



**unesc**

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL DE SANTA CATARINA  
PÓS GRADUAÇÃO EM AUDITORIA E PERÍCIA AMBIENTAL  
DANIEL PAZINI PEZENTE**

**AVALIAÇÃO DE IMPACTO NO USO DE GLIFOSATO NA CULTURA DE  
ARROZ IRRIGADO NA REGIÃO DE TIMBÉ DO SUL – SC**

**CRICIÚMA, 2013**

**DANIEL PAZINI PEZENTE**

**AVALIAÇÃO DE IMPACTO NO USO DE GLIFOSATO NA CULTURA DE  
ARROZ IRRIGADO NA REGIÃO DE TIMBÉ DO SUL – SC**

Monografia apresentada ao curso de Pós Graduação Latu Sensu da Universidade do Extremo Sul de Santa Catarina – UNESC, como requisito parcial para a obtenção do título de Especialista em Auditoria e Perícia Ambiental

Prof. Orientador: Dr. Carlyle Torres Bezerra de Menezes

**CRICIUMA, 2013.**

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho as pessoas que lutam diariamente ao meu lado, transmitindo fé, amor, alegria, determinação, paciência e coragem, tornando os meus dias mais felizes e bonitos. Em especial aos meus pais, Cidenir Pezente e Neiva P.Pezente, ao meu irmão, Davi, a minha esposa, Katiane e a minha pequena Amábilie. Sem vocês eu não seria nada!

“O amor é o único nexo permanente válido nas relações familiares. Amar e ser amado é um desejo de todos. E também um direito que a sociedade deveria proteger e estimular.” (Knobel, 1992).

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a DEUS pela vida, aos meus pais, Cidenir e Neiva que confiaram em mim e, em minha competência, sustentando meus intermináveis anos de estudo e me presenteando com seu apoio incondicional.

À minha esposa Katiane e a minha filha Amábilie pelo amor e compreensão nos momentos que não pude estar presente em suas vidas devido aos estudos.

Ao meu irmão Davi e a todos os meus amigos e colegas, pelo forte e incansável apoio durante todos os momentos, bons e ruins, que enfrentei durante o curso.

Ao meu professor orientador, Dr. Carlyle Torres Bezerra de Menezes, pelo ensino, companheirismo e amizade concedida durante o curso, pela definição do trabalho, orientação e estímulo visando sempre melhorar nós alunos e futuros profissionais.

## RESUMO

A utilização de herbicidas após a revolução verde se tornou algo comum e indispensável na produção agrícola. No orizicultura não foi diferente, onde podemos dar destaque à utilização do herbicida glifosato, um organofosforado de largo espectro utilizado em grande escala pelo setor na dessecação no pré plantio. O presente trabalho buscou reunir informações bibliográficas sobre a forma de ação e persistência deste composto no solo e tentar provar a sua persistência, por meio de uma pesquisa de campo com coletas e análises de solos de arrozais. O estudo não teve resultados positivos nas amostras de solo que, devido à possíveis causas levantadas no trabalho, apresentaram-se livres de ingrediente ativo Glifosato. A extração deste produto, no solo em questão, se mostra de grande complexidade, visto que foi feita análises em dois renomados laboratórios, o i-Parque – UNESC e no Bioagri, em Curitiba – PR. No entanto, mesmo considerando-se os resultados obtidos, quando não foi possível identificar o glifosato aplicado em uma cultura de arroz irrigado, eles na realidade traduzem as dificuldades inerentes à identificação de determinados tipos de poluentes e compostos químicos, à exemplo da substância objeto de investigação neste trabalho. Mas, em pesquisa com esse enfoque, por vezes os resultados negativos também se constituem em valiosas contribuições para o aperfeiçoamento dos métodos utilizados.

Palavras Chaves: Glifosato, Contaminantes, Solo.

## **ABSTRACT**

The use of herbicides after the green revolution became commonplace and indispensable in agricultural production . In rice production was no different , where we highlight the use of glyphosate , an organophosphate broad spectrum used widely by industry desiccation pre planting . The present study sought to gather bibliographic information about the mode of action and persistence of this compound in soil and try to prove their persistence through a field survey with sampling and analysis of soils of rice fields . The study showed positive results in the samples that due to the possible causes raised at work, had to be free of active ingredient Glyphosate . The extraction of this product , the soil in question , proves of great complexity , as was done in two analyzes renowned labs , i- Park - UNESCO and Bioagri in Curitiba - PR . However , even considering the results obtained , it was not possible to identify glyphosate applied in a culture in rice , they actually reflect the difficulties inherent in identifying certain types of pollutants and chemicals , for example the substance object research in this work. But in research with this focus , sometimes negative results also constitute valuable contributions to the improvement of the methods used .

Glyphosate, Contaminants in Soil: Key Words.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fenomeno de Adsorção .....	16
Figura 2 – Velocidade de Advecção de um Solute Através do Solo.....	20
Figura 3 – Representação do Fenômeno de Dispersão.....	20
Figura 4 – Ilustração Esquemática da Difusão .....	21
Figura 5 – Mecanismos Físicos de Mistura Mecânica em Microscópio .....	22
Figura 6 – Influencia do Parâmetro Kd na Migração de Contaminantes .....	24
Figura 7 – Representação Esquemática dos Processos Envolvidos no Comportamento e no Destino Ambiental dos Agrotóxicos, com Ênfase nos Processos que ocorrem no Solo .....	30
Figura 8 – Processos de Contaminação no Ciclo Hidrológico.....	31
Figura 9 – Arranjo Estrutural da Molécula de Glyfosate .....	40
Figura 10 – Características da Molécula de Glifosato .....	41
Figura 11 – Constantes de Ionização de Glifosato.....	41
Figura 12 – Esquema de Degradação do Herbicida Glifosato.....	42
Figura 13 – Via Metabólica para Síntese de Aminoácidos Aromáticos Essenciais nas Plantas .....	43
Figura 14 – Rotas Metabólicas de Degradação de Glifosato .....	45
Figura 15 – Máquina Utilizada na Aplicação de Glifosato .....	51
Figura 16 – Representações dos Pontos de Coleta das Sub - Amostras.....	52
Figura 17 – Cromatograma das Análises .....	56

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Diferenciação entre Adsorção Física e Adsorção Química .....	16
Tabela 2 – Consumo de Agrotóxicos e Fertilizantes Químicos nas Lavouras do Brasil de 2002 à 2011 .....	27
Tabela 3 – Limites de Tolerancia e Intervalos de Segurança para Glifosato em Alimentos, estabelecidos pela Anvisa .....	38
Tabela 4 – Composição Físico-Química da Amostra de Solo Coletada na Camada 0 – 10 cm .....	53
Tabela 5 – Leitura da Análise de Solo Coletada .....	53
Tabela 6 – Quantificação de Glifosato antes da Aplicação do mesmo .....	55
Tabela 7 – Quantificação de Glifosato 24 horas após a Aplicação .....	55
Tabela 8 – Quantificação de Glifosato 10 dias após a Aplicação .....	55
Tabela 9 – Resultados para a Amostra de Água .....	56

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Representação das Formas de Dispersão por Advecção no Solo.....	21
Gráfico 2 – Coeficiente de Distribuição Linear .....	24
Gráfico 3 – Adsorção de Cátions Metálicos em Função do pH .....	25
Gráfico 4 – Adsorção de Ânions conforme a Variação do pH .....	26
Gráfico 5 – Produção Agrícola e uso de Agrotóxicos e Fertilizantes Químicos nas Lavouras do Brasil, de 2002 à 2011 .....	28

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
1.1 OBJETIVOS .....	13
<b>1.1.1 Objetivo Geral</b> .....	<b>13</b>
<b>1.1.2 Objetivos Específicos</b> .....	<b>13</b>
<b>1.2 JUSTIFICATIVA</b> .....	<b>14</b>
2.0 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
2.1 <i>MECANISMOS DE ADSORÇÃO – QUÍMICA E FÍSICA</i> .....	15
2.2 FUGACIDADE.....	<b>18</b>
2.3 DIFUSÃO DE POLUENTES.....	19
<b>2.3.1 Contaminação de Solo e Água Subterrânea</b> .....	<b>19</b>
2.3.1.1 PROCESSOS FÍSICOS.....	<b>19</b>
2.3.1.2 PROCESSOS QUÍMICOS.....	22
2.3.1.2.1 ADSORÇÃO.....	22
2.3.1.2.2 Troca Iônica.....	25
<b>2.3.2 Fatores Intervenientes</b> .....	<b>26</b>
2.4 COMPORTAMENTO DE AGROTÓXICOS NO SOLO E NA ÁGUA.....	26
2.5 Processos de transporte .....	30
<b>2.5.1 Transporte na Fase Aquosa</b> .....	<b>31</b>
<b>2.5.2 Escoamento Superficial</b> .....	<b>32</b>
2.5.2.1 Lixiviação.....	32
2.5.2.2 Transporte na Fase de Vapor.....	33
2.6 LEGISLAÇÃO APLICADA AOS AGROTÓXICOS.....	34

2.9 INSTRUMENTOS DE PERICIA E ARBITRAGEM – METODOLOGIAS DE AVALIAÇÃO E REPARAÇÃO DE IMPACTOS E DANOS AMBIENTAIS .....	48
<b>3.0 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>50</b>
3.1 CARACTERÍSTICAS DA ÁREA EXPERIMENTAL.....	50
3.2 CONDIÇÕES DE CLIMA, TEMPERATURA E SOLO.....	51
<b>3.3 ANÁLISE DE SOLO E ÁGUA.....</b>	<b>51</b>
3.4 HERBICIDA.....	53
3.5 MÉTODOS DE ANÁLISE EM LABORATÓRIO .....	54
<b>4.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>55</b>
<b>5.0 CONCLUSÕES.....</b>	<b>58</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>59</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>67</b>

## 1.0 - INTRODUÇÃO

Desde o início da produção agrícola e pecuária as plantas que ocupavam espontaneamente áreas de ocupação humana e que não produziam alimentos, fibras ou forragens eram consideradas plantas invasoras ou não desejadas. Segundo Pitelli (2005) essas plantas são consideradas plantas pioneiras, as que precedem o início da colonização herbácea de uma dada área proporcionando ao solo se adequar às condições químicas, físicas e biológicas necessárias para a instalação da população subsequente.

Com o desenvolvimento da sociedade humana ocorreu um aumento no tamanho da área agricultável permitindo uma evolução das plantas pioneiras e o aparecimento de novas espécies. Essas espécies passaram a interferir cada vez mais nas atividades agrícolas necessitando assim de uma forma de controle.

Uma erva, ou planta, é considerada daninha quando a mesma nasce espontaneamente em um local de produção agrícola, causando diminuição da produtividade e prejuízos na renda agrícola devido à sua condição de competição com a cultura agricultável, seja por luz, água ou nutrientes. Na agricultura, a competição com as ervas reduz o crescimento, a massa vegetal e o rendimento de grãos das culturas (...) o impacto das plantas vizinhas, as possíveis ervas daninhas, é considerado competição se houver redução no montante de recursos disponíveis para a planta alvo (CASPER & JACKSON, 1997).

Com o passar do tempo os agricultores foram desenvolvendo formas de controle dessas plantas consideradas daninhas à produtividade agrícola, passando por processos de queima de vegetação, capina manual, capina mecanizada até chegar-se ao controle químico. Ainda segundo Pitelli (2005) a partir da segunda metade do século XX, houve aumento expressivo do controle químico com o desenvolvimento da indústria de herbicidas.

Nos dias de hoje existe uma grande preocupação com a contaminação ambiental possível no uso de agrotóxicos. Existem diversos compostos, de natureza orgânica ou inorgânica que podem causar essa contaminação e os agrotóxicos estão entre os compostos mais comumente utilizados.

Os agrotóxicos podem ser adsorvidos, lixiviados, degradados ou lixiviados no solo. As superfícies minerais e orgânicas dos solos podem adsorver moléculas orgânicas de fraca ou alta intensidade. Alguns pesticidas acídicos têm diversos grupos funcionais que podem ligar as superfícies dos óxidos, formando um quelato.

O herbicida Glifosato é um exemplo, o qual tem em sua fórmula amina, carboxilato e grupo fosfato. (Meurer, 2000).

Os herbicidas com o princípio ativo baseado no Glifosato, tema deste trabalho, foi, e ainda está sendo, um dos pesticidas mais utilizados pela agricultura convencional, visto sua atuação eficaz e a baixa resistência adquirida pelas plantas indesejáveis.

O glifosato é um herbicida pós-emergente, pertencente ao grupo químico das glicinas substituídas, classificado como não-seletivo e de ação sistêmica. Apresenta largo espectro de ação, o que possibilita um excelente controle de plantas daninhas anuais ou perenes, tanto de folhas largas como estreitas.- Galli, et. all (2005)

Produtos com este princípio ativo apresentam características de não seletividade, ou seja, se o mesmo tiver contato com uma cultura agricultável também causará a morte da mesma gerando, nestes termos, perdas econômicas.

O herbicida Glifosato atua na planta como um inibidor da enzima 5-enolpiruvilshiquimato-fosfato sintase (EPSPS). Esta enzima é responsável pela síntese de três aminoácidos essenciais para as plantas (Triptofano, fenilalanina e tirosina). Com a inibição da biossíntese desses aminoácidos ocorre uma paralisação do crescimento da planta e morte posterior por deficiência metabólica. (Borges Filho, 2001).

Segundo Santos (2002) a comercialização do Glifosato representa 60% do mercado mundial de herbicidas. E o sucesso de vendas deste produto é resultado de sua alta eficiência no combate à ervas daninhas quando comparado a outros herbicidas. Devido a isso o mesmo é utilizado em muitas vezes em doses excessivas pelos agricultores, o que poderia causar muitos danos, como problemas a saúde dos seres humanos, contaminação de solo e água, entre outros fatores.

O moderno sistema de produção de arroz irrigado tem como características a estabilidade da produção e uma elevada produtividade. O grande ônus ao sucesso da produção se dá na eficiência de controle de agentes nocivos, como, por exemplo, plantas daninhas e insetos, através da manutenção da lâmina de água e o grande uso de agrotóxicos. (Marchezan et al., 2007).

O Glifosato utilizado no arroz na região de Turvo - Santa Catarina, considerada uma cidade modelo na produção de arroz irrigado no país, é utilizado

basicamente na dessecação de plantas daninhas da lavoura em períodos que antecedem a semeadura do mesmo, propiciando condições favoráveis para o advento da cultura.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 - Objetivo Geral

Identificar níveis de contaminação no solo por Glifosato, tendo em vista a necessidade de subsidiar perícias judiciais ambientais futuras e esclarecer o seu dano potencial à região em que for utilizado.

### 1.1.2 - Objetivos Específicos

- I. Selecionar metodologias de coleta e análise de solo em regiões que utilizam herbicidas à base do composto químico Glifosato;
- II. Identificar os principais mecanismos de difusão do glifosato no solo e as formas de disseminação desse contaminante no meio ambiente;
- III. Propor melhorias nos procedimentos de avaliação dos impactos ambientais no solo causado pelo uso de agrotóxicos.

Visto a grande dimensão de uso e concentrações deste produto no mundo atual o presente trabalho justifica-se com fundamental importância no estudo de concentrações residuais em solos, visando esclarecer as possíveis contaminações e ações preventivas na utilização do mesmo.

## 1.2 – JUSTIFICATIVAS

O Brasil é hoje o maior consumidor de agrotóxicos do mundo e está entre os três maiores produtores do mesmo, sendo que o uso desta tecnologia, muitas vezes por falta de informação ou negligência, é feita de forma incorreta sendo potencialmente passível de danos ambientais e sociais.

No cultivo de arroz irrigado, frente a necessidade da dessecação de plantas daninhas à lavoura, é freqüente o uso de herbicidas dessecantes, no pré plantio, com princípio ativo baseado em Glifosato.

O presente trabalho busca esclarecer o dano potencial deste agrotóxico, com vista ao meio ambiente, com fins de conscientizar o agricultor e servir de base de dados para futuras perícias judiciais ambientais que conte com esta pertinência.

## 2.0 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 MECANISMOS DE ADSORÇÃO – QUÍMICA E FÍSICA

A adsorção é, basicamente, um processo em que uma substância, que pode ser gasosa, sólida ou líquida, se prende à uma superfície de um sólido. Mais especificamente podemos citar a adsorção como a variação de concentração de determinada substância em uma dada interface. Quando uma substância aumenta em uma interface, ocorre a adsorção positiva, e o inverso ocorre quando uma substância diminui a concentração em uma interface.

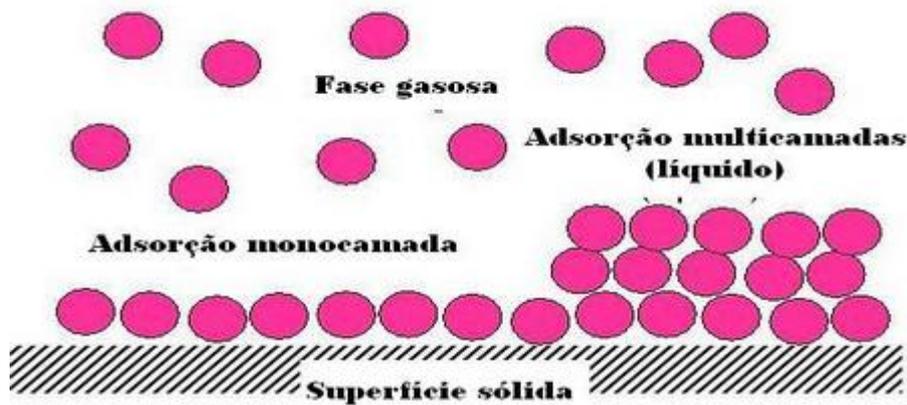
A adsorção é um processo em que o acúmulo de um soluto é, geralmente, restrito a uma superfície ou interface. Segundo Vasques (2008), diferentes condições podem afetar a adsorção, tais como a estrutura molecular, a natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio e a temperatura. A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é muito importante no grau de adsorção que pode ocorrer e o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção. Também o diâmetro das moléculas de adsorvato afeta a adsorção, sendo que compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidades em difundir-se e, assim, a adsorção é maior. (Oliveira, 2011).

O fenômeno de adsorção acontece quando, por exemplo, átomos da superfície têm uma posição diferente em relação aos átomos do interior do sólido e que seu número de coordenação é inferior ao número de coordenação dos átomos internos. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante para dentro que deve ser balanceada, ou seja, na direção normal à superfície, o campo dos elementos da rede não está balanceado, assim as moléculas adsorvidas sobre uma superfície são mantidas por forças que provêm desta superfície. A tendência a neutralizar este tipo de ação, gera uma energia superficial, a qual é responsável pelos fenômenos de adsorção (CIOLA, 1981).

