



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UNB

CENTRO DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL - CDS

**CONTAMINAÇÃO QUÍMICA DE ECOSSISTEMAS
AQUÁTICOS E (IN)SUSTENTABILIDADE AMBIENTAL NA
AMAZÔNIA: ESTUDO DE CASO NA REGIÃO
METROPOLITANA DE SANTARÉM, PARÁ**

Moema Guimarães de Azeredo Morgado

Tese de Doutorado

Brasília – DF
Junho de 2019



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UNB
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL - CDS

**CONTAMINAÇÃO QUÍMICA DE ECOSSISTEMAS
AQUÁTICOS E (IN)SUSTENTABILIDADE AMBIENTAL NA
AMAZÔNIA: ESTUDO DE CASO NA REGIÃO
METROPOLITANA DE SANTARÉM, PARÁ**

Moema Guimarães de Azeredo Morgado

Tese de doutorado submetida ao Centro de Desenvolvimento Sustentável da Universidade de Brasília, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutora em Desenvolvimento Sustentável, área de concentração em Política e Gestão da Sustentabilidade.

**Orientador Acadêmico
Professor Carlos José Sousa Passos**

Brasília – DF
Junho de 2019

MORGADO, MOEMA GUIMARÃES DE AZEREDO

Contaminação química de ecossistemas aquáticos e (in)sustentabilidade ambiental na Amazônia: estudo de caso na região metropolitana de Santarém, Pará 124 p., (UnB – CDS, Doutora, Política e Gestão da Sustentabilidade, 2019).

Tese de Doutorado – Universidade de Brasília. Centro de Desenvolvimento Sustentável.

1. Amazônia
2. Agrotóxico
3. Metal
4. Contaminação
5. Água
6. Sedimento
7. Sustentabilidade.

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta tese e emprestar ou vender tais cópias somente com propósitos acadêmicos e científicos.

A autora reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta tese de doutorado pode ser reproduzida sem a autorização por escrito da autora.

Moema Guimarães de Azeredo Morgado

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL**

Contaminação química de ecossistemas aquáticos e (in)sustentabilidade ambiental na Amazônia: estudo de caso na região metropolitana de Santarém, Pará.

Moema Guimarães de Azeredo Morgado

Tese de doutorado submetida ao Centro de Desenvolvimento Sustentável da Universidade de Brasília, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutora em Desenvolvimento Sustentável, área de concentração em Política e Gestão da Sustentabilidade.

Aprovada em defesa pública final por:

Prof. Carlos José Sousa Passos (Orientador acadêmico e presidente)

Profª. Cristiane Gomes Barreto (Examinadora Interna Vinculada ao Programa)

Profª. Caroline Siqueira Gomide (Examinadora Interna Não Vinculada ao Programa)

Dr. Eduardo Cyrino Oliveira Filho (Examinador Externo Não Vinculado ao Programa)

Prof. Saulo Rodrigues Pereira Filho (Suplente)

Brasília-DF, 10 de junho de 2019

Dedico ao meu amado filho Artur,
que atravessou junto comigo essa pesquisa
durante os doces primeiros anos de sua vida.

AGRADECIMENTOS

Minha eterna gratidão primeiramente à minha mãe, pelo total apoio, sem o qual não teria sido possível concluir este trabalho.

Ao orientador deste trabalho, Professor Carlos José Sousa Passos (FUP-CDS/UnB), pela perseverança até o fim, diante de tantas dificuldades e desafios que esse trabalho enfrentou.

À Professora Eloisa Dutra Caldas (LabTox/UnB) e ao Professor José Eloi Guimarães Campos (IG/UnB), pelos seus aconselhamentos, direcionamentos e orientações, fundamentais diante dos impasses que esta pesquisa atravessou.

Ao meu supervisor de estágio sanduíche no Canadá, professor Marc Michel Lucotte pelas orientações e apoio na pesquisa. Aos pesquisadores da Universidade de Quebec em Montreal (UQÀM), Matthieu Moingt e Emile Samson, pelo companheirismo, apoio em me transmitir as técnicas analíticas e paciência na execução das análises químicas das minhas amostras de sedimento.

Ao Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília (LAGEQ/IG/UnB), ao Laboratório de Toxicologia da Universidade de Brasília (LabTox/UnB) e ao Instituto Evandro Chagas (IEC) pela execução de análises químicas laboratoriais.

À Denise Carvalho Mello por trabalhar dedicada junto comigo nas complexas análises químicas laboratoriais em amostras de água.

À CAPES, pela bolsa de estudos que me permitiu dedicação exclusiva durante 4 anos a este trabalho.

Este trabalho recebeu apoio do Programa CAPES/DFATD (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, Brasil / *Department of Foreign Affairs, Trade and Development, Canada*), por meio do projeto 002/16, aprovado no edital Nº 002/2015 do Programa Geral de Cooperação Internacional.

“Daqui a duzentos ou trezentos anos, ou mesmo mil anos – não se trata de exatidão – haverá uma vida nova.

Nova e feliz. Não tomaremos parte nessa vida, é verdade...

Mas é para ela que estamos vivendo hoje. É para ela que trabalhamos e, se bem que soframos, nós a criamos.

E nisso está o objetivo de nossa existência aqui.”

Anton Pavlovitch Tchékhov, 1900

RESUMO

O atual modelo de desenvolvimento do setor agrícola adotado no Brasil tem considerável potencial de causar impactos ambientais negativos, dentre os quais a contaminação de ecossistemas aquáticos, uma vez que pode contribuir para a intensificação de processos erosivos naturais sobre solos desmatados, para a lixiviação de materiais erodidos, e para o conseqüente assoreamento de corpos d'água com partículas de solo contendo contaminantes ambientais. Assim, o objetivo geral desta pesquisa foi avaliar a presença de agrotóxicos e de metais em ecossistemas aquáticos localizados na zona rural da região metropolitana de Santarém, e secundariamente examinar a possibilidade de ecotoxicidade de um herbicida à base de glifosato em organismos aquáticos típicos daquela região. Adotando-se inicialmente uma abordagem metodológica de química analítica e ambiental, analisaram-se 10 amostras de água subterrânea, 18 amostras de água superficial e 15 amostras de sedimento de fundo de drenagem, todas coletadas em igarapés da região de estudo, e complementou-se tal abordagem com um estudo ecotoxicológico experimental em laboratório para se examinar a possibilidade de ecotoxicidade aguda e/ou crônica do *Roundup*[®] em caramujos da espécie *Biomphalaria glabrata*. Como resultados, detectou-se primeiramente nas amostras de água a presença de herbicidas como atrazina, glifosato e metolacoloro, além de inseticidas organoclorados como DDTs e endossulfan, e também a ocorrência de metais em distintas concentrações. Este estudo contemplou uma amostragem distribuída em uma área aproximada de 20 km² e a espacialização dos resultados dos agrotóxicos sugere que a contaminação não seria pontual, mas viria sim de várias fontes. Já nas amostras de sedimento, a contaminação por glifosato e pela série DDT se mostrou amplamente espacializada. Após o exame experimental da possibilidade de ecotoxicidade, com base na literatura examinou-se e discutiu-se criticamente potenciais riscos do glifosato e suas implicações concretas para a região de estudo abordada na tese, e constatou-se que à luz da atual legislação brasileira as concentrações de glifosato observadas em campo não representariam riscos significativos para a biota daqueles ecossistemas. A partir dos resultados analíticos, examinou-se criticamente o quadro normativo ambiental brasileiro, o qual por sua vez deixa lacunas que permitem que exista, no País, uma sobreposição de interesses políticos e econômicos em detrimento da preservação da qualidade ambiental e dos ecossistemas.

Palavras-chave: Amazônia; Agrotóxico; Metal; Contaminação; Água; Sedimento; Sustentabilidade.

ABSTRACT

The current development model of the agricultural sector adopted in Brazil has considerable potential to cause negative environmental impacts, including contamination of aquatic ecosystems, as it may contribute to the intensification of natural erosive processes on deforested soils, for the leaching of eroded materials, and to the consequent siltation of water bodies with soil particles containing environmental contaminants. Thus, the general objective of this doctoral research was to assess the occurrence of pesticides and metals in aquatic ecosystems located in rural areas of the metropolitan region of Santarém, and secondly examine the possibility of ecotoxicity of a glyphosate-based herbicide in typical aquatic organisms of that region. By adopting a methodological approach of analytical and environmental chemistry, 10 groundwater samples, 18 surface water samples and 15 drainage bottom sediment samples, all collected in streams from the study region, were analyzed, and such approach was complemented with an experimental laboratory ecotoxicological study to examine the possibility of acute and/or chronic ecotoxicity of Roundup® in *Biomphalaria glabrata* snails. As a result, herbicides such as atrazine, glyphosate and metolachlor were detected in water samples, as well as organochlorine insecticides such as DDTs and endosulfan, in addition to the presence of metals in different concentrations. This study included a distributed sampling procedure covering an area of approximately 20 km² and the spatialization of pesticide results suggests that the contamination would not be punctual but would rather come from various sources. As for the sediment samples, in turn, glyphosate and DDT series contamination was widely spatialized. After the experimental analysis of the possibility of ecotoxicity, the potential risks of glyphosate and their implications for the study region of this thesis were critically examined and discussed, and it was found that in light of current Brazilian legislation the glyphosate concentrations observed in the field measurements would not pose significant risks to the biota of those aquatic ecosystems. From the analytical results, it was critically examined the Brazilian environmental regulatory framework, leaving gaps that allow the existence of an overlap of political and economic interests to the detriment of preserving environmental quality and ecosystems.

Keywords: Amazon; Pesticides; Metal; Contamination; Water; Sediment; Sustainability.

SUMÁRIO

Resumo	i
Abstract	ii
Índice de Figuras	v
Índice de Tabelas	vi
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO GERAL.....	1
CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA	7
2.1. Agrotóxicos e fertilizantes sintéticos	7
2.2. Metais	20
2.3. Aspectos toxicológicos dos agrotóxicos.....	27
2.4. Aspectos toxicológicos dos metais.....	36
2.5. Contexto histórico do agronegócio na Amazônia, arcabouço normativo brasileiro sobre contaminantes e limites regulatórios	39
CAPÍTULO 3: ABORDAGEM METODOLÓGICA	49
3.1. Procedimentos analítico-laboratoriais para agrotóxicos e metais.....	50
3.3. Bioensaio laboratorial em modelo experimental com caramujos	65
CAPÍTULO 4: RESULTADOS	
4.1. Herbicidas em água e sedimento	69
4.2. Inseticidas em água e sedimento	71
4.3. Metais em água	73
4.4. Metais em sedimento	75
4.5. Toxicidade do herbicida <i>Roundup</i> ® para caramujos da espécie <i>Biomphalaria Glabrata</i>	78
CAPÍTULO 5: DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	
5.1. Herbicidas em água e sedimento	80
5.2. Inseticidas em água e sedimento	85
5.3. Metais em água	88

5.4. Metais em sedimento	93
5.5. Toxicidade do herbicida <i>Roundup</i> [®] para caramujos da espécie <i>Biomphalaria</i> <i>Glabrata</i>	98
CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	103
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1: Mapa de localização da área de estudos e pontos de coleta	53
Figura 3.2: Arenitos friáveis da Formação Alter do Chão	55
Figura 3.3: Foto em trabalho de campo - Igarapé Onça	58
Figura 3.4: Foto em trabalho de campo - Igarapé Riacho Verde	58
Figura 3.5: Foto em trabalho de campo – Lavoura de soja próxima à mata ciliar ...	59
Figura 3.6: Bioensaio realizado com caramujos <i>Biomphalaria glabrata</i>	66
Figura 5.1: Mapa da região de estudo com as concentrações de glifosato nas amostras de água	80
Figura 5.2: Mapa da região de estudo com as concentrações dos inseticidas organoclorados nas amostras de sedimento	87
Figura 5.3: Gráfico das concentrações de Al e Fe nas amostras de água	89
Figura 5.4: Gráfico das concentrações de Ba, Mn e Zn nas amostras de água	92
Figura 5.5: Gráfico das concentrações de As e Cr nas amostras de sedimento	95
Figura 5.6: Gráfico das concentrações de Ba, Mn e Zn nas amostras de sedimento	.97
Figura 5.7: Gráfico do número de ovos de <i>Biomphalaria glabrata</i> expostos a Roundup®WG durante quatro semanas	101
Figura 5.8: Gráfico da massa de ovos de <i>Biomphalaria glabrata</i> expostos a Roundup®WG durante quatro semanas	102

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Uso temporal de agrotóxicos por classe no mundo	10
Tabela 2.2: Classificação de risco dos agrotóxicos pela OMS	28
Tabela 3.1: Ingredientes ativos de agrotóxicos analisados nesta pesquisa	51
Tabela 3.2: Locais de coleta das amostras de água e sedimento	57
Tabela 4.1: Concentrações de herbicidas em água e sedimento	70
Tabela 4.2: Concentrações de inseticidas em água e sedimento	72
Tabela 4.3: Concentrações de metais em água	74
Tabela 4.4: Concentrações de metais em sedimento em mg/kg	76
Tabela 4.5: Níveis percentuais dos elementos maiores em sedimento	77
Tabela 4.6: Quantificação da mortalidade dos caramujos testados em função da concentração testada e do tempo de exposição	78
Tabela 4.7: Média do número de ovos por indivíduo em função da concentração testada e do tempo de exposição	78
Tabela 4.8: Média do número de massas de ovos por indivíduo em função da concentração testada e do tempo de exposição	79

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO GERAL

O modelo agrícola adotado no Brasil a partir da década de 1970, orientado para atender as demandas globais de *commodities* agrícolas, contribuiu fortemente para que o País alcançasse posição de destaque no mercado internacional agroexportador (OSORIO, 2018). Por outro lado, esse modelo é passível de ocasionar consequências diversas ao meio ambiente, uma vez que o mesmo se traduz pelo cultivo intensivo com rotações de culturas curtas, associado a um preparo mecanizado do solo – o qual abarca uma série de práticas de aração e gradagem pesada, além da irrigação por meio de pivôs centrais e a utilização de produtos agrotóxicos e fertilizantes em larga escala (DELGADO; GASQUES; VERDE, 1996; EMBRAPA, 2014a; OLIVEIRA, 2016). Tais práticas de manejo do solo ocasionam a compactação do mesmo, o que contribui para a intensificação dos processos naturais de erosão dos solos sem cobertura vegetal e com taxas diminuídas de infiltração das águas. Consequentemente, elevam-se as taxas de lixiviação dos materiais erodidos e de assoreamento dos corpos hídricos com as partículas de solo agrícola associadas às substâncias contaminantes presentes nesses solos (ASLAM *et al.*, 2015; GASPAR; CAMPOS; CADAMURO, 2007; HAMZA; ANDERSON, 2005; MERTEN; WELCH; TOMER, 2016; SANDIN *et al.*, 2018).

A soja ocupa o primeiro lugar na pauta das exportações brasileiras desde o ano de 2016 e desempenha um papel importante no poder geopolítico brasileiro atual (BOMBARDI, 2017; OLIVEIRA, 2016). Dados do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio¹ apontam que a principal *commodity* exportada pelo Brasil é a soja, seguida do minério de ferro e seus concentrados, e, em terceiro lugar os óleos brutos do petróleo. A China é o principal país comprador dessas três *commodities* mais exportadas pelo Brasil, o que é essencial para o equilíbrio da balança comercial do País (JENKINS; DE FREITAS BARBOSA, 2012). A expansão do mercado mundial de soja está diretamente ligada à crescente demanda global por carne animal, uma vez que 90% de toda a safra de soja do mundo destinam-se às indústrias que transformam o grão em óleo e farelo para

¹<http://www.mdic.gov.br/comercio-exterior/estatisticas-de-comercio-exterior/balanca-comercial-brasileira-acumulado-do-ano>

serem utilizados na produção de alimentos, ração animal, combustível e uma gama de produtos industriais (OLIVEIRA, 2016; OLIVEIRA; HECHT, 2016). Os dados da safra passada atestam que a produção mundial de soja foi de 337 milhões de toneladas, dos quais 117 milhões foram produzidos no Brasil (USDA, 2019).

Para tanto, o modelo agroexportador de soja no Brasil depende da utilização em larga escala de produtos agroquímicos: os agrotóxicos ou pesticidas, com a finalidade de combater as pragas; e os fertilizantes, com o objetivo de fornecer nutrientes às plantas para otimizar a produção. Porém, tanto os agrotóxicos quanto os fertilizantes sintéticos apresentam em sua composição substâncias químicas que podem não ser totalmente processadas e absorvidas pela natureza (FRANK; ISHIDA; SUDA, 1976; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001; KRONVANG *et al.*, 2003; RODRÍGUEZ *et al.*, 2008). Somando-se a isso, parte da quantidade de agrotóxico aplicado não atinge os organismos alvo e se dispersa pelos compartimentos ambientais (GIESY; DOBSON; SOLOMON, 2000; MAMY; BARRIUSO; GABRIELLE, 2016), o que é potencialmente comprometedor para a vida de plantas e animais.

A presença de contaminantes químicos no solo é preocupante devido aos compostos que podem ser formados, afetando toda a microbiota assim como vegetais e fungos presentes nesse compartimento ambiental (BARRETT; MCBRIDE, 2005; MAQUEDA *et al.*, 2017; MERTENS *et al.*, 2018). Além disso, uma vez lixiviados e inseridos no compartimento aquático, os contaminantes presentes nos solos são diluídos nas águas e se dispersam pela correnteza, sobretudo nos ambientes lóticos. Através desses processos, os elementos dissolvidos podem incorporar os sedimentos do leito do rio juntamente com os sólidos em suspensão em condições hidráulicas de baixa energia (BENTO *et al.*, 2017; MAQUEDA *et al.*, 2017; MULHOLLAND; BOAVENTURA; ARAÚJO, 2012; PIMENTA, 2016). Assim, os sedimentos representam o principal compartimento de acumulação de contaminantes, onde os elementos químicos adsorvidos ficam disponíveis para a biota (FÖRSTNER; WITTMAN, 1981; LEITE *et al.*, 2013; MAQUEDA *et al.*, 2017). Somando-se a isso, comumente ocorrem mudanças de dinâmicas água-sedimento nos sistemas aquáticos, fazendo com que as substâncias presentes nos sedimentos na forma de oxi-hidróxidos, carbonatos e outros minerais, sejam dissolvidos na água (MULHOLLAND; BOAVENTURA; ARAÚJO, 2012).

