

Ferramenta para a priorização do monitoramento de agrotóxicos em mananciais hídricos

Tool for prioritizing the monitoring of pesticides in water sources

Luan Carlos Octaviano Ferreira Leite¹, Renata de Oliveira Pereira², Jonathas Batista Gonçalves Silva³

RESUMO: O Brasil, país com forte setor agrícola e detentor de 12% da água doce do planeta, tem se destacado mundialmente quanto ao consumo de agrotóxicos. Essas substâncias estão entre os principais efluentes da agricultura, representando um risco para ecossistemas aquáticos. A Portaria nº 888 de 2021 do Ministério da Saúde prevê a obrigatoriedade do monitoramento de agrotóxicos na água fornecida à população brasileira, porém, um reduzido número de municípios cumpre a determinação. Neste sentido, o objetivo do presente estudo é propor um método para a priorização de culturas agrícolas, ingredientes ativos e épocas para o monitoramento de agrotóxicos em mananciais hídricos. Foram utilizados dados de área plantada com culturas agrícolas, sua fenologia e fitossanidade; de comercialização de agrotóxicos e seus parâmetros físicos e químicos; e das condições climáticas do Estado para propor o método. Café, cana-de-açúcar, milho e banana foram indicados como culturas prioritárias no Estado do Espírito Santo. Dos 86 agrotóxicos comercializados no Estado, 54 foram considerados prioritários para monitoramento devido a características relacionadas a maior exposição, como uso, comercialização, dinâmica ambiental favorável, em sua maioria, no período chuvoso do ano. Existem diferenças estatisticamente significativas entre as concentrações de agrotóxicos verificadas na água nos meses prioritários e não prioritários, corroborando com a eficácia do método para a definição de prioridades no monitoramento de agrotóxicos. Assim, é importante destacar o potencial do método para auxiliar Estados, municípios e regiões a selecionarem, priorizarem e monitorarem agrotóxicos em seus mananciais de forma mais assertiva e adaptada às singularidades locais.

Palavras-chave: Agricultura. Pesticidas. Planejamento. Poluição hídrica. Qualidade da água.

ABSTRACT: Brazil, a country with a strong agricultural sector and holder of 12% of the planet's freshwater, has stood out worldwide in terms of pesticide consumption. These substances are among the main agricultural effluents, representing a risk to aquatic ecosystems. Ordinance No. 888 of 2021 of the Ministry of Health provides for the mandatory monitoring of pesticides in the water supplied to the Brazilian population, however, a small number of municipalities comply with the determination. In this sense, this study aims to propose a method for prioritizing crops, active ingredients, and times for monitoring pesticides in water sources. Data on the planted area with crops, their phenology, and plant health were used; the sale of pesticides and their physical and chemical parameters; and the climatic conditions of the state to propose the method. Coffee, sugarcane, corn, and banana were indicated as priority crops in the state of Espírito Santo. Of the 86 pesticides sold in the state, 54 were considered a priority for monitoring due to characteristics related to greater exposure, such as use, commercialization, favorable environmental dynamics, mostly during the rainy season of the year. There are statistically significant differences between the concentrations of pesticides found in the water in the priority and non-priority months, confirming the effectiveness of the method for setting priorities in pesticide monitoring. Thus, it is important to highlight the potential of the method to help states, municipalities, and regions to select, prioritize and monitor pesticides in their sources in a more assertive and adapted to local singularities.

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

¹ Doutorando no Programa de Pós-graduação em Meio Ambiente da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ). Mestre em Ambiente Construído pelo Programa de Pós-Graduação em Ambiente Construído (PROAC), na Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), Brasil.

² Doutora em Ciências pela universidade de São Paulo (USP). Professora associada do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF). Docente permanente no Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da UFJF (PEC/UFJF), Juiz de Fora (MG), Brasil.

³ Mestre e Doutor em Engenharia Agrícola na área de Recursos Hídricos e Ambientais na Universidade Federal de Viçosa (UFV). Professor da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), Juiz de Fora (MG), Brasil.

Autor correspondente: Luan Carlos Octaviano Ferreira Leite
E-mail: luan_otaviano@hotmail.com

Recebido em: 23/02/2021
Aceito em: 31/08/2021

INTRODUÇÃO

A agricultura se destaca em meio às atividades consumidoras de água, sendo responsável por 70% da demanda mundial por esse recurso (FAO, 2017). O Brasil, país com um forte setor agrícola voltado, principalmente, à exportação de *commodities* como o café e a soja (AMARAL; GUIMARÃES, 2017) é, também, detentor de 12% de toda a água doce do planeta (ANA, 2009). Dessa forma, o manejo sustentável desse recurso no campo se torna indispensável para a garantia do abastecimento em qualidade e quantidade adequada para as presentes e futuras gerações (GIORDANO; BARRON; ÜNVER, 2019).

Os agrotóxicos estão entre os principais contaminantes hídricos provenientes do setor agrícola (FAO, 2017), e o Brasil, por sua vez, tem se destacado no consumo dessas substâncias, estando há alguns anos entre os líderes mundiais quanto ao seu uso (MORAES, 2019). Dados do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) indicam que o país vive um momento sem precedentes na liberação de registros de agrotóxicos, indo de 90 registros concedidos no ano de 2005 para mais de 470 em 2019 (MAPA, 2020a). Contudo, o tema da contaminação dos recursos hídricos por agrotóxicos no país, conta com um número reduzido de informações prontamente disponíveis e diversas dificuldades técnicas e operacionais a serem superadas (CARNEIRO *et al.*, 2015; QUEIROZ *et al.*, 2012).

A Portaria nº 888 de 2021 do Ministério da Saúde, que trata da qualidade da água para consumo humano, prevê a obrigatoriedade do monitoramento da presença de agrotóxicos na água fornecida à população brasileira conforme plano específico (Artº 42, § 1 e § 2) (BRASIL, 2021). Nota-se, entretanto, que é reduzido o número de municípios que efetivamente o fazem (OLIVEIRA *et al.*, 2019). No ano de 2019, o número de municípios brasileiros que realizaram o monitoramento dessas substâncias, disponibilizando dados de qualidade no Sistema de Informações sobre Qualidade da Água para Consumo Humano (SISAGUA), não ultrapassou 11% do total (BRASIL, 2020). Ainda assim, estudos têm demonstrado que esse tipo de contaminação é uma realidade nacional, revelando o risco ao qual as populações encontram-se expostas (CARBO *et al.*, 2008; GRÜTZMACHER *et al.*, 2008; MARQUES, 2005; MATTOS; MARTINS; COSTA, 2017; RUBBO, 2017; VIEIRA *et al.*, 2017).

