, F.; PRIMEL, E. Estimativa de risco de contaminação das águas por pesticidas na região sul do estado do RS. **Química Nova**, 31, 2008, p. 1982-1986. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422008000800012>

CABRERA, L. C.; STEINKE, G.; VIEIRA, M. G.; ARIAS, J. L. O.; PRIMEL, E. G. **Avaliação da contaminação por agrotóxicos em amostras de água de mananciais da região sudoeste do Paraná**. Anais do XV encontro anual de iniciação científica da UNIPAR. Umuarama, PR, 2016.

DEMOLINER, A. **Otimização e validação de metodologia analítica empregando SPE e IC-ESI-MS/MS para determinação de multiclassas de agrotóxicos e metabólitos em água de superfície e de abastecimento público**. Dissertação de mestrado. Rio Grande, RS, Brasil. 2008.

Dociê Abrasco. **Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. Associação Brasileira de saúde coletiva. Rio de Janeiro, World Nutrition - Rio. 2012. Disponível em: <https://www.abrasco.org.br/dossieagrototoxicos/wp-content/uploads/2013/10/Dossie_Abrasco_2015_web.pdf>. Acesso: 21/03/2017

GAMA, A. F.; OLIVEIRA, A. H. B.; CAVALCANTE, R. M. Inventário de agrotóxicos e risco de contaminação química dos recursos hídricos no semiárido cearense. **Química Nova**, Vol. 36, No. 3, 462-467, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422013000300017>

GRUTZMACHER, D.D.; GRUTZMACHER, A. D.; AGOSTINETTO, D.; LOECK, A. E.; ROMAN, R.; PEIXOTO, S. C.; ZANELLA, R. Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais hídricos no sul do Brasil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.12, n.6, p.632- 637, 2008. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S1415-43662008000600010>

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Brasil, 2014. Disponível em: <<http://www.cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=412140>>. Acesso: 20/05/2015.

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry, Pesticide Properties Database. Disponível em <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac>>. Acesso: 04/05/2017.

LOURENCETTI, C. SPADOTTO, C. A. SANTIAGO-SILVA, M. RIBEIRO, M. L. Avaliação do potencial de contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: comparação entre métodos de previsão de lixiviação. **Pesticidas: r. ecotoxicol. e meio ambiente**, Curitiba. v. 15. p. 1-14, 2005. DOI: <http://dx.doi.org/10.5380/pes.v15i0.4504>

MARCHEZAN, E.; SARTORI, G. M. S.; AVILA, L. A.; MACHADO, S. L. O.; ZANELLA, R.; PRIMEL, E. G.; MACEDO, V. R. M.; MARCHESAN, M. G. Resíduos de agrotóxicos na água de rios da Depressão Central do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil. **Ciência Rural**, v.40, p.1053-1059, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-84782010005000078>

MARTINI, L.F.D; CALDAS, S.S; BOLZAN, C.M; BUNDT, A.C; PRIMEL, E.G; AVILA, L.A. Risco de contaminação das águas de superfície e subterrâneas por agrotóxicos recomendados para a cultura do arroz irrigado. Risco de contaminação das águas de superfície e subterrâneas por agrotóxicos recomendados para a cultura do arroz irrigado. **Ciência Rural**, Santa Maria v.42, n.10, p. 1716-1721, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-84782012001000001>

PAPADAKIS, E.N.; VRYZAS, Z.; KOTOPOULOU, A.; KINTZIKOGLU, K.; Makris, K.C.; PAPADOPOULOU, M. E. A. pesticide monitoring survey in rivers and lakes of northern Greece and its human and ecotoxicological risk assessment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. 116 (2015) 1–9. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.02.033>

PERES, F; MOREIRA, J.C. Saúde e ambiente em sua relação com o consumo de agrotóxicos em um polo agrícola do Estado do Rio de Janeiro, Brasil. **Cad. Saúde Pública**, Rio de Janeiro. 23 Sup. 4: S621,2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/csp/v23s4/13.pdf>>. Acesso em: 11/03/2015.

PRESTES, O. D. **Método rápido para a determinação simultânea de resíduos de agrotóxicos e medicamentos veterinários em alimentos de origem animal**. Tese de doutorado. Santa Maria, RS, Brasil, 2011.

ROSSETO, R. SANTIAGO, A. D. **Árvore do conhecimento: cana de açúcar**. Ageitec: Agência Embrapa de Informação Tecnológica. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_53_711200516718.html#>. Acesso em: 11/11/2014.

SILVA, M.M.S; FAY, E.F. **Agrotóxicos Aspectos Gerais: Agrotóxicos e Ambiente**. Brasília: Embrapa, 2004.

SILVA, D.R.O.; AVILA, L.A.; AGOSTINETTO, D.; BUNDT, A. C.; PRIMEL, E.G.; CALDAS, S. S. Ocorrência de agrotóxicos em águas subterrâneas de áreas adjacentes a lavouras de arroz irrigado. **Química Nova**, Vol. 34, No. 5, 748-752, 2011 DOI: <http://dx.doi.org/10.5327/Z2176-9478201611014>

SIMIONI, Francisco Carlos. Publicação eletrônica [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por markos_vieira10@hotmail.com em 11/03/2015.

SOARES, D.F; FARIA, A.M; ROSA, A.H. Análise de risco de contaminação de águas subterrâneas por resíduos de agrotóxicos no município de Campo Novo do Parecis (MT), Brasil. **Eng Sanit Ambient**, Rio de Janeiro, V.22, n.2, p.277-284, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522016139118>

SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F. Agrotóxicos no Brasil. 2015. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agricultura_e_meio_ambiente/arvore/CONTA_G01_40_210200792814.html>. Acesso em: 07/07/2017.

SPADOTTO, C. A. Screening method for assessing pesticide-leaching potential. **Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 12, p. 69-78, 2002. DOI: <http://dx.doi.org/10.5380/pes.v12i0.3151>

VIEIRA, M. G. KOERICH, P. STEINKE, G.; ARIAS, J. L. O.; PRIMEL, E. G.; CABRERA, L. C. **Análise de água superficial e subterrânea nas cidades de Nova Prata do Iguçu e Salto do Lontra, no Paraná**. Anais do XXII Encontro de Química da Região Sul. Joinville, SC. 2015.

VIEIRA, M.G. **Avaliação da contaminação por agrotóxicos em rios de municípios da região sudoeste do Paraná**. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal da Fronteira Sul. Realeza, PR. 2016.

SOARES, D. F.; FARIA, A. M.; ROSA, A. H. **Análise de risco de contaminação de águas subterrâneas por resíduos de agrotóxicos no município de Campo Novo do Parecis (MT), Brasil**. *Eng. Sanit. Ambient.* [online]. 2017, vol.22, n.2, pp.277-284. Epub Oct 27, 2016. ISSN 1413-4152. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522016139118>.

L GEBLER, TR PELIZZA, DL DE ALMEIDA. **Variáveis ambientais e toxicológicas de agroquímicos utilizados na Produção Integrada de Maçãs (PIM) visando modelagem matemática** - Revista de Ciência Agroveterinárias, 2006.