Da ampla gama de compostos agrotóxicos disponíveis no mercado, há alguns anos o glifosato vem sendo o ingrediente mais utilizado nos cultivos de soja no Brasil (IBAMA, 2013). Desde que foi introduzido nos campos de produção agrícola, a partir de 1974, para o controle de plantas daninhas (BENBROOK, 2016), sua disseminação no mercado foi rápida, devido principalmente ao custo reduzido do produto, à sua eficácia no combate às pragas e à possibilidade de ser utilizado tanto no plantio convencional como no plantio direto, isto é, sem as etapas de preparo convencional da aração e da gradagem (BENBROOK, 2016; CERDEIRA *et al.*, 2007).

Isto posto, a monocultura de soja, tal qual vem sendo praticada no País, representa uma ameaça à integridade ambiental dos biomas por oferecer riscos ecotoxicológicos advindos da contaminação dos ecossistemas aquáticos (AGUIAR; PELEJA; SOUSA, 2014; SHLESINGER; NORONHA, 2006). A expansão da fronteira agrícola para a produção de grãos em larga escala com uso de agrotóxicos e fertilizantes sintéticos introduz ao sistema natural substâncias químicas, que, além dos potenciais riscos que podem ocasionar por si mesmas, ainda podem formar outros compostos contaminantes com os elementos metálicos e as substâncias naturalmente presentes no meio, constituindo elevado potencial de contaminação e seus efeitos adversos (BARRETT; MCBRIDE, 2005; MAQUEDA *et al.*, 2017; MERTENS *et al.*, 2018).

A Constituição Federal de 1988 determina que cabe ao Poder Público a responsabilidade de proteger o meio ambiente, interditando as práticas que coloquem em risco sua função ecológica ou provoquem a extinção de espécies (Art. 225, caput e seu § 1º, VII). Com o objetivo final de garantir à espécie humana o direito fundamental de viver no meio ambiente ecologicamente equilibrado, é dever do Estado formular políticas de gestão ambiental sincronizadas com a noção de sustentabilidade, na qual as ações humanas passam a ser analisadas quanto à incidência dos seus efeitos tanto no presente quanto no futuro (MACHADO, 2018). Assim, para que as ações humanas atuais possam garantir vida digna e saudável para as gerações futuras, é esperado que o Estado brasileiro direcione as políticas públicas e as normas regimentais segundo um prognóstico dos efeitos ambientais no tempo cronológico bem como das consequências de sua duração (MACHADO, 2018).

Contudo, as ações governamentais no contexto histórico brasileiro acarretaram diversas consequências negativas e danos ambientais, sobretudo nas décadas de 1960 a 1980, quando o expansionismo econômico e o desenvolvimento do País norteavam as políticas públicas no Brasil. A modernização agrícola ocorrida a partir do período pós-guerra, com a Revolução Verde² (DELGADO; GASQUES; VERDE, 1996; MIRANDA; TIBÚRCIO, 2011) foi intensificada ainda durante o regime militar no Brasil, quando a produção agrícola no País passou a constituir o elo de uma cadeia industrial que culminou na implementação dos complexos agroindustriais (CAIS), alicerçada nas políticas públicas de cunho predominantemente desenvolvimentistas (DELGADO; GASQUES; VERDE, 1996). Assim, em decorrência desse processo de subordinação do setor agrícola ao setor industrial houve um expressivo fomento na produção agrícola brasileira, para o qual os dados apontam um incremento de mais de 15 milhões de hectares de área em lavouras no País nos anos 1970 (CARVALHO *et al.*, 2002; MUELLER, 1992). O estímulo governamental ao crescimento das atividades do agronegócio é justificado pela crença de que o aumento das exportações é a principal mola propulsora do desenvolvimento do Brasil, diante da necessidade de geração de saldos comerciais positivos, face às dificuldades decorrentes do endividamento externo (SHLESINGER; NORONHA, 2006).

A significativa importância dos agrotóxicos e fertilizantes ao modelo de desenvolvimento e expansão agrícola utilizado no Brasil impõe um dever de cautela ao Estado brasileiro que vise proporcionar razoável nível de segurança ao meio ambiente, o qual se coloca em situação de vulnerabilidade um vez que este pode ser afetado negativamente por essas substâncias. Para tanto, e a despeito das alterações a que está sujeita a legislação brasileira na atualidade, os agrotóxicos possuem regulamentação ampla, a qual envolve a obrigatoriedade de que sejam previamente registrados em órgão federal antes de serem produzidos, exportados, importados, comercializados e utilizados (BRASIL, 1989).

Assim sendo, a hipótese central apresentada nesta tese é a de que os ecossistemas aquáticos da região metropolitana de Santarém estariam contaminados por agrotóxicos. A partir dessa hipótese, são discutidas nesse

² Criada após a Segunda Guerra Mundial, a Revolução Verde consistiu de um conjunto de inovações tecnológicas no setor da agricultura com o objetivo de aumentar a produtividade por meio de modificação em sementes, fertilização do solo, utilização de agrotóxicos e mecanização no campo.

trabalho eventuais implicações ecotoxicológicas dessas substâncias isoladas, e também associadas aos metais presentes naturalmente nesse microambiente, cujos efeitos combinados nas suas interações multitróficas podem ser aditivos, antagônicos, cumulativos e sinérgicos. Nesse sentido, defende-se aqui que, diante das particularidades dos riscos desses contaminantes, bem como das suas consequências ambientais ao Bioma Amazônia, a normatividade brasileira não contribuiria para a efetiva proteção aos ecossistemas aquáticos. Discute-se, ainda, a necessidade de um esforço por parte do Estado brasileiro na regulação ambiental que proporcione o cumprimento dos princípios constitucionais de prevenção e precaução, promovendo a busca da sustentabilidade ambiental na região amazônica.

A avaliação de substâncias contaminantes no meio ambiente é essencial aos estudos envolvendo contaminação química e ecotoxicidade. Entretanto, somente tais análises podem ser insuficientes para uma avaliação global dos riscos de efeitos adversos de tais compostos e/ou elementos para os organismos vivos, assim como para o aprofundamento da discussão sobre o grau de impacto ambiental causado no ecossistema de determinada área. Por conseguinte, a fim de demonstrar que as particularidades dessas substâncias químicas trazem potenciais riscos aos ecossistemas aquáticos e à sua biota, realizou-se um ensaio ecotoxicológico do agrotóxico à base de glifosato em organismos aquáticos, em termos de efeitos biológicos.

Nesse sentido, procurou-se responder as seguintes perguntas:

- a) Quais são as concentrações de substâncias agroquímicas nas águas e nos sedimentos de fundo de drenagem da região de estudo?
- b) Quais seriam os níveis de elementos químicos metálicos presentes nas águas e nos sedimentos de fundo de drenagem da região de estudo? Haveria possíveis implicações ecotoxicológicas da presença de elementos metálicos nos ecossistemas aquáticos?
- c) Dada a situação de destaque do uso de herbicidas à base de glifosato, haveria algum risco desses agrotóxicos a organismos aquáticos típicos de ecossistemas da região de estudo?

d) O quadro normativo relativo a substâncias contaminantes protegeria de maneira efetiva os ecossistemas aquáticos inseridos no Bioma Amazônia?

As respostas a cada uma destas perguntas compõem a fundamentação lógica em que se baseia o objetivo principal deste trabalho, que é o de avaliar a presença de agrotóxicos e metais nas águas e nos sedimentos de fundo de drenagem situados na região metropolitana de Santarém-PA, bem como possíveis implicações ecotoxicológicas da presença dos contaminantes nesses ecossistemas aquáticos.

Os objetivos específicos do trabalho são, portanto:

- i) Avaliar a significância e as possíveis implicações ecotoxicológicas da presença de contaminantes nos ecossistemas aquáticos;
- ii) Testar a toxicidade de um herbicida à base de glifosato para um organismo aquático, através de bioensaio laboratorial com espécimes de caramujos do gênero *Biomphalaria*.

Dessa forma, esta tese de doutorado foi estruturada procurando atender aos objetivos desta pesquisa, e apresenta no capítulo 2 uma revisão da literatura científica sobre cada um dos componentes principais que compõem a tese. O capítulo 3 detalha a abordagem metodológica, a qual englobou atividades de campo, laboratório e análise de dados. O quarto capítulo apresenta os resultados das análises químicas nas matrizes ambientais coletadas na região de estudo (água e sedimento), e do estudo laboratorial para avaliação da toxicidade do *Roundup*[®] em organismos aquáticos. O capítulo 5 traz uma discussão aprofundada dos resultados encontrados tanto nas componentes de campo e laboratório quanto na componente ecotoxicológica experimental, enfatizando contrastes e/ou discrepâncias com a atual legislação brasileira sobre a ocorrência de agrotóxicos e metais em ambientes naturais. Por fim, o capítulo 6 apresenta conclusões e recomendações para uma melhor gestão da sustentabilidade ambiental em termos do agronegócio no Bioma Amazônia, visando a manutenção da integridade dos ecossistemas aquáticos.

CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA

2.1. AGROTÓXICOS E FERTILIZANTES SINTÉTICOS

A Organização Mundial da Saúde (OMS) define pesticida como toda e qualquer substância que tem o objetivo de destruir, repelir ou mitigar pragas, as quais podem ser definidas como as plantas ou animais que colocam em risco a alimentação, saúde e/ou conforto humanos (MAHMOOD *et al.*, 2016; WHO, 2010). Essa definição exclui fertilizantes e produtos químicos administrados a animais para estimular crescimento ou modificar comportamento reprodutivo. No Brasil, os termos sinônimos 'defensivo agrícola', agrotóxico e praguicida são utilizados. Os componentes léxicos da palavra pesticida são: pestis (enfermidade epidêmica ou pandêmica) e cida (o que mata). De acordo com a sua função de uso e o alvo principal a combater/controlar, os pesticidas são classificados em: insetos (inseticidas), ácaros (acaricidas), moluscos (moluscicidas), roedores (rodenticidas), fungos (fungicidas), plantas daninhas (herbicidas), bactérias (antibióticos e bactericidas) (STEPHENSON; SOLOMON, 2007; WHO, 2010).

Em relação ao termo agrotóxico, este é definido pela Lei Federal Nº 7.802 de 11 de julho de 1989, regulamentada pelo Decreto 98.816 e, posteriormente, pelo Decreto n.º 4.074, de 4 de janeiro de 2002, no seu artigo 1.º, inciso IV: *“agrotóxicos e afins - produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, desseccantes, estimuladores e inibidores de crescimento.”*

Entretanto, o termo agrotóxico só é utilizado no Brasil. O termo adotado em Portugal, que denomina os produtos cujo objetivo é o controle de doenças e pragas, é pesticida. Nas principais línguas do mundo, adotam-se variações com a mesma etimologia: pesticidas (espanhol), pesticide (inglês), pestizide (alemão), pesticides

(francês), pesticidi (italiano), pesticider (dinamarquês e sueco), pesticiden (holandês), пестициды (pestitsidy – russo).

Consoante a sua natureza química, os agrotóxicos são classificados como compostos inorgânicos ou orgânicos. Os agrotóxicos inorgânicos já eram conhecidos e utilizados pelos povos antigos na forma do metal enxofre (S) e compostos à base dos metais arsênio (As), cianetos (CN), cobre (Cu) para combater doenças e pragas séculos antes da era cristã (LARA; BATISTA, 1992; STEPHENSON; SOLOMON, 2007). A partir de 1867 iniciou-se uma grande produção de agrotóxicos inorgânicos à base de antimônio (Sb), bário (Ba), boro (B), cádmio (Cd), chumbo (Pb), flúor (F), mercúrio (Hg) e tálio (Tl), além da calda sulfocálcica e os óleos minerais, abarcando o combate de ampla gama de pragas (GARCIA DE OLIVEIRA, 2006). Os agrotóxicos inorgânicos têm elevada toxicidade, acumulam-se nos tecidos orgânicos, além de serem extremamente estáveis e persistentes no ambiente por serem à base de metais tóxicos (GIMENO-GARCÍA; ANDREU; BOLUDA, 1996).

A partir do século XIX surgiram os agrotóxicos orgânicos, que se expandiram ocupando o espaço anteriormente dominado pelos inorgânicos, devido principalmente à sua eficácia no combate às variedades genotípicas resistentes aos primeiros agrotóxicos, bem como à competição industrial da época (LARA; BATISTA, 1992). Os agrotóxicos orgânicos possuem um átomo de carbono em sua fórmula e seus principais grupos são: organoclorados, organofosforados, carbamatos e piretróides (STEPHENSON; SOLOMON, 2007).

Os organoclorados foram desenvolvidos e utilizados durante a Segunda Guerra Mundial como arma química. Com o fim da guerra e o surgimento da Revolução Verde, esses compostos químicos passaram a ser utilizados como defensivos agrícolas para fins agrícola e domiciliar (GARCIA DE OLIVEIRA, 2006). Os organoclorados são caracteristicamente persistentes no ambiente e bioacumuláveis nas cadeias alimentares (GARCIA DE OLIVEIRA, 2006).

Os organofosforados são formados por ácidos de fósforo contendo várias combinações de carbono, enxofre, fósforo, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio (STEPHENSON; SOLOMON, 2007). Esses compostos degradam-se principalmente por hidrólise em condições alcalinas e, por isso, são mais facilmente biodegradáveis e pouco persistentes no ambiente (GARCIA DE OLIVEIRA, 2006).

Os carbamatos são derivados do ácido carbâmico e apresentam um pequeno espectro de atividade inseticida, enquanto os piretróides possuem alta eficiência e por isso resultam em menor contaminação nas aplicações, já que são utilizadas quantidades reduzidas de produto para combater as pragas (STEPHENSON; SOLOMON, 2007). Devido a essas características, os piretróides vêm substituindo pouco a pouco os organofosforados no mercado, ainda que seu custo seja mais elevado por unidade de peso. Os piretróides degradam-se de forma rápida por hidrólise, oxidação e por ação de microrganismos, e, por isso não há registros de acumulação residual no ambiente em níveis detectáveis (GARCIA DE OLIVEIRA, 2006; STEPHENSON; SOLOMON, 2007).

Os primeiros pesticidas sintéticos produzidos no século XIX foram utilizados extensivamente na agricultura e na silvicultura antes que fossem compreendidos os problemas ambientais que poderiam ocorrer devido à sua persistência e capacidade de se bioacumular. A significativa expansão da pesquisa voltada ao desenvolvimento e uso de substâncias químicas, conhecida como a “era da química”, revolucionou o mercado agrícola e a produção de grãos em dimensões globais (STEPHENSON; SOLOMON, 2007). Nos Estados Unidos, o livro pioneiro intitulado Primavera Silenciosa (CARSON, 1962) foi um marco divisor à eficácia incondicional dos agrotóxicos, uma vez que, ancorado em fatos, essa obra de Rachel Carson examina em detalhes o impacto negativo ao meio ambiente do uso abusivo dos agrotóxicos organoclorados naquela época.

Assim, desde meados do século XX existe grande controvérsia sobre a utilização dos pesticidas e suas implicações à qualidade ambiental e à saúde humana. Muitos efeitos adversos da maioria dos componentes químicos utilizados nesses produtos são ainda desconhecidos quanto à sua intensidade, durabilidade e escala de impactos; entretanto, é certo que o uso agrícola dos praguicidas preservou os ambientes silvestres da invasão de terras ocasionada pela expansão agrícola (STEPHENSON; SOLOMON, 2007). Isso se deu porque, em 50 anos (do ano de 1950 ao ano 2000) a população mundial passou de 2,5 bilhões de pessoas para 6,1 bilhões de habitantes, portanto, mais que dobrou. Dessa forma, a produção de alimentos com a utilização dos pesticidas teve um importante papel ao permitir que a atividade agrícola acompanhasse o crescimento da população sem que houvesse a

necessidade de, por exemplo, usar mais que o dobro de terras utilizadas em 1950 para a agricultura (CARVALHO, 2006).

Em termos das classes de agrotóxicos utilizadas nesse período, durante os anos de 1950 e 1960, o mercado de agrotóxicos era dominado pelos inseticidas e fungicidas, entretanto, nas décadas de 1970 e 1980, houve o predomínio de herbicidas (**Tabela 2.1**) (STEPHENSON; SOLOMON, 2007). Cabe ressaltar ainda que os países localizados nas regiões tropicais e subtropicais utilizam metade dos inseticidas do mundo, enquanto que os países industrializados das áreas mais temperadas usam 90% dos herbicidas (CARVALHO, 2006; STEPHENSON; SOLOMON, 2007).

Tabela 2.1: Uso temporal de agrotóxicos por classe no mundo.