O monitoramento de agrotóxicos em água é uma importante atividade de proteção de ecossistemas aquáticos, mas tem enfrentado dificuldades na definição de estratégias adequadas (CHOW *et al.*, 2020). Nesse sentido, métodos de triagem e análises de risco para agrotóxicos com abordagens multidisciplinares permitem a definição de compostos relevantes e não relevantes, épocas prioritárias e não prioritárias, frequência e pontos ideais de amostragem,

podendo auxiliar o planejamento do processo de monitoramento (VRYZAS; RAMWELL; SANS, 2020). Dessa forma, o presente estudo tem por objetivo propor a utilização de dados secundários como ferramenta para a identificação das culturas agrícolas, ingredientes ativos (IA's) e as épocas prioritárias para o monitoramento de agrotóxicos em mananciais de abastecimento público.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. DEFINIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

Deu-se preferência ao Estado do Espírito Santo para a condução do estudo devido à existência do banco de dados sobre agrotóxicos do Instituto de Defesa Agropecuária e Florestal do Espírito Santo (IDAF). Tal banco de dados permite a triagem dos IA's autorizados no Estado por classe de uso, classificação toxicológica e cultura agrícola, atribuindo maior assertividade à análise.

O Estado do Espírito Santo, Brasil, está localizado na região Sudeste do país, fazendo divisa ao Sul com o Estado do Rio de Janeiro, ao Oeste com Minas Gerais e ao Norte com a Bahia, sendo banhado ao Leste pelo oceano Atlântico (Figura 1). Localiza-se a Oeste do Meridiano de Greenwich e ao Sul da Linha do Equador, com fuso horário de menos três horas em relação à hora mundial GMT. Sua extensão territorial é de 46.074,444 km² com uma população de 3.514.952 habitantes no último censo (2010), estimada para 4.018.650 de pessoas no ano de 2019 (IBGE, 2020a).



Figura 1. Carta de localização do Estado do Espírito Santo, Brasil, América do Sul.
Fonte: Autores (2020).

A agricultura tem importante papel na economia dos municípios do interior do Espírito Santo (DADALTO *et al.*, 2016). O agronegócio é responsável por aproximadamente 25% do Produto Interno Bruto (PIB) do Estado e absorve em torno de 33% de sua população economicamente ativa. Aliado ao destaque do setor agrícola está o destaque nas intoxicações e mortes por agrotóxicos. Segundo o Relatório Nacional de Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos (BRASIL, 2018), o Estado apresentou um número de intoxicações por agrotóxicos superior ao dobro da média nacional no ano de 2015 e a maior taxa de mortalidade por intoxicações com agrotóxicos, de 2007 a 2015, entre os Estados da região Sudeste do Brasil.

2.2. IDENTIFICAÇÃO DAS CULTURAS PRIORITÁRIAS

Para a definição das culturas prioritárias, foram utilizados dados da série histórica do Sistema IBGE de Recuperação Automática (SIDRA) sobre as extensões de área plantada, em hectares (ha), com cultivos agrícolas entre 2007 e 2018 nos municípios do Estado do Espírito Santo (IBGE, 2020b). Realizou-se o somatório do total de área plantada por ano para cada cultura (ha) e foi estabelecido o percentil de 90% como um valor acima do qual encontram-se as culturas de maior representatividade. Dessa forma, as culturas com área plantada total (ha) superior ao percentil de 90% foram selecionadas como prioritárias para o monitoramento (LEITE; PEREIRA; SILVA, 2020).

2.3. IDENTIFICAÇÃO DOS INGREDIENTES ATIVOS PRIORITÁRIOS

2.3.1. Levantamento da comercialização de agrotóxicos no Estado do Espírito Santo

Foram consultados os relatórios de comercialização de agrotóxicos no Estado do Espírito Santo disponibilizados pelo Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), contendo os montantes comercializados em toneladas (ton) de cada IA entre os anos de 2009 e 2018 (IBAMA, 2020). Calculou-se o total comercializado para cada IA a fim de determinar os mais comercializados. Foram desconsiderados do presente estudo os agentes microbiológicos, os adjuvantes óleo mineral, óleo vegetal e nonifenol etoxilado, assim como IA's com venda total igual a 0.

2.3.2. Identificação dos agrotóxicos relacionados às culturas prioritárias

Para determinar quais IA's são empregados para cada cultura prioritária, foram realizadas buscas no sistema de informações sobre agrotóxicos do IDAF (IDAF, 2020). Foram

consultados os nomes de todos os IA's comercializados no Estado, verificando sua autorização para cada cultura prioritária e, também, os nomes dos produtos formulados à base do IA. De posse do nome dos produtos formulados, consultou-se o sistema Agrofit (MAPA, 2020b), a fim de obter acesso às bulas dos produtos. A partir das informações contidas nas bulas, foi possível determinar as pragas e doenças para as quais os agrotóxicos são recomendados, além de sua época de aplicação.

2.3.3. Parâmetros físicos e químicos e risco de ocorrência em mananciais

Nas bases de dados sobre agrotóxicos da União Internacional da Química Pura e Aplicada (IUPAC, 2020), do Serviço de Pesquisa Agrícola dos Estados Unidos (USARS, 2020) e da PubChem (2020) foram levantados os parâmetros físicos e químicos dos agrotóxicos comercializados no Estado. Foram considerados os seguintes parâmetros: solubilidade (s) (mg/L); tempo de meia vida no solo (DT₅₀ solo) (dias); tempo de meia vida na água ou devido à hidrólise (DT₅₀ água, DT₅₀ hidrólise) (dias); coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) (log P); coeficiente de adsorção ao carbono orgânico (K_{oc}) (mg/L⁻¹); e constante da lei de Henry (K_h') (adimensional). Através dos índices de GOSS (Goss, 1992) e do *Groundwater Ubiquity Score* (GUS) (Gustafon, 1989), foi determinado o potencial de contaminação dos recursos hídricos dos IA's diluídos em água, associados ao sedimento ou através de lixiviação.

Para a determinação do risco de ocorrência em mananciais, foram utilizados os mesmos critérios empregados na revisão dos agrotóxicos contemplados nos parâmetros de qualidade da água da legislação brasileira (BASTOS *et al.*, 2019). No Quadro 1, são apresentados os 5 critérios utilizados.

Quadro 1. Critérios utilizados para a determinação do risco de ocorrência em mananciais dos ingredientes ativos comercializados entre 2009 e 2018 no Estado do Espírito Santo, Brasil.

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

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

Os IA's enquadrados em ao menos um critério foram excluídos por apresentarem baixo risco de ocorrência em mananciais, enquanto aqueles que não se enquadraram em nenhum foram considerados prioritários.

2.4. IDENTIFICAÇÃO DAS ÉPOCAS PRIORITÁRIAS PARA O MONITORAMENTO

Na identificação das épocas de aplicação dos IA's foram utilizadas informações sobre o período de aplicação dos produtos segundo suas bulas; sobre o desenvolvimento fenológico das culturas e suas épocas de plantio (MONTEIRO, 2019); e sobre as condições climáticas do Estado (INCAPER, 2020). Elaborou-se um esquema baseado em linhas do tempo unindo tais informações e contendo os meses em que os compostos estão passíveis de utilização nas culturas de risco para as quais são autorizados (LEITE; PEREIRA; SILVA, 2021). Dessa forma, foi possível verificar a distribuição temporal do uso de agrotóxicos nesses cultivos ao longo do ano indicando, assim, os meses de maior ou menor prioridade para o monitoramento conforme o número de IA's em uso.

