



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS REALEZA
CURSO DE QUÍMICA-LICENCIATURA**

KELI TATIANE PIOVESAN

**LEVANTAMENTO DO USO E CONTAMINAÇÃO POR AGROTÓXICOS NO
MUNICÍPIO DE CAPITÃO LEÔNIDAS MARQUES (PR)**

**REALEZA
2016**

KELI TATIANE PIOVESAN

**LEVANTAMENTO DO USO E CONTAMINAÇÃO POR AGROTÓXICOS NO
MUNICÍPIO DE CAPITÃO LEÔNIDAS MARQUES (PR)**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado como requisito parcial para obtenção do grau em Química-Licenciatura da Universidade Federal da Fronteira Sul.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Liziara da Costa Cabrera

REALEZA

2016

DGI/DGCI - Divisão de Gestão de Conhecimento e Inovação

Piovesan, Keli Tatiane
LEVANTAMENTO DO USO E CONTAMINAÇÃO POR AGROTÓXICOS NO
MUNICÍPIO DE CAPITÃO LEÔNIDAS MARQUES (PR)/ Keli Tatiane
Piovesan. -- 2016.
25 f.:il.

Orientadora: Lizziara da Costa Cabrera.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de Química
Licenciatura , Realeza, PR, 2016.

1. Agrotóxicos. 2. Meio Ambiente. 3. Saúde. I.
Cabrera, Lizziara da Costa, orient. II. Universidade
Federal da Fronteira Sul. III. Título.

Elaborada pelo sistema de Geração Automática de Ficha de Identificação da Obra pela UFFS
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

KELI TATIANE PIOVESAN

LEVANTAMENTO DO USO E CONTAMINAÇÃO POR AGROTÓXICOS NO
MUNICÍPIO DE CAPITÃO LEÔNIDAS MARQUES (PR)

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado como requisito para obtenção
de grau em Química-Licenciatura da Universidade Federal da Fronteira sul.

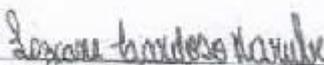
Orientadora: Prof. Dr^a. Lizisara da Costa Cabrera

Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca em:
14/12/2016

BANCA EXAMINADORA



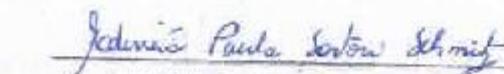
Prof. Dr^a Lizisara da Costa Cabrera (Orientadora UFFS)



Dr^a Liziane Cardoso Marube (FURG)



Dr Clóvis Piovesan (UFFS)



Dr^a Edinéia Paula Sartório Schmitz (UFFS)

Levantamento do uso e contaminação por agrotóxicos no município de Capitão Leônidas Marques (PR)

Piovesan, K. T.; Cabrera, L. C.C.*

Resumo: A cidade de Capitão Leônidas Marques- PR, assim como outras cidades da região oeste do Paraná, possui intensa atividade agrícola. O uso excessivo de agrotóxicos e o desrespeito às boas práticas agrícolas têm diversos efeitos prejudiciais. Assim, este trabalho tem por objetivo um levantamento prévio do uso e contaminação por agrotóxicos no município, através de entrevistas aos produtores da região e análise da água em três pontos do Rio Monteiro. Nas amostras analisadas foi possível a detecção e a quantificação de 18 compostos. Atrazina, 2,4 D, tiametoxam, imazapique e azoxistrobina foram detectados na concentração de 0,04 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 5,47 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo todos eles abaixo dos limites máximos permitidos pela legislação. No entanto, o trabalho serve de alerta para que sejam evitadas futuras contaminações, causando prejuízo ao meio ambiente e saúde da população local.

Palavras-chave: Agrotóxicos, Meio Ambiente, Saúde.

*Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus* Realeza, PR, Brasil.
liziara.cabrera@uffs.edu.br

Levantamento do uso e contaminação por agrotóxicos no município de Capitão Leônidas Marques (PR)

Keli Tatiane Piovesan^a; Liziara da Costa Cabrera^{a*}

^a Universidade Federal da Fronteira Sul, 85770-000 Realeza-PR, Brasil.

* liziara.cabrera@uffs.edu.br

1. INTRODUÇÃO
2. MATERIAIS E MÉTODOS
 - 2.1. Entrevistas com os agricultores
 - 2.2. Determinação de agrotóxicos nas águas do Rio Monteiro
 - 2.2.1 Materiais e reagentes utilizados
 - 2.2.2 Coleta de água
 - 2.2.3 Compostos analisados no método
 - 2.2.4 Preparo de amostra e determinação cromatográfica
 - 2.2.5 Determinação cromatográfica
 - 2.2.6 Dados da validação do método
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO
 - 3.1. Entrevistas
 - 3.2. Determinação de agrotóxicos nas amostras de água
4. CONCLUSÃO
5. PERSPECTIVAS FUTURAS
6. REFERÊNCIAS

1. INTRODUÇÃO

O homem depende da terra como fonte de subsistência desde os tempos mais remotos, onde tirava dela o sustento para a família. Mas com o passar do tempo houve a necessidade de aumentar a produção, onde junto com essa mudança, foi necessário a mecanização.¹⁻⁴ Esse processo de modernização, não se deteve apenas na mecanização, onde foi necessário também o melhoramento e aceleração dos produtos.^{5,6} Nas duas últimas décadas, houve um aumento significativo no desenvolvimento da agricultura no Brasil, resultante do aumento de área cultivada, da produtividade e da utilização de fertilizantes e agrotóxicos.⁷

A produção agrícola, principalmente em escala comercial, sempre esteve associada ao uso de agrotóxicos com a finalidade de evitar plantas daninhas, doenças e diversos tipos de pragas que geram perdas na colheita.⁸ Nesse sentido faz se necessário o uso comercial de compostos orgânicos sintéticos com alta atividade biológica, entre estes, destacam-se, inseticidas, fungicidas, acaricidas, nematicidas, bactericidas e

vermífugos,^{9,10} que em geral são tóxicos, podendo ser cancerígenos e causadores de mutações. São frequentemente chamados de pesticidas, agrotóxicos, praguicidas, biocidas, defensivos agrícolas, entre outros. Neste trabalho, o termo adotado foi agrotóxicos, o qual tem por base o decreto Nº 4074 de 2002, que regulamenta a Lei 7.802/89 onde os agrotóxicos são definidos como sendo, os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas (Art. 2; § 1, item a).¹¹

Entre os agricultores existe uma cultura do uso inadequado dos agrotóxicos, como exagero nas doses e também muitas vezes manipulação incorreta dos produtos. Esses fatos desencadeiam uma série de fatores nocivos;^{12,13} Segundo orientações de órgãos internacionais, tal exposição reflete em riscos não só ao meio ambiente, mas também a saúde, ou seja, existe a probabilidade desses compostos atuarem negativamente no corpo humano, podendo causar complicações no fígado, depreciação do sistema nervoso central, problemas cardiovasculares, reprodutivos, endócrinos, renais e suscetibilidade a diversos tipos de câncer.^{14,15}

A contaminação ambiental, especialmente de águas de rios, fontes subterrâneas, e águas superficiais, entre outras, é preocupante, por isso o monitoramento dessas águas deve ser constante, uma vez que essas fontes, em geral, são usadas para consumo humano, pecuária e agricultura.¹⁶⁻¹⁸ No Brasil, a Portaria Nº 2.914/2011, estabelece a concentração aceita para alguns agrotóxicos em águas de diferentes classes.¹⁹

Uma pesquisa recente em 2015 indica um aumento da utilização de agrotóxicos até 46,7%,²⁰ sendo o Brasil um dos maiores consumidores de agrotóxicos do mundo segundo o Ministério do Meio Ambiente.^{21,22} No Paraná a estimativa para safra de soja 2015/16, é que está seja recorde com um aumento de 3% em relação á safra 2014/15. Sendo que, a região Oeste, a qual está inserido o município de capitão Leônidas Marques, responde por 20% da área total do Estado.²³ Além disso uma problemática a mais na região, é a proximidade de fronteira o que facilita o acesso a produtos não recomendados no Brasil, e dificulta a estimativa da quantidade de agrotóxicos utilizados na região.²⁴ Sendo que o consumo legal já é elevado no Paraná, que em 2015, consumiu cerca de cem mil toneladas de agrotóxicos.²⁵