O tipo de ligação que se forma a partir deste tipo de energia superficial pode ser fraca ou forte. Quando o sólido é, por exemplo, iônico (-) e a molécula que se adsorve é polarizável (+), a ligação formada é forte, e passa a ser conhecida como Adsorção Química ou Quimissorção. Se a ligação é fraca, ao nível de forças de Van der Waals (atração como a de moléculas no estado líquido) a adsorção é conhecida como Adsorção Física ou Fisissorção (FOUST, 1982).). As forças de van der Waals sempre estão presentes, enquanto que as interações eletrostáticas são significativas

somente no caso de adsorventes que possuem uma estrutura iônica (RUTHVEN, 1984). Já no processo de adsorção química há interação entre o soluto e o sólido, envolvendo a transferência de elétrons entre estes, e a formação de uma única camada molecular adsorvida (monocamada). Na adsorção física podem se formar camadas moleculares sobrepostas (MEZARRI, 2002).

Figura 01: Fenômeno de Adsorção. No exemplo está ilustrado um gás sendo adsorvido por uma superfície sólida.



Fonte: Ebah, 2013.

Na tabela 01 podem-se observar as principais diferenças entre adsorção química e física:

Tabela 01: Diferenciação entre adsorção física e adsorção química.

ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
<b>Baixo calor de adsorção (menor que 2 ou 3 vezes o calor latente de evaporação)</b>	Alto calor de adsorção (maior que 2 ou 3 vezes o calor latente de evaporação)
<b>Não específica</b>	Altamente específico
<b>Monocamada de multicamadas</b>	Somente monocamada
<b>Nenhuma dissociação de espécies adsorvidas</b>	Pode envolver dissociação
<b>Significativa somente a baixas temperaturas</b>	Possível sobre grandes faixas de temperatura
<b>Rápida, não ativado, reversível</b>	Pode ser lenta, ativada, irreversível
<b>Sem transferência de elétron, embora possa ocorrer polarização</b>	Transferência de elétron para a formação de ligação química entre adsorvato e adsorvente

Fonte: RUTHVEN (1984).

A solubilidade do soluto impede a atração para a superfície do adsorvente. Grupos polares têm uma alta afinidade com a água e isto geralmente diminui a adsorção a partir de soluções aquosas. Baixos valores de pH favorecem a adsorção de ácidos orgânicos enquanto que altos valores de pH favorecem a adsorção de bases orgânicas. No entanto, o valor ótimo de pH deve ser determinado para cada caso. A temperatura é a variável que afeta a extensão da adsorção, que, em geral, é um processo exotérmico, onde altas temperaturas diminuem a quantidade de soluto adsorvido. Baixas temperaturas são favoráveis à adsorção embora a velocidade e a extensão da adsorção sejam afetadas por outros fatores (Vasques, 2008).

Inúmeros são os usos de produtos químicos que entram em contato com o meio ambiente, tais como fertilizantes químicos, pesticidas e a deposição de resíduos. Estes usos podem ser classificados como fontes de dispersão pontual ou difusa, conforme o tipo de escala. Segundo Fagundes (et. all., 2009), essas fontes são normalmente instaladas sobre materiais não consolidados, com frequência e volumes variados muitas vezes sem critérios técnicos, que constituem um meio poroso por onde ocorre a infiltração da água das chuvas, de irrigação e mesmo do próprio poluente. Neste sentido, os poluentes são transportados até a área saturada.

Quando líquidos poluídos percolam materiais geológicos, parte dos poluentes pode ser adsorvida pelo material que constitui o solo. Tal processo ocorre para causar um equilíbrio de adsorção, e o inverso pode ocorrer quando houver modificações nas condições de pH, pressão e temperatura. Ainda segundo Fagundes (et. All., 2009) A taxa de adsorção está relacionada à carga eletrostática das partículas que constituem os materiais geológicos, e em condições de clima tropical são geralmente variáveis (positiva e negativa) resultantes da assembléia mineralógica e do pH.

Os processos de adsorção apresentam fundamental importância ambiental, pois a passagem de um poluente da fase dispersa para uma interação com uma matriz sólida faz com que as reações de degradação e oxidação (fotólise, biodegradação, etc.) sejam modificadas. (Perin, 2005). Além disso, segundo Falone & Vieira (2004), a adsorção serve como importante fator no monitoramento ambiental que o poluente pode causar, pois quanto maior for a sua adsorção, menor será a sua lixiviação. A adsorção da molécula do poluente por uma estrutura sólida significa certa proteção à mesma em relação à luz incidente. E para que esta molécula passe para o interior da celular bacteriana necessita sair da estrutura sólida da matriz, ocorrendo o processo de degradação da molécula.

## 2.2 - FUGACIDADE

Segundo Perin (2005), fugacidade é uma medida termodinâmica correlacionada ao potencial químico ou à atividade que caracteriza a tendência de um composto químico específico escapar de uma fase a outra. Desta forma, se a fugacidade de um composto no ar é mais baixa que na água, o composto volatilizará. A fugacidade, medida em unidades de pressão, descreve a tendência de escape de um composto químico orgânico em um compartimento, meio ou fase (Mackay, 1991).

Os modelos matemáticos podem contribuir para que possamos prever o destino e a tendência de determinados poluentes se difundirem no meio ambiente. E, desta forma, podemos identificar quais poluentes e/ou quais compartimentos devem ser monitorados para que a prática agrícola seja ambientalmente sustentável. Segundo Paraíba & Saito (2005) os modelos de fugacidade existentes permitem que isso seja realizado por meio de cálculos da distribuição total da massa de um poluente entre os diversos compartimentos e são representados por um sistema linear de equações algébricas ou por um sistema linear de equações diferenciais ordinárias.

Os níveis de fugacidade são classificados em I, II, III e IV conforme a complexidade dos cálculos e das hipóteses envolvidas na formulação de cada nível. Quando todas as fugacidades são iguais e constantes em todos os compartimentos, a distribuição porcentual da massa é calculada diretamente; este é o modelo de nível I. No modelo de nível II ocorre a diferenciação quando há a emissão, degradação e advecção do poluente em cada compartimento. (Mackay, 1991). No nível III as fugacidades estão em equilíbrio estacionário porém cada compartimento pode ter diferentes valores, as quais são determinadas por um sistema linear de equações algébricas que descrevem as degradações, advecções, emissões e transferências (Mackay, 1991). O modelo de fugacidade nível IV descreve o comportamento não-estacionário da distribuição de um poluente entre compartimentos e permite a observação de um poluente cujas emissões e fugacidades variam com o tempo. Este tipo de modelo é descrito por um sistema de equações diferencial ordinárias ou por um sistema dinâmico de controle (Mackay, 1991; Paraíba et al., 1999).

As moléculas de pesticidas ao serem aplicadas, normalmente o seu destino final é o solo, já neste solo as moléculas podem seguirem diferentes caminhos, isto

é, podem ser retidas nas frações minerais do solo e passarem para formas indisponíveis, ou serem liberadas novamente ao solo (dessorção), podem, também, serem transformadas em outras moléculas, fenômeno conhecido como metabólitos. Se a molécula está na solução do solo elas podem ser absorvidas pelas raízes das plantas, lixiviadas para camadas subsuperficiais do solo ou mesmo sofrerem um escoamento superficial e ainda podem ser volatilizadas. Tudo isso ocorre simultaneamente no solo e depende das características físico-químicas da molécula e propriedades físico-químicas e biológicas do solo, bem como dos fatores climáticos.

## 2.3 - DIFUSÃO DE POLUENTES

Os diversos tipos de desenvolvimento, seja ele, urbano, industrial ou agrícola, causam o aumento de poluentes antropogênicos na atmosfera. Os problemas gerados por estas atividades causam graves consequências no equilíbrio ecológico. Neste sentido, para poder prever os possíveis impactos da emissão destes poluentes nos diversos ecossistemas é de fundamental importância o estudo e o entendimento das formas de dispersão de poluentes, tanto no ar, na água quanto no solo.

### 2.3.1 - Contaminação de Solo e Água Subterrânea

Para que um contaminante se difunda por entre as estruturas do solo e chegue até regiões mais profundas, alcançando as águas subterrâneas, o mesmo passa por diversas reações e fatores intervenientes. Os mesmos podem ser classificados em Físicos, Químicos, Físico-Químicos e Biológicos.

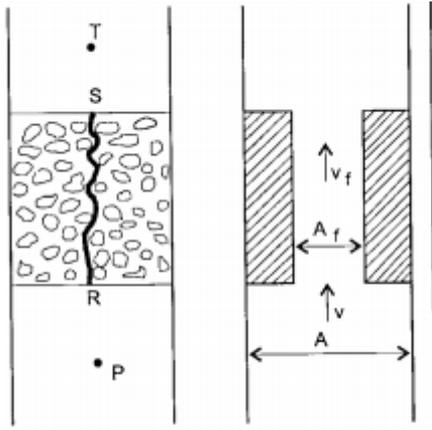
#### 2.3.1.1 - Processos Físicos

Os processos físicos, segundo Dyminski, A.S (2006) são classificados em: Advecção e Dispersão.

Na Advecção o transporte do poluente acontece no mesmo fluxo em que está dissolvido. Se o produto for inerte a velocidade é a mesma do solvente e na mesma direção da linha de fluxo.

Advecção é o processo pelo qual o soluto é carregado pelo solvente em movimento. No transporte advectivo de solutos que não interagem com o meio poroso, a frente de contaminação é abrupta e move-se a uma velocidade igual à velocidade linear média ( $v$ ) do fluido percolante, geralmente a água, sem que seu pico de concentração seja alterado (Pinto, 2000).

Figura 02: Velocidade de advecção de um soluto através do solo.

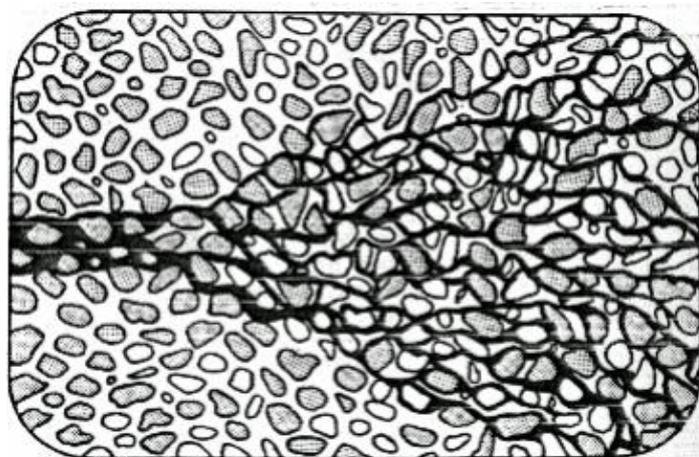


Fonte: Pereira et. All., 2011.

Assim, a condutividade hidráulica é um importante parâmetro no que se refere ao transporte de contaminantes, visto que esta demonstra a maior ou menor resistência do meio à passagem da água, conseqüentemente à passagem dos poluentes presentes nela.

Já a Dispersão pode ser entendida da seguinte forma:

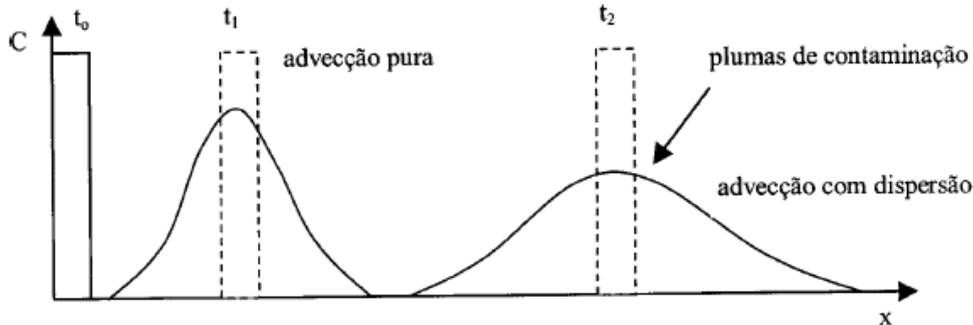
Figura 03 – Representação do fenômeno de Dispersão.



Fonte: Dyminski, A.S (2006).

Este é o mecanismo responsável pelo espalhamento do poluente pelo meio poroso. O resultado desta atividade faz com que o poluente tome proporções maiores de contaminação do que se fosse advecção. Com isso o pico de concentração decresce, enquanto a frente de contaminação se move mais rápido (Freeze e Cherry, 1979), conforme ilustrado no gráfico 01.

Gráfico 01 – Representação das formas de dispersão por advecção no solo.

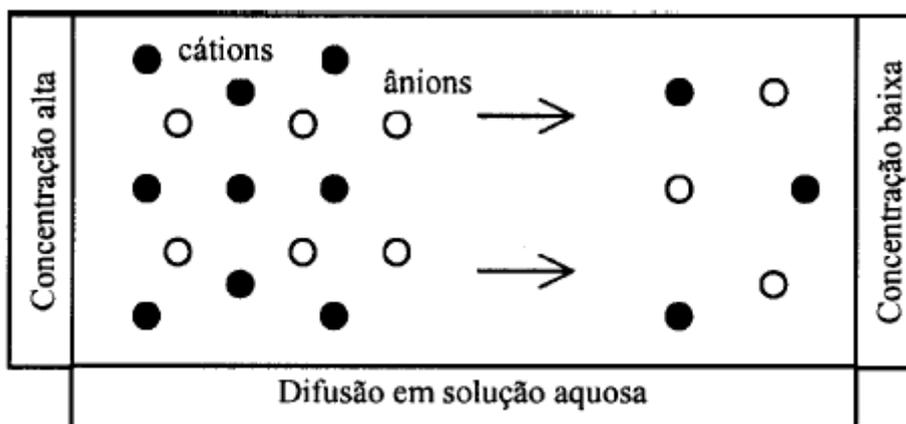


Fonte: Júnior, et. AL., 2009.

Este mecanismo ocorre devido a dois fatores: Difusão Molecular e Dispersão Mecânica.

Sendo que a difusão molecular é o processo pelo qual os constituintes se movem por diferenças de cargas energéticas na direção do gradiente de concentração. Processo este que independe da velocidade do fluxo, podendo ocorrer mesmo na ausência de fluxo hídrico. (Freeze e Cherry, 1979).

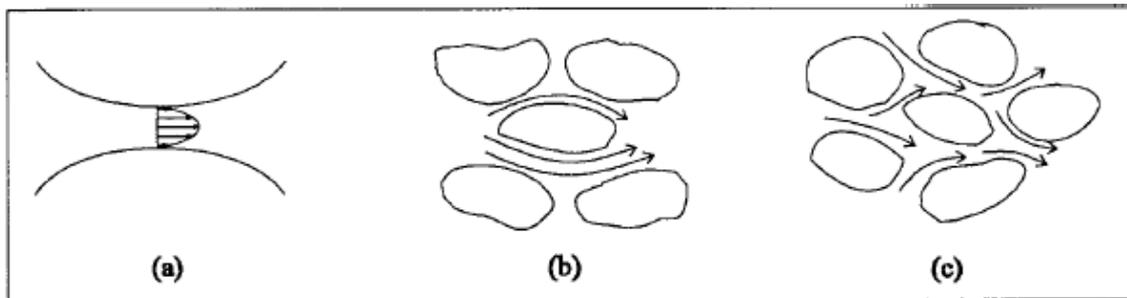
Figura 04 – Ilustração Esquemática da difusão.



Fonte: Ribeiro et. AL, 2003.

Já a Dispersão Mecânica, segundo Nobre (1987), este mecanismo causa uma desuniformidade no espalhamento devido à diferença de velocidade de fluxo do fluido. Ainda Freeze e Cherry (1979) citam que a dispersão mecânica resulta de três mecanismos básicos. Sendo o primeiro ocorre em canais individuais, devido a rugosidade da superfície dos poros, onde as moléculas mais próximas das paredes do solo tem velocidade menor devido ao atrito com o mesmo (figura 05a). O segundo mecanismo relaciona-se com o tamanho dos poros, quanto maior os poros menor será o atrito e, assim, maior a velocidade (figura 05b). E o terceiro processo está relacionado com a distancia percorrida pelo fluido, ou pela tortuosidade (figura 05c).

Figura 05 – Mecanismos físicos de mistura mecânica em microscópio.



Fonte: Pereira et. AL., 2011.

### 2.3.1.2 - Processos Químicos e Físico-Químicos

Os processos químicos também devem ser relevados nos transportes de poluentes, sendo que as características específicas de cada solo devem ser observadas. Segundo Boscov, 1997, as reações químicas e bioquímicas que podem alterar a concentração de contaminantes podem ser agrupadas em seis categorias: reações de adsorção-dessorção, reações ácido-base, reações de dissolução-precipitação, reações de oxi-redução, pareamento de íons ou complexação e síntese microbiana. Sendo que as de maior importância nas contaminações de solo são as de adsorção e dessorção de íons e moléculas na superfície das partículas de solo.

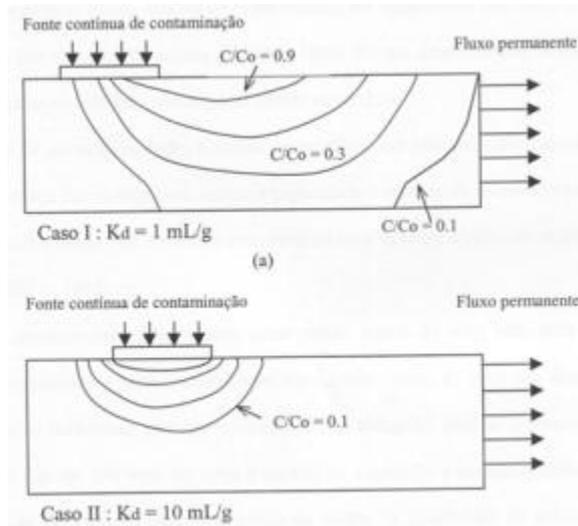
#### 2.3.1.2.1 - Adsorção

O processo mais importante quando se fala em qualidade de água. É um processo utilizado tradicionalmente no tratamento de águas urbanas e, atualmente,

também no tratamento de águas contaminadas. É um processo físico químico em que uma substância é acumulada em uma interface entre fases (ver no capítulo de mecanismos de adsorção).