2.5. VALIDAÇÃO DA FERRAMENTA

2.5.1. Triagem dos meses prioritários

Para validação da ferramenta, foi realizada uma triagem dos meses quanto à sua prioridade para o monitoramento dos IA's utilizando um esquema baseado em uma linha do tempo contendo os meses em que os compostos são passíveis de utilização nas culturas de risco para as quais são autorizados, conforme suas bulas. Para cada mês em que o IA pode ser utilizado em uma cultura, foi atribuído valor 1, enquanto para os meses em que o IA não é utilizado deu-se valor 0. Realizou-se, então, o somatório dos valores atribuídos a cada mês, em cada uma das culturas para as quais o IA é autorizado. Dessa forma, os resultados variaram de 0, em meses onde o IA não é utilizado em nenhuma cultura, a 4, em meses nos quais o IA pode ser utilizado nas 4 culturas de risco selecionadas e consideradas como prioritárias.

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

2.5.2. Análise estatística

Nesta etapa foram utilizados dados de monitoramento da qualidade da água tratada para abastecimento humano no Espírito Santo, referentes aos parâmetros de agrotóxicos, disponibilizados através do SISAGUA (BRASIL, 2020). Foram obtidas informações referentes aos anos de 2018 e 2019, únicos com dados disponíveis para o Estado.

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

Foram utilizados os dados dos anos de 2018 para os meses de julho a dezembro, e do ano de 2019 para os meses de janeiro a junho. Considerou-se todas as análises com resultados quantificados, superiores ou não ao valor máximo permitido, conforme a Portaria nº 888 de 2021. Foi calculada a concentração mediana ($\mu\text{g/L}$) de cada mês do ano, para cada um dos IA's prioritários com dados de monitoramento disponíveis. A mediana foi a medida de tendência central escolhida para a análise devido ao grande desvio-padrão dos dados e as especificidades dos testes estatísticos utilizados. Dessa forma, foi possível verificar os meses em que apresentam as maiores e menores concentrações dos IA's na água.

Para avaliar estatisticamente os resultados do monitoramento, foi empregado o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis ($\alpha: 0,05$) (COELHO *et al.*, 2017) devido à distribuição não-normal dos dados segundo o teste de Shapiro-Wilk (MIOT, 2017). Foram definidas as seguintes hipóteses: a hipótese nula (H_0), de que não existem diferenças nas concentrações dos IA's na água entre os meses de maior e menor prioridade; e a hipótese alternativa (H_1), de que existem diferenças entre as concentrações dos IA's na água entre os meses de maior e menor prioridade. Casos em que as maiores concentrações de um composto coincidam com meses de maior prioridade para seu monitoramento ou, da mesma forma, os meses com menores concentrações coincidam com meses de menor prioridade, existindo diferenças significativas entre eles, demonstram a eficiência da ferramenta proposta.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. CULTURAS PRIORITÁRIAS

Foram cultivadas 34 culturas agrícolas no Estado do Espírito Santo entre 2007 e 2018. Considerando o percentil de 90% da área plantada, as principais culturas no cenário estadual são o café, a cana-de-açúcar, o milho e a banana, sendo, portanto, definidas como prioritárias. O café se encontra em primeiro lugar, com um total de 5.202.368 ha plantados entre os anos de 2007 a 2018. A cana-de-açúcar, segunda colocada no *ranking* de área plantada, teve um total de 857.612 ha, valor aproximadamente 6 vezes menor que o do café. O milho se encontra em terceiro lugar, com 276.472 ha plantados, seguido pela banana, com 266.286 ha.

3.2. COMERCIALIZAÇÃO DE AGROTÓXICOS NO ESTADO DE ESPÍRITO SANTO

Foram comercializados, entre os anos de 2009 e 2018, aproximadamente 29.606,58 toneladas de agrotóxicos, um total de 86 IA's divididos em 9 classes de uso, sendo: acaricidas (17 IA's); bactericidas (3 IA's); cupinícidas (2 IA's); formicidas (9 IA's); fungicidas (27 IA's); herbicidas (29 IA's); inseticidas (27 IA's); nematicidas (2 IA's); e reguladores de crescimento (2 IA's).

Dos 86 IA's, apenas 4 possuem comercializações totais maiores que 1.000 toneladas e apenas 1 apresenta total superior a 10.000 toneladas. Se somados os totais dos 5 IA's mais vendidos, estes são, sozinhos, responsáveis por 81% do montante comercializado entre 2009 e 2018. O herbicida glifosato, IA mais consumido, foi responsável por 56% do total comercializado, com 15.764 toneladas, valor 4 vezes superior ao segundo colocado, o herbicida 2,4-D, que foi responsável por 11% (3.222 toneladas). O fungicida mancozebe, terceiro IA mais vendido, foi responsável por 6% do total vendido, com 1.666 toneladas. A quarta colocação foi ocupada pelo inseticida clorpirifós, responsável por 5% (1.329 toneladas) das vendas estaduais, seguido pelo fungicida flutriafol, com 3% (777 toneladas).

3.3. RISCO DE OCORRÊNCIA EM MANANCIAS

Conforme sua baixa probabilidade de ocorrência em mananciais, 32 dos 86 IA's podem ser considerados não prioritários por se enquadrarem em pelo menos um dos critérios utilizados. No Quadro 2 são apresentados os IA's excluídos por cada um dos critérios.

Quadro 2. Número e nome dos ingredientes ativos (IA's) excluídos pelos critérios de risco de ocorrência em mananciais

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

Fonte: Autores (2020).

O critério 1 excluiu 12 IA's por apresentarem alto Koc e um curto DT₅₀ no solo. Agrotóxicos com elevado Koc tendem a manter-se fortemente ligados ao solo, sendo menos móveis (KERLE; JENKINS; VOGUE, 2007). Nesse caso, o movimento descendente pelo perfil do solo ocorre lentamente, permitindo que diferentes mecanismos de degradação atuem em tais substâncias (FUHER *et al.*, 2004). O baixo DT₅₀ solo contribui ainda mais para esse processo no caso desses IA's visto que compostos de baixa persistência são mais rapidamente degradados (RAO; HORNSBY, 1993).

O critério 2 excluiu 4 IA's devido seu baixo koc e DT₅₀ água ou DT₅₀ hidrólise. Agrotóxicos com baixo koc possuem fraca ligação com o solo, movendo-se facilmente por lixiviação ou escoamento superficial, podendo atingir mananciais superficiais e subterrâneos (FERRUZZI; GAN, 2004). Contudo, a baixa persistência desses compostos no meio aquoso os torna facilmente degradáveis nesta matriz (FUHRER *et al.*, 2004).