Os resultados do programa PARA (Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos) de 2009 mostraram a presença de IA (Ingrediente Ativo) já banidos ou que nunca tiveram registro no Brasil em 4% das amostras analisadas.²⁴ Em Ruanda também ocorre o uso de agrotóxicos proibidos, uma vez que os agricultores

locais não podem adquirir produtos de marca e preferem comprar produtos mais baratos em mercados negros ou nos países vizinhos.²⁵

Levando em consideração a problemática da região a proposta desse trabalho foi levar a Universidade para o campo, buscando melhorias para toda a sociedade e a manutenção dos recursos hídricos da região oeste do Paraná, onde foi traçado um diagnóstico inicial sobre a contaminação por agrotóxicos no Município de Capitão Leônidas Marques- PR, especificamente na região do Rio Monteiro. Esse diagnóstico foi realizado, primeiramente a partir de entrevistas aos produtores, onde buscou-se avaliar quais os agrotóxicos utilizados, o nível de conhecimento destes sobre uso de agrotóxicos, as doenças que podem ser causadas, uso de Equipamento de Proteção Individual (EPI's) entre outros, e também foram coletadas amostras de água deste rio para determinação de agrotóxicos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Entrevistas com os produtores

Primeiramente foram realizadas entrevistas com 40 agricultores locais, os quais tem suas propriedades próximas ao Rio Monteiro, representando 60% das famílias residentes neste local. A participação foi voluntária, e os dados foram coletados no mês de setembro, os quais suas identidades foram mantidas em sigilo.

A entrevista aplicada foi composta por 30 perguntas, subdividido em 4 partes, sendo elas: Parte 1 - Perfil do produtor; Parte 2 - Aspectos informativos sobre agrotóxicos, e a compreensão do agricultor acerca destas informações; Parte 3 - Conhecimentos manipulação, aplicação e armazenamento dos defensivos agrícolas; Parte 4 - Aspectos referentes à biossegurança. (Instrumento de entrevistas em anexo 1)

Algumas questões objetivavam levantar o nível do conhecimento dos participantes sobre agrotóxicos, mas especificamente sobre, legislação, do receituário agrônomo, aplicação, manipulação e descarte de agrotóxicos.

A análise de dados foi qualitativa e quantitativa, de acordo com os dados coletados. A avaliação qualitativa foi através de uma listagem dos agrotóxicos mais utilizados na região, os quais foram citados nas entrevistas. E a avaliação quantitativa foi realizada por meio de estatística descritiva simples com outros dados mencionados nas entrevistas. A entrevista foi aprovada no comitê de ética da UFFS com protocolo 54607016.0.0000.5564.

2.2 Determinação de agrotóxicos nas águas do Rio Monteiro

2.2.1 Materiais e reagentes utilizados

Os materiais e reagentes utilizados foram: frascos âmbar de 1 litro; béqueres; balões volumétricos; pipetas; erlenmeyers; caixa térmica; ácido fosfórico PA; padrões analíticos com pureza superior a 96% para todos os analitos, e, se necessário, foi feita a correção de pureza durante o preparo agrotóxicos; metanol grau HPLC; água ultrapura; água destilada; detergente Extran®; filtros de acetato de celulose 0.45 µm; cartuchos de C18 Strata® E 500 mg/3 mL; sistema de filtração; bomba de vácuo.

2.2.2 Coleta de água

A fim de avaliar a situação quanto a presença ou não de agrotóxicos, realizou-se coleta em triplicata em três pontos do rio dentro dos limites do município de Capitão Leônidas Marques no mês de setembro. A escolha desse período, foi devido a ser chuvoso, sendo o cultivo das áreas próximas aos pontos de coleta de trigo e milho.

As coletas foram realizadas em frascos âmbar de um litro, os quais foram armazenados em caixa térmica com gelo até chegar ao laboratório.²⁶



Figura 1. Representação dos pontos de coleta no Rio Monteiro

2.2.3 Compostos analisados no método

No método cromatográfico foram monitorados 20 compostos e um padrão interno, a Atrazina delterada. Os compostos foram: 2,4-D, atrazina, azoxistrobina, bentazona, bispiribaque-sódico, clomazona, difenoconazol, diuron, fipronil, imazapique, imazetapir, imazapir, metsulfuron-metílico, penoxsulam, propiconazol, propanil, pirazosulfurom-etílico, quincloraque, simazina, tiametoxam, trifloxistrobina. Todos eram padrão de alta pureza de agrotóxicos

2.2.4 Preparo de amostra e determinação cromatográfica

O procedimento de preparo de amostra assim como a determinação cromatográfica foi realizada de acordo com o método proposto por Caldas e colaboradores (2013). O preparo de amostra foi realizado no laboratório de Química Analítica da UFFS- *campus* Realeza e após essa etapa as amostras foram encaminhadas para as determinações cromatográficas que foram realizadas no Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos e Metálicos (LACOM), da Universidade Federal do Rio Grande (FURG), na cidade de Rio Grande, RS.

Para o preparo das amostras com a técnica de SPE (Extração em Fase Sólida, do inglês *SolidPhaseExtraction*), a amostra foi filtrada em filtro de acetato de celulose de 0,45 μm e separada em duas alíquotas de 250 mL, sendo que uma delas foi acidificada a pH 3 com ácido fosfórico. O cartucho com material sorvente, C18, foi condicionado com 3 mL de metanol, 3 mL de água ultra pura e 3 mL de água ultra pura pH 3 para as amostras acidificadas. Para as amostras não acidificadas, o cartucho foi condicionado com 6 mL de metanol e 6 mL de água ultra pura. Após, 250 mL da amostra são percolados em á uma vazão de 10 mL min^{-1} pelo cartucho, assim os compostos de interesse ficaram adsorvidos. Na etapa de lavagem utilizou-se água ultrapura. Após, os analitos foram eluídos com 2 mL de metanol (em duplicata de 1 mL), para que pudessem ser analisados por cromatografia líquida. Somente a etapa de pré-concentração dos compostos no cartucho de SPE foi realizado em Realeza - PR, *campus* da UFFS, as demais foram realizadas na Universidade Federal do Rio Grande, FURG.

2.2.5 Determinação cromatográfica

O equipamento utilizado nas determinações foi um Cromatógrafo líquido Alliance Separations modelo 2695 Waters, equipado com amostrador automático, bomba quaternária, sistema de degaseificação, separador de massas, Micromass® Quatro Micro™ API Waters, com fonte API, utilizando o modo de ionização por Electrospray, sistema de aquisição de dados através do software Masslynx 4.0 Waters.

A separação cromatográfica foi realizada em uma coluna analítica Phenomenex com C18 (50 mm x 3,0 mm, 2,6 μm de tamanho de partícula). Os componentes da fase móvel foram (A) água ultra-pura com ácido acético 0,1% e (B) metanol, com eluição no modo de gradiente. A composição inicial foi de 20% B, aumentando linearmente para 90% em 20 min, mantendo essa composição até 23 min e, retornando para a composição inicial (20% B). Totalizando em um tempo de corrida de 30 min. O volume

de injeção foi de 10 µL. A vazão também se altera. Começa em 0,2 mL min⁻¹, aumenta até 0,4 mL min⁻¹, se mantém e depois retorna a 0,2 mL min⁻¹.