	1960	1970	1980	1990	2000	2010
<i>Herbicidas</i>	20%	35%	41%	45%	47%	46%
<i>Inseticidas</i>	37%	37%	35%	28%	27%	26%
<i>Fungicidas</i>	40%	27%	19%	20%	21%	21%
<i>Todos os outros</i>	4%	6%	6%	7%	7%	6%
<i>Valor estimado de mercado (em milhões de US\$)</i>	800	2.700	11.600	28.000	38.000	50.000

Fonte: Klaassen (2013)

Os agrotóxicos organoclorados são formados por hidrocarbonetos clorados, derivados do clorobenzeno, do ciclohexano ou do ciclodieno. São produtos derivados do petróleo, sendo pouco solúveis em água, o que os torna mais tóxicos (OPAS, 1996). Os organoclorados são extremamente lipofílicos, de lenta metabolização e estáveis no ambiente e, devido a essas características, são absorvidos pelos organismos por via cutânea e oral, distribuem-se e concentram-se nos tecidos ricos em conteúdo lipídico, acumulando-se na cadeia alimentar e no tecido adiposo animal e humano (D'AMATO; TORRES; MALM, 2002; GARCIA DE OLIVEIRA, 2006; RIBEIRO *et al.*, 2005). Os inseticidas organoclorados incluem o DDT, endossulfan, lindano e os ciclodienos (p. ex., aldrin, dieldrin, endrin, clordano e heptacloro).

O inseticida DDT (diclorodifeniltricloroetano), cuja fórmula química é $C_{14}H_9Cl_5$ é um composto formado por pp'-DDT (77,1%) + op'-DDT (14,9%), com solubilidade em água extremamente baixa (0,001 mg/L), porém com elevada lipossolubilidade (WHO, 1989). Por degradação biótica ou abiótica, o pp'-DDT ao perder uma molécula de HCl forma o subproduto DDE (diclorodifenildicloroetileno) - $C_{14}H_8Cl_4$, conhecido por ser ainda mais resistente às degradações que o DDT (WHO, 1989). O

outro subproduto de degradação importante formado é o DDD (diclorodifenildicloroetano) - $C_{14}H_{10}Cl_4$. Assim sendo, ao se interpretar dados ambientais da série de DDTs, é possível saber se as contaminações são mais recentes – quando os teores de pp'-DDT e op'-DDT aparecem em maior número e em concentrações mais elevadas que os de seus subprodutos (DDE + DDD); ou, por outro lado, se as contaminações não são tão recentes – quando a soma dos teores dos subprodutos de degradação DDE + DDD aparecem em maior número e em teores mais elevados que o DDT.

O endossulfan, cuja fórmula química é $C_9H_6Cl_6O_3S$, possui dois isômeros, α e β -endossulfan. De maneira geral o endossulfan se degrada tanto por processos abióticos como bióticos e forma o metabólito endossulfan sulfato. Banido em mais de 62 países, incluindo a União Europeia e várias nações ao Oeste da África e Ásia, o endossulfan continua sendo extensivamente usado na Índia e Austrália (WEBER *et al.*, 2010).

O lindano (gama-hexaclorociclohexano), cuja fórmula química é $C_6H_6Cl_6$, é recalcitrante e apresenta elevada resistência à degradação química e biológica. Os isômeros de hexaclorociclohexano apresentam baixa solubilidade em água e alta solubilidade em solventes orgânicos, especialmente os apolares e polares apróticos (ANVISA, 2006). A baixa solubilidade em água combinada com a elevada capacidade de adsorção desses compostos pela matéria orgânica acarreta o acúmulo de lindano ao longo da cadeia alimentar, especialmente nos tecidos ricos em lipídios dos organismos vivos (GARCIA DE OLIVEIRA, 2006). A meia-vida para degradação ambiental do lindano em condições naturais, em meio úmido, pode chegar até cerca de três anos (WHO, 2010).

Assim como o lindano, os ciclodienos possuem características estruturais comuns, como a presença de vários átomos de cloro e uma forma rígida da molécula, o que faz com que possuam as propriedades típicas dos poluentes orgânicos persistentes (POPs). Os agrotóxicos organoclorados inseridos nessa categoria dos POPs, os quais incluem os DDTs, endossulfan, lindano e todos os ciclodienos (aldrin, dieldrin, endrin, clordano e heptacloro) foram proibidos no Brasil para uso agrícola (BRASIL, 1985). Entretanto, o DDT ainda teve a liberação regulamentada em Campanhas de Saúde, no controle de malária, pelos órgãos governamentais responsáveis (Portaria Nº 329 de 02 de setembro de 1985 do

Ministério da Agricultura), sendo proibido definitivamente no País a partir de 2009, com a promulgação da Lei Nº 11.936, de 14 de maio de 2009. Já o endossulfan foi proibido no Brasil em 16 de agosto de 2010, pela Anvisa.

A Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes determinou, em 2001, que os Países-Parte adotassem medidas de controle na intenção de banir completamente doze POPs, os quais incluem Aldrin, Dieldrin, Endrin, Clordano, Clordecone, Heptacloro, Hexaclorobenzeno (HCB), Alfa Hexaclorociclohexano (alfa HCH), Beta hexaclorociclohexano (beta HCH), Lindano, Mirex (dodecacloro), Pentaclorobenzeno (PeCB), Endossulfan, Toxafeno, Pentaclorofenol e DDTs. Historicamente, a América do Sul é o continente em que o uso de DDT e lindano foi o mais intenso (D'AMATO; TORRES; MALM, 2002). Por não serem hidrossolúveis, os organoclorados, de maneira geral, aplicados nas lavouras ligam-se às partículas do solo. Ao serem lixiviados para os corpos hídricos têm a forte tendência de serem rapidamente adsorvidos pelos sedimentos de fundo (D'AMATO; TORRES; MALM, 2002; MILHOME *et al.*, 2009). Nas águas, essas substâncias não são encontradas diluídas, mas associadas às partículas sólidas em suspensão (AYDINALP; PORCA, 2004; D'AMATO; TORRES; MALM, 2002).

Além disso, devido à sua forte lipossolubilidade, os compostos organoclorados são rapidamente absorvidos pelos organismos, sendo assim encontrados nos tecidos animais em concentrações superiores às constatadas no meio ambiente, processo que é denominado de bioconcentração (WHO, 1989). A bioacumulação é a absorção de uma substância pelo organismo, podendo ou não a concentração ser superior à da fonte biótica ou abiótica (RIBEIRO *et al.*, 2005). A literatura científica relata que DDT e seus subprodutos de degradação são retidos (bioacumulados) nos tecidos ricos em gordura dos organismos e, em função disso, a presença desses compostos nos peixes representa absorção a partir dos organismos invertebrados que eles consomem (RIBEIRO *et al.*, 2005; TORRES *et al.*, 2009; WHO, 1989). Se a concentração do composto contaminante nos tecidos de um indivíduo aumenta ao longo da cadeia alimentar excedendo em mais de 100% a concentração do indivíduo do nível trófico adjacente inferior, esse processo é chamado de biomagnificação (D'AMATO; TORRES; MALM, 2002). Em relação aos organoclorados de maneira geral, os seres vivos situados nos níveis tróficos superiores tendem a apresentar maiores concentrações desses contaminantes do

que os indivíduos dos níveis tróficos inferiores (RIBEIRO *et al.*, 2005; TORRES *et al.*, 2009; WHO, 1989).

Os inseticidas do grupo dos organofosforados são substâncias orgânicas e degradáveis que contêm ligações carbono-fósforo (C-P), dentre os quais são utilizados no Brasil principalmente o acefato, clorpirifós, glifosato, malation, metamidofós, paration, profenofós e terbufós (ANVISA, 2016; IBAMA, 2013).

O acefato, cuja fórmula química é $C_4H_{10}NO_3PS$, possui elevada solubilidade em água (790 g/L) e, no meio ambiente converte-se no seu subproduto de degradação, o metamidofós ($C_2H_8NO_2PS$). Esse último, por sua vez, é um inseticida acaricida cuja solubilidade em água é 200 g/L e é considerado tóxico para vários organismos pois provoca a inibição das enzimas colinesterases, podendo afetar diretamente o sistema nervoso (LIMA *et al.*, 2001; TREVISAN, 2002).

O clorpirifós (O,O-dietil O-3,5,6-tricloro-2-piridil fosforotioato), cuja fórmula química é $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$, é um inseticida organofosforado que possui o elemento Cl em sua composição, e é praticamente insolúvel em água (MARIOT *et al.*, 2009). A literatura científica relata que, apesar de ser insolúvel, o clorpirifós é classificado como inseticida com baixo potencial de contaminação nas águas devido à sua elevada capacidade de adsorção ao solo agrícola (MARIOT *et al.*, 2009; MARTINS, 2006).

Os inseticidas malation ($C_{10}H_{19}O_6PS_2$) e paration ($C_{10}H_{14}NO_5PS$) também são inibidores de colinesterases, sendo o primeiro classificado como levemente tóxico (classe III) e o segundo, além de ser pouco solúvel no ambiente (55 g/L), é classificado como extremamente tóxico (classe Ia) pela categoria de risco tóxico da OMS (WHO, 2010). O profenofós ($C_{11}H_{15}BrClO_3PS$) é um inseticida organofosforado que possui os elementos bromo e cloro em sua formulação, porém é classificado como moderadamente tóxico (classe II) pela OMS (WHO, 2010). Já o terbufós ($C_9H_{21}O_2PS$) é classificado como extremamente tóxico (classe Ia) (WHO, 2010), mas continua liberado no Brasil para uso agrotóxico, apesar da Anvisa ter proibido seu uso dentro da formulação do veneno raticida conhecido como “chumbinho” (ANVISA, 2012).

As triazinas são um grupo composto por (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina), e atrazina é o herbicida triazínico seletivo mais utilizado nas culturas

de grãos (GARCIA DE OLIVEIRA, 2006). Trata-se de um composto polar, fracamente básico, sendo um herbicida sistêmico, seletivo, solúvel em alguns solventes orgânicos como éter, acetona, benzeno, clorofórmio, etanol e acetato de etila, e, largamente utilizado no controle pré e pós emergente de plantas de folhas largas (GARCIA DE OLIVEIRA, 2006; JAVARONI; LANDGRAF; REZENDE, 1999). Seu potencial herbicida deve-se à sua ação na inibição da fotossíntese pela interrupção da reação de Hill. As principais características da atrazina são a lenta reação de hidrólise, baixa pressão de vapor, moderada solubilidade em água (30 mg/L) e elevado potencial de lixiviação, com o conseqüente transporte para os corpos hídricos onde permanecem no ecossistema aquático como uma substância contaminante. A biodisponibilidade da atrazina nos solos é governada pelo equilíbrio dinâmico existente entre a solubilidade na fase aquosa e a capacidade adsortiva do composto no sistema coloidal do solo (JAVARONI; LANDGRAF; REZENDE, 1999).

O metolaclo é um herbicida organofosforado seletivo, indicado para o controle pré emergente de plantas daninhas em culturas de grãos. Sua degradação depende de processos microbianos, sua molécula é persistente no solo e estável em contato com a água (MARIOT *et al.*, 2009).

Dentre os herbicidas organofosforados, o agrotóxico mais amplamente comercializado e utilizado no mundo é o glifosato (ANNETT; HABIBI; HONTELA, 2014; BENBROOK, 2016; MAQUEDA *et al.*, 2017; MESNAGE *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2017). O glifosato é o ingrediente ativo de mais de 750 produtos comerciais diferentes com finalidades em aplicações agrícolas, florestais, urbanas e domésticas (GUYTON *et al.*, 2015).

Em 1950, foi sintetizada pela primeira vez a molécula de glifosato (N-(fosfonometil) glicina) pelo químico suíço, Henri Martin, pesquisador da pequena empresa farmacêutica suíça Cilag (DILL *et al.*, 2010). Por não ter sido encontrada nenhuma perspectiva de utilidade farmacêutica, a molécula foi vendida para outras empresas, que realizaram testes para diversos usos possíveis (BENBROOK, 2016; DILL *et al.*, 2010). Uma década mais tarde, essa molécula chamou a atenção da Companhia Monsanto nos Estados Unidos da América (EUA), que então expandiu o estudo do ingrediente para os testes de atividade herbicida e observou seu potencial no combate às plantas daninhas perenes. A Monsanto obteve então a patente do herbicida e lançou no mercado o produto comercial *Roundup*[®], o qual é composto

pela formulação do sal isopropilamina de glifosato e adjuvantes. Dentre essas substâncias potencializadoras do ingrediente ativo, o surfactante polioxietilenoamina (POEA) serve para aumentar a absorção e translocação do glifosato nas plantas, e, possui toxicidade elevadíssima (BENBROOK, 2016; DILL *et al.*, 2010; TSUI; CHU, 2003; VAN BRUGGEN *et al.*, 2018).

A ação herbicida do glifosato é atribuída à sua capacidade de inibir a atividade da enzima 5-enolpiruvilchiquimato-3-fosfato (EPSPS), e para isso o produto é absorvido pela parte aérea da planta (GIESY; DOBSON; SOLOMON, 2000; KRUSE; TREZZI; VIDAL, 2000). O chiquimato (ácido chiquímico) é um importante intermediário bioquímico das plantas e dos microrganismos, como as bactérias e os fungos. Essa enzima é responsável pela produção de corismato, necessária para a biossíntese dos aminoácidos aromáticos fenilalanina, tirosina e triptofano (GIESY; DOBSON; SOLOMON, 2000; MESNAGE *et al.*, 2015). A via do chiquimato representa cerca de 35% da massa da planta em peso seco e, portanto, qualquer interferência na via é altamente prejudicial para a planta. O glifosato inibe a atividade da EPSPS, impedindo a produção de corismato - o último precursor comum na biossíntese de inúmeros compostos aromáticos em bactérias, fungos e plantas. Isso causa uma deficiência na produção das substâncias essenciais necessárias para que os organismos sobrevivam e se propaguem; assim, em última análise, o glifosato leva à morte da planta pela escassez de proteínas (FIRDOUS; IQBAL; ANWAR, 2017; KRUSE; TREZZI; VIDAL, 2000). A atividade herbicida do glifosato atinge especificamente a inibição da via do chiquimato, enzima que está presente apenas nas plantas e alguns microrganismos. Em razão disso, esse herbicida é considerado como “não-carcinogênico para humanos” pela Agência Americana de Proteção Ambiental – USEPA em inglês (MESNAGE *et al.*, 2015; WHO, 2010).

As formulações comerciais à base de glifosato contêm o ingrediente ativo e elementos inertes. O ingrediente ativo corresponde a um sal de glifosato, geralmente o sal de isopropilamina (IPA), mas também há formulações com sal de potássio ou amônio. Os elementos inertes são solventes, surfactantes e umectantes, cujas composições nem sempre são informadas nos rótulos dos produtos, mas que têm como finalidade prescípua aumentar a permeabilidade da cutícula da planta para melhor absorção do glifosato (DE STEFANO *et al.*, 2018). As formulações variam

dependendo do tipo e concentração do componente ativo e do tipo e concentração de surfactante ou agregado adjuvante (GIESY; DOBSON; SOLOMON, 2000).

Diversos estudos apontam a associação direta entre o consumo global de agrotóxicos e o uso de culturas geneticamente modificadas (GM) resistentes a herbicidas (ALMEIDA *et al.*, 2017; CUHRA, 2015; YOUNG, 2006). Nos Estados Unidos, o uso de culturas geneticamente modificadas levou ao aumento de 183.000 toneladas de agrotóxicos, o equivalente a 7% do total de agrotóxicos utilizados em todas as culturas (BENBROOK, 2016). Em relação ao herbicida glifosato, os autores postulam que o aumento no uso desse herbicida representa a mudança mais óbvia associada à adoção de culturas resistentes ao glifosato. Conseqüentemente, a diversidade de herbicidas utilizados para o manejo de plantas daninhas nessas culturas diminuiu, particularmente na soja (YOUNG, 2006). A ênfase na cultura de soja, a principal *commodity* produzida no País, justifica-se por se tratar de 90% de cultura transgênica (ALMEIDA *et al.*, 2017). A formulação comercial *Roundup*[®] domina o mercado internacional de herbicidas à base de glifosato (ANNETT; HABIBI; HONTELA, 2014; MENSAH; PALMER; ODUME, 2015; ZEBRAL *et al.*, 2018), especialmente após a ascensão das variedades de sementes geneticamente modificadas, que incrementou fortemente o uso desses herbicidas (BENBROOK, 2016). Com a adoção generalizada de tecnologias para produção de sementes geneticamente modificadas, a probabilidade de contaminação das águas superficiais aumentou, elevando também a probabilidade de exposição de organismos aquáticos (ANNETT; HABIBI; HONTELA, 2014; GIESY; DOBSON; SOLOMON, 2000).

Em geral, compostos com elevada solubilidade possuem tendência de apresentar baixos coeficientes de sorção nos solos e sedimentos, devido à sua reduzida afinidade com os colóides orgânicos do solo, principalmente a matéria orgânica presente (KAWAMOTO; URANO, 1989). Entretanto, a molécula do glifosato representa uma exceção a essa regra, pois apesar de possuir elevada solubilidade, o que lhe confere a característica de alta mobilidade e lixiviação, também possui elevada capacidade de adsorção (BORGGAARD; GIMSING, 2008; FUSHIWAKI; URANO, 2001).

Ressalta-se ainda que o grupo fosfonato R-PO(OH)₂ do glifosato tem a habilidade de formar complexos fortes com metais. Todos os processos de adsorção, fotodegradação e biodegradação dos fosfonatos são modificados pela

presença de íons metálicos, devido à formação de complexos solúveis e não solúveis. Além do grupo fosfonato, o herbicida glifosato possui outros dois grupos funcionais (amino e carboxilato) que podem se coordenar fortemente com íons metálicos (SUBRAMANIAM; HOGGARD, 1988). A presença de cátions na água como Al^{3+} , Ca^{2+} , Co^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} , pode resultar na formação de sais complexos insolúveis com as moléculas de glifosato, os quais não são absorvidos pelas plantas (BAILEY *et al.*, 2002; COUTINHO; MAZO, 2005; SHEALS; SJÖBERG; PERSSON, 2002; SUBRAMANIAM; HOGGARD, 1988). O glifosato e o fosfato são fortemente adsorvidos pelos óxidos de Al^{3+} e Fe^{3+} (GIMSING; BORGGAARD; BANG, 2004) e, a despeito de outros fatores interferirem nesse processo, tais como o pH e a quantidade de matéria orgânica do meio, já está evidenciado que, em solos arenosos, a adsorção de glifosato é diretamente proporcional à quantidade de Al e Fe (BELTRAN; GERRITSE; HERNANDEZ, 1998; RAMPAZZO; TODOROVIC; MENTLER, 2013). Assim, quanto mais os solos sejam enriquecidos com esses íons metálicos, maiores as possibilidades que o ingrediente ativo herbicida glifosato forme compostos insolúveis e se fixe às partículas do solo.