Segundo Drever (1997), para se entender o movimento dos metais pesados nos solos e na água subterrânea, é preciso ser capaz de modelar quantitativamente os processos de adsorção. A maneira mais comum de classificar esse processo é dada pelo coeficiente de distribuição ( $K_d$ ). Este coeficiente também atua como indicador de mobilidade superficial de um poluente. (Freeze e Cherry, 1979). A influencia do coeficiente de distribuição na migração de contaminantes pode ser ilustrada na figura 06.

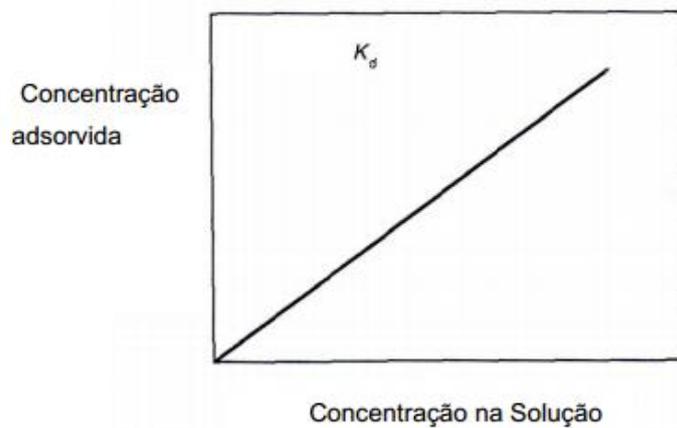
Figura 06 - Influencia do parâmetro  $K_d$  na migração de contaminantes.



Fonte: Adaptado da USEPA, 1999.

Podemos observar que quanto maior a força do coeficiente de distribuição ( $K_d$ ), na fonte de contaminação, menor é a profundidade de contaminação e vice-versa. Figura esta que pode ser melhor entendida pelo gráfico 02.

Gráfico 02 - Coeficiente de distribuição linear.



Fonte: Demuelenaere, 2004.

### 2.3.1.2.2 - Troca Iônica

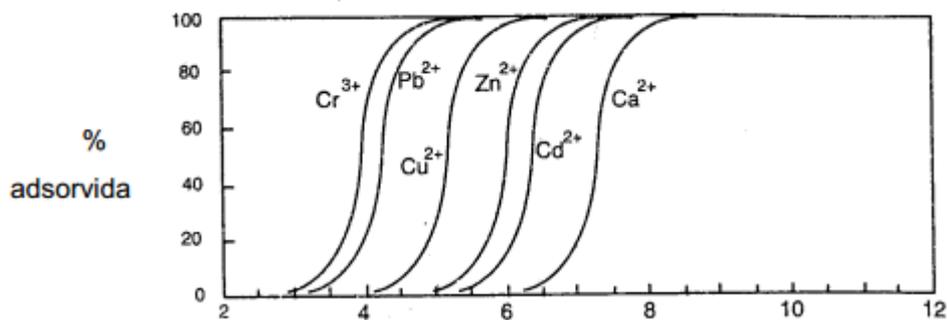
A troca iônica se divide em troca de cátions e troca de ânions.

Sendo que na Troca Catiônica as partículas de argila são constituídas por placas microscópicas e tem em geral cargas negativas em sua composição, devido à sua natureza de formação. Segundo Demuelenaere (2005) estas cargas negativas são equilibradas por cátions trocáveis que se aderem às superfícies das partículas de argila. Este fenômeno é conhecido como Capacidade de Troca de Cátions (CTC).

A troca catiônica é um processo reversível, dependente do equilíbrio do sistema. Quanto maior for o valor da valência, maior será a preferência de troca (Nobre, 1987).

A adsorção de cátions pode ser vista como uma competição entre cátions e  $H^+$  nas regiões de superfície. Para baixo pH, a adsorção de cátions é mínima. (Drever, 1997). O gráfico 03 mostra a adsorção de alguns metais cátions.

Gráfico 03 - Adsorção de cátions metálicos em função do pH.

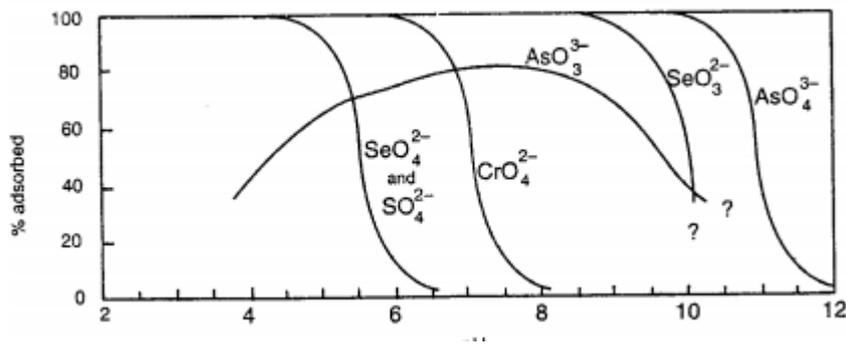


Fonte: (Dzombak e Morel, 1990).

E, na troca de ânions, este processo é menos estudado que a troca catiônica, porém também ocorre no solo. O mesmo ocorre devido à substituição de hidroxilas ( $OH^-$ ) ou à adsorção de íons que possuam formas semelhantes ao tetraedro de sílica, como fosfatos, arsenatos e carbonatos nas extremidades dos tetraedros de sílica (Demuelenaere, 2004).

A adsorção de ânions tem diferentes propriedades, tornando o comportamento da adsorção totalmente complexo (Drever, 1997). O gráfico ..... mostra a adsorção dos ânions com a variação do pH.

Gráfico 04 - Adsorção de ânions conforme a variação do pH.



Fonte: (Dzombak e Morel, 1990).

### 2.3.2 - Fatores Intervenientes

Frente ao visto até agora podemos destacar os principais fatores que intervêm no transporte de substância em solos são:

- Características do contaminante (solubilidade, densidade, concentração, pH, D.B.O., D.Q.O, etc.);
- Características do solo pelo qual ele percola (granulometria, mineralogia da fração argila, permeabilidade, matéria orgânica, etc.);
- Características do ambiente (tempo de exposição do solo ao contaminante, presença de microorganismos, condições hidrogeológicas, condições aeróbicas/anaeróbicas e temperatura).

## 2.4 - COMPORTAMENTO DE AGROTÓXICOS NO SOLO E NA ÁGUA

O ambiente do solo está sujeito à entrada de diversas substâncias potencialmente poluidoras, desde descarte de resíduos industriais, domésticos e diversas substâncias abandonadas indiscriminadamente sobre ele, até a poluição atmosférica, como a combustão industrial, a agricultura, com o uso de fertilizantes, agrotóxicos, etc. Sendo que a agricultura é a que mais tem visibilidade perante a sociedade devido ao fato de a mesma explorar diretamente o solo e usar agrotóxicos, muitas vezes, indiscriminadamente.

Os agrotóxicos são agentes constituídos por uma enorme diversidade de compostos químico ou biológico, cujo objetivo do mesmo é matar, combater e regular a vida e o desenvolvimento de seres bióticos (ANVISA, 2002). Os mesmo surgiram no Brasil na década de 1960-1970 como a tecnologia que iria solucionar todos os problemas agrícolas no controle de pragas (Peres, et al., 2003). Esta visão

era reforçada pela indústria, que crescia fortemente no país, passou a tornar regra o uso indiscriminado de agrotóxicos, não oferecendo nenhuma alternativa de segurança do trabalhador e do meio ambiente.

Fato este que em dados do próprio Ministério da Saúde, em 2002, gerou mais de 8.000 trabalhadores notificados de intoxicação no país (Sinitox, 2003), e se aplicarmos o fator de correção (multiplicado os casos notificados por 50) chegamos a uma estimativa de 400 mil trabalhadores contaminados anualmente em todo o país com agrotóxicos.

Segundo dados da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e do Observatório da Indústria dos Agrotóxicos da UFPR, divulgados durante o 2º Seminário sobre Mercado de Agrotóxicos e Regulação, realizado em Brasília (DF), em abril de 2012, enquanto, nos últimos dez anos, o mercado mundial de agrotóxicos cresceu 93%, o mercado brasileiro cresceu 190%. Em 2008, o Brasil ultrapassou os Estados Unidos e assumiu o posto de maior mercado mundial de agrotóxicos.

De acordo com estudos, existe uma concentração do mercado de agrotóxicos em determinadas categorias de produtos. Os herbicidas, por exemplo, representaram 45% do total de agrotóxicos comercializados. Os fungicidas respondem por 14% do mercado nacional, os inseticidas 12% e as demais categorias de agrotóxicos 29% (ANVISA & UFPR, 2012).

Na tabela 07 podemos observar o grande crescimento na quantidade de uso de agrotóxicos e fertilizantes no período de 2002 a 2011.

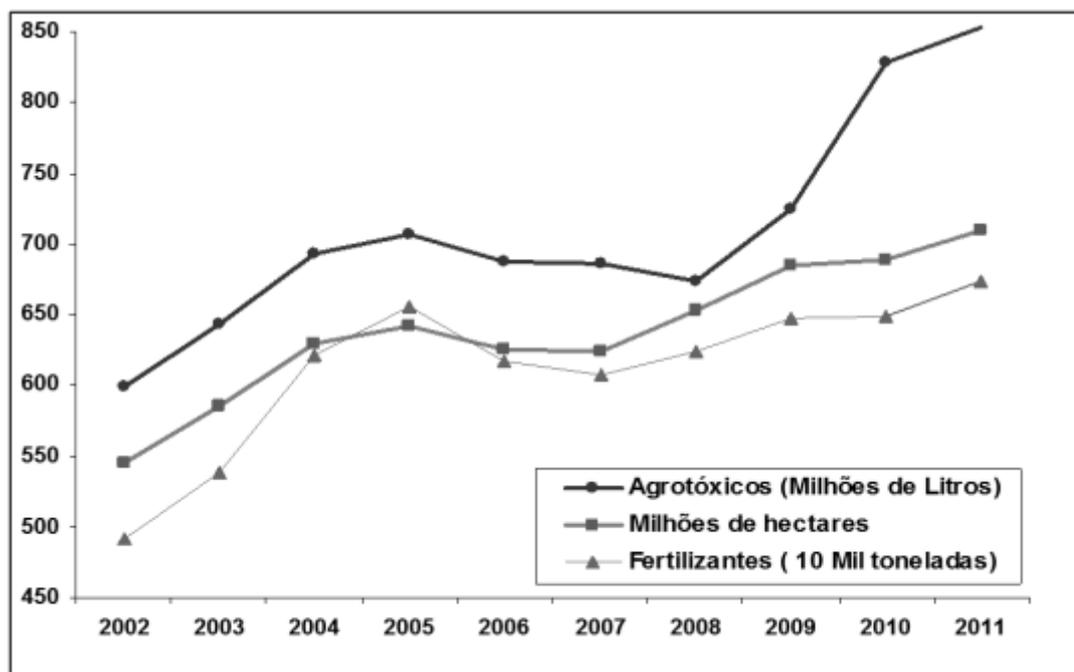
Tabela 02 – Consumo de Agrotóxicos e Fertilizantes Químicos nas lavouras do Brasil, de 2002 a 2011.

<b>BRASIL</b>	<b>2002</b>	<b>2003</b>	<b>2004</b>	<b>2005</b>	<b>2006</b>	<b>2007</b>	<b>2008</b>	<b>2009</b>	<b>2010</b>	<b>2011</b>
<b>Agrotóxicos</b>										
(Milhões de L)	599,5	643,5	693,0	706,2	687,5	686,4	673,9	725,0	827,8	852,8
<b>Fertilizantes</b>										
(Milhões de Kg)	4910	5380	6210	6550	6170	6070	6240	6470	6497	6743

Fonte: SINDAG, 2009 E 2011.

Ao longo deste período de aumento do uso de agrotóxicos foi observado também que a evolução da área plantada não foi na mesma proporção, conforme gráfico 05.

Gráfico 05 – Produção agrícola e uso de agrotóxicos e fertilizantes químicos nas lavouras do Brasil, de 2002 a 2011.



Fonte: Sindag, 2009 e 2011.

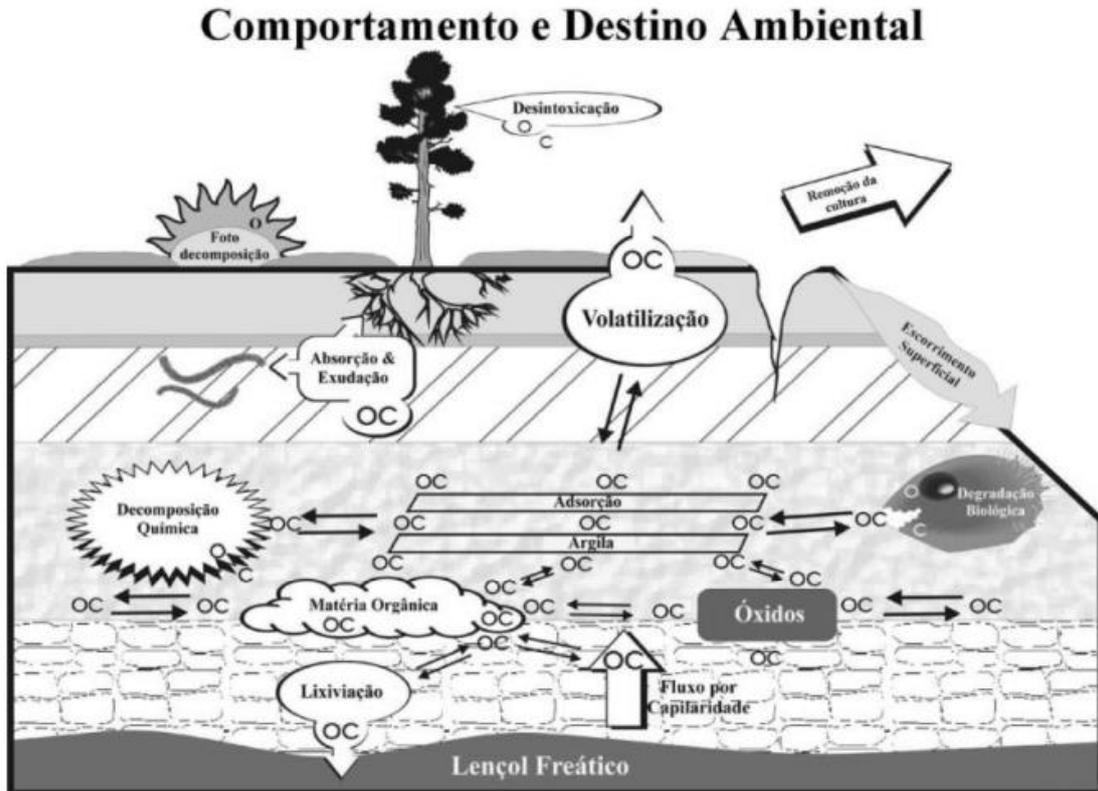
O sistema de cultivo agrícola atual, de forma intensiva, onde não há uma rotatividade de culturas e áreas cultivadas, gera uma necessidade de aumento no uso de agroquímicos (fertilizantes e agrotóxicos) para se alcançar a produtividade desejada, e assim sendo, segundo EMBRAPA (2004), ocorre um aumento nos níveis de nitratos e fosfatos e, também, dos níveis residuais de agrotóxicos, afetando diretamente a vida do solo em questão bem como a qualidade das águas superficiais e subterrâneas. E, ainda segundo a EMBRAPA (2004), como consequência deste desbalanceamento do equilíbrio natural ocorre modificações na microflora do solo e alterações na decomposição da matéria orgânica, com efeitos claros na relação Carbono/Nitrogênio (C/N) e na capacidade de troca de Cátions (CTC).

Os agrotóxicos, além de cumprirem o papel de proteger as culturas agrícolas das pragas, doenças e plantas daninhas, podem oferecer riscos à saúde humana e ao meio ambiente. O uso freqüente, e

muitas vezes incorreto, de agrotóxicos pode causar a contaminação dos solos, da atmosfera, das águas superficiais e subterrâneas, dos alimentos, apresentando, conseqüentemente, efeitos negativos em organismos terrestres e aquáticos e intoxicação humana pelo consumo de água e alimentos contaminados, assim como o risco de intoxicação ocupacional de trabalhadores e produtores rurais. Além dos perigos aos seres humanos, sabe-se que a introdução de agrotóxicos no ambiente pode provocar efeitos indesejáveis, como a alteração da dinâmica bioquímica natural pela pressão de seleção exercida pelos organismos, tendo como conseqüência, mudanças no funcionamento dos ecossistemas afetados. (Spadotto, 2006).

A presença de agrotóxicos em águas, tanto superficiais como subterrâneas, tem sido registrada por diversos autores (Skark & Zullei-Seibert, 1995; Walls et al., 1996). Também foram encontrados resíduos de agrotóxicos em atmosfera (Grover et al., 1997; Laabs et AL., 2002), no orvalho da manhã (Glotfelty et AL., 1987), na neve do ártico (Gregor e Gummer, 1989) e também na névoa do oceano (Schomburg e Glotfelty, 1991). Também é freqüentemente discutido a presença residual de agrotóxicos nos tecidos de pássaros, peixes e outros organismos de vida aquática, sendo que este é o maior problema, visto que a bioconcentração pode alcançar níveis muito maiores dos encontrados em ambientes aquáticos. Desta forma, os agrotóxicos, quando vistos como poluentes, podem causar graves problemas ambientais, devido a sua persistência, toxicidade e bioacumulação (EMBRAPA, 2004).

Figura 07 - Representação Esquemática dos processos envolvidos no comportamento e no destino ambiental dos agrotóxicos, com ênfase nos processos que ocorrem no solo (baseado em Webber e Weed, 1974). OC representa o agrotóxico.



Fonte:

<http://www.fmr.edu.br/npi/003.pdf>

## 2.5 - PROCESSOS DE TRANSPORTE

Todo elemento químico quando exposto ao solo sofre um processo diferenciado de distribuição nos vários compartimentos ambientais (solo, água e atmosfera). Este processo é determinado por diferentes mecanismos como, densidade e tamanho de partículas, propriedades químicas do composto, quantidade de água no solo, etc. E o tempo de deslocamento destes compostos determina a rapidez do transporte de agrotóxico para o subsolo. Segundo Mangels, 1991, o movimento é descendente em períodos chuvosos sendo que pode ser ascendente em função das forças capilares em regiões quentes sob irrigação.