O critério 3 excluiu 8 IA's por apresentarem koc moderado e baixo DT₅₀ solo, DT₅₀ água ou DT₅₀ hidrólise. Apresentando um koc intermediário, apesar de ligarem-se ao solo, tais compostos estão suscetíveis, em algum grau, a serem transportados. Entretanto, sua baixa persistência no solo e na água sugere uma rápida degradação em ambas matrizes e, portanto, um menor risco de contaminação.

O critério 4 excluiu 13 IA's devido a seu baixo potencial de lixiviação e de transporte diluído em água, e baixo ou médio risco de transporte associado ao sedimento conforme os índices GOSS e GUS. Tais índices consideram a solubilidade, koc e tempo de meia-vida como as principais características que afetam o movimento dos agrotóxicos no solo (FERRUZZI; GAN, 2004; BRANDFORD; JACKSON; RHODES, 2018). Uma baixa solubilidade reduz a mobilidade de um agrotóxico diluído em água da chuva ou da irrigação (FUHRER *et al.*, 2004). Aliado a isso, a forte adsorção ao solo torna esses compostos menos suscetíveis a

movimentação, enquanto sua baixa persistência indica rápida degradação, de forma que sejam reduzidos antes de alcançarem os mananciais (KERLE; JENKINS; VOGUE, 2007).

O critério 5 excluiu 4 IA's por conta de sua elevada volatilidade. Compostos com elevado K_h tendem a volatilizar rapidamente, passando da água contida no solo para a atmosfera, onde são degradados (KERLE; JENKINS; VOGUE, 2007). Assim, esses compostos tendem a afetar a qualidade do ar e colocar a saúde de trabalhadores rurais em risco (RAO; HORNSBY, 1993). Contudo, tendem a não representar elevado risco de contaminação dos mananciais superficiais e subterrâneos. A transferência para a atmosfera também é influenciada pelo K_{ow} , uma vez que altos valores desse coeficiente favorecem a sorção aos sólidos (ROGERS, 1996; GALASSI *et al.*, 1997 *apud* AQUINO *et al.*, 2013).

Dos 86 IA's iniciais, se descontados os 32 não prioritários, restam 54 IA's prioritários para serem analisados na próxima etapa. Destes, 9 IA's não contam com as informações necessárias para a análise dos critérios, carecendo de estudos mais aprofundados. É possível observar que o risco de contaminação hídrica por agrotóxicos é uma realidade no Estado, assim como verificado por Altoé (2018).

Os critérios utilizados para a priorização dos IA's conforme seus parâmetros físicos e químicos são baseados em modelos já consolidados e validados em estudos científicos como, por exemplo, os índices *Groundwater Screening Index* (Bishop, 1986); *Relative Leaching Potential Index* (Hornsby; Buttler; Brown, 1993); o índice LIX (Spadotto, 2002); e o critério do *California Department of Food and Agriculture*. Os índices supracitados usam os mesmos parâmetros físicos e químicos que aqueles utilizados no presente estudo para determinar o risco de contaminação dos recursos hídricos por agrotóxicos, no entanto aplicando-os de forma distinta e por vezes com matrizes definidas, como águas subterrâneas, por exemplo.

É importante destacar que uma diversidade de condições e fatores é capaz de afetar a dinâmica dos agrotóxicos no ambiente (clima, solo, relevo, método de aplicação, quantidade aplicada, entre outros) (KERLE; JENKINS; VOGUE, 2007). Dessa forma, estudos que levem em conta, de forma mais detalhada, as condições ambientais da região e como elas podem se relacionar com os parâmetros físico e químicos dos IA's, podem trazer uma compreensão ainda maior de seu comportamento.

No mesmo sentido, cabe ressaltar que, na presente análise, são levados em conta apenas os IA's e não os produtos formulados para comercialização representando, assim, apenas uma aproximação de sua dinâmica ambiental e seu real potencial de contaminação. As formulações comerciais de agrotóxicos podem conter surfactantes, solventes, transportadores e IA's adicionais que, apesar de considerados inertes, podem ter seus próprios efeitos toxicológicos ou mesmo efeitos interativos entre si (MOUTINHO *et al.*, 2020). Também há a possibilidade de interação entre múltiplos agrotóxicos em campo, o que pode levar a efeitos deletérios

maiores que seus efeitos individuais (WANG; ZHU; LI, 2020). Adicionalmente, recomenda-se verificar os produtos de degradação dos agrotóxicos considerados não prioritários, para verificar se os mesmos são persistentes, se são tóxicos e possivelmente incluí-los no monitoramento.

3.4. ÉPOCAS PRIORITÁRIAS PARA O MONITORAMENTO

3.4.1. Café

Grande parte dos IA's prioritários utilizados na cultura do café, conforme suas bulas, pode ser aplicada no período entre novembro e março, época chuvosa do ano (vide material suplementar). É o caso dos fungicidas azoxistrobina, ciproconazol, clorantranilprole, clorotalonil, epoxiconazol, flutriafol, hidróxido de cobre, iprodiona, oxicloreto de cobre, propiconazol, tebuconazol e tetraconazol. São exceções os IA's cresoxim-metílico, que é aplicado a partir de dezembro até março, difenoconazol, que pode ser aplicado a partir de agosto devido às especificidades da mancha de phoma, e o óxido cuproso, que é aplicado de dezembro até abril. O inseticida acetamiprido também se enquadra neste grupo, tendo suas aplicações concentradas entre novembro e janeiro. Os meses de dezembro, janeiro, fevereiro e março podem ser ideais para monitorar tais compostos.

No período seco do ano concentra-se o uso dos inseticidas e acaricidas nas lavouras de café. É o caso dos IA's cipermetrina, deltametrina, diflubenzurom, lambda-cialotrina, lufenurum e triflumurum, que têm suas aplicações restritas entre abril e setembro, e dos acaricidas fenpiroximato e propargito, que são aplicados entre maio e agosto. Alguns compostos, apesar de serem aplicados neste período, também podem ser usados em outros meses. Enquadra-se nesse grupo a abamectina, que também pode ser aplicada de dezembro a fevereiro, além da azadiractina, que pode ser aplicada entre novembro e janeiro, e o tiodicarbe que pode ser aplicado durante o ano todo. De modo geral, tais compostos podem ser monitorados nos meses de maio a agosto por fins de praticidade, enquanto aqueles aplicados em outros períodos podem ser monitorados também em dezembro e janeiro. Apenas o inseticida imidacloprido deve ser monitorado de forma isolada nos meses de outubro e novembro, visto que suas aplicações são restritas ao início do período chuvoso.

Torna-se difícil determinar a época adequada de aplicação dos herbicidas devido à variedade de espécies daninhas e a quantidade de fatores que afetam sua ocorrência (SANTOS, 2004). O café sofre maior interferência nas fases iniciais do seu desenvolvimento, devendo ser mantido livre de plantas daninhas nas entrelinhas de cultivo até seus 2 anos (RONCHI, 2002).

Dessa forma, o período de uso de tais produtos foi generalizado para todo o ano, a não ser para aqueles IA's com períodos de aplicação indicados na bula.