A molécula do glifosato apresenta duas principais vias de degradação. A via primária conduz à formação de sarcosina e glicina pelas bactérias do solo (ANNETT; HABIBI; HONTELA, 2014; BORGGAARD; GIMSING, 2008; GIESY; DOBSON; SOLOMON, 2000; WANG *et al.*, 2016). A outra via de degradação conduz à formação do subproduto ácido aminometilfosfônico, o AMPA, e ocorre em condições de falta de nutrientes e ausência das bactérias (BATTAGLIN *et al.*, 2014; GRANDCOIN; PIEL; BAURÈS, 2017; LA CECILIA; MAGGI, 2018; WANG *et al.*, 2016). Por ser extremamente hidrossolúvel, o glifosato possui uma meia-vida de 7-142 dias na água enquanto o AMPA possui uma meia-vida de 76-240 dias no solo (GIESY; DOBSON; SOLOMON, 2000). Em ecossistemas aquáticos, os sedimentos desempenham papel fundamental na degradação do glifosato (WANG *et al.*, 2016). Entretanto, a utilização em larga escala, em nível mundial, desse composto está contribuindo para que sejam encontrados níveis de contaminação por glifosato no ambiente (APARICIO *et al.*, 2013; XU *et al.*, 2017).

É importante destacar que, assim como exposto para o glifosato, a maior parte dos agrotóxicos possui em sua formulação mais de um ingrediente ativo, incluindo solventes, surfactantes e adjuvantes, os quais também possuem

propriedades significativas que aumentam a toxicidade do produto. Assim, a OMS recomenda que a classificação deva corresponder à toxicidade dos ingredientes misturados (KLAASSEN, 2013; WHO, 2010). Ao longo dos derradeiros 20 anos, alguns produtos agrotóxicos que antes eram utilizados largamente, estão banidos do mercado devido à constatação do elevado risco que oferecem à vida (KLAASSEN, 2013; STEPHENSON; SOLOMON, 2007). Apesar da proibição convencional por diversos países, concentrações elevadas de agrotóxicos têm sido encontradas nos compartimentos ambientais (REBELO; CALDAS, 2014).

No que tange aos fertilizantes, de acordo com a Lei Nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980, alterada pela Lei Nº 12.890/2013, o termo classifica toda substância mineral ou orgânica, natural ou sintética, fornecedora de um ou mais nutrientes vegetais (BRASIL, 2013). Assim, para prover um ou mais nutrientes essenciais ao crescimento das plantas, os fertilizantes são aplicados nas lavouras diretamente nas plantas ou no preparo do solo com o intuito de melhorar a produção. Os elementos químicos necessários para a melhor produção das plantas são denominados macronutrientes e micronutrientes (SENGIK, 2010).

Solos tropicais, e os latossolos em particular, são pobres em micronutrientes (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001; MOLINA *et al.*, 2009), pois são formados pelo processo denominado latolização, no qual a sílica (SiO_2) e as bases trocáveis (em particular Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+) são removidas do sistema, levando ao enriquecimento com óxidos de ferro (Fe^{2+}) e de alumínio (Al^{3+}), que são agentes agregantes (LUCAS *et al.*, 1996a). Os latossolos caracterizam-se assim por serem solos muito intemperizados, com pequena reserva de nutrientes para as plantas, com pH entre 4,0 e 5,5; sendo por isso solos distróficos e muito ácidos e apresentando grandes problemas de fertilidade (EMBRAPA, 2001; LUCAS *et al.*, 1996a). Por outro lado, os latossolos apresentam boas condições físicas para o uso agrícola, associadas a uma boa permeabilidade por serem solos bem estruturados, profundos e muito porosos (LUCAS *et al.*, 1996b, 1996a).

Dessa forma, o cultivo de variedades em produção de larga escala bem como em cultivos sucessivos em uma mesma área necessitam do fornecimento de macronutrientes e micronutrientes por meio de fertilizantes (EMBRAPA, 2003), os quais contribuem sensivelmente para o aumento da produção e da produtividade nos campos agrícolas brasileiros, onde predominam os latossolos. Já para a

correção do pH ácido dos latossolos, o método utilizado na produção agrícola é a calagem. Na etapa do preparo do solo, a calagem consiste na aplicação de calcário com os objetivos de elevar os teores de cálcio e magnésio, neutralizar o alumínio trivalente (Al^{3+}), que é um elemento tóxico para as plantas, e assim deixar o solo mais básico para o desenvolvimento satisfatório das culturas (EMBRAPA, 2003; LUCAS *et al.*, 1996a).

Os macronutrientes necessários aos cultivos são os cátions: potássio (K^+), cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}) e nitrogênio (NH_4^+); e os ânions: nitrogênio (NO_3^-), fósforo (H_2PO_4^-) e enxofre (SO_4^{2-}). Os principais micronutrientes essenciais são o ferro (Fe^{3+}), o cobre (Cu^{2+}), o zinco (Zn^{2+}), o manganês (Mn^{2+}), o molibdênio (MoO_4^{2-}), o cloro (Cl^-) e o boro (BO_3^{2-}) (SENGIK, 2010). Em relação aos micronutrientes, a adição de fertilizantes específicos para micronutrientes tem sido negligenciada, e, nesse cenário, as impurezas contidas nos fertilizantes NPK podem ser uma importante fonte secundária para adição de elementos químicos metálicos aos solos (CARVALHO; NASCIMENTO; BIONDI, 2012).

Assim como a calagem, a aplicação de corretivos ao solo também pode ser uma via para entrada de micronutrientes no sistema solo-planta. As elevadas quantidades de corretivos utilizadas nos solos tropicais, caracteristicamente ácidos, adiciona também ao solo os elementos químicos metálicos, os quais estão naturalmente presentes na constituição desses corretivos. Há registros na literatura científica que relatam a presença de diversos micronutrientes nos corretivos aos solos, alguns cujos teores de Mn, Zn e Fe são bastante acima do esperado para esses produtos (CARVALHO; NASCIMENTO; BIONDI, 2012).

Dessa forma, os fertilizantes inorgânicos podem acarretar o aumento das concentrações de elementos metálicos tóxicos nos solos (SAGER, 2007; SECO-REIGOSA *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2012a). Dados científicos recentes apontam que os níveis dos metais As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn nos solos podem estar associados a fertilizantes utilizados nos campos agropastoris (SECO-REIGOSA *et al.*, 2015).

No que tange à presença de metais no meio, as rochas sedimentares têm maiores níveis de impurezas constituintes, devido à sua rede cristalina frágil e elevadas taxas de substituição isomórfica (CARVALHO; NASCIMENTO; BIONDI, 2012). Fosfatos de rocha, principalmente os de origem sedimentar, são utilizados na

fabricação de fosfatos mais solúveis e, durante o seu processamento, a maior parte de alguns elementos químicos metálicos permanece solúvel nos fertilizantes. Devido às impurezas residuais de sua fabricação, fertilizantes fosfatados são a principal fonte indireta de micronutrientes (NICHOLSON *et al.*, 2006; NICHOLSON; JONES; JOHNSTON, 1994). Nicholson *et al.* (2006) observaram que fertilizantes fosfatados utilizados na Inglaterra e no País de Gales colaboraram para o incremento dos metais Zn, Cu e Ni nos solos agrícolas.

O elemento ferro (Fe), que é encontrado em elevadas quantidades na crosta terrestre assim como nos fosfatos de rocha, tais como fosfatos de ferro-alumínio e fosfatos de cálcio-ferro-alumínio, é também utilizado na fabricação de fertilizantes fosfatados mais solúveis. Ocorre que o Fe permanece em grandes quantidades no produto comercial final (MOLINA *et al.*, 2009). Nos corretivos de solo as elevadas concentrações de Fe podem ser justificadas pela presença dos minerais carbonatados, tais como a siderita (FeCO_3) e ankerita ($\text{Ca}_2\text{MgFe}(\text{CO}_3)_4$), além de outros minerais com impureza, como a limonita ($\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e a pirita (FeS_2).

2.2. METAIS

A definição de metal não é inerentemente óbvia, dado que o caráter metálico de um elemento químico refere-se à capacidade que esse elemento possui de reagir quimicamente (HENRY, 1998). O conjunto de propriedades que determinam o quanto um elemento é metálico relaciona-se à sua maior capacidade de perder elétrons (KLAASSEN, 2013; NORDBERG *et al.*, 2007). Dito de outra forma, os metais são aqueles elementos que são fortemente reativos quimicamente (ESSINGTON, 2004).

Metais pesados são elementos químicos que possuem peso específico maior que 5 g/cm^3 quando estão na forma elementar com número atômico acima de 20, excluindo metais alcalinos e alcalino-terrosos (KLEIN; DUTROW, 2012; SECO-REIGOSA *et al.*, 2015). Os principais elementos químicos enquadrados neste conceito são: alumínio (Al), antimônio (Sb), arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobre (Cu), cobalto (Co), cromo (Cr), ferro (Fe), manganês (Mn), mercúrio (Hg), molibdênio (Mo), níquel (Ni), selênio (Se) e zinco (Zn). Esses elementos são encontrados na natureza em concentrações menores, denominadas traço, mas são

potencialmente tóxicos ao ambiente mesmo nessas condições, uma vez que são fortemente reativos, genotóxicos e carcinogênicos aos organismos vivos, indutores de estresse oxidativo, ocasionam danos irreversíveis no DNA e morte celular mesmo em pequenas quantidades (BEYERSMANN; HARTWIG, 2008; ESSINGTON, 2004; HOODA, 2010; LUSHCHAK, 2011). Os metais são bioacumulativos, conseqüentemente, os organismos não são capazes de eliminá-los facilmente, causando efeitos negativos ao crescimento das plantas e interferindo no metabolismo animal (HENRY, 1998).

Os metais são formados na gênese dos minerais e rochas, assim, existem naturalmente no meio ambiente mesmo antes da ocupação do planeta pela espécie humana. Ao se recalcularem os percentuais em peso médio dos oito elementos mais abundantes na crosta terrestre, na base de porcentagem atômica, tem-se que: 62,5% corresponde ao oxigênio (O); 21,2% representa o silício (Si); e 6,5% refere-se aos elementos Al, Fe, Mg, Ca, Na e K (KLEIN; HURLBUT, 1993). Como formadores dos minerais e rochas, os demais elementos existentes na natureza estão presentes em quantidades insignificantes na crosta terrestre, sendo denominados de elementos traço. Assim, quando as porcentagens atômicas dos oito elementos mais abundantes na crosta terrestre são recalculadas em termos de porcentagem de volume, considera-se a crosta como um empacotamento de íons de O, com os outros íons metálicos intersticiais - Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} e K^+ (KLEIN; HURLBUT, 1993). De outro lado, os elementos traço são aqueles que ocorrem naturalmente em concentrações baixas, em níveis de parte por milhão ou abaixo disso no ambiente (ESSINGTON, 2004; HOODA, 2010). Os denominados metais pesados compreendem dentre esses elementos traço aqueles que mesmo em concentrações muito baixas podem ser tóxicos. São elementos reativos quimicamente e bioacumulativos, trazendo potenciais riscos ecotoxicológicos (HENRY, 1998). Sendo assim, para se avaliar a extensão da contaminação de matrizes ambientais por metais, costuma-se comparar seus teores totais encontrados nas análises químicas com aqueles defrontados em condições naturais (não poluídos) ou com valores de referência (padrões) (CASARINI, 2001; DIAS *et al.*, 1998).

Os metais são formados e redistribuídos na natureza pelas águas superficiais, subterrâneas, pelo solo e subsolo, pelas rochas e pelos sedimentos, por ciclos

geológicos e biológicos, de maneira que uma característica importante desses elementos é que eles podem reagir em sistemas biológicos, perdendo um ou mais elétrons para formar cátions (NORDBERG *et al.*, 2007). Os ciclos biológicos que deslocam metais podem provocar a biomagnificação por plantas e animais, o que resulta em incorporação dos elementos nos ciclos alimentares (KLAASSEN, 2013).

Embora os processos geoquímicos naturais possam contribuir para as elevadas concentrações de elementos metálicos de elevada toxicidade no ambiente, a atividade humana, intencionalmente ou não, pode colaborar para o enriquecimento dos metais nos ecossistemas naturais, e, secundariamente resultar na formação de novos compostos metálicos (SAGER, 2007; SECO-REIGOSA *et al.*, 2015). Particularmente, as rochas máficas e ultramáficas geralmente contêm altas concentrações de metais (KHAN *et al.*, 2013), todavia, esses elementos podem ser introduzidos ao ecossistema aquático como contaminantes quando seus teores sejam um desvio acima da composição natural daquele ecossistema (NORDBERG *et al.*, 2007). Nesse sentido, os metais diferem de outras substâncias tóxicas porque eles não são criados nem destruídos pelos esforços humanos, mas a transformação desses elementos através do processo industrial pode intensificar as reações e alterar suas propriedades químicas tornando-os mais reativos, bioacumulativos, tóxicos e persistentes no ambiente, uma vez que a maioria dos metais não é completamente reciclada (KLAASSEN, 2013).

Assim, muitos metais estão presentes em compostos utilizados como matéria prima de uma gama de artefatos que fazem parte da vida cotidiana no mundo contemporâneo. Em razão disso, as principais vias antropogênicas que contribuem para que os elementos metálicos tóxicos sejam inseridos no ecossistema aquático são a mineração, a indústria, a agricultura (agrotóxicos e fertilizantes sintéticos), a gestão de resíduos e derivados do petróleo (KHAN *et al.*, 2013; RIBEIRO *et al.*, 2005). Uma vez no ecossistema aquático, os metais são potencialmente cumulativos e podem também formar novas substâncias químicas, muitas delas de difícil degradação, as quais potencialmente persistem nas cadeias alimentares e se acumulam nos tecidos dos organismos vivos.

Os metais arsênio (As), bário (Ba), cobre (Cu), manganês (Mn), chumbo (Pb) e zinco (Zn) são comumente utilizados pela indústria agroquímica para a produção de sais compostos de formulações comerciais de bactericidas, fungicidas e

inseticidas (COURY; RANZANI, 1952; LOPES, 2002; VIEGAS, 2003). Os metais arsênio (As), cobalto (Co), cromo (Cr), níquel (Ni) e chumbo (Pb) ainda que não sejam oficialmente componentes de formulações comerciais de agrotóxicos, são encontrados aleatoriamente em alguns produtos cujas composições testadas são distintas das indicadas e informadas nos rótulos dos produtos comercializados (DEFARGE; SPIROUX DE VENDÔMOIS; SÉRALINI, 2018). Os elementos metálicos potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), nitrogênio (NH_4), nitrato (NO_3), fosfato (H_2PO_4), sulfato (SO_4), ferro (Fe), cobalto (Co), cobre (Cu), cromo (Cr), zinco (Zn), manganês (Mn), molibdênio (MoO_4), cloro (Cl) e boro (BO_3) são os principais macro e micro nutrientes adicionados aos fertilizantes sintéticos (SENGIK, 2010), os quais podem contaminar os ecossistemas a depender das concentrações acumuladas nos mesmos devido à sua natureza não biodegradável e persistente (GIMENO-GARCÍA; ANDREU; BOLUDA, 1996; KHAN *et al.*, 2013). Dados científicos demonstraram ainda que os metais Cd, Co, Cu e Zn foram encontrados em concentrações elevadas como impurezas em fertilizantes como o superfosfato (GIMENO-GARCÍA; ANDREU; BOLUDA, 1996).

Os metais, quando presentes em níveis elevados nas águas, podem ser tóxicos, tanto para a biota quanto para os seres humanos, pois potencialmente causam diversos danos tanto a curto quanto a longo prazo aos seres vivos (RIBEIRO *et al.*, 2005).

O alumínio (Al) é o elemento metálico mais abundante da crosta terrestre, formador da maioria dos minerais e rochas, ocorrendo como silicatos de alumínio, óxidos e hidróxidos (KLEIN; DUTROW, 2012; KLEIN; HURLBUT, 1993; RIBEIRO, 2006). O Al ocorre livre principalmente sob a valência Al^{3+} , e é o principal componente dos minerais mais abundantes da crosta: os feldspatos, as micas e os minerais de argila (KLEIN; DUTROW, 2012). Trata-se de um elemento com mobilidade ambiental muito baixa e tende a formar complexos estáveis nas soluções aquosas, nos sedimentos e nos solos (COUTINHO; MAZO, 2005; GIMSING; BORGGGAARD; BANG, 2004).

O arsênio (As) ocorre em grande parte das rochas da crosta, apresentando concentrações entre 0,5 e 2,5 mg/kg, embora nos sedimentos argilosos a sua concentração possa atingir 13 mg/kg. Quando os teores de As são mais elevados nos sedimentos argilosos e nos solos superficiais, em comparação aos minerais dos

quais se originaram, é possível que a presença desse metal esteja associada a uma fonte antropogênica (BIONDI, 2010; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001; RIBEIRO, 2006). O arseniato de chumbo ($Pb_3(AsO_4)_2$) é um composto utilizado na indústria agroquímica como inseticida (COURY; RANZANI, 1952; VIEGAS, 2003). O As é tóxico, possui relativa mobilidade e é removido com facilidade da água, dispersando-se no sedimento. Nos sedimentos aquáticos, esse metal fica adsorvido junto às argilas e aos hidróxidos de ferro (BIONDI, 2010; COURY; RANZANI, 1952).