Tradicionalmente o processo de transporte de substância química para um aquífero é visto como um simples processo de duas fases onde o composto é dissolvido e sorvido em que ocorre o processo de lixiviação, enquanto estiver dissolvido e a contaminação quando o mesmo for sorvido. Porém, segundo a

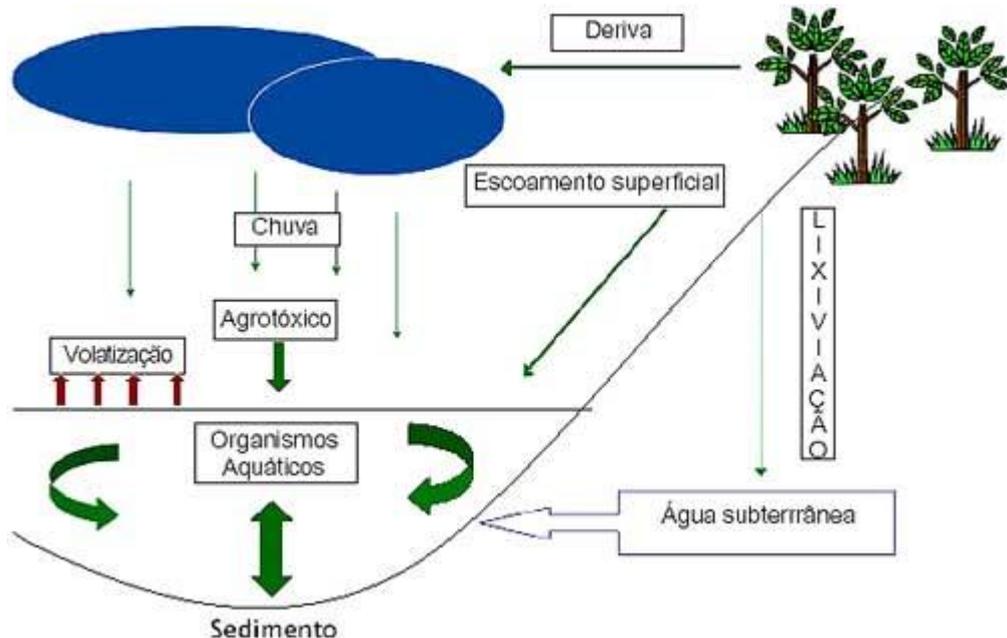
Embrapa (2005), o processo de transporte de agrotóxicos é muito mais complexo do que isso e é provado por meio de diversas pesquisas, e alguns processos serão mais bem explorados nos capítulos seguintes.

No processo de transporte os componentes químicos sofrem inúmeras alterações na quantidade, que pode diminuir, por diluição em água, por exemplo, aumentar, reconcentrando através da evaporação do meio em que ele foi solubilizado, ou até mesmo sofrer transferência de fase. Diversas reações de alteração molecular podem acontecer no processo de transporte, como a degradação que pode aumentar, diminuir ou até mesmo neutralizar o seu poder toxicológico (Ribeiro & Vieira, 2010).

Enfim, o conhecimento do composto químico estudado é de grande importância para saber em qual compartimento do ecossistema será encontrado em maiores concentrações.

### 2.5.1 - Transporte na Fase Aquosa

Figura 08 - Processos de contaminação no ciclo hidrológico.



Fonte: <http://www.abrapoa.org.br/boletimeletronico/n23/index.html>

Dentre as diversas formas que os agrotóxicos podem ocorrer na natureza, as principais são: migração em água, tanto dissolvidos quanto em suspensão, em partículas do solo ou no estado de vapor. O transporte dessas substâncias ocorre

quando estão disponíveis no solo, sendo desta forma que, quando estão adsorvidas as partículas, tem a sua mobilidade reduzida.

A água, segundo Embrapa (2005), pode dispersar os agrotóxicos no ambiente pelos processos de lavagem das folhas das plantas, escoamento superficial e lixiviação. Apesar de falarmos em separado, o problema das águas subterrâneas e superficiais são ligados diretamente pelo ciclo hidrológico, conforme a figura....., e, sendo que, a água da superfície recarrega a água subterrânea e visse versa, dependendo do gradiente hidráulico (Leonard, 1990).

### **2.5.2 - Escoamento Superficial**

Segundo a EMBRAPA (2005) o escoamento superficial é a movimentação do agrotóxico do local de aplicação para outra área através da força do fluxo da água. Fato este que ocorre quando a entrada de água exceda a velocidade de infiltração. Este processo causa o transporte de agrotóxicos que ali estavam suspensos ou adsorvidos em material particulado.

O escoamento superficial é caracterizado pela principal causa de perdas de agrotóxicos, podendo alcançar até 22% de perdas em relação ao total de agrotóxico aplicado (NAKANO et al., 2004).

A profundidade em que os agrotóxicos se encontram e que interagem com o escoamento superficial esta entre 2 a 10mm, e é neste espaço que ocorre a maior perda de agrotóxicos, com o tempo, por fotólise, lixiviação e decomposição (Leonard, 1990).

Segundo Larson et al. (1995), os agrotóxicos que se ligam fortemente á superfície do solo tem maiores tendências a serem transportados por escoamento superficial, enquanto a incorporação deste ao solo reduz este risco.

A proporção do transporte superficial está diretamente ligada às características físicas do solo, concentração de eletrólitos na água de lixiviação e a velocidade do fluxo da água. Sendo este processo não previsível, visto que não está ligado com as características físico-químicas da molécula.

#### **2.5.2.1 - Lixiviação**

A lixiviação corresponde ao transporte vertical dos agrotóxicos no perfil do solo com a água da chuva ou irrigação que infiltra pelos poros. É importante

mencionar que diversos fatores relacionados ao solo, ao clima e à molécula do agrotóxico influenciam seu transporte no perfil do solo. (GUERRA et al., 2012).

As duas propriedades mais importantes, em relação à lixiviação, são a sorção ( $K_d$ ,  $K_{oc}$ ,  $K_f$ ) e a meia-vida ( $t_{1/2}$ ) do produto. A sorção diz respeito à disponibilidade de um pesticida na solução do solo e a meia-vida reflete a persistência no solo e, portanto, ambos regulam o potencial de lixiviação do pesticida. A solubilidade é de importância secundária, embora solubilidades muito baixas possam limitar o transporte com a água (Oliveira Jr. & Regitano, 2009).

Os agrotóxicos lixiviados podem ser considerados potenciais poluidores da água subterrânea, sendo que a extensão desta poluição dependerá, dentre diversos fatores, das propriedades do agrotóxico, das características do solo, da velocidade de drenagem e da profundidade que se encontra o leçol freático (Muller et al., 1995).

A mobilidade de um agrotóxico na água do solo dependerá da sua afinidade com as partículas do solo, onde moléculas com maiores índices de sorção serão retidas no solo e moléculas com menores índices de sorção tendem a serem mais facilmente lixiviadas. Segundo estudos de Cheah et al. (1997), os herbicidas à base de glifosato tendem a ser pouco lixiviados visto que são altamente sorvidos aos colóides do solo.

Segundo a EMBRAPA (2005), a velocidade de lixiviação de agrotóxicos é diminuída conforme o aumento na quantidade de matéria orgânica e a profundidade da zona superficial com alta atividade biológica.

A lixiviação dos agroquímicos tende a serem maiores no período da entre safra, pois durante a existência de plantas as mesmas retém rapidamente os compostos químicos solúveis presentes no solo em suas raízes (Insensee & Sadeghi, 1997; Kolpin, 1997).

#### 2.5.2.2 - Transporte na Fase de Vapor

Além dos processos de transporte de agrotóxicos comentados anteriormente, existe outro fator que também tem sua importância neste sentido, e esta se chama deriva. A deriva é considerada um dos maiores problemas da aplicação de agrotóxicos na agricultura (SUMNER, P.E; SUMER, S.A, 1999). O desvio da trajetória impede que as gotas produzidas pelos equipamentos de aplicação atinjam o alvo. Esse desvio está relacionado, principalmente, ao tamanho de gotas, velocidade do vento, temperatura e umidade relativa do ar (SILVA, 1999). Miller (2004) acrescenta

ainda que o agrotóxico pode ser transportado da área alvo na forma de gotas ou vapor. A perda na forma de vapor pode ocorrer durante ou posteriormente à aplicação, sendo muito dependente da pressão de vapor e das características da formulação do produto. Assim, devido ao prejuízo resultante da perda de agrotóxico e dos danos que podem ser causados em culturas adjacentes, a deriva assume grande importância em relação à contaminação de recursos hídricos, alimentos, além de outras questões ambientais.

Outro processo bastante importante, neste aspecto, é a volatilização, que se baseia basicamente em um processo físico-químico de perda de agrotóxicos em que um composto é transferido da solução do solo e/ou da superfície do solo e plantas para a fase gasosa (Schreiber, 2012) onde provavelmente ficará suspenso na atmosfera. Uma vez na atmosfera, o agrotóxico poderá ser novamente depositado à superfície por meio de vento (deposição seca) e/ou por precipitação (deposição úmida) (GAVRILESCU, 2005).

Nesse contexto, muitos agrotóxicos utilizados na agricultura e hormônios esteróides produzidos por humanos e animais, são fontes contaminantes de águas superficiais, sub-superficiais e outras áreas não alvo, devido aos processos de transporte, como à volatilização. De acordo com Goolsby et al. (1997), em estudo realizado nas regiões meio-oeste e nordeste dos Estados Unidos, os agrotóxicos Atrazine e Alachlor foram encontrados na água da chuva de áreas urbanas, o que evidencia o deslocamento destes via atmosfera.

## 2.6 - LEGISLAÇÃO APLICADA AOS AGROTÓXICOS

Desde a denominada “Revolução Verde”, na década de 1950, o tradicional processo de produção agrícola foi influenciado pela necessidade de suprir o extenso mercado de commodities agrícolas. Sendo que estas tecnologias utilizam, em sua maioria, técnicas de uso de agrotóxicos para controlar pragas e plantas não agricultáveis para, desta forma, aumentar a produtividade. O uso de agrotóxicos iniciou em meados da 2ª guerra mundial, servindo, como ficou conhecido, de agente laranja, produto desfolhante que acabou dizimando inúmeros soldados nas matas, além de toda a contaminação dos seres vivos que ali estavam e o meio ambiente.

Segundo a EMBRAPA (2003), os defensivos agrícolas são produtos de ação biológica e visam, a defender as plantas de agentes nocivos. Alguns, como os inseticidas, têm por fim combater formas de vida animal e, por consequência,

tendem a ser mais perigosos para o homem. A avaliação toxicológica efetuada pelo Ministério da Saúde antes do registro do produto visa a permitir a comercialização daqueles que, usados de forma adequada, não causem danos à saúde nem deixem resíduos perigosos sobre os alimentos. Já a avaliação de impacto ambiental realizada pelo IBAMA tem por objetivo permitir o uso apenas de produtos compatíveis com a preservação do meio ambiente. As classes de risco de toxicidade, caracterizadas pelas faixas coloridas e por símbolos e frases, indicam o grau de periculosidade de um produto, mas não definem de forma exata quais sejam esses riscos.

Em 1989 a sociedade conseguiu uma grande conquista, que foi a promulgação da Lei nº 7.802/89 (Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências (Planalto, [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/17802.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/17802.htm)). Lei esta que obriga o controle destas substâncias, proíbe o registro de produtos que possam provocar câncer, defeitos na criança em gestação (teratogênese), e nas células (mutagênese); que provoquem distúrbios hormonais; danos ao aparelho reprodutor; para os quais não haja antídoto ou tratamento eficaz; que se revelem mais perigosos para o homem do que os testes de laboratório com animais tenham demonstrado; e para os quais o Brasil não disponha de métodos de desativação de seus componentes, de modo a impedir que os seus resíduos provoquem riscos ao meio ambiente e à saúde pública. Ainda segundo o Decreto Federal nº 4.074/2002 (BRASIL, 2002) diz que, parte integrante do registro de qualquer produto novo e para a reavaliação dos já existentes no mercado, o Ministério da Saúde, através da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) deverá realizar uma avaliação toxicológica do produto, baseada na portaria nº 03/MS/SNVS, de 16/01/1992 (BRASIL, 1992). Outro requisito, e de fundamental importância, é a avaliação do risco ambiental dos agrotóxicos, o sistema de classificação quanto ao PPA (Potencial de Periculosidade Ambiental) compreende os parâmetros transporte, persistência, bioconcentração e ecotoxicologia a diversos organismos. Para a avaliação de cada parâmetro os estudos relacionados são considerados de modo que cada parâmetro é classificado em função dos correspondentes resultados dos estudos físico-químicos e ecotoxicológicos. Os estudos que compõem estes

parâmetros, depois de avaliados e validados pelo IBAMA recebem classificação, sendo que podem ser considerados impeditivos de obtenção de registro, conforme Portaria 84/96, ou classificados entre I e IV, sendo a menos classificação mais restritiva do ponto de vista ambiental (Ibama.gov).

A Portaria Normativa IBAMA N° 84, de 15 de outubro de 1996, no seu Art. 3° classifica os agrotóxicos quanto ao potencial de periculosidade ambiental baseando-se nos parâmetros bioacumulação, persistência, transporte, toxicidade a diversos organismos, potencial mutagênico, teratogênico, carcinogênico, obedecendo à seguinte graduação:

- Classe I - Produto Altamente Perigoso
- Classe II - Produto Muito Perigoso
- Classe III - Produto Perigoso
- Classe IV - Produto Pouco Perigoso

Segundo a EMBRAPA (2003), Com a promulgação da Lei 7.802, em 11 de julho de 1989, regulamentada pelo Decreto 4.074, de 04 de janeiro de 2002, pode-se dizer que o Brasil deu o passo definitivo no sentido de alinhar-se as exigências de qualidade para produtos agrícolas reclamadas em âmbito doméstico e internacional. A classificação dos produtos agrotóxicos é apresentada no parágrafo único do art. 2º, sendo classificados de acordo com a toxicidade em: I- extremamente tóxico (faixa vermelha); classe II - altamente tóxica (faixa amarela); classe III - medianamente tóxica (faixa azul) e classe IV - pouco tóxica (faixa verde). O artigo 72, trata das responsabilidades para todos os envolvidos no setor. São responsáveis, administrativa, civil e penalmente, pelos danos causados à saúde das pessoas e ao meio ambiente, quando a produção, a comercialização, a utilização e o transporte, cumprirem o disposto na legislação em vigor, na sua regulamentação e nas legislações estaduais e municipais, as seguintes pessoas:

- O profissional, quando comprovada receita errada, displicente ou indevida (caso de imperícia, imprudência ou negligência).
- O usuário ou o prestador de serviços, quando não obedecer ao receituário. O comerciante que vender o produto sem receituário próprio ou em desacordo com a receita. O registrante, isto é, aquele que tiver feito o registro do produto, que, por dolo ou culpa, omitir informações ou fornecer informações incorretas;

- O produtor que produzir mercadorias em desacordo com as especificações constantes do registro do produto, do rótulo, da bula, do folheto ou da propaganda.
- O empregador que não fornecer equipamentos adequados e não fizer a sua manutenção, necessários à proteção da saúde dos trabalhadores ou não fornecer os equipamentos necessários à produção, distribuição e aplicação dos produtos.

A Lei Estadual nº 15.120 de 19 de janeiro de 2010, dispõe sobre o controle da produção, comércio, uso, consumo, transporte e armazenamento de agrotóxicos, seus componentes e afins no território do Estado de Santa Catarina, para proibir a importação e comercialização no Estado Catarinense de agrotóxicos, cuja comercialização esteja proibida no país de origem. Esta Lei é regulamentada pelo Decreto Estadual nº3.657, de 25 de outubro de 2005 que estabelece competências à Secretaria de Estado da Agricultura e Desenvolvimento Rural através da Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina – CIDASC (SANTA CATARINA, 2007).

A Resolução CONSEMA nº01/2006 (Conselho Estadual do Meio Ambiente) que aprovou a “Listagem das Atividades Consideradas Potencialmente Causadoras de degradação Ambiental” incluiu a produção orizícola nesta listagem e a tornou passível de licenciamento ambiental pela Fundação do Meio Ambiente (FATMA). A Instrução Normativa (IN-12) que instrui o Licenciamento Ambiental de Operação (LAO), vistoria da área para constatar a eficiência do sistema de manejo de águas, bem como apresentar Receituário Agrônômico dos produtos utilizados (CONSEMA, 2006; FATMA, 2006).

## 2.7 - LEGISLAÇÃO APLICADA AO GLIFOSATO

Em âmbito nacional, não há limites legais estabelecidos para glifosato em águas ou solo. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) estabelece limite de 700 µg/l de glifosato em água potável como “limite consultivo de saúde”<sup>19</sup>. Entretanto, a Comunidade Econômica Européia (EEC) estabelece como “concentração máxima admissível” para pesticidas em água potável, como substâncias individuais, o limite de 0,1 g/l, desde que a concentração total de pesticidas não ultrapasse 0,5 g/l (International Association of Environmental Analytical Chemistry, 1994).

A quantidade máxima de resíduo de determinado pesticida que pode ser aceita em cada alimento destinado ao consumo humano é chamada de Limite Máximo de Resíduo (LMR). Estes limites são estabelecidos pelo “Codex Alimentarius Commission”, um corpo subsidiário da FAO (Food and Agriculture Organization) e da WHO (Nunes & Ribeiro, 1999). Na legislação brasileira os pesticidas têm seus LMR, ou tolerância, e intervalo de segurança, ou carência (intervalo entre a aplicação do pesticida e a colheita), estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e seus valores são apresentados na Tabela 03.

Tabela 03 – Limites de tolerância e intervalos de segurança para Glifosato em alimentos, estabelecidos pela ANVISA.

<b>Alimentos</b>	<b>Tolerância</b>	<b>Intervalo de segurança</b>
<b>Frutos</b>		
Ameixa, citrus, maçã, nectarina, pêra, pêssego, uva.	0,2 ppm	15 dias
Banana	0,02 ppm	15 dias
<b>Cereais</b>		
Arroz (grão)	0,2 ppm	ND*
Arroz com casca	0,5 ppm	ND*
Arroz (farelo)	1,0 ppm	ND*
Milho	0,1 ppm	ND*
Trigo	0,05 ppm	ND*
<b>Sementes oleaginosas</b>		
Algodão	3,0 ppm	45 dias
Soja	2,0 ppm	45 dias
<b>Outros produtos</b>		
Cafê (grão)	1,0 ppm	15 dias
Cacau	0,1 ppm	30 dias
Cana-de-açúcar	1,0 ppm	30 dias
Pastagens	0,2 ppm	ND*
Seringueira	Uso não alimentar	ND*
<b>Limite de resíduo não intencional</b>		
Fígado e rim bovinos, caprinos e aves	0,1 ppm	-

ND\* = intervalo de segurança não determinado devido a modalidade de emprego, plantio direto e quebra de dormência.