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

3.4.2. Cana-de-açúcar

A maioria dos IA's considerados prioritários para o monitoramento relacionados à cana-de-açúcar tem, de acordo com suas bulas, as aplicações concentradas no período chuvoso do ano (vide material suplementar). Os fungicidas azoxistrobina, ciproconazol, epoxiconazol, fluazinam, flutriafol e oxicloreto de cobre, os inseticidas lambda-cialotrina, e o herbicida dicloreto de paraquate são aplicados entre os meses de dezembro e março. Os inseticidas abamectina, azadiractina, clorantranilprole, friponil, imidacloprido e tiodicarbe, assim como os herbicidas ametrina, atrazina, clomazona, diuron, glifosato, mesotriona, metribuzin, metsulfurom-metílico, MSMA, picloram e tebutiurrom têm suas aplicações realizadas entre janeiro e março. Por sua vez, os inseticidas lufenurum e triflumurrom são aplicados entre janeiro e fevereiro. Quanto ao herbicida 2,4-d, este é o único IA que pode ter suas aplicações estendidas até o início do período seco, tendo aplicações realizadas entre janeiro e maio. Desse modo, os meses de janeiro, fevereiro e março são ideais para o monitoramento de todos os IA's.

A concentração do uso dos agrotóxicos nos primeiros meses após o plantio, realizado em janeiro para o cultivo de ano-e-meio, se dá devido a diferentes fatores. A cultura da cana-de-açúcar é mais sensível à competição com as plantas infestantes em seus estágios iniciais de desenvolvimento (FILHO; CHRISTOFFOLETI, 2004), assim, são usados herbicidas antes ou após o plantio em pré ou pós-emergência da cultura e das plantas infestantes. O mesmo se aplica aos inseticidas, que são, em sua maioria, aplicados no momento do plantio. Quanto aos fungicidas, no período entre dezembro e março concentram-se as maiores pluviosidades e temperaturas, condições ideais para a proliferação de doenças fúngicas (SATHE *et al.*, 2009).

3.4.3. Milho

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

Quanto aos fungicidas, carbendazim, clorotalonil, azoxistrobina, ciproconazol, protioconazol e flutriafol são aplicados entre outubro e meados de dezembro, podendo ser monitorados entre setembro e novembro junto com os herbicidas. Excetuam-se a essa regra os fungicidas difenoconazol, fluazinam e epoxiconazol, que podem ser aplicados de forma preventiva a partir de outubro, se estendendo até março, assim como propiconazol e tebuconazol que podem ser aplicados entre dezembro e março. Os meses de janeiro e fevereiro são mais favoráveis para monitoramento desses IA's por fins de praticidade.

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

3.4.4. Banana

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

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

3.5. VALIDAÇÃO

Dos 55 IA's considerados prioritários para o monitoramento em pelo menos uma das quatro culturas analisadas, apenas 6 contam com dados de monitoramento no SISAGUA, são eles: 2,4-d, atrazina, diuron, glifosato, tebuconazol e simazina. O IA carbendazim (sem dados de monitoramento) e os 6 IA's supracitados são os únicos contemplados nos parâmetros do anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 de 2017 (BRASIL, 2017), legislação que tratava da qualidade da água de consumo humano no período entre 2018 e 2019, em que foram feitas as análises, demonstrando que o monitoramento no Estado não abrangia todos os IA's previstos por lei. Após a atualização com a portaria nº 888 de 2021, 18 dos 55 IA's prioritários no Estado passaram a fazer parte dos padrões de qualidade da água para consumo humano.

A Figura 2 apresenta as medianas mensais das concentrações de cada um desses IA's na água de abastecimento humano no Espírito Santo e os meses indicados como prioritários para o monitoramento dos mesmos, conforme a convergência do seu uso nas culturas.

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

Legenda:

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

Figura 2. Esquema de linha do tempo utilizado para determinar as épocas prioritárias para o monitoramento dos IA's 2,4-d, atrazina, diuron, glifosato, simazina e tebuconazol, contendo os meses em que são utilizados em cada cultura prioritária, a variação temporal da sua prioridade de monitoramento e das concentrações medianas mensais ($\mu\text{g/L}$) observadas entre os anos de 2018 e 2019 no Estado do Espírito Santo conforme os dados do SISAGUA.

Os meses indicados como de maior prioridade para o monitoramento do herbicida 2,4-d são abril e maio, quando ele pode ser utilizado nos cultivos de café e de cana-de-açúcar, e outubro, quando pode ser empregado para café e milho. Os meses de menor prioridade são novembro e dezembro quando o composto não é empregado em nenhuma das culturas consideradas de risco. As maiores concentrações do IA na água foram observadas nos meses entre fevereiro e junho (Figura 2). O resultado encontra-se parcialmente em conformidade com o esperado visto que abril e maio são meses de alta prioridade e estão entre fevereiro e junho, que possuem as maiores concentrações. Entretanto, fevereiro, março e junho possuem uma prioridade moderada. Foram evidenciadas diferenças significativas entre o mês de abril, prioritário e com altas concentrações, e os meses de novembro e dezembro, não prioritários e com baixas concentrações do IA. Esse resultado corrobora a eficiência da ferramenta proposta.

Os meses de maior prioridade para o monitoramento do herbicida atrazina são janeiro, fevereiro e março, em que o composto pode ser utilizado em cultivos de cana-de-açúcar e, setembro, outubro e novembro, podendo ser empregado para o milho. Os meses de setembro e outubro apresentam as maiores concentrações do IA na água (Figura 2) demonstrando, assim, conformidade com os resultados de prioridade de monitoramento. Foram verificadas diferenças

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

Os meses indicados como de maior prioridade para o monitoramento do herbicida diuron são setembro e outubro, quando o composto se encontra em uso nas culturas do café, milho e banana. Da mesma forma, os meses de setembro e outubro apresentaram as maiores concentrações do IA na água (Figura 2). Existem diferenças significativas entre os meses de setembro e outubro, prioritários e com altas concentrações, e julho, não prioritário e com baixas concentrações do IA, reforçando, desse modo, a eficiência da ferramenta proposta. Os meses de novembro, dezembro e janeiro também apresentam diferenças significativas em relação a setembro e outubro. Apesar das diferenças nas concentrações do IA entre tais meses serem adequadas para novembro e dezembro, não estão totalmente de acordo com a moderada prioridade atribuída para o mês de janeiro.

Os meses prioritários para o monitoramento do herbicida glifosato são janeiro, em que o composto pode ser empregado para café, cana-de-açúcar e banana, e setembro, outubro e novembro, em que pode ser utilizado para café, milho e banana. Setembro e outubro são os meses com as maiores concentrações do IA na água (Figura 2), ambos indicados como meses prioritários para o monitoramento. Foram observadas diferenças significativas entre os meses de setembro e outubro, prioritários e com altas concentrações do IA, e os meses de janeiro, julho e dezembro. A diferença verificada no mês de julho reforça a eficiência da ferramenta proposta visto a baixa concentração e prioridade deste mês. Entretanto, as diferenças para os meses de dezembro e janeiro necessitam de um melhor entendimento.