2.2.6 Dados da validação do método

O método validado por Caldas e colaboradores em 2013 apresenta os seguintes dados de validação: A recuperação na faixa de 67-129%, com valores de desvio padrão relativo (RSD) inferiores a 24%. O limite de quantificação (LOQ) do método foi na faixa de 0,0008 µg L⁻¹ a 0,08 µg L⁻¹. Os baixos limites de quantificação do método se devem ao fator de pré-concentração (125x).²⁷ Os valores de linearidade foram maiores que 0,99 para todos os compostos, estando estes de acordo com o INMETRO e a ANVISA, os quais estabelecem que a linearidade determinada pelo coeficiente de correlação deve estar acima de 0,99 e 0,90, respectivamente.²⁸

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Entrevistas

Durante a etapa das entrevistas diversas dificuldades foram encontradas para obter-se os resultados, onde alguns agricultores se negaram a responder o questionário, e com outros foi necessário agendar com a esposa um horário para a entrevista.

Com relação as entrevistas dos agricultores, quando questionados se usavam agrotóxicos em suas lavouras, e quais os tipos utilizados, 10% dos entrevistados negaram a responder o nome ou o princípio ativo que usavam, citando apenas que utilizam, fungicidas, herbicidas e inseticidas. Porém outros relataram o uso de diversos princípios ativos, sendo que alguns destes não estavam contemplados neste método. Dados bem diferentes foram levantados em Jacinto Machado (SC), onde todos os entrevistados responderam que utilizavam agrotóxicos em suas lavoura.²⁹ Em Ruanda (Cuba), 13,8% dos entrevistados não relataram uso de agrotóxicos em suas atividades agrícolas. E ainda, 88% relataram ausência total de treinamentos quanto à aplicação de agrotóxicos.³⁰

Dentre os princípios ativos de agrotóxicos citados pelos agricultores na cidade de Capitão Leônidas Marques, estão glifosato, fomesafem, atrazina, simazina, tiatomexam, clorantraniliprol, azoxistrobina, trifloxistrobina, tiofanato metílico entre outros. Destes citados, três foram detectados também nas amostras de água coletada.

Com relação ao uso de EPI's (Equipamento de Proteção Individual), dos quarenta entrevistados, 75% responderam não utilizar, ou utilizar parcialmente os EPI's justificando que o uso destes é incomodo provocando desconforto devido ao material que é feito, e transpiração excessiva para quem está fazendo uso do mesmo. Responderam também que sabem a importância do uso, mas que com os aparelhos de aplicação mais modernos, eles ficam menos expostos ao resíduo no momento da aplicação. Resultados semelhantes foram descritos por dez entrevistados em Jacinto Machado (SC), 30% responderam que usam os EPI's, justificando medo de doenças futuras e os outros 70% responderam que não utilizam porque este é incomodo.²⁹

No Distrito Federal (Brasil), foi observado que entre os oito trabalhadores que aplicavam metamidofós, o qual é um inseticida que está com seu uso sendo discutido por ser suspeito de casos de morte, destes entrevistados apenas um (13%), embora sentisse muito calor, utilizava o equipamento completo (bota, luva, máscara, calça comprida, camisa de manga comprida, capa plástica). Os outros sete trabalhadores (87%) utilizavam equipamento de proteção incompleto (apenas bota; bota, calça comprida e camisa de manga comprida; luva, bota, bermuda e camisa de manga comprida; luva, bota, capa, bermuda e camisa de manga comprida; um capa, bermuda e camisa de manga comprida; bota, máscara, capa, calção e camisa de manga comprida). A partir dos relatos, observa-se uma aparente contradição entre os resultados obtidos. Os trabalhadores liam o rótulo, identificavam os EPI's que deveriam utilizar, mas não os utilizavam. Muitos disseram que não usavam "porque não tinham" ou "não usavam máscara porque ela estava quebrada" ou "não usavam porque era muito quente".³¹

É bastante frequente a falta de cuidados básicos dentre os agricultores para lidarem com os produtos. Dentre as variáveis para caracterizar a exposição exacerbada aos agrotóxicos, falta de uso dos EPI's e a ocorrência de intoxicações na população são bastante descritas.^{31,32}

A entrevista mencionada acima no Distrito Federal com agricultores referente às informações contidas nos rótulos dos inseticidas, verificou que 12% dos produtores informaram que nunca liam os rótulos.³¹ Dos 88% dos agricultores de Vargem Bonita que liam os rótulos dos inseticidas, a(s) seguinte(s) informação(ões) era(m) buscada(s): pragas controladas (6%), período de carência (18%), dosagem do produto (29%) e EPI necessários para aplicação do inseticida (41%). Neste último caso, todos os entrevistados apontavam para os EPI que apareciam desenhados sobre a faixa do inseticida. Para esta observação, o mais apropriado seria dizer que os agricultores não

"liam" os rótulos propriamente ditos, mas compreendiam as instruções através das figuras.³¹ É o que pode ser observado, em entrevista realizada com agricultores de Nova Friburgo (RJ), onde nenhum dos entrevistados conseguiu interpretar a totalidade das mensagens contidas em figuras de rótulos e bulas de produtos agrotóxicos, como alguns pictogramas (pequenas figuras com a representação de atividades e/ou equipamentos de proteção indicados - como a "caveirinha", que representa risco de vida/perigo).³²

Com relação as roupas utilizadas para aplicação do agrotóxico, foi questionado os agricultores se havia uma atenção individual, ou misturavam com as demais para serem lavadas. Dos entrevistados 30% responderam que lavam em tanque convencional da casa o qual era utilizado para lavar as roupas de todos, mas que lavavam após as outras serem lavadas. E os demais (70%), responderam que não fazem a lavagem da mesma, ou que quando necessário fazer, tem-se local apropriado no espaço onde guardam as embalagens dos agrotóxicos.

Quando questionados os agricultores quanto aos cuidados com relação às embalagens vazias dos agrotóxicos, se os mesmos reutilizam essas embalagens para outros fins e qual o destino dado para os resíduos de agrotóxicos que sobram no aparelho após a aplicação, todos os entrevistados responderam que fazem à triplíce lavagem destas, e depois as guardam num local apropriado, para mais tarde dar um destino seguro, e ainda, ressaltaram não utilizar para nenhum outro fim estas embalagens vazias. Eles relataram que em alguns períodos do ano, no local onde compram os agrotóxicos, tem-se o período para fazer a devolução destas.

Já com relação ao resíduo de agrotóxico que sobra no aparelho após termino da aplicação, 70% reaplica na lavoura (quando a concentração do agrotóxico não causar nenhum dano as plantações) , ou disseram não sobrar, porque com esses equipamentos mais modernos eles são programados para quantidade correta, 20% joga no solo, fora da área de aplicação, 8% estoca no aparelho até a próxima aplicação e 2% retorna para os frascos.

Algumas informações são importantes com relação ao armazenamento das embalagens vazias, onde estas deverão ser armazenadas com as suas respectivas tampas e rótulos e, preferencialmente, acondicionadas na caixa de papelão original, em local coberto, ao abrigo de chuva, ventilado ou no próprio depósito de embalagens cheias. Nunca armazenar as embalagens, lavadas ou não, dentro de residências ou de alojamentos de pessoas ou animais, e também não armazenar as embalagens junto com pessoas, animais, medicamentos, alimentos ou rações. Certificando-se de que as

embalagens estejam adequadamente lavadas e com o fundo perfurado, evitando assim a sua reutilização.^{33,34}

Dados preocupantes foram observados em Ruanda (Cuba), onde os agricultores relataram que resíduos de pesticidas permanecem no equipamento de pulverização a ser usado para aplicações posteriores. Vários agricultores relataram não ter nenhum lugar específico para armazenar os agrotóxicos, onde muitos são jogados no lixo comum, enquanto 14% dos entrevistados afirmaram reutilizar o recipiente vazio, sendo que alguns reutilizam para armazenamento de agrotóxicos, mas outros para transportar (beber) água. No entanto, os agrotóxicos também são armazenados em garrafas de cerveja reciclada, e envelopes ou recipientes sem rotulagem adequada que dificultam a identificação desses produtos para os agricultores.³⁰

Quando os agricultores próximos ao rio Monteiro foram questionados se eles saberiam diferenciar com relação à classificação toxicológica, todos disseram que sim sabem identificar, sendo que alguns disseram que nem sempre observam os rótulos, e outros argumentaram que já houve intoxicação em membros da família. A descrição feita pelos agricultores foi correta, extremamente tóxico, possuem a cor vermelho vivo; altamente tóxico possuem cor amarelo intenso, medianamente tóxico possuem cor azul intenso e, pouco tóxico coloração verde.