Os principais minerais fontes de bário (Ba) são witherita ($BaCO_3$) e barita ($BaSO_4$). Em razão do Ba frequentemente substituir o potássio (K) na estrutura dos feldspatos, os solos e os sedimentos podem ser mais enriquecidos nesse elemento (KLEIN; DUTROW, 2012; KLEIN; HURLBUT, 1993). Na indústria agroquímica o sal de Ba, hexafluossilicato de bário ($BaSiF_6$), é usado como inseticida (VIEGAS, 2003).

O cálcio (Ca) é o quinto elemento em abundância na crosta terrestre (KEHEW, 2001; KLEIN; DUTROW, 2012). Em sua forma pura, possui moderada a elevada solubilidade e reage facilmente com o oxigênio presente na água para formar o hidróxido de cálcio, $Ca(OH)_2$ (KLEIN; HURLBUT, 1993). O magnésio (Mg) é o sexto elemento em abundância na crosta terrestre e possui propriedades químicas similares às do Ca, sendo, entretanto, mais solúvel e mais difícil de precipitar do que aquele. Quando em solução aquosa, tende a nela permanecer dissolvido (KLEIN; HURLBUT, 1993). Esses dois metais alcalinos terrosos são abundantes nas rochas, e, conseqüentemente nos solos e nos sedimentos, assim como também dissolvidos nas águas superficiais e subterrâneas (MORGADO, 2012). São dois metais essenciais como nutrientes à maioria dos organismos vivos, e não são considerados tóxicos. Entretanto, em razão de terem elevada mobilidade e solubilidade em meio aquoso, os cátions dissolvidos Ca^{2+} e Mg^{2+} tendem a formar complexos insolúveis com outras substâncias que são inseridas no ecossistema aquático, a exemplo do que ocorre frequentemente com o ingrediente herbicida glifosato quando lixiviado e depositado nesses ecossistemas (BAILEY *et al.*, 2002; COUTINHO; MAZO, 2005; SUBRAMANIAM; HOGGARD, 1988).

O cobalto (Co) é um metal de transição considerado traço nos minerais e rochas (KLEIN; DUTROW, 2012; ŠRÁČEK; ZEMAN, 2004). Dentre suas aplicações industriais, pode-se citar o seu uso como fertilizante (GIMENO-GARCÍA; ANDREU; BOLUDA, 1996). O íon livre Co^{3+} no meio aquoso forma compostos insolúveis com

outras substâncias, como os contaminantes lixiviados e depositados nas águas (COUTINHO; MAZO, 2005). Similarmente, o cromo (Cr) também é um metal raro na crosta terrestre e não é encontrado na forma livre mas tão somente como traço nos minerais de ferro (Fe) e chumbo (Pb) (KLEIN; DUTROW, 2012; ŠRÁČEK; ZEMAN, 2004). O Cr também possui aplicação agrícola como fertilizante, no entanto, assim como o Co, existe na literatura científica a constatação de dosagens elevadas desses metais em produtos agrotóxicos comercializados (DEFARGE; SPIROUX DE VENDÔMOIS; SÉRALINI, 2018). O Cr na forma de íons livres também forma compostos insolúveis com substâncias contaminantes presentes no solo e no ecossistema aquático (COUTINHO; MAZO, 2005).

O cobre (Cu) é um metal que possui baixa solubilidade e elevada persistência em meio aquoso (RIBEIRO, 2006). Os sais de Cu, especialmente sulfato de cobre (CuSO_4), são utilizados como herbicidas, fungicidas e pesticidas, tanto na agricultura quanto na jardinagem (LOPES, 2002). O Cu possui a capacidade de formar complexos insolúveis com outras substâncias, como os agrotóxicos (COUTINHO; MAZO, 2005; SUBRAMANIAM; HOGGARD, 1988).

Alguns elementos estão presentes nos minerais em mais de um estado de oxidação, como é o caso do ferro (Fe), que nos minerais ferromagnesianos apresenta-se sob a forma de Fe^{2+} . O ferro é um dos elementos principais da crosta terrestre, pois é o segundo metal mais abundante formador dos minerais e rochas, depois do alumínio (KLEIN; DUTROW, 2012; KLEIN; HURLBUT, 1993). Os minerais formados essencialmente por Fe são a hematita (Fe_2O_3), a magnetita (Fe_3O_4), a siderita (FeCO_3) e a pirita (FeS_2) (KLEIN; DUTROW, 2012). As rochas e solos da região amazônica são enriquecidos com esse elemento (EMBRAPA, 2001; LUCAS *et al.*, 1996b; TARDY; KOBILSEK; PAQUET, 1991). Em solução aquosa, quando ocorre o rompimento da molécula de minerais como a biotita, glauconita, clorita e illita, o Fe^{2+} liberado na solução aquosa oxida-se a Fe^{3+} . Nesse estado de oxidação o Fe não entra na maior parte dos argilominerais, só raramente pode substituir o íon Al^{3+} nas caulinitas e esmectitas. De modo geral, o Fe^{3+} precipita como óxido de ferro hidratado, a goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), ou pode concentrar-se na água sob a forma de hidróxido férrico (KEHEW, 2001; KLEIN; DUTROW, 2012). Nas águas o Fe ocorre normalmente associado ao Mn (CPRM, 2008; KEHEW, 2001). Da mesma forma que o Al, o ferro é um elemento com mobilidade ambiental muito baixa tendendo a

formar compostos estáveis com outras substâncias disponíveis no meio, tais como contaminantes inseridos nos sedimentos e solos (BAILEY *et al.*, 2002; COUTINHO; MAZO, 2005; GIMSING; BORGGAARD; BANG, 2004; SHEALS; SJÖBERG; PERSSON, 2002; SUBRAMANIAM; HOGGARD, 1988).

O potássio (K) é um dos elementos mais abundantes nas rochas e minerais. Devido à sua participação intensa em processos de troca iônica, o K ocorre em pequenas quantidades na forma de íons livres, além de ser facilmente adsorvido pelos vegetais e pelos minerais de argila (KEHEW, 2001; KLEIN; DUTROW, 2012; KLEIN; HURLBUT, 1993). Assim como o potássio, o sódio (Na) é um metal alcalino com ampla distribuição nos minerais. No entanto, o Na ocorre mais abundantemente na forma de íons livres dissolvidos nas águas em razão de sua elevada solubilidade e difícil precipitação quando em solução (KEHEW, 2001; KLEIN; DUTROW, 2012; KLEIN; HURLBUT, 1993). Tanto o K como o Na são naturalmente abundantes na crosta, pois são componentes essenciais de minerais e rochas, e por isso tendem a estar presentes em teores elevados nos solos e nos sedimentos, assim como também dissolvidos nas águas superficiais e subterrâneas (MORGADO, 2012). Sendo metais alcalinos, esses dois elementos não são considerados tóxicos e possuem elevada solubilidade (RIBEIRO, 2006). Como reagem facilmente com a água, os cátions K^+ e o Na^+ formam complexos insolúveis com outras substâncias, a exemplo do que ocorre com o ingrediente herbicida glifosato lixiviado e depositado nos ecossistemas aquáticos (BAILEY *et al.*, 2002; COUTINHO; MAZO, 2005; GIMSING; BORGGAARD; BANG, 2004; SUBRAMANIAM; HOGGARD, 1988).

O manganês (Mn) assemelha-se ao Fe, tanto quimicamente como em termos de ocorrência nas águas (KEHEW, 2001; KLEIN; HURLBUT, 1993). Os minerais de óxido de manganês são profusamente distribuídos em ambientes terrestres e aquáticos, onde são geradas reações fundamentais para a homeostase desses ecossistemas. Tais minerais adsorvem íons metálicos avidamente, desempenhando um papel importante nos ciclos biogeoquímicos dos metais, incluindo aqueles de poluentes prioritários como o Pb (SPIRO *et al.*, 2010). Em razão de suas propriedades no combate a alguns organismos, uma das aplicações do Mn é na indústria agroquímica. Os principais fungicidas comerciais à base de Mn são o maneb (etileno-bis-ditiocarbamatos-Mn) e o mancozeb (etileno-bis-ditiocarbamatos-Mn-Zn) (AGUIAR *et al.*, 2013). Por sua propriedade em adsorver fortemente outros

íons e formar complexos, a presença de cátions Mn^{2+} em meio aquoso pode resultar na formação de sais complexos insolúveis com as moléculas de glifosato, os quais são adsorvidos pelos sedimentos nos ecossistemas aquáticos (BAILEY *et al.*, 2002; BIONDI, 2010; COUTINHO; MAZO, 2005).

O níquel (Ni) possui larga aplicação industrial, incluindo a produção de ligas com Cu e aço, mas também entra na composição de fertilizantes para aplicação agroquímica (RIBEIRO, 2006). Sua mobilidade ambiental é considerada média sob condições de oxidação, elevada em ambiente ácido, muito baixa em ambiente neutro a alcalino e redutor (RIBEIRO, 2006). Os fertilizantes fosfatados aumentam a disponibilidade do níquel no solo agrícola. A literatura científica registra teores de Ni nas fórmulas comerciais dos agrotóxicos, ainda que o elemento não faça parte da composição dos produtos, indicada nos respectivos rótulos (DEFARGE; SPIROUX DE VENDÔMOIS; SÉRALINI, 2018).

O chumbo (Pb) é encontrado em diversos minerais fontes, e possui aplicação nos ramos energético, metalúrgico e agrotóxico, como matéria prima de uma gama de produtos e equipamentos de uso cotidiano (CPRM, 2008). O Pb é encontrado em rochas como os argilitos, xistos, granitos e granodioritos (RIBEIRO, 2006), sendo os minerais típicos do chumbo a anglesita ($PbSO_4$), a cerussita ($PbCO_3$) e a galena (PbS) (KLEIN; DUTROW, 2012; KLEIN; HURLBUT, 1993). É um metal encontrado correntemente nos solos brasileiros, e, em teores mais elevados na Amazônia em razão de sua geogênese (BIONDI, 2010). Dentre as aplicações industriais, o ingrediente ativo arseniato de chumbo ($Pb_3(AsO_4)_2$) vem sendo utilizado na indústria agroquímica como inseticida (COURY; RANZANI, 1952; VIEGAS, 2003). O Pb é um metal tóxico, carcinogênico e bioacumulável.

As fontes naturais de zinco (Zn) incluem minerais em associação com Fe e Mn (KLEIN; DUTROW, 2012; KLEIN; HURLBUT, 1993). Os teores naturais mais elevados de Zn são encontrados nos argilitos e os xistos e, conseqüentemente nos solos derivados destes (BIONDI, 2010; RIBEIRO, 2006). Dentre os elementos metálicos mais reativos, o zinco é o mais solúvel e seus sais são utilizados no controle de fungos e bactérias do solo, também como agrotóxico e repelente de aves e mamíferos (LOPES, 2002). A presença de íons Zn^{2+} livres no meio aquoso pode resultar na formação de complexos insolúveis com contaminantes presentes, tais como o ingrediente herbicida glifosato (BAILEY *et al.*, 2002; COUTINHO; MAZO,

2005; SUBRAMANIAM; HOGGARD, 1988). Teores elevados de Cu e Zn no solo podem estar associados a lodo de esgoto (NASCIMENTO *et al.*, 2015).

2.3. ASPECTOS TOXICOLÓGICOS DOS AGROTÓXICOS

Os agrotóxicos foram intensamente utilizados nas lavouras em todo o planeta após a Segunda Guerra Mundial e a Revolução Verde, contudo, apenas algumas décadas mais tarde, no início dos anos 1970, se intensificaram os estudos de natureza clínico-epidemiológica para investigar a associação entre exposição a contaminantes e patologias humanas (BRASIL, 2003).

Em 1973, o Conselho Executivo da Organização Mundial de Saúde (OMS) solicitou medidas para desenvolver uma classificação provisória dos pesticidas para distingui-los quanto à sua toxicidade. Foi então elaborada uma proposta para classificação de acordo com os pontos de vista dos membros do Painel Consultivo de Peritos e outros painéis consultivos de especialistas com especial competência e interesse em tecnologia de pesticidas. A referida proposta foi adotada pela Assembleia Mundial de Saúde (*Twenty-eighth World Health Assembly*), a qual recomendou o uso da classificação pelos Estados Membros, agências internacionais e órgãos regionais (WHO, 2010). Essa classificação original proposta e recomendada pela Resolução da Assembleia Mundial de Saúde em 1975 não é mais utilizada. No entanto, a OMS utiliza as Categorias de Risco de Toxicidade Aguda (**Tabela 2.2**) como o ponto de partida para a atual classificação, que vigora desde 2009, a qual baseia-se em doses letais da substância química absorvida via oral e via cutânea (KLAASSEN, 2013) e que é consistente com a referida Resolução de 1975 (WHO, 2010). Em toxicologia, dose letal mediana (DL₅₀) é a dose necessária de uma dada substância para matar 50% da população de organismos em teste expostos à substância.

Tabela 2.2: Classificação de risco dos agrotóxicos pela OMS (Fonte: WHO 2010).

Classe	Categoria	DL ₅₀ para ratos (mg/kg peso corporal)	
		Oral	Cutâneo
<i>Ia</i>	Extremamente tóxico	< 5	< 50
<i>Ib</i>	Altamente tóxico	5-50	50-200
<i>II</i>	Moderadamente tóxico	50-2000	200-2000
<i>III</i>	Levemente tóxico	> 2000	> 2000
<i>U</i>	Improvável que apresente perigo agudo	Acima de 5000	

Em 2001, na reunião da *United Nations Environment Program* (UNEP), em Estocolmo na Suécia, representantes de noventa países, incluindo o Brasil, assinaram a Convenção sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) - substâncias químicas persistentes e tóxicas, que se bioacumulam no tecido adiposo (alcançando concentrações mais elevadas a cada nível trófico acima na cadeia alimentar), e que são propensas ao transporte ambiental de longo alcance. Nesse tratado internacional ficou acordada a proibição de fabricação e utilização de 12 pesticidas mais reconhecidamente tóxicos, quais sejam: Aldrin, Clordano, Mirex, Dieldrin, DDT, Dioxinas, Furanos, Endrin, Heptacloro, Heptacloro Epóxido, BHC e Toxafeno (LALLAS, 2001).

Quando as substâncias agroquímicas são aplicadas nas lavouras, ocorrem diversas reações físico-químicas e os compostos redistribuem-se pelos diversos compartimentos ambientais, contaminando-os. Considerando-se os agrotóxicos aplicados nos solos agrícolas, o destino final deles pode ser direcionado de acordo com três tipos de processos: i) Processos físicos: volatilização, lixiviação pela ação das chuvas e erosão; ii) Processos químicos: fotodecomposição, adsorção, reações químicas com os constituintes do solo e retirada pelas plantas e microrganismos; iii) Processos microbiológicos: decomposição microbiana (CARVALHO; PIVOTO, 2011; LAURANCE; SAYER; CASSMAN, 2014; REBELO; CALDAS, 2014). Assim, os contaminantes agroquímicos aplicados no controle de plantas daninhas indesejáveis podem atingir os corpos de água por aplicação direta ou por transporte indireto através do vento e do escoamento, erosão e lixiviação de solos após chuvas intensas, causando exposições aos organismos aquáticos (ASLAM *et al.*, 2015; DE STEFANO *et al.*, 2018; SANDIN *et al.*, 2018; SCRIBNER *et al.*, 2002).

Com o uso intensivo dos pesticidas ao longo de décadas, pode-se afirmar que essas substâncias contaminantes encontram-se presentes em todos os tipos de ambientes e ecossistemas do mundo (LOPES; ALBUQUERQUE, 2018). É possível que as concentrações dos contaminantes sejam muito pequenas para serem detectadas por métodos analíticos existentes, mas a realidade é que muitas substâncias químicas aplicadas não chegaram a ser suficientemente estudadas e seus efeitos ecotoxicológicos podem atingir dimensões incalculáveis (LOPES; ALBUQUERQUE, 2018). Entretanto, as pesquisas na área da ecotoxicologia vêm demonstrando o potencial letal dos pesticidas aos organismos de diversas espécies.

Por exemplo, muitas dessas substâncias são desreguladores endócrinos, ou seja, são substâncias químicas que interferem na função normal dos hormônios e na maneira como os hormônios controlam o crescimento, o metabolismo e as funções do corpo, impondo riscos para a saúde tanto aos animais quanto aos humanos (SOTO; CHUNG; SONNENSCHHEIN, 1994).

Muitos agrotóxicos têm sido identificados como indutores de carcinomas. Cabe ressaltar que geralmente há um período muito longo entre a exposição a uma substância reconhecidamente carcinogênica e o surgimento de câncer, o que dificulta o estabelecimento de uma associação de causa e efeito. Essa dificuldade aumenta quando se leva em conta a multiplicidade de produtos químicos com os quais as populações entram em contato, sendo praticamente impossível isolar um único agente químico em estudos feitos após décadas de exposição (BRASIL, 2003).

Os organoclorados são substâncias compostas por carbono, hidrogênio e cloro. São extremamente persistentes no meio ambiente e se acumulam em diversos compartimentos ambientais (GARCIA DE OLIVEIRA, 2006). Dados e padrões de uso, propriedades físico-químicas, degradação ambiental, distribuição global e tendências temporais são avaliados e discutidos no contexto de critérios que designam uma substância como um poluente orgânico persistente – POP (WEBER *et al.*, 2010). A persistência no ambiente é definida pelo tempo que a substância química leva para perder pelo menos 95% de sua atividade. Dito de outra maneira, é o tempo que o contaminante se decompõe em estruturas mais simples, basicamente CO₂ e H₂O, nas condições ambientais e naturais. Os produtos químicos considerados como não persistentes levam de uma a três semanas para serem degradados, os de persistência moderada, de um a dezoito meses, enquanto os persistentes precisam de mais de dois anos para degradarem-se (BRASIL, 2003).