Fonte: ANVISA, 2013.

Os países integrantes da EEC têm estabelecido LMR de glifosato para frutas e hortaliças (0,10 mg/Kg), para cogumelos selvagens (50,00 mg/Kg) e para

tubérculos (0,10 mg/Kg) (Centre Français du Commerce Extérieur, 1999). Não existe legislação brasileira que defina limites máximos de resíduos para qualquer pesticida em solos, entretanto, a legislação estabelece normas e critérios para a realização de testes preliminares para a avaliação ecotoxicológica de pesticidas. Estes testes consistem em estudos de biodegradabilidade, adsorção/dessorção e mobilidade. Estudos que avaliem o comportamento e destino dos pesticidas em solos de regiões tropicais são limitados em relação àqueles efetuados em regiões de clima temperado. Alguns países definem valores de segurança para alguns ingredientes ativos, de modo que quando se possui concentrações superiores às estabelecidas é necessário tomar medidas corretivas (Polese, 2001).

As águas são divididas em classes pela resolução n.º 20 de 18 de junho de 1986 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (MMA, 2001) e tem limites máximos de resíduos estabelecidos para alguns compostos. Esta resolução traz compostos que já têm seu uso proibido no Brasil, não citando muitos de ampla utilização, dentre estes o glifosato.

## 2.8 – O HERBICIDA GLIFOSATO

Conforme já visto em capítulos anteriores, o uso de agrotóxicos vem crescendo em um ritmo desenfreado, e os herbicidas entram como um dos principais produtos químicos utilizados nas lavouras para controle de plantas invasoras. O glifosato, visto como um desfolhante de alta eficiência, se destaca neste mercado consumidor e o Brasil hoje consome cerca de 200 milhões de litros anualmente e representa cerca de 60% do mercado de herbicidas não seletivos do mundo (Agrural, 2009).

O Glifosate apresenta elevada eficiência na eliminação de ervas daninhas e, na maioria das vezes, não é metabolizado pelas plantas, por este motivo é considerado não seletivo. Em 1971 foi descoberto por um grupo de cientistas, liderado pelo Dr. Franz, da companhia Monsanto (EUA) e hoje lidera cerca de 80% do comércio deste produto (AENDA). Nesta ocorrência foi relatado como herbicida, e hoje são três os tipos de glifosato que vêm sendo comercializados: glifosato-isopropilamônio, glifosato-sesquisódio (patenteados por Monsanto e vendidos como Round-up), e glifosato-trimesium (patenteado por ICI, atual Syngenta). Seja como sal de amônio ou sódio, glifosato é um organofosfato que não afeta o sistema nervoso da mesma maneira que outros organofosforados (em geral inseticidas, inibidores da

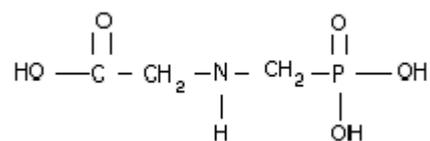
enzima colinesterase). Apesar de o glifosato ser citado como pouco tóxico, há evidências de efeitos deletérios no ambiente, principalmente devido à resistência adquirida por algumas espécies de ervas, após o uso prolongado do herbicida (Brito & Ribeiro, 2001). Estudos realizados no meio ambiente mostram que os solos apresentaram as maiores concentrações de glifosato e de seu principal produto de decomposição, o ácido aminometilfosfônico (AMPA) (Amarante Jr, 2002).

### 2.8.1 - Propriedades Físico-Químicas

O herbicida glyphosate, N-(fosfometil)-glicina, pertence ao grupo químico dos derivados da glicina, sendo um aminoácido análogo ao aminoácido natural. Seu nome é derivado da contração entre glicina + fosfato (BRIDGES, 2003; RODRIGUES & ALMEIDA 2005). É um ácido orgânico fraco formado por uma molécula de glicina e outra de fosfometil, a fórmula química genérica é C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>5</sub>P, segundo arranjo estrutural apresentado na figura..... .

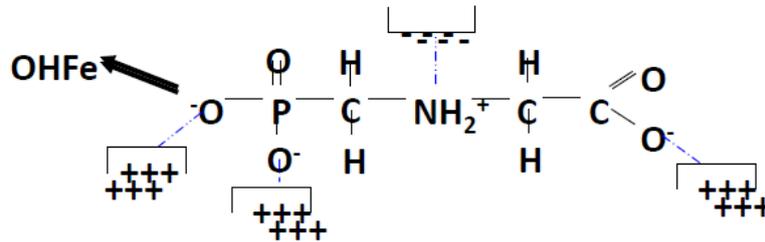
O glifosato tem fórmula molecular C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>5</sub>P (m.m. = 169,1 g/mol) e, na forma de sal de isopropilamônio, apresenta-se acrescido do grupo (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHNH<sub>3</sub><sup>+</sup> (m.m. = 228,2 g/mol)<sup>3</sup>. Em condições ambientais, tanto glifosato quanto seus sais são sólidos cristalinos, muito solúveis em água (12 g/l a 25 °C, para glifosato) e quase insolúveis em solventes orgânicos comuns, tais como acetona e etanol, entre outros. Glifosato funde a 200 °C, possui densidade aparente de 0,5 g/cm<sup>3</sup> e se apresenta bastante estável em presença de luz, inclusive em temperaturas superiores a 60 °C (AGROFIT, 2012). Suas constantes de dissociação (MALLAT; BARCELÓ, 1998) são pK<sub>i</sub> = 0,8; pK<sub>a</sub> = 2,2; pK<sub>a</sub> = 5,4 e pK<sub>4</sub> = 10,2 e estão ilustradas no esquema da Figura 11.

Figura 09 – Arranjo estrutural da molécula de glifosato.



Fonte: ACSA, 2011.

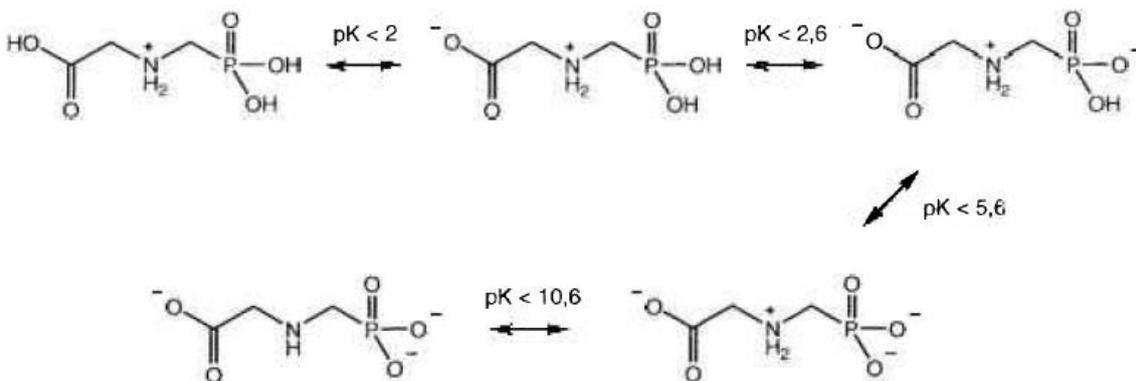
Figura 10 - Características da molécula de Glifosato.



- Baixa pressão de vapor ( $1,31 \times 10^{-2}$  mPa) – pouco volátil
- Alta solubilidade em água ( $12 \text{ g L}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ )
- $\log k_{ow} = -4,1$  (Molécula hidrofílica)
- $pK_a/pK_b$  (“zwitterion”)
- Rapidamente excretado e não se acumula no organismo
- Decomposição microbiana é rápida
- Elevada adsorção

Fonte: Lavorenti, 2012.

Figura 11 – Constantes de ionização do Glifosato

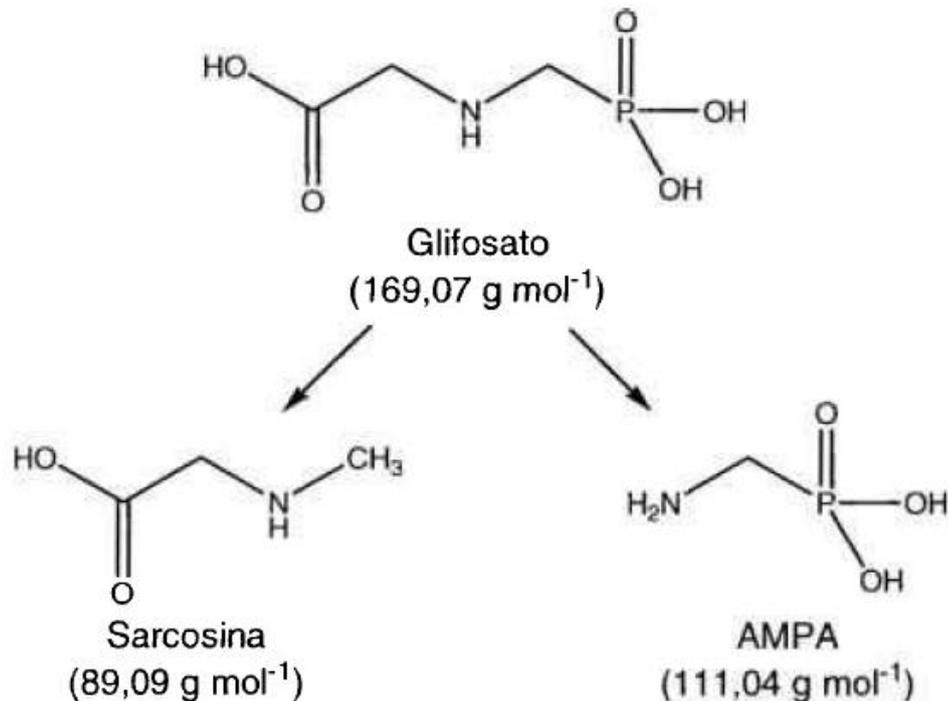


Fonte: Júnior, 2005.

De acordo com a Figura 11, em pH abaixo de 2 o glifosato apresenta carga positiva e protonação no grupo amino. Em pH 2,6 o glifosato apresenta-se com carga zero devido a uma dissociação no grupo fosfônico e a protonação no grupo amino. Entre pH 2,6 e 5,6 inicia-se a dissociação do ácido carboxílico e, a partir de pH 5,6 até pH 10,6 três dissociações podem ocorrer. Em pH superior a 10,6 a molécula de glifosato encontra-se totalmente dissociada. Esta seqüência de dissociações demonstra que os grupos ácidos presentes na estrutura do composto apresentam maior caráter ácido que o grupo amino.

O glifosato possui duas principais rotas de degradação microbiológica (Figura 12). A primeira consiste na clivagem oxidativa da ligação carbono nitrogênio produzindo o ácido aminometilfosfônico (AMPA), o qual pode ser degradado a fosfato inorgânico (JACOB ET. ALL.: 1988). A segunda rota consiste na clivagem da ligação fósforo-carbono por ação da bactéria *Agrobacterium radiobacter* ou da *Enterobacter aeroneges* (enzima C-P liase) produzindo a sarcosina (AMARANTE JÚNIOR ET. ALL., 2002).

Figura 12 – Esquema de degradação do herbicida Glifosato.



Fonte: Júnior, 2005.

A classe toxicológica do glyphosate varia de acordo com a formulação do produto. O Round Up original, o Gliz 480 NA, o Scout, estão agrupados na classe toxicológica IV, pouco tóxica aos mamíferos, enquanto que Round Up Transbord e o Glyphsate Agripec 720 WG estão na classe III, medianamente tóxico (RODRIGUES & ALMEIDA, 2005).

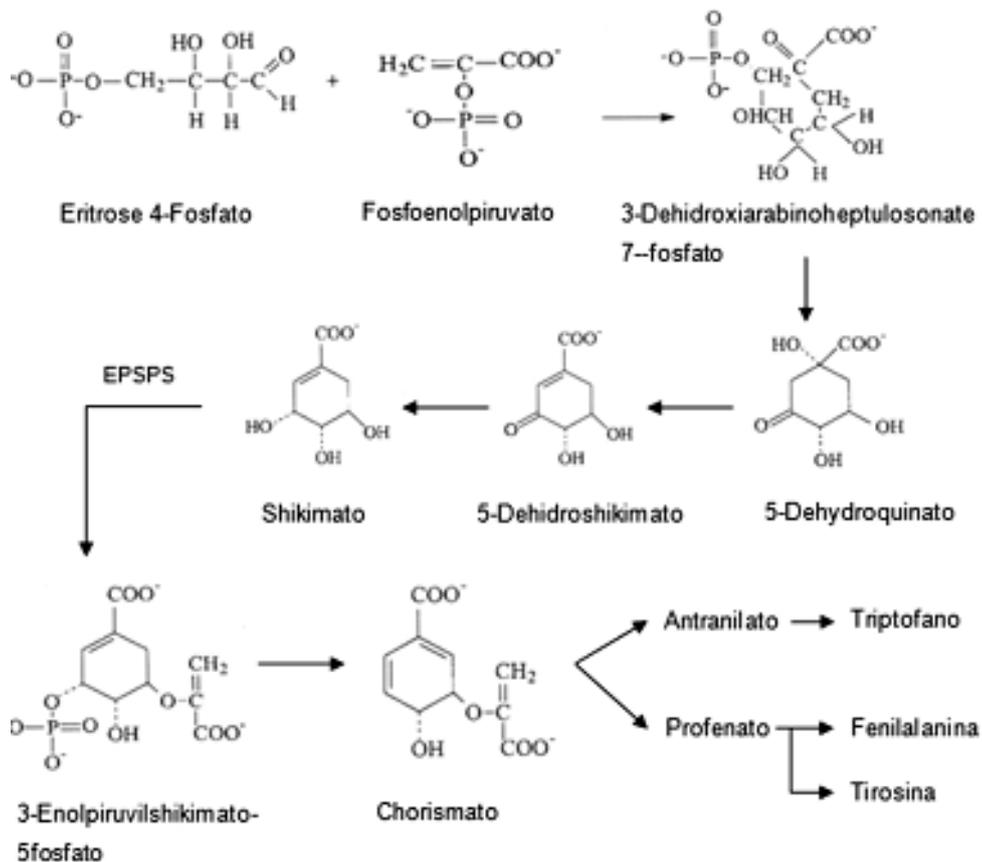
De modo geral, o glifosato é um composto que apresenta baixa toxicidade aos mamíferos embora possua uma ação muito eficaz no combate a ervas daninhas em campos de cultivo. Seu valor de LD50 oral em ratos é de  $5600 \text{ mg kg}^{-1}$  segundo a empresa Monsanto e de  $4230 \text{ mg kg}^{-1}$  segundo a Organização Mundial de Saúde (WHO). A dose de ingestão diária aceitável do glifosato é de  $0,042 \text{ mg}$  por massa corpórea (AMARANTE JUNIOR, ET. ALL., 2002).

## 2.8.2 - Mecanismo de Ação

O glyphosate é um herbicida não seletivo, aplicado em pós-emergência, exercendo efetivo controle de plantas daninhas mono e dicotiledôneas, perenes e anuais (SANTOS et al., 2001). A absorção da molécula na planta acontece pelas folhas, através da cutícula. Após a absorção, a translocação ocorre principalmente via simplasto, que o insere no grupo de herbicidas sistêmicos (RODRIGUES & ALMEIDA, 2005).

Após sua absorção, o glyphosate atua dificultando o crescimento da planta através da produção de aminoácidos aromáticos essenciais, pela inibição da enzima enolpiruvilshikimatofosfatossintase (EPSPS), a qual é responsável pela biossíntese de chorismato, um intermediário na biossíntese da fenilalanina, tirosina e triptofano (Figura 13) (MOURA, 2009).

Figura 13 - Via metabólica para a síntese de aminoácidos aromáticos essenciais nas plantas.



### **2.8.3 - Adsorção de Glifosato sobre os Solos**

O solo é constituído de três fases: sólida, líquida e gasosa. A fase sólida do solo é constituída de matéria inorgânica (argilas minerais) e de matéria orgânica (em geral produto da decomposição de seres vivos). A composição da parte inorgânica do solo depende do estágio de desenvolvimento deste. A fase líquida do solo ocupa o espaço poroso do mesmo constituindo a solução do solo. Esta fase é parte de um sistema dinâmico e aberto, cuja composição é resultante das inúmeras reações que ocorrem com as outras fases que o constituem. Assim sendo, a solução do solo contém, além da água, substâncias minerais, orgânicas e gases dissolvidos.

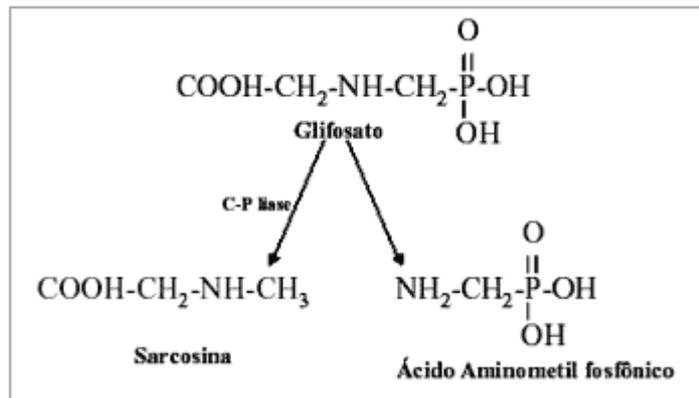
O glifosato no solo apresenta alta capacidade de adsorção e devido a isto, muitos são os estudos que tentam explicar os mecanismos de ligação entre glifosato e solo. Os mais comuns são a troca de ligantes com os óxidos de ferro e alumínio e as pontes de hidrogênio formadas entre o glifosato e as substâncias húmicas presentes no solo (Feng, 1990).

Diversos autores, Nomura (1977), Feng (1990), Morilo (2000), estudaram o efeito do pH na adsorção de glifosato sobre solos. Estes autores mostraram que essa adsorção diminuiu com o aumento do pH da solução solo/água. Esta diminuição na adsorção foi atribuída a um aumento no número de cargas negativas do glifosato, assim como da superfície do solo, resultando em uma maior repulsão eletrostática e, conseqüentemente, na diminuição da adsorção.