Durante a entrevista uma das questões foi com relação a orientação de agrônomo para indicar a dosagem e qual o melhor agrotóxico a ser utilizado, e se os mesmos fazem a leitura desse receituário e o seguem conforme indicação. As respostas da grande maioria, foi que lêem o receituário prescrito pelo agrônomo quando o agrotóxico é desconhecido. Outros dizem que seguem sempre as orientações especificadas pelo agrônomo embora já conheçam o produto. Um ponto que levantaram foi com relação ao tamanho das letras da bula e o excesso de informações contidas nelas, onde dessa forma, eles lêem as informações relativas a pragas e dosagens, mas não sobre cuidados e segurança.³¹

Um outro dado importante obtido através do resultado das entrevistas, foi com relação a distância das lavouras que se encontram entre 10 e 800 metros do rio. Com relação a proteção permanente nas margens desse rio, o Código Florestal Brasileiro Lei Nº 12.651 em vigor desde 2012, determina que em função da largura do rio Monteiro ser de aproximadamente 20 metros, a faixa exigida é de 30 metros de cada lado, no entanto, há questão das áreas consolidadas (usadas antes de 2008), onde a distância varia de 5 a 30 metros dependendo do tamanho da propriedade.³⁵

A relação da distância entre as áreas cultivadas até o rio, pode explicar a presença desses compostos em água, os quais podem chegar as águas desse rio mais rapidamente por lixiviação, escoamento, erosão.⁸

Observou-se com o resultado das entrevistas que a maioria dos entrevistados tem consciência do risco dos agrotóxicos, e que o conhecimento é independente do nível de escolaridade dos mesmos. Cujo 60% dos entrevistados tem ensino fundamental incompleto, 20% com nível médio, 10% nível superior e 10% são analfabetos. Assim sendo, percebeu-se que as atitudes destes com relação aos agrotóxicos na agricultura, são mais levadas por questões culturais e da prática do uso.

A informação sobre agrotóxicos, que no caso implica considerar os riscos ambientais e de saúde decorrentes do uso destes insumos na agricultura, pode ser considerada, portanto, como um dos determinantes para a construção de uma realidade menos prejudicial à saúde e ao meio ambiente.³⁶

3.2 Determinação nas amostras de água

Dos 21 compostos determinados pelo método, 18 foram detectados. Desses, 8 foram citados pelos agricultores nas entrevistas. Nessas amostras, 5 estiveram acima do limite de quantificação sendo quantificados.

Os resultados das análises realizadas para avaliar a contaminação das águas por agrotóxicos podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1. Concentrações de agrotóxicos em $\mu\text{g L}^{-1}$ nas amostras de água coletadas do rio Monteiro

Agrotóxico (Uso)	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	LOQm	Portaria 2.914/2011	CONAMA Classe I	União Européia
2,4 D (Herbicida)	1,14	0,63	0,22	0,04	30 $\mu\text{g L}^{-1}$	4,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ para agrotóxicos individuais e 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ para a soma de agrotóxicos
Atrazina (Herbicida)	0,06	1,77	0,08	0,004	2 $\mu\text{g L}^{-1}$	2 $\mu\text{g L}^{-1}$	
Azoxistrobina (Fungicida)	5,47	<LOQ	—	0,04	—	—	
Imazapique (Herbicida)	—	<LOQ	0,04	0,008	—	—	
Tiametoxam (Inseticida)	0,10	<LOQ	—	0,08	—	—	

*LOQm – Limite de Quantificação método, segundo Caldas et al. 2013.

As concentrações de agrotóxicos encontradas nas amostras variaram de 0,04 a 5,47 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo que, 2,4 D e atrazina foram encontrados em todas as amostras variando as concentrações de 0,2 a 1,1 e 0,06 a 1,77 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente (Tabela 1).

De acordo com a resolução CONAMA 357/2005, as concentrações de atrazina e 2,4 D encontradas nas amostras estão de acordo com os padrões exigidos para águas de classe I, II e III, as quais podem ser usadas para consumo humano.³⁷ Pela portaria 2.914/2011 que estabelece parâmetros de potabilidade para águas de consumo humano, as concentrações de atrazina encontradas em todas as amostras não se encontram acima do limite máximo permitido por esta legislação (2 $\mu\text{g L}^{-1}$), assim como os teores de 2,4 D, que por essa legislação tem limite máximo de (30 $\mu\text{g L}^{-1}$). Azoxistrobina, Imazapique e Tiamentoxan não possuem limite máximo de resíduos estabelecidos na legislação brasileira.¹⁹

De acordo com a legislação da Comunidade Econômica Europeia (EEC), concentrações de agrotóxicos individuais em água destinada para consumo humano não devem ultrapassar 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo que a quantidade máxima de todos os compostos em uma amostra não pode ser maior que 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$.³⁸ Nesse sentido, as águas dos pontos 1 e 2 estariam impróprias segundo essa legislação. Cabe ressaltar que essas águas já foram utilizadas para abastecimento, mas oficialmente não são mais.

Analisando as amostras de água, é possível verificar que os herbicidas, são os agrotóxicos mais encontrados na água deste rio, representando 3 dos 5 agrotóxicos detectados. Isso pode ser observado também, nas amostras de água no lago Vistonis Grécia, onde os herbicidas foram os agrotóxicos mais frequentemente detectados (57%), seguidos pelos inseticidas (28%) e os fungicidas (14%). Isto é devido à maior aplicação de herbicidas em comparação com as outras classes de agrotóxicos, alta polaridade e sua persistência,^{16,18} e isso foi também relatado em outros estudos de monitoramento recentes.^{17,39,40}

Cada agrotóxico, em virtude dos átomos que o compõem, seu número e da maneira como eles são arrançados na estrutura química, possui uma série específica de propriedades físico-químicas. As principais propriedades físico-químicas dos pesticidas relacionadas com o seu comportamento são as seguintes: solubilidade em água (S), pressão de vapor (PV), coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), constante de equilíbrio de ionização ácido (pK_a), ou base (pK_b), constante da lei de Henry (H), reatividade ou meia-vida ($t_{1/2}$), coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo (K_{oc})^{8,41-46}

Tabela 2. Propriedades físico-químicas

Agrotóxico	Solubilidade em água (g/L)	T _{1/2} água	K _{ow}	K _{oc}	GOSS
2,4 D	20,031	8	2,6	39	BPTAS/MPTDA
Atrazina	35	86	5,01 x 10 ²	100	MPTAS/APTDA
Azoxistrobina	6,7	175	3,16 x 10 ²	589	APTDA
Imazapique	2,2	—	-2	—	
Tiametoxam	4100	rápido	7,41 x 10 ¹	56,2	APTAS

*APTAS: Alto potencial transporte associado ao sedimento; BPTAS: Baixo potencial de transporte associado ao sedimento; APTDA: Alto potencial de transportados dissolvidos na água; BPTDA: Baixo potencial de transportados dissolvidos na água; MPTAS: Médio potencial de transporte associado ao sedimento; MPTDA: Médio potencial de transportados dissolvidos na água e ND: não determinado.