Em razão de serem extremamente persistentes no meio ambiente, os organoclorados têm maior chance de penetrar nas diversas cadeias alimentares e permanecerem, por tempo indeterminado, no ecossistema. O que torna esses compostos danosos, além de sua persistência, é o fato de serem lipossolúveis e de difícil eliminação. Os compostos organoclorados permanecem estocados no tecido adiposo da cadeia animal, o que faz com que os animais constituam-se em verdadeiros compartimentos de reserva desses produtos. A acumulação em tecidos

gordurosos é a característica que determina a capacidade dos contaminantes organoclorados de biomagnificação. Assim, uma ingestão pequena, como 1/10 de 1 parte por milhão na dieta, pode resultar em cerca de 10 a 15 ppm (partes por milhão) no organismo, um incremento de 100 vezes ou mais (CAMEIRA; PEREIRA, 2019).

Longnecker e colaboradores (2001), baseado em dados de um estudo retrospectivo realizado nos EUA, concluiu numa associação entre os níveis de DDE (1,1 dicloro-2,2-bis-p-clorofeniletilene), a prematuridade e baixo peso para idade gestacional. Para esse estudo foram avaliados 2.380 recém-nascidos em relação aos níveis de DDE detectados no soro das mães no terceiro trimestre da gravidez. Destes, 361 (15%) eram prematuros e 221 (9%) apresentavam baixo peso para idade gestacional, com risco progressivo de acordo com os níveis de DDE. A correlação com o baixo peso para idade gestacional permaneceu significativa mesmo após controle para prematuridade (LONGNECKER *et al.*, 2001).

Existem evidências experimentais de que o DDT e seus subprodutos de degradação (DDD e DDE) promovem atividades estrogênicas ou antiandrogênicas diante da exposição dos organismos a doses elevadas, além de induzirem disrupção endócrina, bem como estarem envolvidos em mecanismos de imunossupressão, distúrbios neurocomportamentais e disfunções sexuais (BRASIL, 2003; LOEFFLER; PETERSON, 1999; YOU *et al.*, 1998). Os organoclorados da série DDT possuem atividade metabólica semelhante ao fenobarbital ao alterar enzimas que levam à metabolização de hormônios endógenos. Essa ação poderia aumentar o catabolismo do cortisol, como de fato foi observado em trabalhadores expostos ao DDT, que passaram a ter excreção aumentada do 17-hidro cortisona na urina. Além disso, os subprodutos de degradação do DDT potencialmente podem afetar indiretamente outros sistemas, como o reprodutivo (BRASIL, 2003).

Os efeitos estudados dos inseticidas DDT, DDD e DDE ao Sistema Nervoso Central - SNC parecem ser os mais significativos, e os estudos concluíram que as reações observadas nos animais também ocorreram em humanos, em casos de ingestão acidental (ATSDR, 2002). Outros efeitos encontrados referem-se a danos hepáticos, como hiperplasia e hipertrofia de tecidos, que eventualmente poderiam levar a mecanismos de indução de tumores (ATSDR, 2002).

Com uma solubilidade baixa em água (0,33 mg/L), o endossulfan é um inseticida organoclorado classificado como moderadamente a altamente tóxico para

mamíferos, pássaros e peixes. No rato, a dose letal oral aguda (DL₅₀) por peso corporal o classifica em Categoria I – altamente tóxico, pela *United States Environmental Protection Agency* – USEPA, enquanto a Organização Mundial de Saúde o classifica como Classe II - moderadamente perigoso (OLIVEIRA-FILHO; GRISOLIA; PAUMGARTTEN, 2009a; WHO, 2010).

Dentre os efeitos ecotoxicológicos do endossulfan, há evidências desse contaminante ser desregulador endócrino, havendo relatos de sua atividade estrogênica em células humanas sensíveis ao estrogênio (SOTO; CHUNG; SONNENSCHNEIN, 1994). Efeitos reprodutivos permanentes em ratos machos também foram observados após exposição a esses produtos durante a gestação e/ou o período de lactação (DALSENTER *et al.*, 1999; SOTO; CHUNG; SONNENSCHNEIN, 1994). Foram identificados também os sintomas desse inseticida ao sistema nervoso dos insetos e também em diversas espécies não-alvo, ocasionando aumento da excitabilidade neural devido a descargas repetidas de nervos (WEBER *et al.*, 2010).

O endossulfan é um dos organoclorados mais abundantes e persistentes na natureza, e já foi estudado o seu potencial de ser transportado por longo alcance até locais mais remotos, como o Ártico (WEBER *et al.*, 2010). A degradação dos dois isômeros, α e β -endossulfan, ocorre em solos e sistemas aquáticos tanto temperados quanto tropicais, seja por processos abióticos ou bióticos. Entretanto, devido à sua estabilidade química, o endossulfan possui elevado potencial de biomagnificação ao longo das cadeias alimentares. Com efeito, estudos apontam níveis de endossulfan em água, sedimentos, fitoplâncton, zooplâncton, macroinvertebrados aquáticos e peixes (OLIVEIRA-FILHO *et al.*, 2005; SISINNO; OLIVEIRA-FILHO, 2013; WEBER *et al.*, 2010).

O herbicida atrazina, de amplo uso no Brasil, possui elevada toxicidade aos seres vivos (GARCIA DE OLIVEIRA, 2006; JAVARONI; LANDGRAF; REZENDE, 1999). Nos ecossistemas aquáticos, esse agrotóxico pode ocasionar efeitos negativos às comunidades aquáticas como crustáceos, peixes, anfíbios e répteis (LE MER *et al.*, 2013; PARADEDA *et al.*, 2011). Já vêm sendo estudados os efeitos da atrazina como disruptora endócrina em mamíferos, aves, répteis, peixes e anfíbios afetando a função reprodutiva normal e o desenvolvimento nestes organismos. Em peixes, a exposição à atrazina subletal tem sido associada a danos renais, bem com

ao comprometimento do comportamento e à redução do crescimento em distintas espécies (LE MER *et al.*, 2013). Seus efeitos na reprodução incluem alterações histológicas em testículos e óvulos de peixes dourados sexualmente maduros, assim como a feminização dos machos de algumas classes de vertebrados, incluindo anfíbios, peixes e répteis (HAYES *et al.*, 2003; LE MER *et al.*, 2013). Outro estudo identificou que os animais expostos a diferentes concentrações dessa substância tiveram uma mobilização das reservas de triglicerídeos, lipídios, proteínas, glicerol, glicogênio, arginina fosfato e arginina, assim como diminuição nos níveis de colesterol (PARADEDA *et al.*, 2011).

A atrazina não é facilmente biodegradada no meio ambiente, e alguns microrganismos têm demonstrado habilidade de biodegradar parcial ou totalmente a sua molécula, formando os subprodutos NH_3 e CO_2 (PÉREZ *et al.*, 2017). Níveis de atrazina frequentemente encontrados em águas subterrâneas e superficiais (a partir de 0,1 $\mu\text{g/L}$) são passíveis de causar atrasos na metamorfose em girinos de várias espécies de rãs (ZAYA *et al.*, 2011a). Essa substância também demonstrou ser imunotóxica para rãs leopardo do norte, tanto adultas quanto em desenvolvimento, após curtas exposições a concentrações inferiores a 3 $\mu\text{g/L}$ (HAYES *et al.*, 2003; ZAYA *et al.*, 2011b, 2011a).

Já para o herbicida metolaclo, em estudos laboratoriais realizados pela *US Environmental Protection Agency*, ficou demonstrado que essa substância não causa toxicidade crônica em animais (USEPA, 2004). Entretanto, o metolaclo foi classificado como possível carcinogênico para humanos em razão de ter estimulado a multiplicação de nódulos neoplásicos e de carcinomas hepatocelulares em fêmeas de ratos quando submetidas a elevadas doses do herbicida (USEPA, 1995, 2004). Apesar de não ter sido identificado como sendo genotóxico ou neurotóxico, o metolaclo ocasiona efeitos adversos em algas e plantas aquáticas, mesmo em níveis mais baixos, comparados aos observados como tóxicos para animais aquáticos (RIVARD, 2003). Nos organismos aquáticos, o metolaclo é bioacumulativo nos tecidos adiposos, além de causar efeitos adversos no crescimento e desenvolvimento de espécies aquáticas (USEPA, 1995, 2004).

Apesar de o glifosato ser bastante solúvel e de rápida degradação na água (DILL *et al.*, 2010), as evidências científicas apontam que esse composto inibe a atividade da enzima acetilcolinesterase na junção neuromuscular afetando funções

do sistema nervoso, além de contribuir para a desregulação endócrina em mamíferos (MESNAGE *et al.*, 2015). Em 2015 foi avaliada a carcinogenicidade do glifosato pela Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (IARC; Lyon, França). Apesar de evidência limitada em humanos quanto ao potencial carcinogênico, diferentes estudos realizados com ratos atestaram que formulações à base de glifosato promovem tumores em distintos órgãos do corpo desses mamíferos (GUYTON *et al.*, 2015; MESNAGE *et al.*, 2015).

Além disso, estudos recentes demonstram que o ingrediente ativo glifosato e a formulação comercial *Roundup*® induzem mudanças adaptativas na maneira como as bactérias respondem aos antibióticos (KURENBACH *et al.*, 2017, 2018; VAN BRUGGEN *et al.*, 2018). Em outras palavras, o uso de herbicidas, cada vez mais comuns na agricultura, em hortas domésticas e jardins particulares e públicos, pode induzir um fenótipo de resistência múltiplo-biótica em bactérias potencialmente patogênicas (KURENBACH *et al.*, 2015; VAN BRUGGEN *et al.*, 2018). Assim, a combinação de intenso uso de herbicidas e antibióticos onde há criação de animais, pode comprometer a antibioticoterapia, aumentar substancialmente a probabilidade de mutação espontânea de patógenos para níveis mais altos de resistência e, em última análise, aumentar o uso de antibióticos (KURENBACH *et al.*, 2015, 2018).

A literatura científica possui diversos registros que demonstram que herbicidas à base de glifosato podem causar uma ampla gama de efeitos tóxicos em espécies aquáticas (GIESY; DOBSON; SOLOMON, 2000; MENSAH; PALMER; ODUME, 2015; TSUI; CHU, 2008; XU *et al.*, 2017). Por exemplo, pesquisas realizadas com macrovertebrados aquáticos demonstraram que diferentes concentrações de contaminantes, dentre eles o *Roundup*®, têm o efeito inibidor da atividade da enzima acetilcolinesterase, a qual possui um papel chave na transmissão colinérgica do sistema nervoso, afetando tecidos cerebrais e musculares (DE MOURA *et al.*, 2017; GHOLAMI-SEYEDKOLAEI *et al.*, 2013a).

Diferentes estudos realizados com peixes concluíram que o *Roundup*® afeta negativamente o crescimento, a sobrevivência, a orientação, o comportamento alimentar, o desenvolvimento embrionário e a reprodução dos peixes estudados (DE MOURA *et al.*, 2017; GHOLAMI-SEYEDKOLAEI *et al.*, 2013b, 2013a; ZEBRAL *et al.*, 2017, 2018). Existem ainda dados advindos de experimentos em condições laboratoriais com peixes-zebra (*Danio rerio*) demonstrando a toxicidade aguda do

ingrediente glifosato puro nessa espécie, o qual foi aplicado nos embriões em doses de 1 a 100 mg/L durante 96 horas, ocasionando malformações corporais durante o desenvolvimento embrionário (SULUKAN *et al.*, 2017). Além disso, a biota aquática de níveis tróficos superiores, tal como os peixes, fica suscetível aos efeitos indiretos dos contaminantes presentes nas águas por meio de fontes alimentares contaminadas, como algas, invertebrados ou outras espécies de microrganismos abaixo do seu nível trófico na cadeia alimentar. Foi constatado ainda que os anfíbios são mais suscetíveis à exposição direta aos herbicidas à base de glifosato do que os peixes (GIESY; DOBSON; SOLOMON, 2000).

Existem diversos estudos sobre a toxicidade de glifosato em microrganismos aquáticos, podendo-se citar o trabalho pioneiro de Tsui e Chu (2003), o qual supriu a escassez de dados sobre os efeitos ecotoxicológicos de herbicidas à base de glifosato que se tinha até aquela data. No referido estudo foram testados os efeitos do ácido glifosato, do sal de glifosato isopropilamina (IPA), do glifosato formulado (*Roundup*®) e do seu surfactante polioxietilenoamina (POEA) em espécies modelo de ecossistemas aquáticos, tais como bactérias (e.g., *Vibrio fischeri*), microalgas (*Selenastrum capricornutum*, *Skeletonema costatum*), protozoários (*Tetrahymena pyriformis*, *Euplotes vannus*) e crustáceos (*Ceriodaphnia dubia*, *Acartia tonsa*). O resultado desse estudo constatou que o agente surfactante da formulação *Roundup*®, o POEA, foi identificado como sendo o componente mais tóxico aos microrganismos aquáticos, a despeito de ser considerado inerte pelos fabricantes do produto agrotóxico (TSUI; CHU, 2003).

Posteriormente, os estudos de Cuhra e colaboradores (2013) mostraram que a toxicidade do ingrediente herbicida glifosato e do produto comercial *Roundup*® para os invertebrados aquáticos poderia ter sido subestimada e que a atual classificação de toxicidade desses produtos químicos precisaria ser revisada pela Comissão Europeia (*European Commission - EC*) e pela USEPA (CUHRA; TRAAVIK; BØHN, 2013). Esse estudo constatou que baixos níveis do herbicida à base de glifosato causaram efeitos adversos na fecundidade, no número de ovos abortados, no tamanho de ninhada e no crescimento dos indivíduos nascidos de invertebrados aquáticos da espécie crustácea *Daphnia magna* (CUHRA; TRAAVIK; BØHN, 2013). Outros estudos realizados com a microbiota aquática, os quais testaram o glifosato sozinho e o produto comercial, também vieram a confirmar que

a toxicidade da formulação comercial *Roundup*[®] é maior do que o ingrediente ativo glifosato isolado (CUHRA *et al.*, 2015; CUHRA; TRAAVIK; BØHN, 2013; MENSAH; PALMER; ODUME, 2015; TSUI; CHU, 2008).

No meio aquático, as concentrações de glifosato estão em ordens de grandeza bem menores do que aquelas que se espera causar toxicidade aguda. Portanto, os parâmetros comportamentais e as anormalidades sensíveis, tais como o rompimento do material genético, a integridade celular e os defeitos congênitos em espécies individuais, são ideais para monitorar os efeitos dos herbicidas à base de glifosato nesses ecossistemas (ANNETT; HABIBI; HONTELA, 2014). A avaliação dos efeitos crônicos dos herbicidas à base de glifosato em microrganismos e invertebrados aquáticos, assim como a compreensão da resposta à exposição a contaminantes é fundamental para a avaliação do risco ecológico, dado seu papel essencial como fontes de alimento para os organismos superiores.

Dentre os organismos invertebrados abundantemente presentes nas águas doces de regiões tropicais como o Brasil, e especificamente no Bioma Amazônia, tem-se o caramujo do gênero *Biomphalaria* pertencente à família *Planorbidae*, ordem *Basommatophora*, classe *Gastropoda*, filo *Mollusca* (ESTRADA *et al.*, 2006; PARAENSE, 1988). Os moluscos do gênero *Biomphalaria* se desenvolvem idealmente nas águas doces com temperaturas que variam entre 20° e 30° C, variação essa que é típica de grande parte do Brasil, com pH neutro a alcalino (7–8), em corpos d'água relativamente rasos, lênticos ou lóticos com fundos enlameados ou rochosos e vegetação crescendo próxima às margens (LOPES *et al.*, 2017; PARAENSE, 1988). *Biomphalaria* é o gênero de caramujo mais comum encontrado no estado do Pará, e que tem importância em estudos epidemiológicos por ser o hospedeiro intermediário do helminto *Schistosoma mansoni*, agente etiológico da esquistossomose, que é endêmica na região amazônica (LOPES *et al.*, 2017). No estado do Pará, duas espécies desse caramujo são as principais envolvidas na transmissão da esquistossomose - *Biomphalaria glabrata* e *Biomphalaria straminea*, encontradas abundantemente nas águas doces desse estado amazônico (LOPES *et al.*, 2017; PARAENSE, 1988). O desenvolvimento embrionário dessas espécies de caramujos oriundas de água doce em regiões tropicais, vem sendo apresentado como uma ferramenta para monitorar contaminantes na água (BELLAVERE; GORBI, 1981; MONA *et al.*, 2013; MUNZINGER, 1987; OLIVEIRA-FILHO *et al.*, 2010).

2.4. ASPECTOS TOXICOLÓGICOS DOS METAIS

Os elementos metálicos que entram e circulam na biosfera constituem uma questão de crescente preocupação ambiental, pois, mesmo os metais essenciais para a sustentação da vida (como ferro e cobre) podem se tornar tóxicos dependendo do estado de oxidação, forma complexa, dose e modo de exposição (BEYERSMANN; HARTWIG, 2008; KHAN *et al.*, 2013; SECO-REIGOSA *et al.*, 2015). Os metais são bioacumulativos no ambiente, genotóxicos e carcinogênicos aos organismos vivos, indutores de estresse oxidativo, o que estimula a produção de espécies reativas de oxigênio, que por sua vez ocasionam danos irreversíveis no DNA e morte celular (BEYERSMANN; HARTWIG, 2008; LUSHCHAK, 2011).