Os meses de setembro, outubro e novembro são prioritários para o monitoramento do herbicida simazina, quando o IA pode ser utilizado nos cultivos de café e de cana-de-açúcar. Todos os demais meses apresentam menor prioridade, estando o composto passível de uso apenas no cultivo de café dentre as culturas de risco. As maiores concentrações do composto na água de abastecimento público foram observadas nos meses de setembro e outubro (Figura 2; resultado de acordo com o esperado, uma vez que esses são meses prioritários para o monitoramento. Foram identificadas diferenças significativas dos meses de setembro e outubro, prioritários e com altas concentrações do IA na água, para os meses de janeiro, julho e dezembro, não prioritários e com baixas concentrações. Tal resultado corrobora a eficiência da ferramenta proposta.

O mês de maior prioridade para o monitoramento do IA tebuconazol é dezembro, em que pode ser empregado para o café, milho e banana. Novembro, janeiro, fevereiro e março também apresentam alguma prioridade, estando o IA passível de uso para o café e a cana-de-açúcar. As maiores concentrações do IA na água de consumo humano foram observadas nos meses de fevereiro, março, abril, maio e junho (Figura 2). Foram verificadas diferenças significativas entre o mês de dezembro, prioritário, e os meses de fevereiro, março, abril e maio. Contudo, estes são meses que apresentam concentrações maiores do IA que dezembro, mesmo possuindo prioridades menores. Dessa forma, os resultados observados não validam a eficácia da ferramenta proposta. O resultado verificado para este IA pode estar associado ao seu uso em outras culturas agrícolas que não foram consideradas prioritárias no presente estudo.

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

Estudos têm buscado incorporar informações de diferentes fontes e áreas do conhecimento às triagens de risco de agrotóxicos, como em Menezes (2006), que determina sub-bacias e agrotóxicos prioritários, conforme parâmetros físicos e químicos dos compostos e condições ambientais da área. Carazo-Rojas *et al.* (2018), por meio de análises da qualidade da água e características dos agrotóxicos, determinaram áreas prioritárias para o monitoramento. Iturburu *et al.* (2019), por sua vez, criaram uma Avaliação de Risco Ecológico (ARE) de agrotóxicos em ecossistemas de água doce na região dos Pampas. Tousova *et al.* (2017) demonstram o uso de um programa, à escala europeia, baseado em um protocolo para a identificação de compostos alvo na água, os ligando aos seus efeitos biológicos. Em uma abordagem distinta, Munthe *et al.* (2017) desenvolveram uma estrutura conceitual para identificar as principais necessidades de autoridades e órgãos envolvidos na manutenção da qualidade da água, incluindo o monitoramento de agrotóxicos. Contudo, estudos que considerem todas as informações abrangidas pelo presente estudo não foram identificados, o que dificulta a discussão dos resultados obtidos.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A ferramenta proposta se mostrou eficaz na determinação das culturas agrícolas de maior representatividade no Estado do Espírito Santo, assim como na identificação dos IA's e as épocas prioritárias para monitoramento dos mesmos em mananciais de abastecimento humano. Café, cana-de-açúcar, milho e banana são os cultivos de maior representatividade no Estado e, portanto, culturas prioritárias para o monitoramento de agrotóxicos. Mais da metade (62%) dos IA's com uso autorizado no Estado são considerados prioritários para o monitoramento. Nota-se um maior número de IA's em uso no período chuvoso do ano, quando o monitoramento deve ser reforçado. Contudo, não se deve restringi-lo a este período visto que existem IA's aplicados na época seca e de forma não generalizada entre as culturas.

A baixa disponibilidade de dados e a pluralidade de informações necessárias tornam complexa a definição de estratégias para o monitoramento de agrotóxicos no ambiente, principalmente, em um país de dimensões continentais como o Brasil. A ferramenta proposta possui a finalidade de auxiliar Estados, municípios e regiões a selecionarem, priorizarem e monitorarem agrotóxicos em seus mananciais de forma mais assertiva, podendo ser adaptada às singularidades de cada região. Nesse sentido, os resultados apresentados podem e devem ser utilizados como subsídio a nível regional para o aprimoramento do sistema de monitoramento de agrotóxicos na água do Espírito Santo.

A validação do uso da ferramenta corrobora sua efetividade. Entretanto, deve-se ressaltar que sua complementação com análises mais profundas da dinâmica ambiental dos IA's, considerando inclusive informações ambientais, pode contribuir para uma melhor compreensão de seu comportamento. Da mesma forma, o monitoramento das concentrações de IA na água em campo pode contribuir com dados de melhor qualidade para a validação.

5. AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Juiz de Fora pela concessão de bolsa de estudos que permitiu a realização deste estudo.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS. **Água: fatos e tendências**, Brasília, 2009. Disponível em: http://arquivos.ana.gov.br/imprensa/publicacoes/fatosetendencias/edicao_2.pdf. Acesso em: 30 jul. 2020.

ALTOÉ, P. S. **Agrotóxicos no Estado do Espírito Santo: uma análise das questões legais e dos efeitos nas águas superficiais do Rio Jucu causados pelo herbicida glifosato**. (Dissertação). Vitória: Universidade Federal do Espírito Santo, 2018.

AMARAL, G. F.; GUIMARÃES, D. D. **Panoramas setoriais 2030: desafios e oportunidades para o Brasil**. Rio de Janeiro: Banco Nacional do Desenvolvimento Econômico e Social, 2017. Disponível em:

<https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/14214/2/PanoramasSetoriais-2030.pdf>.

Acesso em: 30 jul. 2020.

AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura.

Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 18, n. 3, p. 187-204, 2013.

BASTOS, R. K. X.; AQUINO, S. F.; PEREIRA, R. O.; BRANDT, E. M. F.; VEKIC, A. M.; VIANA, D. B.; MAGALHÃES, T. B.; CAVENDISH, T. A. **Revisão do Anexo XX da Portaria de Consolidação N° 5 de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde (Antiga Portaria MS N° 2914/2011)**. Ministério da Saúde, 2019.

BISHOP, K. C. Industry's perspective on agricultural chemicals in water supply and drainage. *In: Proceedings "Toxic Substances in agricultural water supply and drainage"*. U.S.

Comitee of irrigation and drainage, 1986. Disponível em:

<http://agris.fao.org/agrissearch/search.do?recordID=US8844824>. Acesso em: 06 ago.

2021.

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

BRASIL. Portal Brasileiro de Dados Abertos. **SISAGUA**, 2020. Disponível em:

<https://www.dados.gov.br>. Acesso em: 30 jul. 2020. Disponível em: [PRC-5-Portaria-de-Consolida----o-n---5--de-28-de-setembro-de-2017.pdf](https://www.dados.gov.br/portal/visualizar-dados/PRC-5-Portaria-de-Consolida----o-n---5--de-28-de-setembro-de-2017.pdf) (saude.gov.br). Acesso em: 15 jul. 2021.