O 2,4 D é um herbicida classe I (extremamente tóxico), indicado para as culturas de arroz (sequeiro e irrigado), cana-de-açúcar, café, milho, pastagens, trigo e soja.⁴⁷ Neste trabalho o 2,4D foi encontrado em todas as amostras, esse fato se deve também ao período em que foram realizadas as coletas, sendo que ocorreram na época de aplicação do agrotóxico para controle das lavouras, e ainda período chuvoso no qual a erosão pode trazer os agrotóxicos para as fontes de água. Além disso, a presença de 2,4 D em água, é explicado por sua alta solubilidade (900mg/L á 25°C). Devido ao seu tempo de meia vida de cerca de 7,5 dias,^{8,48} a presença desse composto na água, corrobora com o fato de as aplicações terem sido próximas ao período de coleta. Em outros trabalhos, em diferentes regiões, também o 2,4 D foi encontrado na maioria das amostras, como na Etiópia, e em rios da Depressão Central do Estado do Rio Grande do Sul, em uma região orízicola.^{49,50}

Estudos comprovam que classes de agrotóxicos orgânicos sintéticos são usados anualmente em grande escala em todo o mundo. Esse é o caso do 2,4 D o qual tem baixa biodegradabilidade e tem sido frequentemente detectado em cursos de água, e que tem sido amplamente utilizado no sul do Brasil por seu baixo custo e boa seletividade.⁵¹

A atrazina é um herbicida do grupo das triazinas, a qual se enquadra na classe de toxicidade III (medianamente tóxico), indicado pela ANVISA no controle de plantas daninhas dicotiledôneas (folhas largas) nas culturas de abacaxi, cana-de-açúcar, milho, pinus, seringueira, sisal e sorgo,⁴⁷ a qual é bastante utilizada, conforme os relatos obtidos em outra pesquisa.⁴⁶

Assim como o 2,4 D a atrazina também foi encontrada nos três pontos da coleta no rio Monteiro, dentro dos limites permitidos pela legislação brasileira. Este composto,

apresenta um tempo de meia vida em água de aproximadamente 86 dias. Apesar de ser banida em muitos países, atrazina é um herbicida ainda muito utilizado no Brasil. No Paraná, em 2015 a atrazina representou 2% do consumo.^{22,25}. Pelo critério de Goss, que prediz o potencial contaminante dos compostos em águas superficiais, ela é enquadrada como contaminante em potencial das águas, em função de sua elevada solubilidade, podendo, inclusive, ser carregada nos sedimentos em suspensão, devido sua alta capacidade de adsorção ao carbono orgânico (K_{oc}), o qual tem valor de $100 K_{oc}$.^{8,46,52}

A quantidade e a persistência da atrazina no solo dependem de vários fatores como: tipo de solo, percentagem de matéria orgânica e argila, pH e estruturas do solo.⁵³ A atrazina é um contaminante potencial da água em virtude de suas características: alto potencial de escoamento, elevada persistência em solos, hidrólise lenta, solubilidade baixa a moderada em água, absorção moderada à matéria orgânica e à argila.^{46,54,55}

Bortoluzzi e colaboradores (2006) avaliaram a presença de agrotóxicos em água durante o ciclo da cultura de fumo na microbacia hidrográfica do Arroio Lino na cidade de Agudo, RS, e encontraram resíduos de atrazina em cinco dos seis pontos nas três etapas de coleta (plantio, aterramento e colheita do fumo). Os resultados variaram de 0,19 a 0,63 $\mu\text{g L}^{-1}$.⁵⁶ Moreira e colaboradores (2006) também encontraram atrazina em amostras de águas de rios, de poço e de chuva nas cidades de Lucas do Rio Verde e Campo Verde, MT, próximas de áreas de plantio de milho, soja e algodão. Na primeira cidade, das 200 amostras coletadas, atrazina foi encontrada em 25% delas, com concentrações que variaram de 0,01 a 47,21 $\mu\text{g L}^{-1}$. Na outra cidade, das 102 amostras coletadas a atrazina esteve presente em 34 delas, com concentrações que variaram de 0,21 a 75,43 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os maiores índices de contaminação para este composto foram encontrados nas amostras de água de chuva.⁵⁷

Durante análises de água na Croácia, verificou-se que em 29% das amostras de água para abastecimento, a atrazina excedeu em 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ que é o valor máximo permitido para um único agrotóxico de acordo com a legislação.⁵⁸ Resultados parecidos ocorreram nos rios e lagos do norte da Grécia (Macedônia, Trácia e Tessália), onde a atrazina mostrou estimativa de risco carcinogênico inaceitável, e também se encontravam acima do limite máximo permitido de 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ para água potável.⁵⁹ O mesmo ocorreu em águas de poços do Aquífero Serra Grande em Tianguá, (CE) onde 82% das amostras apresentaram contaminação por estes compostos, sendo que atrazina e simazina estavam presentes, em pelo menos uma amostra de cada poço, em níveis de concentração acima do limite estabelecido pela legislação brasileira (2 $\mu\text{g L}^{-1}$).⁶⁰

Na Grécia, amostras de águas superficiais no lago Vistonis, apresentaram 27 herbicidas, 27 inseticidas, 11 fungicidas e 3 outros / produtos de degradação detectados, entre esses, atrazina com concentrações máximas de $1,465 \mu\text{g L}^{-1}$.¹⁸ Em outros trabalhos, amostras feitas na Costa Leste dos Estados Unidos, detectaram a atrazina entre outros compostos, sendo que 90% das amostras estavam contaminadas.⁶¹

Também em locais próximos a área de estudo, Salto do Lontra -PR e Nova Prata do Iguaçu-PR, foram encontrado atrazina com concentrações variando entre 0,02 a $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo que, estas se encontraram dentro dos limites permitidos pela legislação brasileira para consumo de água potável.²²

Azoxistrobina é do grupo das estrobilurinas classe IV (pouco tóxico), indicado para as culturas de café, feijão, milho, soja, trigo, uva, aveia, entre outras culturas.⁴⁷ Onde alguns estudos mostram sua eficiência no combate de fungo *Colletotrichum gloeosporioides*, antracnose responsável pela redução na qualidade dos frutos da mangueira.⁶² Nas amostras do Rio Monteiro, a azoxistrobina também foi detectada em um dos pontos de coleta, onde sua concentração foi de $5,47 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo que está não tem limite de quantificação segundo a legislação brasileira. Segundo critério de Goss, a azoxistrobina tem um alto potencial de transporte dissolvido na água (APTDA),⁵² e isto pode ser explicado com relação aos resultados obtidos, que sua presença nas amostras é devido a este ser um período chuvoso, e também pelo fato das amostras terem bastante sedimento.

Um estudo realizado em Petrolina-PE, encontraram que os frutos tratados com azoxistrobina foram aqueles que apresentaram a menor incidência de antracnose. Os valores obtidos na avaliação deste ensaio indicam que no período chuvoso a incidência de antracnose pode chegar a 100%, sendo de notória importância à aplicação de um tratamento químico pré-colheita para o seu controle.⁶³

Imazapique é um herbicida da classe II (altamente tóxico), utilizado para as culturas de amendoim, arroz, cana-de-açúcar, soja e milho.⁴⁷ Neste trabalho, o imazapique foi detectado em um dos pontos, e outro teve concentração abaixo do LOQ. Segundo a legislação brasileira, este não contém limites para água de consumo humano, e na legislação europeia a amostra se encontra dentro dos limites permitidos.