A presença de elevadas concentrações de metais está relacionada à drástica redução da qualidade da água e principalmente relacionada às atividades humanas (LUSHCHAK, 2011). Os metais exercem sua toxicidade de várias maneiras, incluindo o deslocamento de metais essenciais de seus locais de ligação normais em moléculas biológicas, inibindo o funcionamento enzimático e induzindo à ruptura da estrutura do ácido nucleico (JOMOVA; VALKO, 2011). O alumínio é altamente citotóxico para as plantas, interferindo na interrupção do crescimento radicular e alterações na morfologia das raízes (RADIC *et al.*, 2010), sendo considerado um fator de extrema importância na limitação do crescimento de plantas em todo o mundo (TAYLOR *et al.*, 2000). Na biota aquática, o Al tem sido relacionado à interferência na cinética da divisão celular, promovendo adesão cromossômica e fragmentação nuclear. Nos ecossistemas aquáticos o efeito ecotoxicológico mais conhecido do Al é a morte de peixes em águas acidificadas (MATOS *et al.*, 2017). Alguns estudos já identificaram que o alvo principal do Al são as guelras de peixe, como o principal local de troca iônica, contudo, este metal tem o potencial de atravessar a membrana plasmática em 30 minutos, ocasionando efeitos negativos como consequência direta do comprometimento relacionado à contaminação pelo alumínio em outros processos bioquímicos e fisiológicos (TERNJEJ *et al.*, 2010). Em casos de exposição crônica, outros aspectos da toxicidade do Al têm sido relatados, tais como afetações mitocondriais e inibição da respiração, depleção de adenosina trifosfato (ATP), interações com outros íons (Mg, Fe, Cu e Zn) e interferência severa em processos metabólicos (MATOS *et al.*, 2017; RADIC *et al.*, 2010; TERNJEJ *et al.*, 2010).

O estudo de Sousa e colaboradores (2017) relatou que os metais que Al, Cu, Fe, Cr e Zn causam danos ecotoxicológicos tanto em vegetais como a cebola (*Allium cepa*) quanto em animais vertebrados, como o peixe tilápia (*Oreochromis niloticus*). O cobre contribui para significativas alterações genotóxicas, uma vez que modifica a atividade de enzimas antioxidantes, induzindo ao estresse oxidativo (LUSHCHAK, 2011), além de contribuir para o aumento da citotoxicidade, o que resulta em maiores quebras da cadeia de DNA (SOUSA *et al.*, 2017). O bário (Ba) é carcinogênico e o consumo de 550 a 600 mg de bário pelo ser humano pode ser fatal, já que o excesso desse elemento causa bloqueio ao sistema nervoso e aumento da pressão sanguínea por vasoconstrição (KLAASSEN, 2013; NORDBERG *et al.*, 2007).

No ecossistema aquático, os peixes absorvem o ferro da água pelas brânquias ou pela absorção de alimentos, e, apesar desse metal ser essencial em muitos processos vitais, devido à sua capacidade de sofrer redução e oxidação, pode gerar radicais livres (LUSHCHAK, 2011). Assim como o Fe, o cromo é um elemento com valência variável, que pode entrar na reação de Haber-Weiss, resultando na produção de radicais livres (OH). Além disso, o Cr está associado a danos genotóxicos e carcinogênicos em organismos aquáticos (LUSHCHAK, 2011). Estudos de cultura de células demonstraram um aumento da incidência de transformação neoplásica e formação de tumores como resultado da exposição ao cromo (MATOS *et al.*, 2017). Além disso, dentre os possíveis efeitos combinados que ocorrem com os metais presentes nos ecossistemas aquáticos, o Cr em interação com Zn nas águas residuais, proveniente de efluentes industriais ou domésticos, mostrou efeitos mutagênicos sobre as células meristemáticas vegetais, evidenciadas pela alta frequência de anormalidades cromossômicas, adesão celular, micronúcleos, células multinucleadas, quebras cromossômicas e de cromátides, pontes e fragmentos cromossômicos (MASOOD; MALIK, 2013).

Não há evidências de que o zinco esteja diretamente correlacionado a danos genotóxicos, mutagênicos e citotóxicos, quando está presente isoladamente no meio. Porém, os estudos enfatizam que a presença de Zn associada a outros metais de elevada toxicidade, como cádmio (Cd) e chumbo (Pb), causariam efeitos negativos combinados, além do Zn influenciar negativamente a biodisponibilidade do Cu e alterar o metabolismo do Fe, um componente essencial das proteínas de

reparo do DNA e da manutenção celular (MASOOD; MALIK, 2013; MATOS *et al.*, 2017). A presença de Cu, Fe, Al, Cr e Zn está relacionada à interferência direta ou indireta de processos enzimáticos e reparo de DNA em organismos expostos (BIANCHI *et al.*, 2011).

Metais como Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn apresentam elevado grau de toxicidade. O Cr está associado a afecções da tiróide, sangue e coronárias (ANTONIOLLI *et al.*, 2013; KHAN *et al.*, 2013; NAVA *et al.*, 2011), enquanto o Cu e o Mn têm sido relacionados a doenças neurológicas, sendo este último diretamente associado ao comprometimento neurocognitivo e doença de Parkinson (AGUIAR *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2012a). O níquel (Ni) está associado a distúrbios cardíacos e respiratórios, assim, a ingestão de Ni pode ocasionar parada cardíaca fatal, erupções cutâneas, fadiga, dor de cabeça, problemas cardíacos, tontura e doenças respiratórias. O Pb induz efeitos graves no sistema nervoso, circulatório e afetações enzimáticas, enquanto o Zn afeta o sistema imunológico, além de estar relacionado ao câncer de pele e neuropatias (AGUIAR *et al.*, 2013; ANTONIOLLI *et al.*, 2013; KHAN *et al.*, 2013; MATOS *et al.*, 2017; NAVA *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2012a).

Substâncias carcinogênicas são classificadas por comitês científicos e agências reguladoras, mas as classificações são dependentes ainda das políticas nacionais de cada país. Contudo, as referências internacionais para a classificação de carcinogênese das substâncias são: a Agência Internacional para Pesquisa sobre o Câncer (*International Agency for Research on Cancer - IARC*) e a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (*Food and Agriculture Organization - FAO*). O potencial carcinogênico do arsênio (As) e do cromo (Cr) já é bem documentado, e, numerosos estudos epidemiológicos mostraram que o As pode causar diferentes tipos de câncer através da exposição à água potável contaminada. O Cr por sua vez ocorre em vários estados de oxidação, e, estudos experimentais demonstraram que a exposição a compostos tetravalentes de Cr⁴⁺ tem sido associada à incidência de cânceres respiratórios em humanos e animais (BEYERSMANN; HARTWIG, 2008).

A Organização Mundial da Saúde (OMS), a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) e outros órgãos reguladores de vários países estabeleceram os valores máximos de orientação baseados na saúde humana para as concentrações de metais tóxicos nos solos agrícolas. Dessa maneira, para que

sejam minimizadas as contaminações por elementos metálicos de elevada toxicidade nos solos e nos ecossistemas aquáticos, torna-se essencial o conhecimento dos efeitos desses elementos e a adoção de práticas agrícolas apropriadas (KHAN *et al.*, 2013).

2.5. CONTEXTO HISTÓRICO DO AGRONEGÓCIO NA AMAZÔNIA, ARCABOUÇO NORMATIVO BRASILEIRO SOBRE CONTAMINANTES E LIMITES REGULATÓRIOS

A partir da década de 1950, a agricultura brasileira passou por um processo de mudança estrutural nos sistemas produtivos impulsionada pela influência da Revolução Verde, consolidando-se assim a política de expansão econômica agropecuária (COSTA, 2012; SAUER; PIETRAFESA, 2013). A modernização dos latifúndios contou com crédito subsidiado que, associada a incentivos fiscais para empresas (principalmente através de isenções para investimentos privados), culminou na expansão da fronteira agrícola, com a ocupação de terras na Amazônia e no Centro Oeste em ritmo acelerado (SAUER; PIETRAFESA, 2013).

O impulso inicial para desenvolver a região amazônica brasileira surgiu a partir da percepção geopolítica nacionalista dos militares de que a Amazônia era um vácuo - estrategicamente vulnerável e economicamente subutilizado (KOHLHEPP, 2002). A partir de meados da década de 1960 iniciou-se uma sucessão de esforços para povoar a Amazônia, já que essa região era vista como um alvo fácil para outros países ou atividades ilegais, como o garimpo de ouro e o tráfico de drogas (CARVALHO *et al.*, 2002). A visão predominante do governo brasileiro, especialmente nas décadas de 1960 a 1980, era de que as características da região amazônica – rica e densa floresta tropical, recursos minerais, baixa densidade populacional e recursos hídricos abundantes - eram um obstáculo para o progresso do Brasil. Isso levou o governo brasileiro da época à adoção de políticas públicas que negligenciaram a preservação do bem natural que a Floresta Amazônica representa, a qual deveria ter sido manejada sustentavelmente (CARVALHO *et al.*, 2002).

Alicerçada nas políticas públicas de cunho desenvolvimentistas, a implementação dos complexos agroindustriais (CAIS) nessa época envolveu uma

dinâmica de mercado complexa, bastante diferente da produção agrícola para consumo interno que vigorava até então. Tais dinâmicas se concretizavam a partir da integração de capitais industriais, bancários/financeiros e agrários, culminando na formação de grupos econômicos e financeiros, por meio de fusões e *holdings* em diversos mercados (COSTA, 2012; DELGADO; GASQUES; VERDE, 1996). Nesse ínterim, a propriedade da terra tornou-se um dos principais mercados, ao permitir ganhos especulativos e ganhos de função, fato que permitiu a concentração de grandes extensões de terras nas mãos de empresas industriais de grande porte (COSTA, 2012; DELGADO; GASQUES; VERDE, 1996; SAUER; PIETRAFESA, 2013).

Dentre os cultivos agrícolas que se destacam no Brasil, a soja é a principal *commodity* agroindustrial, exportada há alguns anos (OSORIO, 2018), representando 35.149,2 mil hectares de área plantada no País (CONAB, 2019). A produção de soja exige investimento em tecnologia mecanizada e, em razão disso, seu cultivo só é economicamente viável quando praticado em grandes extensões de terra (OSORIO, 2018). Assim, em resposta aos incentivos governamentais e às políticas públicas para o desenvolvimento agrícola da região amazônica, as lavouras de soja foram sendo implantadas por produtores rurais advindos de diversas regiões do País, que estavam em busca de terras mais baratas para o cultivo de grãos (SAUER; PIETRAFESA, 2013). A partir da década de 1990, o desenvolvimento da infraestrutura na Amazônia associado ao baixo preço das terras, elevou o processo de expansão da fronteira agrícola das regiões Centro-Oeste e Sul para a região amazônica (FEARNSIDE, 2001).

É notável nos anos mais recentes o crescimento expressivo da cultura de soja na região oeste do Pará, a qual compreende os municípios de Santarém, Mojuí dos Campos, Belterra e Boa Esperança (OSORIO, 2018). A cidade de Santarém tornou-se estratégica para o mercado exportador de soja após a instalação do Terminal Graneleiro da Cargill em 2001. Pelo porto de Santarém, a Cargill exporta à Europa, Japão, China e Estados Unidos grande parte da produção agrícola da região, além da produção advinda de outros estados do País. Dessa forma, a ampliação do cultivo de grandes áreas de soja no oeste do Estado do Pará contou também com esse incentivo, o qual facilitou a logística e reduziu os custos de transporte da soja brasileira para os mercados europeus e asiáticos, contribuindo para minimizar as

distâncias entre o produtor e o mercado consumidor (AGUIAR; PELEJA; SOUSA, 2014; PAIXÃO JR., 2012; SAUER; PIETRAFESA, 2013).

A despeito do crescimento do mercado exportador de soja e da área cultivada na região, a economia interna local não se beneficiou da expansão da fronteira agrícola (FEARNSIDE, 2001; SAUER; PIETRAFESA, 2013). O investimento na infraestrutura teve um retorno ínfimo, a exemplo da promessa de asfaltamento da BR-163, que aconteceu apenas parcialmente até o momento (FEARNSIDE, 2007; OSORIO, 2018). Isso porque a principal finalidade das políticas econômicas implantadas na região amazônica era a continuidade da exportação de *commodities* e recursos naturais com pouca ou nenhuma agregação de valor (CARVALHO *et al.*, 2002).

As atividades humanas trazem consigo fatores impulsionadores diretos e/ou indiretos da mudança nos ecossistemas naturais, e, apesar da maioria desses fatores ser estudada separadamente, na verdade eles agem simultaneamente e os resultados das interações podem ser sinérgicos, antagônicos ou aditivos (DE STEFANO *et al.*, 2018). O atual modelo de desenvolvimento econômico no Brasil prioriza a substituição de vegetação nativa por outras coberturas do solo, principalmente aquelas vinculadas a atividades agropecuárias. De acordo com o novo Código Florestal brasileiro (Lei 12.651/2012), desde que tenha prévia autorização do órgão estadual competente, a região em questão poderá ter até 20% de sua área para uso alternativo do solo (BRASIL, 2012a). Esse modelo de desenvolvimento econômico, portanto, contribui para a intensificação dos processos naturais de erosão dos solos desmatados, de lixiviação dos materiais erodidos e de assoreamento dos corpos hídricos com as partículas de solo agrícola associadas aos resíduos contaminantes presentes nesses solos (ASLAM *et al.*, 2015; GASPAR; CAMPOS; CADAMURO, 2007; HAMZA; ANDERSON, 2005; MERTEN; WELCH; TOMER, 2016; SANDIN *et al.*, 2018).

A Constituição Federal de 1988 prevê a obrigatoriedade do Poder Público no controle das “substâncias que comportem risco para a vida, a qualidade de vida e o meio ambiente” (art. 225, § I, V, CF). Apesar da própria Constituição Brasileira não mencionar expressamente o termo “agrotóxico”, o citado artigo traz a abrangência do termo abarcando os agrotóxicos, os metais e todas as substâncias – naturais ou não – que potencialmente ameacem a sadia qualidade de vida e o meio ambiente.

Há muito a ser discutido em relação ao grande vazio existente na regulamentação brasileira sobre os agrotóxicos. Além disso, o uso e a aplicação dessas substâncias não dispõem de uma fiscalização eficiente, a despeito de haver evidências de contaminação das águas superficiais e subterrâneas por esses produtos (APARICIO *et al.*, 2013; CHAVES; SOUZA, 2015; MAQUEDA *et al.*, 2017), além de resíduos nos alimentos consumidos (ANVISA, 2016; NUNES *et al.*, 2018; NUNES; RIBEIRO, 1999).

O primeiro marco regulatório sobre produtos inseticidas e fungicidas no Brasil foi o Decreto Nº 24.114, de 02 de abril de 1934, o qual teve seu teor baseado no Regulamento de Defesa Sanitária Vegetal (BRASIL, 1934). Não se tratava de uma lei específica sobre agrotóxicos e seus efeitos ambientais, assim, essa norma regulamentadora foi pouco rigorosa em diversos aspectos concernentes aos riscos oferecidos por esses produtos químicos ao meio ambiente (MAHMOOD *et al.*, 2016). Atualmente, o marco legal mais importante sobre a comercialização e o uso de agrotóxicos no Brasil é a Lei Federal Nº 7.802, de 11 de julho de 1989 (BRASIL, 1989). Segundo essa norma, para que o agrotóxico seja produzido, exportado, importado, comercializado e utilizado, ele necessita ser aprovado para registro em órgão federal, processo que envolve três componentes que estão atreladas a três esferas do Poder Público, quais sejam: i) Ambiental (Ministério do Meio Ambiente), responsável pela avaliação de impacto e risco ambiental; ii) Saúde (Ministério da Saúde), responsável pela avaliação toxicológica e de risco à saúde humana; iii) Agrônômica (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento), responsável pela avaliação agrônômica, manejo e controle, e registro final do produto (PELAEZ; DA SILVA; ARAÚJO, 2013). Apesar de essa lei ter introduzido critérios para os registros de agrotóxicos no País, ela não define os limites máximos permitidos dos agrotóxicos presentes no meio ambiente.

Em relação aos elementos químicos de maneira geral, e especificamente os metais tóxicos, não existe no Brasil uma normativa específica sobre a regulamentação das atividades antrópicas que introduzem estes contaminantes nos ecossistemas naturais. De acordo com a experiência de países onde a questão encontra-se mais desenvolvida, a tendência mundial é o estabelecimento de uma lista orientadora geral de i) valores de referência de qualidade, com base em análises químicas, de ii) valores de alerta, com caráter preventivo e de iii) valores de

intervenção, derivados a partir de modelos matemáticos de avaliação de risco, utilizando-se diferentes cenários de uso e ocupação do solo previamente definidos, considerando-se diferentes vias de exposição e quantificando-se as variáveis toxicológicas (CASARINI, 2001; DIAS *et al.*, 1998).

Os Países Baixos foram os primeiros a estabelecer uma lista de valores orientadores para contaminação e poluição ambiental. A partir do conceito de multifuncionalidade do solo estabelecido em 1987, por meio da promulgação da Lei de Proteção do Solo (*Soil Protection Act*) pelo governo federal holandês, o Ministério de Planejamento Territorial e Meio Ambiente dos Países Baixos, em atendimento a essa lei, publicou em 1994 a nova proposta de valores máximos permitidos para a qualidade do solo e da água subterrânea (SOUZA, 2016).

No Estado de São Paulo, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB – se baseou na Lista holandesa para o estabelecimento de valores orientadores para proteção da qualidade das águas subterrâneas e dos solos. Anos depois, esses valores foram utilizados como referência no gerenciamento de áreas contaminadas e na elaboração de normas técnicas e da legislação federal sobre o tema, contidos na Resolução Conama Nº 420/2009, que “*dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas*” (BRASIL, 2009).