### **2.8.4 - Tempo de Meia Vida do Glifosato**

A degradação do glifosato no solo é muito rápida e realizada por grande variedade de microrganismos que usam o produto como fonte de energia, fósforo, nitrogênio e carbono, por meio de duas rotas catabólicas, produzindo o AMPA como o principal metabólito, e sarcosina como metabólito intermediário na rota alternativa (DICK & QUINN, 1995), Figura 14. O AMPA é o produto da biodegradação do glifosato em sistemas naturais antes da mineralização final e a quebra do produto em complexos fosfonados (BARJA & AFONSO, 2005).

Figura 14 – Rotas Metabólicas da Degradação do Glifosato.



Fonte: Monsanto,

<http://www.monsanto.com.br/produtos/herbicidas/glifosato/capitulo6/capitulo6.asp>

Segundo Prata *et al.* (2000), o tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) de degradação do glifosato no solo varia com o tipo de solo e, principalmente, devido à formação de resíduos ligados e a biodegradação. Cheah *et al.*, estudando solos arenosos, encontraram  $t_{1/2}$  = 19,2 dias para o glifosato. Feng e Thompson (1990) mediram os  $t_{1/2}$  do glifosato em solos de uma floresta localizada no Canadá e verificaram que este tempo variava de 45 a 60 dias. Resultados semelhantes foram encontrados por Nomura e Hilton (1977), estudando  $t_{1/2}$  para solos vulcânicos do Havaí. Segundo a Agência de Proteção Ambiental-EPA/EUA (1993), nos solos do Texas o valor de  $t_{1/2}$  para o glifosato é pequeno (3 dias), já para solos de Iowa esse tempo é longo (141 dias).

Segundo a empresa Monsanto do Brasil (2000), o glifosato é rapidamente degradado por microrganismos do solo, sendo que sua meia-vida média (tempo médio necessário para que metade da quantidade aplicada do produto seja degradada) é de 32 dias. Esse resultado foi obtido em 47 estudos conduzidos em campos agrícolas e áreas de reflorestamento em diferentes localidades geográficas.

Estudos em solos brasileiros mostraram que, em argissolo vermelho-amarelo de textura média, a meia-vida do glifosato foi de apenas 8 a 9 dias e não houve influência do histórico de uso do produto. O mesmo se observou em latossolo argiloso, no qual a meia vida do produto foi de 12 dias no solo sem aplicação prévia de glifosato de 22 dias no mesmo solo, após 11 anos de aplicação do produto. Ainda que a meia-vida tenha mostrado pequena variação no solo com o histórico de aplicação do produto, a persistência do glifosato nas condições de solos tropicais em geral é muito curta (Araújo *et al.*, 2003).

Inúmeros estudos tem sido realizados para tentar explicar a atividade da molécula de glifosato no solo. Segundo estudos a sorção do glifosato no solo ocorre em duas fases, sendo a primeira delas praticamente instantânea, contribuindo com a retenção de mais de 90% do total aplicado, e a segunda um pouco mais lenta. Todavia, a fase lenta foi quantificada por Prata et al. (2004) em aproximadamente 10 minutos, tanto no solo sob plantio direto como sob plantio convencional.

### **2.8.5 - Adsorção de Glifosato sobre Argilas**

Nomura e Hilton (1977) estudaram a adsorção e degradação de glifosato em cinco solos havaianos utilizados para cultura de cana-de-açúcar. Estes autores não conseguiram fazer experimentos com isotermas de adsorção, pois o glifosato adsorve em grandes quantidades nestes solos. Esta grande adsorção foi relacionada com a presença de óxidos e hidróxidos das argilas presentes nos solos. Glass (1987) estudou a adsorção de glifosato em três diferentes solos e mostrou que a mesma dependia da capacidade de troca catiônica (CTC) e da quantidade de argilas. Gerritse *et al.* (1996) estudaram a adsorção de glifosato em solos arenosos e observaram que a mesma aumentava com a quantidade de ferro e alumínio e diminuía com o aumento da quantidade de carbono; sendo que em solos onde os teores de  $Fe^{3+}$  e  $Al^{3+}$  são maiores que 1% o glifosato e seu principal produto de degradação, o AMPA, ficam imobilizados. Gimsing *et al.* (2004) estudaram a adsorção de glifosato e fosfato em diferentes solos e concluíram que ambos são adsorvidos fortemente pelos óxidos de  $Fe^{3+}$  e  $Al^{3+}$ , sendo que o pH é o fator mais importante na adsorção destas substâncias.

### **2.8.6 - Adsorção de Glifosato sobre Óxidos de Metais**

Miles e Moye (1988), estudando o processo de adsorção do glifosato em óxidos de alumínio e ferro, observaram uma maior adsorção do glifosato no óxido de ferro em comparação com o óxido de alumínio. Santana *et al.* (2004) estudaram pelo método de espectroscopia infravermelha a interação entre glifosato e óxidos de ferro e alumínio e chegaram a conclusão que em ambos os casos o grupo fosfato do glifosato estava interagindo com os metais.

O estudo da formação de complexos entre glifosato e diversos metais ( $Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) em solução aquosa tem sido muito importante para

compreendermos melhor a interação do glifosato com estes metais no solo. Subramaniam e Hoggard (1988) observaram que, em pH neutro, diversos metais ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) formavam compostos insolúveis com o glifosato e os espectros infravermelhos destes compostos mostravam que os grupos fosfato, amino e carboxílico estavam envolvidos. Por outro lado, Barja *et al.* (2001), estudando a formação de complexos entre glifosato e diversos metais ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Co}^{3+}$ ), observaram que no estado sólido somente o grupo fosfato se liga aos metais e em solução o grupo carboxílico também participa.

### 2.8.7 - Competição entre Glifosato e Fosfato

O mecanismo de adsorção proposto para a interação glifosato-solo é similar ao mecanismo de ligação do fosfato inorgânico. A competição existente entre o fosfato inorgânico e o glifosato pelos sítios de adsorção foi demonstrada em laboratório, porém não tem sido medida no campo (1994).

Gimsing e Borggaard (2001) observaram que o fosfato provoca dessorção do glifosato, mas o inverso não ocorre. McBride e Kung (1989) verificaram que o glifosato foi completamente deslocado do óxido de ferro pelo fosfato. Por outro lado Dion *et al.* (2001) e da Cruz *et al.* (2002) demonstraram que o fosfato pode deslocar o glifosato das argilas, porém, isto foi atribuído à utilização de altas concentrações de fosfato, ou seja, pelo efeito de massas o glifosato é dessorvido das argilas pelo fosfato.

Prata *et al.*, estudando a adsorção e dessorção do glifosato em solos com diferentes concentrações de fósforo, verificaram que a extração do glifosato adsorvido pelo solo é maior quanto maior for a concentração de fósforo presente nesse solo. Observaram ainda que a adsorção do glifosato pelo solo ocorre devido à formação de complexos com os metais dos óxidos; tal processo está relacionado à capacidade dos solos em adsorver fosfato. Existe então uma competição entre o herbicida e os íons fosfato pelos sítios de adsorção específicos existentes no solo, porém, essa competição ocorre somente de forma significativa quando o valor de fósforo presente no solo é superior a  $1.000 \text{ mg dm}^{-3}$ .

A dessorção do glifosato pelo fosfato pode causar sérios problemas para os agricultores, como mostrado por Cornish (1992) que verificou, para o caso de tomates transplantados, uma diminuição significativa na produtividade.

## 2.9 - INSTRUMENTOS DE PERÍCIA E ARBITRAGEM – METODOLOGIAS DE AVALIAÇÃO E REPARAÇÃO DE IMPACTOS E DANOS AMBIENTAIS

Os problemas ambientais, ou questões ambientais, tem si tornado cada vez mais comuns nos dias de hoje e tem ganhado cada vez mais espaço nos tribunais. Tal tema entrou em pauta nas diversas esferas da sociedade, ONGs, sociedade civil, governo, empresariado, comunidade acadêmica, entre outros.

As questões ambientais emergem como nova fonte de legitimidade e de argumentação nos conflitos e podem ser vistas nas seguintes instancias: nas novas áreas jurídicas, nas escolas, dentro das empresas e na sociedade civil (Lopes, 2006).

Nas lutas, simbólicas e de poder, pelas questões ambientais os agentes se esforçar para transformar a estrutura das relações existentes no campo tornando legítimo, ou deslegitimando, práticas sociais ou culturais. Essas lutas simbólicas e de poder entre os agentes sociais derivadas dos distintos tipos de relações por eles mantidas com seu meio natural vem a desencadear muitas vezes o que se convencionou chamar de conflitos ambientais, onde se luta pelo controle dos recursos naturais, por causas derivadas de determinados usos que causam impactos ambientais, etc. (Viégas, 2009).

Nos dias de hoje, em que as interligações entre ciências esta em todas as áreas do conhecimento, a ligação estreita entre as atividades do ser humano, a degradação ambiental e suas conseqüências, tem provocado inúmeros problemas ambientais e, neste sentido, nota-se uma necessidade, também no quesito ambiental, de um diálogo entre as ciências com o objetivo de conciliar desenvolvimento e o meio ambiente saudável (Prigogine, 2002).

Em trabalhos expostos no Quarto Relatório de Avaliação do Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima (IPCC), apresentado em 2007 na França, mostram que as concentrações atmosféricas globais de dióxido de carbono, metano e óxido nitroso aumentaram bastante em conseqüência das atividades humanas desde 1750 e agora ultrapassam em muito só valores pré-industriais determinados com base em testemunhos de gelo de milhares de anos (...). Os aumentos globais da concentração de dióxido de carbono se devem principalmente ao uso de combustíveis fósseis e à mudança no uso da terra. Já os aumentos da concentração de metano e óxido nitroso são devidos principalmente à agricultura.

Neste contexto podemos observar que não se pode dar preferência a uma ciência em específico, pois apenas a cooperação entre as diversas ciências envolvidas é que se pode chegar a um resultado conciso e real. Ignacy Sachs (2002) defende a necessidade de “uma abordagem holística e interdisciplinar, na qual cientistas naturais e sociais trabalhem juntos em favor do alcance de caminhos sábios para o uso e aproveitamento dos recursos da natureza, respeitando a sua diversidade”.

É de fundamental importância a troca de conhecimentos onde haja plenos saberes das relações homem natureza, e para isso necessita-se do conhecimento das ciências humanas e das ciências ambientais. Philipe (2000) diz que a percepção dos problemas ambientais agudo leva a duas constatações principais: o conhecimento sobre os sistemas naturais e suas relações com os sistemas sociais e econômicos é considerado claramente insuficiente e precário para oferecer resposta satisfatória às questões ambientais.

E como instrumento para intermediar a relação homem – natureza existe o direito ambiental, que regulariza o uso sustentável dos recursos naturais garantindo que as futuras gerações tenham acesso aos mesmos recursos, conforme o art. 225 da Constituição Federal que diz o seguinte: “Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações.” Esta disciplina, o direito ambiental, está embasado no conhecimento fornecido pelas diversas áreas que compõem a ciência ambiental.

A própria definição legal de meio ambiente estabelecida pela Lei nº 6.938/1981, que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, tem por escopo características que envolvem várias disciplinas ao estabelecer em seu art. 3º, inciso I, que se entende por meio ambiente “o conjunto de condições, leis, influências e interações de ordem física, química e biológica, que permite, abriga e rege a vida em todas as suas formas” (Brasil, 1981).

### 3.0 - MATERIAIS E MÉTODOS

Marconi e Lakatos (2003, p.83) definem o método científico como o conjunto das atividades que permitem alcançar o objetivo, que é conhecimento válido e verdadeiro, determinando o caminho a ser seguido, detectando erros e auxiliando as decisões do cientista.

O presente trabalho trata-se de uma pesquisa de campo quantitativa – descritiva, a qual busca a validação de hipóteses através de métodos formais e aproximação de projetos experimentais com o objetivo de fornecer dados para verificação dessas hipóteses. A pesquisa contou com a coleta de dados bibliográficos e amostras de água e solo *in loco* para possível localização do produto.

Ainda segundo Marconi & Lakatos (2003, pg. 23), a pesquisa de campo é utilizada com o objetivo de buscar informações, ou conhecimentos, do problema para o qual se procura uma resposta, ou de uma hipótese que se busca comprovação.

#### 3.1 - CARACTERÍSTICAS DA ÁREA EXPERIMENTAL

Para avaliar o período de persistência do Glifosato em terras de arrozais foi desenvolvido atividades em uma propriedade agrícola localizada no município de Timbé do Sul – SC. A lavoura com coordenadas S 28°50.072' e O 049°50.325' a altitude aproximada de 113 metros. Esta propriedade foi escolhida pois representa características típicas da produção de arroz na região. O estudo foi desenvolvido na safra agrícola 2013/2014 e o manejo da cultura foi realizado conforme recomendações da EPAGRI (2012).

O tratamento químico para o controle de plantas daninhas constituiu-se na aplicação do herbicida Zapp Qi 620 no dose de 5 litros por hectare. A aplicação foi realizada em pulverização com trator motorizado a cerca de 30 antes da semeadura.

Figura 15 – Máquina utilizada para aplicação de Glifosato.



Fonte: O autor.

### 3.2 - CONDIÇÕES DE CLIMA, TEMPERATURA E SOLO

Conforme recomendações da EPAGRI (2012), a aplicação foi realizada no período da manhã, entre as 06 e as 08 horas no dia 11 de agosto de 2013. O dia se encontrava, segundo a EPAGRI/CIRAM com umidade relativa aproximada de 80%, temperatura no momento da aplicação em torno dos 18°C e os dias que se seguiram até a 2ª coleta foram ensolarados sem incidência de chuvas ou enxurradas nos pontos de coleta.

O solo ficou todo o período de entre safra, de março à julho, sem ser mexido, restando toda a “palhada” da safra passada exposta no ambiente, ou seja, não disponível para decomposição pelos microorganismos. Somente cerca de 20 dias antes das coletas iniciais é que o produtor entrou na área com o maquinário devido e incorporou a matéria seca ao solo.

### 3.3 – ANÁLISES DE SOLO E ÁGUA

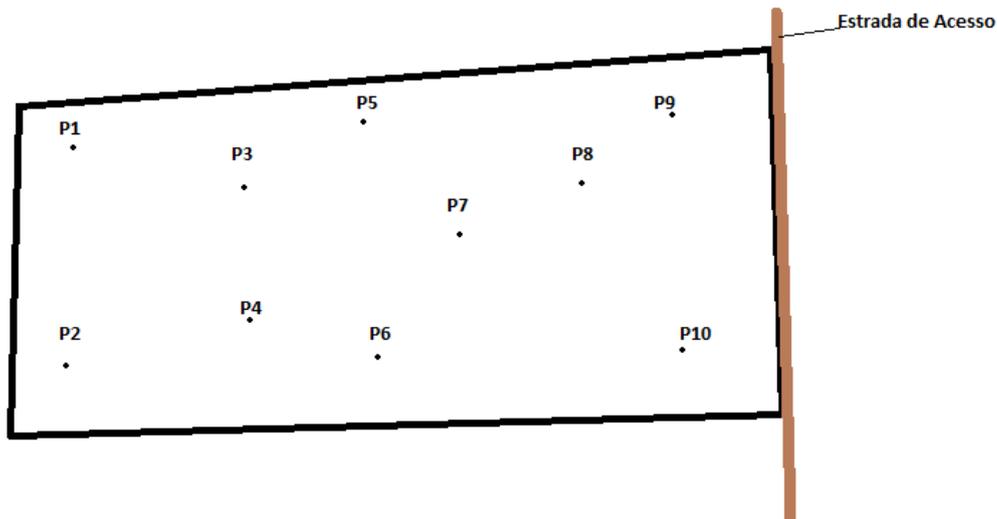
As amostras de solo foram coletadas em uma área cultivada com arroz irrigado, sob condições de solo alagado, na comunidade Nossa Senhora das Graças, cidade de Timbé do Sul – SC. Sendo a primeira coleta realizada 5 dias antes da aplicação, servindo como testemunha, a segunda coleta 24 horas após a aplicação e uma terceira coleta em 10 dias após a aplicação. O solo foi classificado como uma associação entre cambissolos e argilosos.

Segundo a CETESB (1999), a localização dos pontos de amostragem é dada em função do conhecimento existente sobre a hipótese de distribuição dos contaminantes na área. De uma forma geral, a partir de fontes de contaminação pontual, existe uma tendência de distribuição dos contaminantes pela área de forma heterogênea, considerando-se o plano horizontal. A partir de fontes de contaminação dispersa a tendência é que os contaminantes se distribuam de forma homogênea na área, considerando-se o mesmo plano.

Ainda segundo CETESB (1999), a profundidade de coleta deve ser realizada conforme as características do contaminante, sendo que as amostras deverão ser retiradas em profundidade onde ocorra a maior probabilidade de estarem presentes.

A aplicação de glifosato em áreas de produção de arroz irrigado é realizada em regime de pulverização, com auxílio de trator pulverizador, em solo drenado. Visto estas condições, em que temos uma aplicação uniforme e homogênea, foram coletadas 10 sub amostras, totalmente aleatórias, na profundidade de 0 – 10cm, conforme figura 16, que formaram a amostra composta.

Figura 16 – Representação dos pontos de coleta das sub amostras.



Fonte: O autor.

Na tabela 04 estão apresentados os dados das análises físico químicas, das amostras de solos, realizadas pelo Laboratorio de Análises de Solos – EPAGRI, na estação experimental de Ituporanga – SC.

Tabela 04 – Composição físico – química da amostra de solo coletada na camada (profundidade:0 – 10 cm).

<b>Argila (%)</b>	<b>pH em Água</b>	<b>P</b>	<b>K</b>	<b>Matéria Orgânica</b>	<b>Al</b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>
22	5,0	2,8	54,0	2,3	1,0	1,0	0,5

Fonte: Anexo 04.

Tabela 05 – Leitura da análise de solo coletada.

<b>EXPERIMENTO</b>	<b>Argila</b>	<b>Matéria Orgânica</b>	<b>CTC</b>	<b>P</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>
Teste de Glifosato	Classe 3	Baixo	Médio	Muito Baixo	Médio	Baixo	Baixo

As amostras foram colocadas em sacos plásticos transparentes e acondicionadas em geladeira, com temperatura de 2°C, pelo período de 30 dias até serem levadas ao laboratório de análise de contaminantes da Bioagri em Curitiba.

Para fins de comparação, também foi retirada duas amostras compostas de água da mesma área, sendo uma amostra antes da aplicação e a segunda 24hrs após a aplicação de glifosato. Como a área de banhado é drenada para a aplicação do Glifosato, as amostras de água foram coletadas em pequenas possas persistentes no ambiente de estudo. As mesmas foram analisadas pelo laboratório do I-parque – UNESC.