Estudos realizados no Rio Grande do Sul detectaram a presença de imazapique e explicam a tendência deste ficar solúvel em água, já que possuem elevada solubilidade e um baixo valor de K_{oc}, e por isso não apresentam afinidade em se particionar em

sedimento, biota ou qualquer partícula orgânica. Segundo o método de Goss verificou que o herbicida imazapique apresenta alto potencial de transporte dissolvido em água.⁶⁴

Em outros trabalhos realizados com águas superficiais, como na região de Tanjung Karang, na Malásia, verificou-se que o valor médio registrado de imazapique nas águas, para a época de média da estação principal é de $0,57 \mu\text{g mL}^{-1}$ e $0,71 \mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente. Isso provavelmente é causado pela chuva distribuída durante a época baixa, que foi inferior aos dados de distribuição da chuva registrados durante o alto nível de resíduos de imazapique em águas superficiais.⁶⁵

Tiametoxam é um inseticida do grupo neonicotinóide que pertence a classe III (mediamente tóxico), é utilizado nas culturas de trigo, soja, milho, feijão, arroz, pepino, abacaxi, batata entre outras.⁴⁷ Neste trabalho, obteve-se a presença desse composto em uma das amostras e em outra foi detectado abaixo do LOQ. Segundo critério de Goss, este composto tem um alto potencial de transporte associado ao sedimento (APTAS), e tempo de meia vida rápido.⁵³

Na Argentina, na bacia do rio A Cardalito, foram identificados alguns agrotóxicos como o tiametoxam em água subterrâneas.⁴⁴ Na Grécia, em análise da água do lago Vistonis, observaram que outros inseticidas foram detectados em menos de 7% das amostras e incluem os neonicotinóides, imidacloprido e tiametoxam (concentrações máximas $0,105$ e $0,074 \mu\text{g /L}^{-1}$, respectivamente.¹⁸

Os agrotóxicos quantificados nas amostras são utilizados para as culturas de milho e trigo. Culturas essas que estavam no final da produção no período de coleta da água.

4. CONCLUSÃO

Levando em consideração que o Brasil é um grande consumidor de agrotóxicos, mas escasso em monitoramento de águas, ressalta-se a importância e o caráter pioneiro deste trabalho para região Oeste do estado do Paraná, especialmente na cidade de Capitão Leônidas Marques.

A partir dos resultados então obtidos na análise das entrevistas, foi possível identificar que os agricultores independente do grau de escolaridade, tem consciência e conhecimento da importância do uso de EPI's, e dos cuidados necessários para manipulação e armazenamento dos agrotóxicos, mas que suas atitudes são mais ligadas a questões culturais e práticas do dia a dia. Foi possível verificar ainda que entre os

princípios ativos monitorados pelo método, oito destes foram citados também pelos agricultores.

Nas amostras avaliadas, foram detectados e quantificados cinco agrotóxicos, entretanto, nenhum destes apresentou concentração acima do limite máximo de resíduos estabelecido pela legislação brasileira. No entanto, levando em consideração os parâmetros recomendados pela legislação europeia, os pontos 1 e 2 não estão em conformidade, cabendo ressaltar que mesmo em baixas concentrações esses compostos oferecem risco ao meio ambiente.

5. PERSPECTIVAS FUTURAS

Pretende-se desenvolver um material informativo com os resultados das amostras, destinado aos produtores que participaram da entrevista. Pois, acredita-se que difundir o conhecimento entre eles é uma alternativa para melhorar a utilização dos recursos hídricos. Além disso, pretende-se fazer mais uma coleta de água no mês de dezembro, pois esse período difere quanto aos cultivos e índices de pluviosidade. Sugere-se também que outros trabalhos sejam realizados nessa região a fim de monitoramento contínuo das águas do Rio Monteiro.

6. REFERÊNCIAS

¹POLANYI, K. *A grande transformação: as origens da nossa época*. Ed. Campus. Rio de Janeiro, 1980. [[Link](#)]

² PORTO, M. F.; SOARES, W. L.. Modelo de desenvolvimento, agrotóxicos e saúde: um panorama da realidade agrícola brasileira e propostas para uma agenda de pesquisa inovadora. *Rev. bras. saúde ocup.* **2012** São Paulo, v. 37, n. 125, p. 17-31. [[CrossRef](#)]

³ GAMA, A. F.; OLIVEIRA, A. H. B. de; CAVALCANTE, R.M.. Inventário de agrotóxicos e risco de contaminação química dos recursos hídricos no semiárido cearense. *Quím. Nova* **2013**, São Paulo , v. 36, n. 3, p. 462-467. [[CrossRef](#)]

⁴ SICKER, M.; TERNOSKI, S.; COSTA, Z. da F.. Diversificação da renda na agricultura familiar: O caso dos produtores da comunidade de Invernadinha - PR. XVI *Semana de Ciências Econômicas*, UNICENTRO, 2015. [[CrossRef](#)]

⁵ SEEDNEWS. A revista internacional de sementes. Ano XIV, n.1, jan/fev 2010. Disponível em: <http://www.seednews.inf.br/html/site/content/reportagem_capa/imprimir.php?id=57> Acesso em: 10 novembro 2016.

⁶CARRER, H.; BARBOSA, A. L.; RAMIRO, D. A. Biotecnologia na agricultura. *Estud. av.***2010** São Paulo , v. 24, n. 70, p. 149-164. [[CrossRef](#)]

- ⁷ ZOBY, J. L. G.; OLIVEIRA de, F. R. Ana- Agência Nacional de águas. Panorama da qualidade das águas subterrâneas no Brasil. *Cadernos de recursos hídricos* **2005**. Ministério do Meio Ambiente. Brasília, 74 p. [[Link](#)]
- ⁸ CABRERA, Liziara; COSTA, Fabiane Pinho; PRIMEL, Ednei Gilberto. Estimativa de risco de contaminação das águas por pesticidas na região sul do estado do RS. *Quím. Nova* **2008**, vol.31, n.8, pp. 1982-1986. [[Link](#)]
- ⁹ ALVES FILHO, J. P. Uso de agrotóxicos no Brasil: controle social e interesses corporativos. *Annablume* **2002**. São Paulo. [[Link](#)]
- ¹⁰ SANTOS, M. L.; PYHN, E.G; Idade biológica, comportamento humano e renovação celular. *SENAC* **2003**São Paulo.
- ¹¹ Decreto Nº 4074 de 04 de Janeiro de 2002, Lei Nº 7.802/89. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm> Acesso em: 12 de novembro de 2016.
- ¹² GARCIA, E. G.; ALMEIDA, W. F. Exposição dos trabalhadores rurais aos agrotóxicos no Brasil. *Revista Brasileira de Saúde Ocupacional* **1991** v. 19, nº. 72, p. 7 - 11, jan./mar. 1991. [[Link](#)]
- ¹³ SOUZA, A.; MEDEIROS, A.R.; SOUZA, A.C.; WINK, M.; SIQUEIRA, I.R.; FERREIRA, M.B.C.; FERNANDES, L.; HIDALGO, M.P.L.; TORRES, I.L.S. Avaliação do impacto da exposição a agrotóxicos sobre a saúde de população rural. Vale do Taquari (RS, Brasil). *Ciência & Saúde Coletiva* **2011**, v. 16, n. 8, p. 3519-3528. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Sítio da international Agency for Research on Cancer. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/>>. Acesso em: 07 novembro 2016.
- ¹⁵ Sítio da Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/>>. Acesso em: 07 novembro 2016.
- ¹⁶ STEHLE, S., KNABEL, A., SCHULZ, R. Probabilistic risk assessment of insecticide concentrations in agricultural surface waters: a critical appraisal. *Environ. Monit. Assess* **2013**, 185, 6295–6310. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ MOSCHET, C., WITTMER, I., SIMOVIC, J., JUNGHANS, M., PIAZZOLI, A., SINGER, H., STAMM, C., LEU, C., HOLLENDER, J. How a complete pesticide screening changes the assessment of surface water quality. *Environ. Sci. Technol* **2014** 48, 5423–5432. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ PAPADAKIS, E.N.; TSABOULA, A.; KOTOPOULOU, A., KINTZIKOGLU, K., Vryzas, Z., PAPADOPOULOU M., E. Pesticides in the surface waters of Lake Vistonis Basin, Greece: Occurrence and environmental risk assessment. *Science of the Total Environment* **2015**, Saf. 536, 793–802. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Sítio da portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Disponível em: <http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em: 16 de novembro 2016.
- ²⁰ NISR, 2016. Rwanda Seasonal Agriculture Survey. *National Institute of Statistics of Rwanda* **2015**, p. 123. [[Link](#)]