BRASIL. **Portaria de Consolidação N° 5 de 2017**. Brasília: Ministério da Saúde, 2017.

BRASIL. **Portaria N° 888, de 4 de maio de 2021**. Brasília: Ministério da Saúde, 2021.

Disponível em: [PORTARIA GM/MS N° 888, DE 4 DE MAIO DE 2021 - PORTARIA GM/MS N° 888, DE 4 DE MAIO DE 2021 - DOU](https://www.dados.gov.br/portal/visualizar-dados/PORTARIA-GM/MS-N-888-DE-4-DE-MAIO-DE-2021-PORTARIA-GM/MS-N-888-DE-4-DE-MAIO-DE-2021-DOU) - Imprensa Nacional (in.gov.br). Acesso em: 15 jul. 2021.

CARAZO-ROJAS, E.; PEREZ-ROJAS, G.; PEREZ-VILLANUEVA, M.; CHINCHILLASOTO, C.; CHINPAMPILLO, J. S.; AGUILAR-MORA, P.; ALPÍZAR-MARÍN, M.; MASÍS-MORA, M.; RODRÍGUEZRODRÍGUEZ, C. E.; VRYZAS, Z. Pesticide monitoring and ecotoxicological risk assessment in surface water bodies and sediments of a tropical agro-ecosystem. **Environ. Pollut.** v. 241, p. 800-809, 2018.

CARBO, L.; SOUZA, V.; DORES, E. F. G. C.; RIBEIRO, M. L. Determination of Pesticides Multiresidues in Shallow Groundwater in a Cotton-growing Region of Mato Grosso, Brazil.

Journal of Brazilian Chemical Society, v. 19, n. 6, p. 1111-1117, 2008.

CARNEIRO, F. F.; AUGUSTO, L. G. S.; RIGOTO, R. M.; FRIEDERICH, K.; BÚRIGO, A. C. **Dossiê ABRASCO: Um Alerta Sobre Os Impactos Dos Agrotóxicos Na Saúde**. São Paulo:

Expressão Popular, 2015.

CHOW, R.; SCHEIDEGGER, R.; DOPPLER, T.; DIETZEL, A.; FENICIA, F.; STAMM, C. A review of long-term pesticide monitoring studies to assess surface water quality trends. **Water Research**. X 9, 100064, 2020.

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

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

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

DIAS, T. C. S.; ALVES, P. L. C. A.; LEMES, L. N. Períodos de Interferência de *Commelina Benghalensis* na Cultura do Café Recém-Plantada. **Planta Daninha**, v. 23, n. 3, p. 397-404, 2005.

FERRUZZI, G.; GAN, J. **Pesticide Selection to Reduce Impacts on Water Quality**. Universidade da Califórnia, Divisão de Agricultura e Recursos Naturais, 2004. Disponível em: <https://anrcatalog.ucanr.edu/pdf/8119.pdf>. Acesso em: 30 jul. 2020.

FILHO, R. V.; CHRISTOFFOLETI, P. J. Manejo de plantas daninhas e produtividade da cana. **Visão Agrícola**, n. 1, jan./jun., 2004. Disponível em: <https://www.esalq.usp.br/visaoagricola/sites/default/files/cana-producao-vegetal03.pdf>. Acesso em: 30 jul. 2020.

FUHER, G. J.; MORACE, J. L.; JOHNSON, H. M.; RINELLA, J. F.; EBBERT, J. C.; EMBERY, S. S.; WAITE, I. R.; CARPENTER, K. K.; WISE, D. R.; HUGHES, C. A. **Water Quality in the Yakima River Basin, Washington, 1999-2000**. Virgínia, VA: Pesquisa Geológica dos Estados Unidos, 2004.

GALASSI, S.; VALESCCHI, S.; TARTARI, G. A. The distribution of PCB's and chlorinated pesticides in two connected Himalayan lakes. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 99, n. 1-4, p. 717-725, 1997.

GIORDANO, M.; BARRON, J.; ÜNVER, O. Water Scarcity and Challenges for Smallholder Agriculture. In: CAMPANHOLA, C.; PANDEY, S. **Sustainable Food and Agriculture: An integrated approach**, p. 75-94, Academic Press, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/C2016-0-01212-3>

GOSS, D. W. Screening Procedure for Soils and Pesticides for Potential Water Quality Impacts. **Weed Technology**, v. 6, n. 3, p. 701-708, 1992.

GRÜTZMACHER, D. D.; GRÜTZMACHER, A. D.; AGOSTINETTO, D.; LOECK, A. E.; ROMAN, R.; PEIXOTO, S. C.; ZANELLA, R. Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais hídricos no sul do Brasil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e**

Ambiental, v. 12, n. 6, p. 632-637, 2008.

GUSTAFSON, D. I. Groundwater Ubiquity Score: A Simple Method for Assessing Pesticide Leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 8, n. 4, p. 339-357, 1989.

HORNSBY, A. G.; BUTTLER, T. M.; BROWN, R. B. Managing pesticides for crop production and water quality protection: practical grower guides. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 46, n. 1/4, p. 187-196, 1993.

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

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

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

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

INCAPER - INSTITUTO CAPIXABA DE PESQUISA ASSISTÊNCIA TÉCNICA E EXTENSÃO RURAL. **Gráficos da Série Histórica**, 2020. Disponível em: <https://meteorologia.incaper.es.gov.br/graficos-da-serie-historica>. Acesso em: 30 jul. 2020.

ITURBURU, F. G.; CALDERON, G.; AMÉ, M. V.; MENONE, M. L. Ecological Risk Assessment (ERA) of pesticides from freshwater ecosystems in the Pampas region of Argentina: Legacy and current use chemicals contribution. **Sci. Total Environ**, v. 691, p. 476-482, 2019.

KERLE, E. A.; JENKINS, J. J.; VOGUE, P. A. **Understanding Pesticide Persistence and Mobility for Groundwater and Surface Water Protection**. Universidade do Estado de Oregon, 2007. Disponível em: <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwid7peojYTrAhVzHbkGHW08ArkQFjABegQIBBAB&url=https%3A%2F%2Flibrary.oregonstate.edu%2Fdownloads%2F8s45q9127&usg=AOvVaw1G9TOvpkzbwqY3jG2z0H0U>. Acesso em: 30 jul. 2020.

LEITE, L. C. O. F.; PEREIRA, R. O.; BATISTA, J. G. S. Mapeamento de áreas de risco de contaminação por agrotóxicos: um estudo de caso no estado do Espírito Santo, Brasil. **Revista Nacional de Gerenciamento de Cidades**, v. 8, n. 60, 2020. DOI: 10.17271/23188472

LEITE, L. C. O. F.; PEREIRA, R. O.; BATISTA, J. G. S. Identificação de agrotóxicos prioritários e épocas ideais para seu monitoramento na água: um estudo de caso no Espírito Santo. **Holos**, ano 37, v. 2, e9893, 2021.