### 3.4 - HERBICIDA

O herbicida utilizado foi o Zapp Qi 620, fabricado e comercializado pela Syngenta, com o nome comum do ingrediente ativo GLIFOSATE POTÁSSICO apresentando 62% do mesmo na fórmula. Foi utilizado o volume de 4,2 litros por hectare, conforme recomendações agronômicas, totalizando 2,604 litros de ingrediente ativo por hectare.

### 3.5 - MÉTODOS DE ANÁLISES EM LABORATÓRIO

As amostras de água foram submetidas à análise no laboratório do Iparque – UNESC, que utilizou os métodos em um Cromatógrafo Iônico, marca Metrohn e modelo 883 Basic Plus, e utilizando uma coluna de ânions, modelo Metrosep A Supp 5.

As amostras de solo foram encaminhadas ao Laboratório Bioagri, em Curitiba – PR, especializado nesse tipo de análise, que utilizou referências metodológicas conforme a última versão do Standard Methods for the Examination of Waste & Water 22nd 2012 (SMWW), EPA e ABNT. AMPA, Glifosato e Glufosinato de amônio: MR-PA004; HPLC-MS/MS.

#### 4.0 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nas análises de solo realizadas no laboratório da Bioagri, não obtivemos resultados significativos na extração do glifosato das partículas do solo, sendo que os resultados analíticos ficaram todos abaixo do limite de quantificação, conforme tabelas abaixo (material íntegro em anexo) fornecidas pela Bioagri:

Tabela 06 – Quantificação de glifosato antes da aplicação do mesmo.

1. Parâmetros	2. Unidade	3. LQ	4. Resultados Analíticos
5. Porcentagem de Sólidos	6. % p/p	7. 0,05	8. 89,2
9. Glifosato	10. ug/kg	11. 100	12. < 100

Fonte: Anexo 01.

Tabela 07 – Quantificação de glifosato 24 horas após a aplicação.

13. Parâmetros	14. Unidade	15. LQ	16. Resultados Analíticos
17. Porcentagem de Sólidos	18. % p/p	19. 0,05	20. 90,3
21. Glifosato	22. ug/kg	23. 100	24. <100

Fonte: Anexo 02.

Tabela 08 – Quantificação de glifosato 10 dias após a aplicação.

25. Parâmetros	26. Unidade	27. LQ	28. Resultados Analíticos
29. Porcentagem de Sólidos	30. % p/p	31. 0,05	32. 89,1
33. Glifosato	34. ug/kg	35. 100	36. <100

Fonte: Anexo 03.

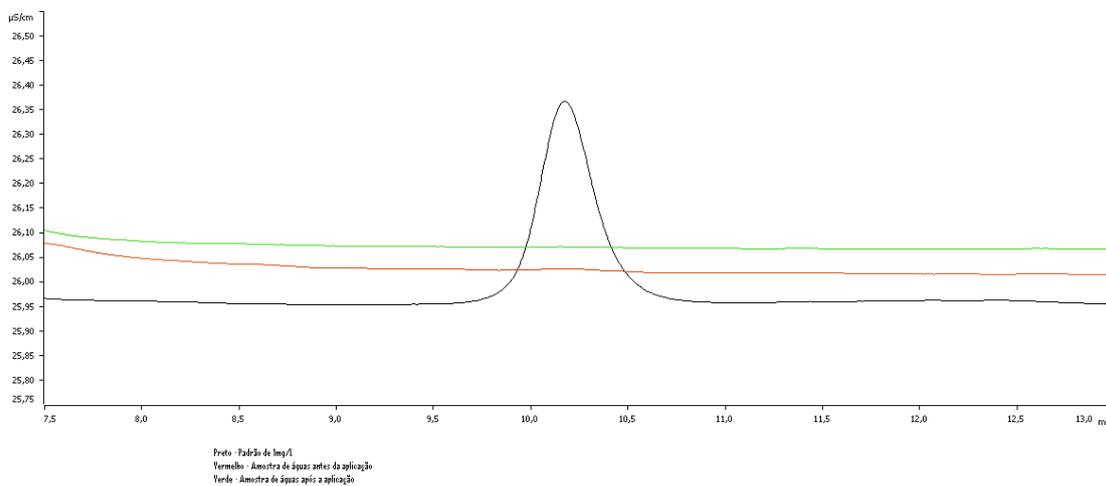
Nas amostras de água realizadas pelo i-Parque na UNESC, também não obtivemos sucesso na extração do Glifosato, conforme tabela e figura apresentadas na página seguinte.

Tabela 09 – Resultados para a amostra de água.

Amostra	Resultados
Antes da Aplicação	< 0,1 mg/L
Após aplicação	< 0,1 mg/L
Padrão de 1mg/L	1,22 mg/L
Padrão de 0,1 mg/L	0,13 mg/L

Fonte: iParque - UNESCO

Figura 17 – Cromatograma das análises.



Fonte: Iparque – UNESCO.

Índice: Linha Preta: Padrão

Linha Vermelha: Amostra de água antes da aplicação.

Linha Verde: Amostra de água após a aplicação.

Frente a não constatação da presença do glifosato nas partículas de solo, mesmo na amostra de 24 horas após a aplicação, iniciamos uma busca pelas possíveis causas e o que pode ter acontecido neste solo. Sendo assim enumeramos algumas questões que poderão auxiliar os peritos e auditores ambientais em situações semelhantes.

Segundo Junior & Santos (2001) a eficiência na extração do glifosato está diretamente ligada ao tipo de solo, sendo que em solos argilosos existe uma elevada competição pelos sítios iônicos do solo, dificultando a extração, enquanto que em solos orgânicos isso não existe, ou em menores quantidades. Ao observarmos as características do solo estudado nos deparamos com um solo argiloso (classe 3) com matéria orgânica considerada Baixa, podendo ser esse um fator determinante na eficiência tecnológica de extração de glifosato do solo.

Uma segunda possibilidade seria o parâmetro estudado. Podemos observar nas análises que foi feita a extração apenas de Glifosato. Segundo Remião (2007), a degradação do glifosato no solo acontece de forma muito rápida e é realizada por uma grande variedade de microorganismos e a baixas temperaturas, efetuando-se por meio de duas vias catabólicas, produzindo o ácido aminometilfosfônico (AMPA), como o principal metabolito, e sarcosina como o metabolito intermediário e alternativo.

Seguindo a citação anterior, podemos constatar um possível problema disciplinar, pois o material foi coletado e armazenado aproximadamente 3 dias em geladeira a temperatura média de 5°C antes de ser encaminhado à UNESC. Ainda no laboratório da UNESC o mesmo foi armazenado sob condições de baixas temperaturas por cerca de 25 dias antes de ser encaminhado ao laboratório da Bioagri. Tempo que pode ter sido suficiente para a degradação do glifosato em AMPA, o qual não foi analisado.

Devido ao comportamento e interações complexas existentes entre as moléculas de Glifosato e o solo algumas reações podem ter ocorrido, devido à mecanismos inerentes ao processo de fugacidade do produto por exemplo, tornando-o de difícil extração das partículas do solo.

## 5.0 - CONCLUSÕES

O glifosato é ligado rapidamente às partículas de solo, assim que aplicado, tornando – o presente na camada mais superficial do mesmo e rapidamente transformado em AMPA, seu principal metabólito da decomposição.

Neste trabalho foi desenvolvida uma pesquisa de campo onde se buscou identificar possíveis índices de contaminação de solo após a aplicação do herbicida glifosato em áreas de arrozais.

Os resultados esperados não foram encontrados, ou seja, nenhum vestígio estatístico de glifosato foi identificado no solo, mesmo sendo a coleta amostral rápida após a aplicação. Alguns pontos foram levantados nos resultados como possibilidades do que ocorreu com o produto, sendo destacada a sua rápida decomposição em AMPA, o qual não foi alvo da pesquisa.

Em possíveis perícias judiciais nesta área deve - se tomar cuidado em relação em qual o tipo de produto à ser analisado, bem como um estudo aprofundado sobre as características físico químicas do solo, visto que foi realizado análises em 2 laboratórios renomados e não foi identificado o glifosato em nenhuma das análises.

No entanto, mesmo considerando-se os resultados obtidos, quando não foi possível identificar o glifosato aplicado em uma cultura de arroz irrigado, eles na realidade traduzem as dificuldades inerentes à identificação de determinados tipos de poluentes e compostos químicos, à exemplo da substância objeto de investigação neste trabalho. Mas, em pesquisa com esse enfoque, por vezes os resultados negativos também se constituem em valiosas contribuições para o aperfeiçoamento dos métodos utilizados. Nesse contexto, o comportamento do glifosato nos diversos compartimentos ambientais, as rápidas transformações às quais ele é submetido, bem como as suas interações químicas, físico-químicas e biológicas no solo e na água fazem com que sejam necessários novos estudos com vistas ao aperfeiçoamento dos métodos de amostragem de campo, e identificação em laboratório.

## REFERENCIAS

AGROPECUÁRIA CIENTÍFICA NO SEMI ÁRIDO. Riscos Toxicológicos do herbicida Glyphosate. Junho de 2011. Disponível em <http://150.165.111.246/ojs-patos/index.php/ACSA/article/viewFile/130/pdf>. Acessado em 15/10/2013.

AGROTÓXICOS E AMBIENTE / editores técnicos, Célia Maria Maganhotto de Souza Silva, Elizabeth Francisconi Fay – Brasília, DF : Embrapa Informação Tecnológica, 2004. 400p.

AGRURAL. Decisão sobre glifosato agrada indústria nacional. Disponível em [http://www.agrural.com.br/index.php?option=com\\_content&task=view&id=29531&Itemid=233](http://www.agrural.com.br/index.php?option=com_content&task=view&id=29531&Itemid=233). Acessado em 15/10/2013.

AMARANTE Jr., O. P.; SANTOS, T. C. R.; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L.; Quim. Nova 2002.

ANVISA & UFPr. Seminário de mercado de agrotóxico e regulação. ANVISA, Brasília, 11 abril de 2012.

ANVISA 2002. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos. Relatório Anual 4/06/2001 – 30/06/2002. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Brasília.

ANVISA. Nota técnica. Reavaliação toxicológica do ingrediente ativo parationa metílica, 2012a.

ANVISA, <http://www.anvisa.gov.br/alimentos/tox/mono/g01.htm>, acessada em Outubro de 2013.

AMARANTE-JÚNIOR, O. P.; SANTOS, T. C. R.; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. Química Nova, V. 25, n. 4, p. 589-593, 2002.

ARAÚJO, A. S. F. Biodegradação, extração e análise de glifosato em dois tipos de solos. Dissertação de mestrado. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002. 72 p.

BARJA, B. C.; AFONSO, M. S. Aminomethylphosphonic acid and glyphosate adsorption onto goethite: a comparative study. Environmental Science & Technology, Iowa, v.39, n.2, p.585-592, 2005.

BOSCOV, M. E. G. (1997). Contribuição ao Projeto de Sistemas de Contenção de Resíduos Perigosos Utilizando Solos Lateríticos. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 269p.

BARJA, B. C.; HERSZAGE, J.; dos Santos Afonso, M.; POLYHEDRON 2001, 20, 1821.

BORGES FILHO, Luis Epaminondas. 2001. O DESENVOLVIMENTO DO PLANTIO DIRETO NO BRASIL : A conjunção de interesses entre agricultores, industria e o

estado. 126 p. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Econômico, Espaço e Meio Ambiente) – Faculdade de Economia, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BRASIL. Lei nº 6.938, de 31, de agosto de 1981. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br>

BRITO, NATILENE MESQUITA; RIBEIRO, MARIA LÚCIA. Glifosato: Propriedades, toxicidade, usos e legislação. Departamento de Tecnologia Química, Universidade Federal do Maranhão, 2001.

CASPER, B.B., JACKSON, R.B. Plant competition underground. Annual Review Ecology and Systematic, Palo Alto, v.28, p.545-570, 1997.

CENTRE FRANÇAIS DU COMMERCE EXTÉRIEUR; Em Les Residus de Pesticides dans les Fruits et Legumes et les Pommes de Terre dans les Pays d'Europe Occidentale; CFCE: Paris, 1999, v. 2.

CETESB, Investigação Confirmatória. Projeto CETESB, 1999.

CHEAH, U. B.; KIRKWOOD, R. C.; LUM, K. Y. Adsorption, desorption and mobility of four commonly used pesticides in Malaysian agricultural soils. 1997.

COLODEL, Cristiane. Adsorção. Março de 2013. Disponível em <http://www.ebah.com.br/content/ABAAABcFwAD/adsorcao>, à 25/08/2013.

CORNISH, P. S.; AUST. J. Exper. Agric. 1992, 32, 395.

DA CRUZ, L. H.; DE SANTANA, H.; ZAIA, C. T. B. V.; ZAIA, D. A. M.; J. BRAZ. Chem. Soc., submetido; - - Da Cruz, L. H.; Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Londrina, Brasil, 2002.

DEMUELENAERE, Rafael Gerard de Almeida. Caracterização de Propriedades de Transporte de Metais Pesados em Solos Residuais do Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado, PUC – Rio. Certificação Digital Nº 0210667/CA.

DICK, R. E.; QUINN, J. P. Glyphosate-degrading isolates from environmental samples: occurrence and pathways of degradation. Applied Microbiology Biotechnology, Berlin, v.43, n.3, p.545-550, 1995.

DYMINSKI, Andréa Sell – Contaminação de Solos e Águas Subterrâneas. Publicado na web em outubro de 2006. Disponível em [http://www.cesec.ufpr.br/docente/andrea/TC019 Contaminacao de solos.pdf](http://www.cesec.ufpr.br/docente/andrea/TC019%20Contaminacao%20de%20solos.pdf).

DZOMBACK, D. A.; MOREL, F. M. M. (1990). Surface Complexation Modeling:

- DION, H. M.; HARSH, J. B.; HILL Jr., H. H.; J. Radioanal. Nucl. Chem. 2001, 249, 385.

- EBAH, **Adsorção.** Disponível em <http://www.ebah.com.br/content/ABAAABcFwAD/adsorcao>, acessado em 26/02/2014.

EMBRAPA. Normas gerais sobre o uso de agrotóxico. Disponível em <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Uva/UvasViniferasRegioe sClimaTemperado/agrotoxi.htm>. Acessado em 14/10/2013.

FAGUNDES, Júnio René Toledo; ZUQUETTE, Lázaro Valentin. Capacidade de sorção de materiais inconsolidados residuais da Formação Botucatu, região de São Carlos (SP), Brasil. Setembro de 2009. Disponível em [http://www.sbgeo.org.br/pub\\_sbg/rbg/vol39\\_down/3903/11169.pdf](http://www.sbgeo.org.br/pub_sbg/rbg/vol39_down/3903/11169.pdf), à 13/08/2013.

FALONE, Sandra Zago; VIEIRA, Eny Maria. Adsorção/Dessorção do explosivo tetril em turfa e em argilossolo vermelho amarelo. Instituto de Química de São Paulo, USP. 2004.

FENG, J. C.; THOMPSON, D. G.; J. Agric. Food Chem. 1990.

FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. (1979). Groundwater. Prentice Hall, Inc. U.S. 604p.

GALLI, A.J.B - alguns aspectos da utilização do herbicida glifosato na agricultura, Monsanto, 2005.

GAVRILESCU, M. Fate of pesticides in the environment and its bioremediation. Engineering in Life Sciences. v.5, n.6, p.497-526, 2005.

GERRITSE, R. G.; BELTRAN, J.; HERNANDEZ, F.; Aust. J. Soil Res. 1996, 34, 599.

GIMSING, A. L.; BORGGAARD, O. K.; BANG, M.; Eur. J. Soil Sci. 2004, 55, 183.

GIMSING, A. L.; BORGGAARD, O. K.; Clays Clay Miner. 2001, 49, 270.

GLASS, R. L.; J. Agric. Food Chem. 1987, 35, 497.

<http://www.anvisa.gov.br/alimentos/tox/mono/g01.htm>, acessada em Janeiro 2001.

[http://www.anvisa.gov.br/consulta/117\\_2000.htm](http://www.anvisa.gov.br/consulta/117_2000.htm), acessada em Janeiro 2001.

<http://www.mma.gov.br/port/CONAMA/res/res86/res2086.html>, acessada em Janeiro 2001.

<http://www.aenda.org.br/anews064.htm>, acessada em Março 2005.

Hydros Ferric Oxide. New York: Wiley-Interscience.

IBAMA, Avaliação do Potencial de Periculosidade Ambiental (PPA) de Agrotóxicos e Afins. Disponível em <http://www.ibama.gov.br/qualidade-ambiental/avaliacao-do-potencial-de-periculosidade-ambiental-ppa/tudo>. Acessado em 20/01/2014.

INTERNATIONAL ASSOCIATION OF ENVIRONMENTAL ANALYTICAL CHEMISTRY; Em Sample Handling of Pesticides in Water; Active: Barcelona, 1994. Junior, J.M.F.; Lima, E.L.; Pinto, J.C.; Machado, F. **Monitoramento *in situ* e em tempo real de variáveis morfológicas do poli(cloreto de vinila) usando espectroscopia NIR**. Polímeros, vol. 19 n°2 São Carlos, 2009.

JUNIOR, Ozelito Possidônio de Amarante; SANTOS, Teresa Cristina Rodrigues. **Métodos de Extração e Determinação do Herbicida Glifosato: Breve Revisão**. Departamento de Tecnologia Química, Universidade Federal do Maranhão, 2001.

JACOB, G. S.; GARBOW, J. R.; HALLAS, L. E.; KIMACK, N. M.; KISHORE, G. M.; SCHAEFER, J. Metabolism of glyphosate in *Pseudomonas* sp. strain LBr. Applied Environmental Microbiology, v. 54, n. 12, p. 2953-2958, 1988.

LAKATOS, Eva Maria; MARCONI, Marina de Andrade. Fundamentos da Metodologia Científica. 5° Edição, 2003.

LARSON, S. J.; CAPEL, P.D; GOOLSBY, D. A.; ZAUGG, S. D.; M SANDSTROM, M. W. Relations between pesticides use and riverine flux in the Mississippi river basin. Oxford, 1995.

LAVORENTI, A., Glifosato e sua Persistencia no Solo. Esalq, USP. 2012.

LEONARD, R. A., Movement of pesticides into surface Waters, In: CHENG, H.H (Ed). Pesticides in the soil environment. Madison: Soil Science Society of America, 1990.

LOPES, José Sergio Leite. Sobre Processos de 'ambientalização' dos conflitos e sobre dilemas de participação. Horizontes Antropológicos, 2006.