- ²¹ BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/>>. Acesso em: 17 de novembro de 2016.
- ²² VIEIRA, M. G.; Steinke, G.; Arias, J. L. O.; Primel, E. G.; Cabrera, L. C. Avaliação da contaminação por agrotóxicos em rios de municípios da região sudoeste do Paraná. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal da Fronteira Sul, PR, 2016.
- ²³ SEAB, Secretária de Estado da Agricultura e do Abastecimento; DERAL, Departamento de Economia Rural. Soja- Análise da Conjuntura Agropecuária. Paraná, 2015. [[Link](#)]
- ²⁴ FRAGA, W. G.; COSTA, N. R.; ALMEIDA, F. V.*; REBELO, R. M.; MORAES, K. O. C.; REZENDE, J. A.; SANTANA, M. H. P.; MALDANER, A. O. Identificação dos Principais Ingredientes Ativos em Agrotóxicos Ilegais Apreendidos pela Polícia Federal do Brasil e Quantificação do Metsulfurom-metílico e Tebuconazol. *Rev. Virtual Quim.*, **2016**, 8 (3), 561-575. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ REMA. National Integrated Pest Management Framework for Rwanda, Lake Victoria Environmental Management Project. *Rwanda Environmental Management Authority* **2012**, Kigali, Rwanda. [[Link](#)]
- ²⁶ Guia Nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos/ Companhia Ambiental do Estado de São Paulo: CETESB. Brasília, 2011. [[Link](#)]
- ²⁷ CALDAS, S.S.; BOLZAN, C. M.; GUILERME, J. R.; SILVEIRA, M. A.; ESCARRONE, A.L. PRIMEL, E.G. Determination of pharmaceuticals, personal care products, and pesticides in surface and treated waters: method development and survey. *Environmental Science and Pollution Research* **2013** V. 20, 5855-5863. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ RIBANI *et al.* Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Quím. Nova* **2004**, Vol. 27, No. 5, 771-780. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ MORO, B. P. Um estudo sobre a utilização de agrotóxicos e seus riscos na produção do fumo no município de Jacinto Machado/ SC. Monografia de Pós graduação. Universidade do extremo sul catarinense - UNESC. Criciúma, 2008.
- ³⁰ HOUBRAKEN, M.; HABIMANA, V.; SENA EVE, D.; LÓPES-DÁVILA, E.; SPANOGHE, P. Multi-residue determination and ecological risk assessment of pesticides in the lakes of Rwanda. Editora Elsevier. *Science of the Total Environment* **2017**, V. 576, 888-894. [[CrossRef](#)]
- ³¹ BRANCO, M. C. Avaliação do conhecimento do rótulo dos inseticidas por agricultores em uma área agrícola do Distrito Federal. Brasília. *Hortic Bras.* **2003**, v. 21, n. 3, p. 570-573, Set. [[CrossRef](#)]
- ³² MOREIRA, J. C.; JACOB, S.C.; PERES, F.; LIMA, J. S. MEYER, A.; OLIVEIRA-SILVA, J.J.; SARCINELLI, P.N.; BATISTA, D.F.; EGLER, M.; FARIA, M.V.C.; ARAÚJO, A. J. de.; KUBOTA, A.H.; SOARES, M. de O.; ALVES, S.R.; MOURA, C.M.; CURI, R. . Avaliação integrada do impacto do uso de agrotóxicos sobre a saúde humana em uma comunidade agrícola de Nova Friburgo, RJ. *Ciência & Saúde Coletiva* **2002**, São Paulo, v. 7, nº. 2, p. 299 – 311. [[CrossRef](#)]

- ³³ INPEV (INSTITUTO NACIONAL DE PROCESSAMENTO DE EMBALAGENS VAZIAS). Destinação final de embalagens vazias de agrotóxicos. São Paulo, 2002. 24p. (Manual de Orientação). [\[Link\]](#)
- ³⁴ SOUZA CRUZ. Agrotóxicos: informações para uso médico. Sintomas de alerta e tratamento das intoxicações. *Souza Cruz* **1998**, Porto Alegre. 166 p.
- ³⁵ Lei Nº 12.651 de 25 de maio de 2012. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2012/Lei/L12651.htm>. Acesso em: 16 novembro de 2016.
- ³⁶ AYRES, J. R. C. M.; JÚNIOR, I. F.; CALAZANS, G. J.; FILHO, H. C. S. O conceito de vulnerabilidade e as práticas de saúde: novas perspectivas e desafios. In: CZERESNIA, D.; FREITAS, C. M. (Org). *Promoção da saúde: conceitos, reflexões, tendências* **2003** Rio de Janeiro: Fiocruz, p.117 - 139. [\[Link\]](#)
- ³⁷ Resolução Nº 357, De 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 16 novembro 2016
- ³⁸ Sítio da diretiva 91/414/CEE do Conselho, de 15 de Julho de 1991. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=CELEX%3A31991L0414>>. Acesso em 28 agosto 2016
- ³⁹ HERRERO-HERNÁNDEZ, E., ANDRADES, M.S., ÁLVAREZ-MARTÍN, A., POSE-JUAN, E., RODRÍGUEZ-CRUZ, M. S., SÁNCHEZ-MARTÍN, M. J. Occurrence of pesticides and some of their degradation products in waters in a Spanish wine region. *J. Hydrol* **2013** 486, 234–245. [\[CrossRef\]](#)
- ⁴⁰ PALMA, P., KOCH-SCHULMEYER, M., ALVARENGA, P., LEDO, L., BARBOSA, I.R., LÓPEZ, M. de ALDA, BARCELÓ, D. Risk assessment of pesticides detected in the surface water of the Alqueva reservoir (Guadiana basin, southern of Portugal). *Sci. Total Environ* **2014**, 488–489, 208–219. [\[CrossRef\]](#)
- ⁴¹ GAMA, A. F.; OLIVEIRA, A. H. B. de; CAVALCANTE, R.M.. Inventário de agrotóxicos e risco de contaminação química dos recursos hídricos no semiárido cearense. *Quím. Nova* **2013**, São Paulo , v. 36, n. 3, p. 462-467. [\[CrossRef\]](#)
- ⁴² GUSTAFSON, D.I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental Toxicology and Chemistry* **1989**, v. 8, p. 339-357. [\[CrossRef\]](#)
- ⁴³ SPADOTTO, C. A. Screening method for assessing pesticide leaching potential. *Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente*, Curitiba, v. 12, p. 69-78, jan./dez. 2002. [\[CrossRef\]](#)
- ⁴⁴ BEDMAR, F.; GIANELLI, V.; ANGELINI, H; VIGLIANCHINO, L. Risco de contaminação das águas subterrâneas com pesticidas na bacia do rio A Cardalito, Argentina. *RIA. Rev. Investig. agropecu* **2015**, Buenos Aires, v. 41, n. 1, p. 70-82. [\[Link\]](#)