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

MATTOS, M. L. T.; MARTINS, J. F. S.; COSTA, F. A. **Monitoramento de Resíduos de Agrotóxicos na Bacia Hidrográfica do Rio Santa Maria.** Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2017.

MENEZES, C. T. **Método para priorização de ações de vigilância da presença de agrotóxicos em águas superficiais: um estudo de caso em Minas Gerais.** (Dissertação). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte: 2006.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Portal de Dados Abertos Sobre Agrotóxicos, 2020a.** Disponível em: <https://dados.contraosagrototoxicos.org/organization/mapa>. Acesso em: 30 jul. 2020.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Agrofit, 2020b.** Disponível em: http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons. Acesso em: 30 jul. 2020.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Relatório Nacional de Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos.** Secretaria de Vigilância em Saúde (edt.). Brasília: Ministério da Saúde, 2018. Disponível em: http://bvsmis.saude.gov.br/bvsmis/publicacoes/relatorio_nacional_vigilancia_populacoes_expostas_agrototoxicos.pdf. Acesso em: 30 jul. 2020.

MIOT, H. A. Avaliação da Normalidade dos Dados em Estudos Clínicos e Experimentais. **Jornal Vascular Brasileiro**, v. 16, n. 2, p. 88-91, 2017.

MONTEIRO, J. (org.). *et al.* **Agrometeorologia dos Cultivos: O Fator Meteorológico na Produção Agrícola.** Brasília: Instituto Nacional de Meteorologia, 2019.

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

MOUTINHO, M. F.; ALMEIDA, E. A.; ESPÍNDOLA, E. L. G.; DAAM, M. A.; SCHIESARI, L. Herbicides employed in sugarcane plantations have lethal and sublethal effects to larval *Boana pardalis* (Amphibia, Hylidae). **Ecotoxicology**, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10646-020-02226-z>

MUNTHE, J.; BRORSTROM-LUNDEN, E.; RAHMBERG, M.; POSTHUMA, L.; ALTENBURGER, R.; BRACK, W.; BUNKE, D.; ENGELEN, G.; GAWLIK, B. M.; VAN GILS, J.; HARRAEZ, D. L.; RYDBERG, T.; SLOBODNIK, J.; VAN WEZEL, A. An expanded conceptual framework for solution focused management of chemical pollution in European waters. **Environ. Sci. Eur.** 29, p. 13-29, 2017.

OLIVEIRA, A. J.; MAGALHÃES, T. B.; MATA, R. N.; SANTOS, F. S. G.; OLIVEIRA, D. C.; CARVALHO, J. L. B.; ARAÚJO, W. N. Drinking Water Quality Surveillance Information System (SISAGUA): characteristics, evolution and applicability. **Epidemiol. Serv. Saúde**, v. 28, n. 1, e2018117, 2019. DOI: 10.5123/S1679-49742019000100024

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA ALIMENTAÇÃO E AGRICULTURA. **Water Pollution from Agriculture: A Global Review**. Roma: FAO, 2017. Disponível em: <http://www.fao.org/3/a-i7754e.pdf>. Acesso em: 30 jul. 2020.

QUEIROZ, A. C. L.; CARDOSO, L. S. M.; SILVA, S. C. F.; HELLER, L.; CAIRNCROSS, S. Programa Nacional de Vigilância em Saúde Ambiental Relacionada à Qualidade da Água Para Consumo Humano (Vigiagua): Lacunas Entre a Formulação do Programa e sua Implantação na Instância Municipal. **Saúde e Sociedade**, v. 21, n. 2, p. 465-478, 2012.

RAO, P. S. C.; HORNSBY, A. G. **Behavior of Pesticides in Soils and Water**. Instituto de Ciências Agrárias e Alimentares, Universidade da Flórida, 1993. Disponível em: https://www.fws.gov/panamacity/resources/Envirothon%20Study%20Guides/2017/Pesticides%201_Behavior%20of%20Pesticides%20in%20Soils%20and%20Water.pdf. Acesso em: 30 jul. 2020.

ROGERS, H. R. Sources, behavior and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. **The Science of the Total Environment**, v. 185, n. 1-3, p. 3-26, 1996.

RONCHI, C. P. **Interferência e Controle de Plantas Daninhas na Cultura do Café (Coffea Arábica L.)**. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2002.

RUBBO, J. P. **Avaliação dos Controles de Agrotóxicos na Água para Consumo Humano dos Sistemas de Abastecimento de Água do Rio Grande do Sul em 2016**. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização em Saúde). Porto Alegre, 2017.

SANTOS, J. C. F. **Manejo Integrado das Plantas Infestantes do Cafezal**. Porto Velho: EMBRAPA, 2004. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/72104/1/0000004037-ct69-cafe.pdf>. Acesso em: 30 jul. 2020.

SATHE, T. V.; SHINDE, K. P.; SHAIKH, A. L.; RAUT, D. K. **Sugarcane Pests and Diseases**. Delhi, INDIA: Manglan Publications, 2009.

SERVIÇO DE PESQUISA AGRÍCOLA DOS ESTADOS UNIDOS. **Pesticides Proprietary Database**. Disponível em: <https://www.ars.usda.gov/northeast-area/beltsville-md-barc/beltsville-agricultural-research-center/adaptive-cropping-systems-laboratory/docs/ppd/pesticide-list/>. Acesso em: 30 jul. 2020.

SPADOTTO, C. A. Screening Method for Assessing Pesticide Leaching Potential. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 12, p. 69-78, 2002.

TOUSOVA, Z.; OSWALD, P.; SLOBODNIK, J.; BLAHA, L.; MUZ, M.; HU, M.; BRACK, W.; KRAUSS, M.; DI PAOLO, C.; TARCAI, Z.; SEILER, R. B.; HOLLERT, H.;

KOPRIVICA, S.; AHEL, M.; SCHOLLEE, J. E.; HOLLENDER, J.; SUTER, M. J. F.; HUDASI, A. O.; SCHIRMER, K.; SONAVANE, M.; AIT-AISSA, S.; CREUSOT, N.; BRION, F.; FROMENT, J.; ALMEIDA, A. C.; THOMAS, K.; TOLLEFSEN, K. E.; TUFI, S.; OUYANG, X.; LEONARDS, P.; LAMOREE, M.; TORRES, V. O.; KOLKMAN, A.; SCHRIKS, M.; SPIRHZANLOVA, P.; TINDALL, A.; SCHULZE, T. European demonstration program on the effect-based and chemical identification and monitoring of organic pollutants in European surface waters. **Sci. Total Environ.** 601-602, 1849-1868, 2017.

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

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

VRYZAS, Z.; RAMWELL, C.; SANS, CARMEN. Pesticide prioritization approaches and limitations in environmental monitoring studies: From Europe to Latin America and the Caribbean. **Environmental International**. n. 143, 105907, 2020.

WANG, Y.; ZHU, Y. C.; LI, W. Interaction patterns and combined toxic effects of acetamiprid in combination with seven pesticides on honey bee (*Aphis mellifera* L.). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, n. 190, 110100, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.110100>