LUCHESE, Geraldo. Agrotóxicos: Construção da Legislação. Disponível em [http://bd.camara.gov.br/bd/bitstream/handle/bdcamara/2227/agrotoxicos\\_construcao\\_lucchese.pdf?sequence=1](http://bd.camara.gov.br/bd/bitstream/handle/bdcamara/2227/agrotoxicos_construcao_lucchese.pdf?sequence=1). Acessado em 14/10/2013.

MACKAY, D. Multimedia environmental models: the fugacity approach. Chelsea: Lewis Publishers, 1991. 257p.

MALLAT, E.; BARCELÓ, D. Analysis and degradation study of glyphosate and of aminomethylphosphonic acid in natural waters by means of polymeric and ion-exchange solid-phase extraction columns followed by ion chromatography-post-column derivatization with fluorescence detection. Journal of Chromatography A, v. 823, p. 129-136, 1998.

MANGELS, G. Behaviour of the imidazolinone herbicides imidazolinone: a review of literature, 1991.

MARCHEZAN, E. et al. Rice herbicides monitoring in two Brazilian rivers during the rice growing season. Sci. Agric., v. 64, n. 2, p. 131-137, 2007.

MCBRIDE, M.; KUNG, K. H.; J. Soil Sci. Soc. Am. 1989, 53, 1668.

MEURER, José Egon. 2000. FUNDAMENTOS EM QUÍMICA DO SOLO. Porto Alegre: Genesis. 174p.

MEZZARI, I.A., 2002, Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, Brasil.

MOURA, E.E.S. Determinação da toxicidade aguda e caracterização do risco ambiental do herbicida Roundup (glifosato) sobre três espécies de peixes. Natal-RN: Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 45f. 2009.

MONSANTO. MATERIA PRIMA: GLIFOSATO. Capítulo VI, Comportamento do Glifosato no Solo e na Água. Disponível em <http://www.monsanto.com.br/produtos/herbicidas/glifosato/capitulo6/capitulo6.asp> Acessado em 22/01/2014.

MULLER, D. K.; HAMILTON, P.A.; HELSEL, D. R.; HITT, K. J.; RUDDY, B. C. Nutrients in groundwater and surface water of the United States: an analysis of data through 1992. Denver: United States Geological Survey, 1995.

MILES, C. J.; MOYE, H. A.; J. Agric. Food Chem. 1988, 36, 486.

NOBRE, M.M.M. (1987). Estudo Experimental do Transporte de Poluentes em Solos Argilosos Compactados. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Civil da PUC-RJ. 214p.

NAKANO, Y. et al. A study on pesticide runoff from paddy fields to a river in rural region-1: field survey of pesticide runoff in the Kozakura river, Japan Water Research, v. 38, n. 13, p. 3017-3022. 2004.

NOBRE, M.M.M. (1987). Estudo Experimental do Transporte de Poluentes em Solos Argilosos Compactados. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Civil da PUC-RJ. 214p.

- NOMURA, H. S.; HILTON, H. W.; Weed Res. 1977.

- NUNES, G. S.; RIBEIRO, M. L.; Pesticidas: Rev. de Ecotox. e Meio Amb. 1999,9, 31.

- OLIVEIRA, Shirlei Aparecida de. Estudo de Adsorção de Metais Pesados em Zeólitas para Fins de Uso em Barreira Reativa. Dissertação de Mestrado. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

- OLIVEIRA JR, R.S.; REGITANO, J.B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: MELO, V.F.; GUERRA, N.; OLIVEIRA JR. R.S.; CONSTANTIN, J.; OLIVEIRA NETO, A.M.; DAN, H.A.; TAKANO, H.K.; FORNAZZA, F.G.F. POTENCIAL DE LIXIVIAÇÃO DE HERBICIDAS UTILIZADOS NA CULTURA DA CANA-DE-AÇÚCAR . XXVIII CBCPD, 2012, Campo Grande, MS / Área 3 - Comportamento de herbicidas no ambiente.

- PARAÍBA, Lourival Costa; SAITO, Maria Lúcia. Distribuição ambiental de poluentes orgânicos encontrados em lodos de esgoto. *Pesq. agropec. bras.*, Brasília, v.40, n.9, p.853-860, set. 2005.
- PRATA, F.; CARDINALI, V. C. B.; LAVORENTI, A.; TORNISIELO, V. L.; REGITANO, J. B. Glyphosate sorption and desorption in soils with different phosphorous levels. *Sci. Agríc.*, Piracicaba, v. 60, n. 1, pp. 175-80, 2004.
- PAINEL Intergovernamental de Mudanças do Clima. Mudança do Clima 2007: a base das Ciências Físicas. fev. 2007. Disponível em: <<http://www.mct.gov.br...>>. Acesso em: 13 de outubro de 2013.
- PARAIBA, L.C.; CARRASCO, J.M.; BRU, R. Level IV fugacity model by a continuous time control system. *Chemosphere*, v.38, p.1763-1775, 1999.
- PERES, F 2003a. Onde mora o perigo? O processo de desenvolvimento de uma metodologia de diagnóstico rápido da percepção de risco no trabalho rural. Tese de doutorado. Unicamp, Campinas.
- PERIN, Guido. *Ecotoxicologia integrada quantitativa*. Joinville, SC : UNIVILLE, 2005.
- PEREIRA, E.M.; CHANG, H,K.; SOTO, M.A.A. **Estimativa de Alguns Parametros de Transporte de Contaminantes para Solos Brasileiros**. *Geociencias*, Vol. 30 n°3, São Paulo, 2011.
- PHILIPPI JR. Arlindo; TUCCI, Carlos E. Morelli; HOGAN, Daniel Joseph; NAVEGANTES, Raul. Uma visão atual e futura da interdisciplinaridade em C & T ambientais. In: PHILIPPI JR. Arlindo; TUCCI, Carlos, E. Morelli; HOGAN, Daniel Joseph; NAVEGANTES, Raul. *Interdisciplinaridade em Ciências Ambientais*. São Paulo: Signus. 2000.
- PINTO, C. S. (2000). *Curso Básico de Mecânica dos Solos*. Oficina de Textos. 247p.
- PITELLI, R.A - *Alguns Aspectos da Utilização do Herbicida Glifosato na Agricultura*, fcav/ unesp – Jaboticabal – 2005.
- POLESE, L.; Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista, Brasil, 2001.
- PRATA, F.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J. B.; TORNISIELO, V. L.; *Rev. Bras. Ci.Solo* 2000.
- PRIGOGINE, Ilya. *O fim das certezas: tempo, caos, e as leis da natureza*, 2002.
- REMIÃO, Fernando. *GLIFOSATO*. Trabalho realizado no âmbito da disciplina de Biotoxicologia. Faculdade de Farmacia da Universidade do Porto. 2007.
- RIBEIRO, Deise Helena Baggio; VIEIRA, Eliane. Avaliação do impacto de agrotóxicos no ambiente. *Infobibos, Informações Tecnológicas*, 2010. Disponível em [http://www.infobibos.com/Artigos/2010\\_2/agrotoxicos/](http://www.infobibos.com/Artigos/2010_2/agrotoxicos/), acessado em 12/10/2013.

- RIBEIRO, L. D. et al (2003). Contaminação por Metais Pesados em Santo Amaro da Purificação- BA – Uso de Técnicas de Hidrometalurgia no Reprocessamento de Resíduos Perigosos. V Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental. REGEO.
- RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. Guia de herbicidas. 5.ed. Londrina: 2005.
- RUTHVEN, D. M., 1984, Principles of adsorption and adsorption processes. New York: Wiley.
- SANTANA, H.; TONI, L. R. M.; BENETOLI, L. O. B.; ZAIA, C. T. B. V.; ROSA Jr., M.; ZAIA, D. A. M.; Geoderma, submetido; Rosa Jr., M.; Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Londrina, Brasil, 2004.
- SANTOS, I. C.; SILVA, A.A.; FERREIRA, F.A.; et al. Eficiência de glyphosate no controle de *Commelina benghalensis* e glyphosate no controle de *Commelina benghalensis* e *Commelina difusa*. Planta Daninha, v.19, p.135-143, 2001.
- SCHREIBER, Fábio. Volatilização de clomazone e ocorrência de agrotóxicos e hormônios esteróides na água potável e da chuva de regiões orizícolas do Sul do Brasil. Dissertação de mestrado – UFPel, 2012.
- SILVA, O. C. Tecnologia de aplicação de fungicidas. In: CANTERI, M. G.; PRIA, M. D.; SILVA, O. C. (Eds.) Principais doenças fúngicas do feijoeiro. Ponta Grossa: UEPG, p.127-137, 1999.
- SINDAG. Sindicato Nacional das Indústrias de Defensivos Agrícolas. Dados de produção e consumo de agrotóxicos. Disponível em [www.sindag.com.br](http://www.sindag.com.br), acessado em 06/10/2013.
- SINITOX (Sistema Nacional de Informações Tóxico-farmacológicas) 2003. Casos registrados de intoxicação e/ou envenenamento. Disponível em [www.fiocruz.br/sinitox/2002/brasil2002.htm](http://www.fiocruz.br/sinitox/2002/brasil2002.htm). Acessado em 06/10/2013.
- SPADOTTO, Claudio Aparecido, ph.D. Abordagem Interdisciplinar na Avaliação Ambiental de Agrotóxicos. Embrapa Meio Ambiente. Revista Núcleo de Pesquisa Interdisciplinar, São Manoel, 10/05/2006. HTTP.:/ [WWW.fmr.edu.br/npi\\_2.php](http://WWW.fmr.edu.br/npi_2.php). 9p.
- SUBRAMANIAM, V.; HOGGARD, P.; J. Agric. Food Chem. 1988, 36, 1326.
- SUMNER, P. E.; SUMNER, S. A. Comparison of new drift reduction nozzles. Saint Joseph: ASAE. v.156, n.99, p.17, 1999.
- USEPA, Environmental Protection Agency (1992c) – Technical Resource Document: Batch-type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals, EPA/530-SW-87-006-F. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington.
- VASQUES, A.R., 2008, Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, SC, Brasil.

- VIÉGAS, RODRIGO NUNES. As Resoluções de Conflitos Ambientais: da retórica da justiça para a retórica de eficácia. Trabalho apresentado no XIV Congresso Brasileiro de Sociologia – SBS no GT 32 – Sociedade e Ambiente, realizado no Rio de Janeiro – RJ, julho de 2009.
  
- WILLIAMS, G.M.; KROES, R.; MUNRO, I.C. Safety evaluation and risk assessment of the herbicide Roundup and its active ingredient, glyphosate, for humans. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, v.31, n.2, p.117- 165, 2000.
  
- WORLD HEALTH ORGANIZATION; Glyphosate: Environmental Health Criteria, Genebra: WHO, 1994, p. 159.

## ANEXOS

## ANEXO 01 – RESULTADO DA AMOSTRA BRANCA, BIOAGRI.



<b>RESUMO DOS RESULTADOS DA AMOSTRA Nº 266807/2013-0</b> Processo Comercial Nº 26165/2013-1
--

DADOS REFERENTES AO CLIENTE	
<b>Empresa solicitante:</b>	Fundação Educacional de Criciúma - Fucri IPAT
<b>Endereço:</b>	Avenida Universitária, 1105 - - Universitário - Criciúma - SC - CEP: 88.806-000 .
<b>Nome do Solicitante:</b>	Luciana Onofre

DADOS REFERENTES A AMOSTRA			
<b>Identificação do Cliente:</b>	Branco		
<b>Amostra Rotulada como:</b>	Solo		
<b>Coletor:</b>	Interessado	<b>Data da coleta:</b>	12/08/2013
<b>Data da entrada no laboratório:</b>	12/11/2013 15:12	<b>Data de Elaboração do RRA:</b>	20/11/2013

**RESULTADOS PARA A AMOSTRA**

Parâmetros	Unidade	LQ	Resultados analíticos
Porcentagem de Sólidos	% p/p	0,05	89,2
Glifosato	µg/kg	100	< 100

**Notas**  
LQ = Limite de Quantificação.

**Abrangência**  
O(s) resultado(s) referem-se somente à(s) amostra(s) analisada(s).  
Este Resumo de Resultados só pode ser reproduzido por inteiro e sem nenhuma alteração.

**Dados de Origem**  
Resumo dos resultados da amostra nº 266807/2013-0 preparado com os dados dos relatórios de ensaio: 266807/2013-0 - Piracicaba, 266807/2013-0 - Alimentos anexados a este documento.

Chave de Validação: 33f0f6289f122f6cf502b42f8a6ac

  
 Milena Falquetto  
 Controle de Qualidade  
 CRBio 46737102 D - 1ª Região

## ANEXO 2: RESULTADO DA AMOSTRA REFERENTE À 1º COLETA.



<b>RESUMO DOS RESULTADOS DA AMOSTRA Nº 266809/2013-0</b> Processo Comercial Nº 26165/2013-1
--

<b>DADOS REFERENTES AO CLIENTE</b>	
<i>Empresa solicitante:</i>	Fundação Educacional de Criciúma - Fucri IPAT
<i>Endereço:</i>	Avenida Universitária, 1105 - - Universitário - Criciúma - SC - CEP: 88.806-000 .
<i>Nome do Solicitante:</i>	Luciana Onofre

<b>DADOS REFERENTES A AMOSTRA</b>			
<i>Identificação do Cliente:</i>	1º coleta 12/08/2013 - 24h após aplicação		
<i>Amostra Rotulada como:</i>	Solo		
<i>Coletor:</i>	Interessado	<i>Data da coleta:</i>	12/08/2013
<i>Data da entrada no laboratório:</i>	12/11/2013 15:14	<i>Data de Elaboração do RRA:</i>	20/11/2013

**RESULTADOS PARA A AMOSTRA**

Parâmetros	Unidade	LQ	Resultados analíticos
Porcentagem de Sólidos	% p/p	0,05	90,3
Glifosato	µg/kg	100	< 100

**Notas**

LQ = Limite de Quantificação.

**Abrangência**

O(s) resultado(s) referem-se somente à(s) amostra(s) analisada(s).

Este Resumo de Resultados só pode ser reproduzido por inteiro e sem nenhuma alteração.

**Dados de Origem**

Resumo dos resultados da amostra nº 266809/2013-0 preparado com os dados dos relatórios de ensaio: 266809/2013-0 - Piracicaba, 266809/2013-0 - Alimentos anexados a este documento.

Chave de Validação: d0fc957bdee7b1e72151df4c362b5324

  
 Milena Balqueto  
 Controle de Qualidade  
 CRBio 46737101 D - 1ª Região

## ANEXO 3: RESULTADO DA AMOSTRA REFERENTE À 2º COLETA.



**RESUMO DOS RESULTADOS DA AMOSTRA Nº 266811/2013-0**  
 Processo Comercial Nº 26165/2013-1

**DADOS REFERENTES AO CLIENTE**

<b>Empresa solicitante:</b>	Fundação Educacional de Criciúma - Fucri IPAT
<b>Endereço:</b>	Avenida Universitária, 1105 - - Universitário - Criciúma - SC - CEP: 88.806-000 .
<b>Nome do Solicitante:</b>	Luciana Onofre

**DADOS REFERENTES A AMOSTRA**

<b>Identificação do Cliente:</b>	2º coleta 23/08/2013 - 10 dias após aplicação		
<b>Amostra Rotulada como:</b>	Solo		
<b>Coletor:</b>	Interessado	<b>Data da coleta:</b>	23/08/2013
<b>Data da entrada no laboratório:</b>	12/11/2013 15:15	<b>Data de Elaboração do RRA:</b>	20/11/2013

**RESULTADOS PARA A AMOSTRA**

Parâmetros	Unidade	LQ	Resultados analíticos
Porcentagem de Sólidos	% p/p	0,05	89,1
Glifosato	µg/kg	100	< 100

**Notas**  
LQ = Limite de Quantificação.

**Abrangência**  
O(s) resultado(s) referem-se somente à(s) amostra(s) analisada(s).  
Este Resumo de Resultados só pode ser reproduzido por inteiro e sem nenhuma alteração.

**Dados de Origem**  
Resumo dos resultados da amostra nº 266811/2013-0 preparado com os dados dos relatórios de ensaio: 266811/2013-0 - Piracicaba, 266811/2013-0 - Alimentos anexados a este documento.

Chave de Validação: e470bebe3ab1aa83974b04dac6bfb6

  
 Milena Falquetto  
 Controle de Qualidade  
 CRBio-46737101-D - 1ª Região

# RESULTADO DA AMOSTRA DE SOLO ENVIADA À EPAGRI.



Governo do Estado de Santa Catarina  
Secretaria de Estado da Agricultura e da Pesca  
**Epagri** Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina



## Laboratório de Análise de Solos

Integrante da Rede Oficial de Laboratórios de Análise de Solos  
e de Tecido Vegetal dos Estados do RS e SC - Rolas

### Relatório de Análise de Solo

Produtor...: Daniel V. Pezente - 068.645.879-67  
Localidade.: Centro  
Município...: TIMBÉ DO SUL  
Remetente...: GR Araranguá  
Município...: ARARANGUÁ

Nº do Relatório: 9503  
Data Entrada: 30/08/2013  
Data Emissão: 06/09/2013  
Análise.....: Particular

Nº da Amostra	Ref.	% Argila m/v	pH-Água 1:1	Índice SMP	P mg/dm <sup>3</sup>	K mg/dm <sup>3</sup>	M.O. %	Al cmolc/dm <sup>3</sup>	Ca cmolc/dm <sup>3</sup>	Mg cmolc/dm <sup>3</sup>
11320	01	22	5,0	5,5	2,8	54,0	2,3	1,0	1,0	0,5

Nº da Amostra	Ref.	H + Al cmolc/dm <sup>3</sup>	CTC pH7.0 cmolc/dm <sup>3</sup>	% Saturação na CTC			Relações		
				Al	V	S	Ca/Mg	Ca/K	Mg/K
11320	01	7,7	9,33	38,06	17,44	1,63	2,04	7,24	3,54

  
CRISTIANO MORA -MSc  
QUÍMICO CRQ XIII 13100823  
Responsável Técnico

B2DD6C0A-5156-4482-90B5-7BDA8AD38DP4

Epagri - Estação Experimental de Ituporanga - Laboratório de Análise de Solo

Estrada Geral Lageado Águas Negras, 453 - Caixa Postal 121 - CEP 88.400-000 - Ituporanga - SC

Home Page: [www.epagri.sc.gov.br](http://www.epagri.sc.gov.br) - email: [las-eeitu@epagri.sc.gov.br](mailto:las-eeitu@epagri.sc.gov.br)

Fone/Fax: (47) 3533-1409