- ⁴⁵ BARCELÓ, D.; HENNION, M. C.; **Trace determination of pesticides and their degradation products in water**. Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry. V. 19. Editora Elsevier. 1997.
- ⁴⁶ VIEIRA, M. G.; GILSON, I. K.; STEINKE, S.; CABRAL, A. P. R. S.; CABRERA, L. C. *Resumo do XXI Encontro de Química da Região Sul Maringá*, 2014.
- ⁴⁷ Sítio da ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em <<http://portal.anvisa.gov.br/>>. Acesso em: 12 Out 2016.
- ⁴⁸ CALDAS, S. S. Otimização e validação de métodos empregando DLLME, SPE, HPLC DAD E LC-ESI-MS/MS para determinação de agrotóxicos em água subterrânea.Dissertação de mestrado. Rio Grande, RS, 2009.
- ⁴⁹ MEKONEN, S.; ARGAW, R.; SIMANESEW, A.; HOUBRAKEN, M.; SENA EVE, D.; AMBELU, A.; SPANOGHE, P. Pesticide residues in drinking water and associated risk to consumers in Ethiopia. Editora Elsevier. *Chemosphere* **2016**, V. 162, 252 e 260. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁰ MARCHESAN, E.; SARTORI, G. M. S.; AVILAR, L. A. de.; MACHADO, S. L. de O.; ZANELLAM, R.; PRIMEL, E. G.; MACEDO, V. R. M.; MARCHEZAN, M.G. Resíduos de agrotóxicos na água de rios da Depressão Central do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil. *Ciência Rural* **2010**, Santa Maria, RS. [[Link](#)]
- ⁵¹ CALDAS, S.S.; DEMOLINER, A.; COSTA, F.P. D'OCA, M.G.M.; PRIMEL, E.G. Pesticide residue determination in groundwater using solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with diode array detector and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, São Paulo, v. 21, n. 4, p. 642-650. [[CrossRef](#)]
- ⁵² MILHOME, M. A. L. Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE. *EngSanitAmbient.* v.14 n.3. p. 363-372. jul/set 2009. [[CrossRef](#)]
- ⁵³ GRAYMORE, M.; STAGNITTI, F.; ALLINSON, G. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. *Environ. International*, **2001**, v. 26, p. 483-495. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁴ UETA, J.; PEREIRA, N. L.; SHUHAMA, I. K.; CERDEIRA, A. L. Biodegradação de herbicidas biorremediação. *Revista Plantio Direto*. 2002. Disponível em:<http://biotecnologia.com.br/bio/10_i.htm>Acesso em: 20 Out 2016.
- ⁵⁵ TRAGHETTA, D.G.; VAZ, C.M.P.; MACHADO, S.A.S.; CRESTANA, S.; VIEIRA, E.M.; MARTIN, L. Mecanismos de sorção da atrazina em solos: estudos espectroscópicos e polarográficos. Anais. São Carlos: EMBRAPA, 1997. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁶ BORTOLUZZI, E. C et al. Contaminação de águas superficiais por agrotóxicos em função do uso do solo numa microbacia hidrográfica de Agudo, RS. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v.10, n.4, p.881-887, 2006. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁷ MOREIRA, J. C. *et al.* Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso. **Ciência & Saúde Coletiva**, 17(6):1557-1568, 2012. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁸ DREVENKAR, V. FINGLER, S. MENDAS, G. STIPICEVIC, S. VASILIC, Z. Levels of atrazine and simazine in waters in the rural and urban areas of North-West

Croatia. *International Journal Environmental Analytical Chemical*, **2004**, New York, v.84, n.3, p.207-216. [[CrossRef](#)]

⁵⁹ 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. *Editora Environ. Ecotoxicol* **2015**,. Saf. 116, 1–9. [[CrossRef](#)]

⁶⁰ BARRETO, F. M. S. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, Ce. 2006.

⁶¹ BATTAGLIN, W.A.; FURLONGB, 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. [[Link](#)]

⁶² SALES JÚNIOR, R, COSTA, F.M., MARINHO, R.E.M., NUNES, G.H.S., AMARO FILHO, J. & MIRANDA, V.S. Utilização de azoxistrobina no controle da antracnose da mangueira. *Fitopatologia Brasileira* **2004** 29:193-196. [[Link](#)]

⁶³ DOOD, J.C., ESTRADA, A.B., MATCHAM, J. & JEGER M.J. The effect of climatic factors on Colletotrichum gloeosporioides, causal agent of mango anthracnose, in the Philippines. *Plant Pathology* **1991**, 40:568-575. [[CrossRef](#)]

⁶⁴ MARTINI, L. F. D.; CALDAS, S. S.; BOLZAN, C.M.; BUNDT, A.da C.; PRIMEL, E. G. AVILA, L. A. de. Risco de contaminação das águas de superfície e subterrâneas por agrotóxicos recomendados para a cultura do arroz irrigado. *Cienc. Rural*, Santa Maria , v. 42, n. 10, p. 1715-1721, Out. 2012 . [[CrossRef](#)]

⁶⁵ MAZLANA, A.Z.; HUSSAINA, H.; ZAWAWI, M. A.M. Potential Dermal Exposure Assessment of Farmers to Herbicide Imazapic in an Agriculture Area. *Editora Elsevier. Procedia - Social and Behavioral Sciences* **2016**, V 234 ,144 – 153. [[CrossRef](#)]

ANEXO 1

ROTEIRO DE ENTREVISTA

Levantamento do uso de agrotóxicos pelos produtores do Município de Capitão Leônidas Marques- PR, próximo ao Rio Monteiro

FORMULÁRIO DE ENTREVISTA

DATA: ___/___/___

IDENTIFICAÇÃO DO ENTREVISTADO

Área de trabalho:_____

Idade:_____

Sexo:_____

Escolaridade:_____

1- Tamanho da área cultivada (alqueires)?

2- Quais tipos de agrotóxicos você utiliza atualmente?

3- Quais já utilizou e não utiliza mais, e qual o motivo que deixou de utilizá-los?

4- Com que frequência você utiliza agrotóxicos em sua lavoura?

5- Você considera os agrotóxicos tóxicos?

6- Você recebe orientação para aquisição de agrotóxicos ? Quem faz essa orientação ?

- 7- Como você obtém os agrotóxicos que utiliza (local de compra) ?
- 8- Você usa receituário agrônômico para utilização dos agrotóxicos ?
- 9- Você lê ou alguém lê para você as informações contidas no rótulo antes da aplicação do agrotóxico ? E quando lê, compreende os dados informativos ?
- 10- Você sabe responder o que significa as cores encontradas na parte inferior (base) das embalagens de agrotóxicos ?
- 11- Qual o equipamento utilizado para realizar a aplicação do agrotóxico na propriedade ?
- 12- Onde armazena os agrotóxicos utilizados na propriedade?
- 13- Você ou o aplicador se alimenta ou toma líquidos durante a aplicação?
- 14- Durante o manuseio e/ou aplicação do agrotóxico há algum tipo de contato do produto com sua pele, boca, mucosas nasais ou olhos ?
- 15- Sobre os EPI, você utiliza eles durante a aplicação dos agrotóxicos, já recebeu alguma informação sobre a necessidade do seu uso ?
- 16- Quais dos EPIs abaixo você utiliza durante a aplicação:
- Máscara
 - Óculos
 - Chapéu
 - Botas
 - Macacão
 - Avental
 - Nenhum equipamento
 - Outro _____
- 17- Onde você lava o EPI utilizado durante as aplicações de agrotóxicos ?
- casa campo Outros _____
- 18- Após a aplicação, você ou o aplicador toma banho ou lava-se em água corrente ?
- 19- A quantos metros fica a lavoura do Rio ?
- 20- O que você acha que o agrotóxico pode causar a saúde humana ?
- 21- Na sua opinião, ocorre contaminação da água deste rio por agrotóxicos?
- 22- Na sua opinião, é possível reduzir o uso de defensivos sem prejudicar a produtividade ?
- DESCARTE DAS EMBALAGENS**
- 23- Qual o destino dado as embalagens vazias de agrotóxicos?
- Guardado onde? _____
 - Jogado ao ar livre
 - Colocado junto com o lixo doméstico
 - Incinerado na propriedade
 - Devolvido no local de compra
 - Outros _____
- 24- Você utiliza embalagens vazias para armazenar água ou outros produtos?
- 25- Você recebe orientação para o descarte das embalagens na hora da compra do produto?
- 26- Qual o destino dado para os resíduos de agrotóxicos que permanecem no aparelho utilizado após a aplicação?
- Fica estocado no aparelho até a próxima aplicação
 - Retorna para os frascos
 - Joga no solo
 - Jogado em algum córrego ou fonte de água
 - Outros _____
- 27- Você sabe o que é prazo de carência para o agrotóxico que está utilizando?

28- Em caso de sim, você colhe o produto no caso de carência recomendada para o agrotóxico que está sendo utilizado ?

CONTAMINAÇÃO COM O USO DE AGROTÓXICOS

29- Você durante o manuseio e/ou aplicação de agrotóxicos já sentiu-se mal, apresentando algum sintoma ? Qual sintoma sentiu ? procurou orientação médica?

30- Na sua propriedade qual a origem da água utilizada para seu consumo, dos animais e para irrigação ?