No que se refere às águas, existe no Brasil um conjunto de normas vigentes referentes à classificação de águas superficiais e subterrâneas (Resolução Conama Nº 357/2005 e Resolução Conama Nº 396/2008 do Ministério do Meio Ambiente); e referente à potabilidade da água (Portaria Nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde). A referida Portaria “*dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade*” (BRASIL, 2011). De acordo com essa regulamentação, vinte e sete substâncias pesticidas possuem limites máximos residuais em águas para consumo humano, as quais deveriam ser monitoradas no mínimo semestralmente pelos órgãos competentes. Cabe ressaltar que o foco dessas regulamentações é a água como recurso para seu uso preponderante, seja o consumo humano (potabilidade), seja a dessedentação

animal e/ou recreação. Essas três normas não abrangem todas as substâncias tóxicas oriundas de atividades antrópicas encontradas nos ecossistemas.

No que concerne aos sedimentos de fundo de drenagem, existe no Brasil uma norma vigente referente às diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas (Resolução Conama Nº 454/2012), na qual consta a delimitação de valores máximos permitidos de substâncias contaminantes presentes nos sedimentos. Os limites adotados na referida Resolução, os quais classificam os sedimentos de acordo com a probabilidade de causar efeitos à biota aquática, têm como referência estudos internacionais e publicações oficiais canadenses, norte-americanas e europeias, tais como as *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life* (BRASIL, 2012b; CANADA, 2002).

No Brasil, o uso de inseticidas organoclorados é proibido para fins agrícolas desde 1985, tendo ficado continuada sua utilização em Campanhas de Saúde pelos órgãos governamentais responsáveis (Portaria Nº 329 de 02 de setembro de 1985 do Ministério da Agricultura). A partir de 1998, o uso de DDT foi proibido nessas campanhas também, e, por fim, a partir de 2009, com a promulgação da Lei Nº 11.936, de 14 de maio de 2009, houve a proibição definitiva do uso, bem como da produção e comercialização de inseticidas DDTs no País. Mesmo com a proibição normativa do uso dos organoclorados para a agricultura, sua utilização não foi descontinuada imediatamente no Brasil e há relatos de seu uso ilegal por muitos anos subsequentes (REBELO; CALDAS, 2014).

Comparativamente à situação brasileira, a avaliação do potencial risco das substâncias contaminantes é uma importante etapa no processo de registro desses compostos e na regulamentação de sua utilização em diversos países. Nos EUA, a base para a regulamentação, venda e distribuição dos pesticidas é a Lei Federal de Controle de Inseticidas, Fungicidas e Rodenticidas (*Federal Insecticide, Fungicide, and Rodenticide Act, FIFRA*). Apesar de ser um dos países mais flexíveis no que tange à produção, comercialização e aplicação dos agrotóxicos, a FIFRA possui dentre seus elementos chave o registro destes produtos com base em um padrão de avaliação de riscos e benefícios. Além disso, existe fiscalização e inspeção eficientes no país, baseadas no cumprimento da Lei Federal e no Manual de

Inspeção elaborado e publicado pela *United States Environmental Protection Agency*, USEPA (EUA, 2012; USEPA, 2013).

No Canadá, a responsabilidade pela legislação de agrotóxicos era inicialmente do Departamento de Agricultura pois o propósito inicial da norma visava a proteção dos agricultores e fazendeiros contra produtos adulterados (STEPHENSON; SOLOMON, 2007). Posteriormente, a responsabilidade da regulamentação foi transferida para a Agência Reguladora de Controle de Pragas - PMRA, *Pest Management Regulatory Agency*, que pertence ao Governo Federal e transmite via Ministério da Saúde os informes para a regulamentação federal (PMRA, 2001). A rede de controle no país é complexa e abarca desde a fabricação do ingrediente ativo até os resíduos nos alimentos à venda. Antes de um produto agrotóxico ser comercializado e aplicado no Canadá, ele deve ser registrado pelo Governo Federal via PMRA de acordo com a Lei de Produtos de Controle de Pragas, e outras normas federais que guardam relação com as condições do registro, como a Lei de Alimentos e Medicamentos e a Lei de Águas do Canadá. Outras leis federais, como a Lei de Proteção Ambiental e a Lei de Pesca, são acionadas em casos específicos, como por exemplo quando não são seguidas as especificidades do rótulo do produto, sendo considerado documento legal.

Na União Europeia (UE), onde se tem as leis mais restritivas e rigorosas do mundo no que se refere aos agrotóxicos, todas as substâncias ativas e potencialmente perigosas à saúde e ao meio ambiente são reavaliadas após certo período de tempo para que a autorização do uso possa ser renovada para venda e aplicação (EUROPEAN COMMISSION, 2009). A Organização Europeia e Mediterrânea para Proteção Vegetal desenvolveu guias de avaliação de risco ambiental de pesticidas com procedimentos flexíveis que podem ser adaptados para serem usados de acordo com as prioridades dos países membros da comunidade europeia.

A Política Nacional do Meio Ambiente, regulamentada pela Lei N° 6.938/1981, preconiza expressamente no seu artigo 4° “*a compatibilização do desenvolvimento econômico-social com a preservação da qualidade do meio ambiente e do equilíbrio ecológico*” (BRASIL, 1981). E ainda, tomando-se por referência o mesmo princípio expresso na Lei Magna brasileira, a Constituição Federal, fica claro que cabe à coletividade e ao Poder Público o dever de proteger e preservar o equilíbrio

ecológico, para as presentes e futuras gerações. Ademais, fica claramente implícito e também concatenado com aquele, o Princípio do Meio Ambiente Ecologicamente Equilibrado no texto constitucional, que é Lei Soberana acima de todas as leis que venham a regulamentar qualquer atividade que afete estes princípios. O direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado trata, portanto, de um direito assegurado à pessoa humana e deveria ser garantido pelo Poder Público como fundamental. Tal direito consubstancia-se na conservação das propriedades e das funções naturais desse meio, de forma a permitir a existência, a evolução e o desenvolvimento dos seres vivos (MACHADO, 2018), sobrepondo-se inclusive aos direitos de natureza privada.

No direito ambiental brasileiro dois outros princípios se complementam no sentido de direcionar as políticas públicas e especificamente os marcos regulatórios que afetam irreversivelmente o ambiente. São eles o Princípio da Prevenção e o Princípio da Precaução, que trazem a ideia de cautela e de conduta no que se refere a evitar o dano ambiental diante dos riscos iminentes que ele possa causar (BRASIL, 1988). Em suma, o princípio da prevenção determina que, uma vez que se saiba que uma dada atividade apresenta riscos de dano ao meio ambiente, tal atividade não poderá ser desenvolvida; justamente porque, caso ocorra qualquer dano ambiental, sua reparação é praticamente impossível. Este princípio trabalha com uma clareza científica medida e certa de que aquele dano ambiental é possível, tornando-se a diretriz para a restrição de uma atividade diante da evidência de risco ou dano possível. Já o princípio da precaução deve ser visto como um princípio que antecede a prevenção: sua preocupação não é evitar o dano ambiental, mas, antes disso, pretende evitar qualquer risco de dano ao meio ambiente (MARTUZZI; TICKNER, 2004). Dito de outra maneira, nos casos em que não se tem certeza se determinada atividade pode ou não causar danos ambientais, deve prevalecer o princípio da precaução. A intenção não é apenas evitar os danos que se sabe que podem ocorrer (prevenção), mas também evitar qualquer risco de sua ocorrência (precaução).

O Projeto de Lei 6.299/2002, atualmente em tramitação no Congresso Nacional, propõe atualizar a legislação vigente sobre agrotóxicos no Brasil, e prevê inclusive a aprovação do uso de substâncias agrotóxicas antes que se conheçam completamente os seus efeitos sobre o meio ambiente. O sistema hoje vigente de

registro e aprovação dos agrotóxicos no Brasil tornou-se um importante foco de controvérsias na medida em que entidades e órgãos vinculados ao meio ambiente e à saúde, bem como à defesa da qualidade ambiental, consideram as exigências legais insuficientes para minimizar os riscos e os danos aos ecossistemas. De outro lado, as associações de grandes produtores rurais alegam que o marco regulatório vigente é um impedimento ao pleno desenvolvimento econômico do País, no qual o agronegócio é uma vertente importante para o equilíbrio da balança comercial com os demais países (JENKINS; DE FREITAS BARBOSA, 2012).

Para o sociólogo, pesquisador e professor alemão Ulrich Beck, o desenvolvimento traz como consequências um conjunto de riscos que não podem ser contidos espacial ou temporalmente. Em sua teoria, publicada no livro intitulado 'Sociedade de Risco' (*Risikogesellschaft*), em 1986, poucos meses antes do acidente nuclear de Chernobyl, o risco seria um estágio intermediário entre a segurança e a destruição. Assim, a percepção dos riscos ameaçadores é determinante para direcionar o pensamento e a ação (BECK, 1992). Tomando-se por referência ainda o texto contido no Relatório Brundtland (1987), o conceito de Desenvolvimento Sustentável refere-se ao desenvolvimento que satisfaz as necessidades presentes, sem comprometer a capacidade das gerações futuras de suprir suas próprias necessidades (ONU, 1987).

Dessa forma, ao olhar-se de maneira holística para a teoria acima exposta, para o Desenvolvimento Sustentável e para o quadro normativo brasileiro, é possível concluir que a legislação ambiental brasileira ainda é bastante incipiente e possui diversas lacunas e vazios que permitem que haja uma sobreposição de interesses políticos e econômicos em detrimento da preservação da qualidade ambiental e da homeostase dos ecossistemas. Ademais, o quadro normativo brasileiro, além de deixar lacunas ainda carece de monitoramento e de rigor na fiscalização onde existe a norma. Somando-se a isso, as normas são flexíveis no que se refere aos limites máximos estabelecidos, comparativamente ao que é demonstrado nos estudos científicos e às normativas de outros países (CHAVES; SOUZA, 2015; DE AMARANTE JUNIOR *et al.*, 2002; EUROPEAN COMMISSION, 2009; MAQUEDA *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2017; WHO, 2004).

CAPÍTULO 3: ABORDAGEM METODOLÓGICA

Visando alcançar os objetivos de pesquisa enumerados anteriormente, uma série de atividades sequenciais foi executada, o que em conjunto representou a abordagem metodológica geral adotada para o trabalho. A elaboração da tese implicou em ampla revisão bibliográfica, que envolveu trabalhos selecionados de modo criterioso e que permitissem a avaliação de um tema complexo, denso e polêmico.

Em seguida, houve o trabalho de coleta de amostras de água e sedimento em campo para a subsequente realização das análises dosimétricas de agrotóxicos e metais em laboratório de química analítica, a fim de se examinar a presença desses contaminantes.

Um dos objetivos importantes da química analítica é relatar a detecção e a determinação da menor concentração ou, às vezes, da quantidade de analito, que pode ser obtida com uma certeza razoável quando se utiliza um determinado procedimento. Consequentemente, o desempenho de um método de análise especificado é caracterizado pelo limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) do método (FAJGELJ; AMBRUS, 2000; MOCÁK *et al.*, 1997). O limite de quantificação (LQ) corresponde à menor quantidade de um analito que pode ser quantificada como um valor exato com fidelidade e fidedignidade por um procedimento analítico (FAJGELJ; AMBRUS, 2000; LANÇAS, 2009; PIRES, 2015). O LQ foi criado pelos organismos *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) e *American Chemical Society* (ACS) porque o LD não foi considerado satisfatório para análise quantitativa, sendo então introduzido o LQ para fornecer separação estatística suplementar das distribuições de medição em branco e do analito verdadeiro (MOCÁK *et al.*, 1997). Assim, pode ser definido em palavras que o limite de quantificação – LQ – se refere à menor concentração ou à massa que pode ser analisada quantitativamente com razoável confiabilidade por um determinado procedimento. Na determinação do LQ, é imprescindível que os critérios de precisão e recuperação sejam atendidos neste nível de concentração do analito.

Por uma questão de conveniência, apenas nos referiremos neste trabalho à concentração do analito (omitindo a massa do analito). Existem diversos métodos analíticos desenvolvidos nos quais o Limite de Quantificação (LQ) é elevado se comparado às concentrações encontradas em amostras reais (PIRES, 2015). Outrossim, tomando por referência a literatura científica em química analítica, não se deve quantificar amostras cuja concentração do analito esteja abaixo dos limites de detecção e quantificação, os quais devam ter sido determinados experimentalmente durante o estudo do método e validação do mesmo (FAJGELJ; AMBRUS, 2000; LANÇAS, 2009; MOCAK *et al.*, 1997; PEREIRA, 2012). Desta maneira, valores de um analito não devem ser reportados em níveis abaixo do LQ do método, que devem ser relatados como < LQ (FAJGELJ; AMBRUS, 2000; LANÇAS, 2009; MOCAK *et al.*, 1997; PEREIRA, 2012).

Em outra etapa foi realizado um bioensaio em laboratório de ecotoxicologia para verificação de potenciais níveis de toxicidade do herbicida à base de glifosato *Roundup*[®] para organismos aquáticos de mesmo gênero aos encontrados nos ecossistemas aquáticos da região de estudo.

3.1. PROCEDIMENTOS ANALÍTICO-LABORATORIAIS PARA AGROTÓXICOS E METAIS

O conjunto total das análises de agrotóxicos e metais foi realizado em três laboratórios distintos de química analítica, em razão de haver diferentes métodos utilizados nos laboratórios. Assim, para o escopo de que trata essa pesquisa foi necessário adotar o método analítico que apresentasse maior precisão e acurácia nos resultados para cada analito.

O Laboratório de Toxicologia da Seção de Meio Ambiente do Instituto Evandro Chagas (IEC/SVS/MS), em Belém-PA, foi responsável pelas análises de metais em água, de agrotóxicos em água e agrotóxicos em sedimento, com exceção do glifosato. Esse laboratório não possui metodologia pra analisar glifosato em sedimentos e o método utilizado para água quantifica concentrações mais elevadas em comparação ao método de HPLC, o qual foi o utilizado nesse trabalho.

A **Tabela 3.1** a seguir apresenta os nomes dos agrotóxicos que foram analisados, bem como seus respectivos grupos, fórmulas químicas e classificação

de risco toxicológico segundo a OMS. O conjunto de elementos metálicos analisados nas amostras de água foram alumínio (Al), arsênio (As), bário (Ba), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), mercúrio (Hg), manganês (Mn), níquel (Ni), prata (Ag), selênio (Se), tálio (Tl), urânio (U), zinco (Zn). Nos sedimentos foram analisados os metais arsênio (As), bário (Ba), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), estrôncio (Sr), molibdênio (Mo), manganês (Mn), níquel (Ni), vanádio (V), zinco (Zn) e zircônio (Zr), além dos elementos maiores, na forma de óxidos Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , Na_2O , P_2O_5 , SiO_2 e TiO_2 .

Tabela 3.1: Ingredientes ativos de agrotóxicos analisados nesta pesquisa.

Classe	Ingrediente Ativo	Grupo Químico	Fórmula Química	Classe de Risco Toxicológico segundo a OMS
<i>Herbicida</i>	Alacloro	Cloroacetanilida	$C_{14}H_{20}ClNO_2$	II
	Atrazina	Triazina	$C_8H_{14}ClN_5$	III
	Glifosato	Organofosforado	$C_3H_8NO_5P$	III
	Metolacloro	Cloroacetanilida	$C_{15}H_{22}ClNO_2$	III
	Molinato	Tiocarbamato	$C_9H_{17}NOS$	II
	Pendimetalina	Dinitroanilina	$C_{13}H_{19}N_3O_4$	II
	Simazina	Triazina	$C_7H_{12}ClN_5$	U
	Trifluralina	Dinitroanilina	$C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$	U
<i>Inseticida</i>	Acefato	Organofosforado	$C_4H_{10}NO_3PS$	II
	Aldrin	Organoclorado	$C_{12}H_8Cl_6$	O
	Clorpirifós	Organofosforado	$C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$	II
	DDD + DDE + DDT	Organoclorados	$C_{14}H_9Cl_5$	II
	Dieldrin	Organoclorado	$C_{12}H_8Cl_6O$	O
	Endrin	Organoclorado	$C_{12}H_8Cl_6O$	O
	Endossulfan	Ciclodienoclorado	$C_9H_6Cl_6O_3S$	II
	Lindano	Organoclorado	$C_6H_6Cl_6$	II
	Malation	Organofosforado	$C_{10}H_{19}O_6PS_2$	III
	Metamidofós	Organofosforado	$C_2H_8NO_2PS$	Ib
	Paration	Organofosforado	$C_{10}H_{14}NO_5PS$	Ia
	Permetrina	Piretróide	$C_{21}H_{20}Cl_2O_3$	II
	Profenofós	Organofosforado	$C_{11}H_{15}BrClO_3PS$	II
Terbufós	Organofosforado	$C_9H_{21}O_2PS$	Ia	
<i>Fungicida</i>	Metalaxil	Acilalaninato	$C_{15}H_{21}NO_4$	II
	Tebuconazol	Triazol	$C_{16}H_{22}ClN_3O$	II

Para as análises de glifosato, outros dois laboratórios ancoraram a pesquisa fornecendo os seus espaços físicos com os equipamentos e materiais necessários às análises, além da equipe técnica capacitada para que fosse feito o treinamento, de maneira que se pudessem realizar as análises sob supervisão dos professores responsáveis por cada um dos referidos laboratórios. Os teores de glifosato nos sedimentos foram analisados após a devida validação da metodologia analítica, no Laboratório de Análises Ambientais da Cátedra de Pesquisas sobre a Transição à Sustentabilidade de Grandes Culturas, na Universidade de Quebec em Montreal (GEOTOP/UQÀM, Canadá). Os teores de glifosato nas amostras de água foram analisados pela própria doutoranda no Laboratório de Toxicologia da Universidade de Brasília (LabTox/UnB), sob supervisão da professora coordenadora chefe daquele Laboratório.

Por fim, no Laboratório de Geoquímica da Universidade de Brasília (LAGEQ/UnB) foram feitas as análises dos elementos metálicos nas amostras de sedimento.

3.1.1. Descrição Geral da Área de Estudo

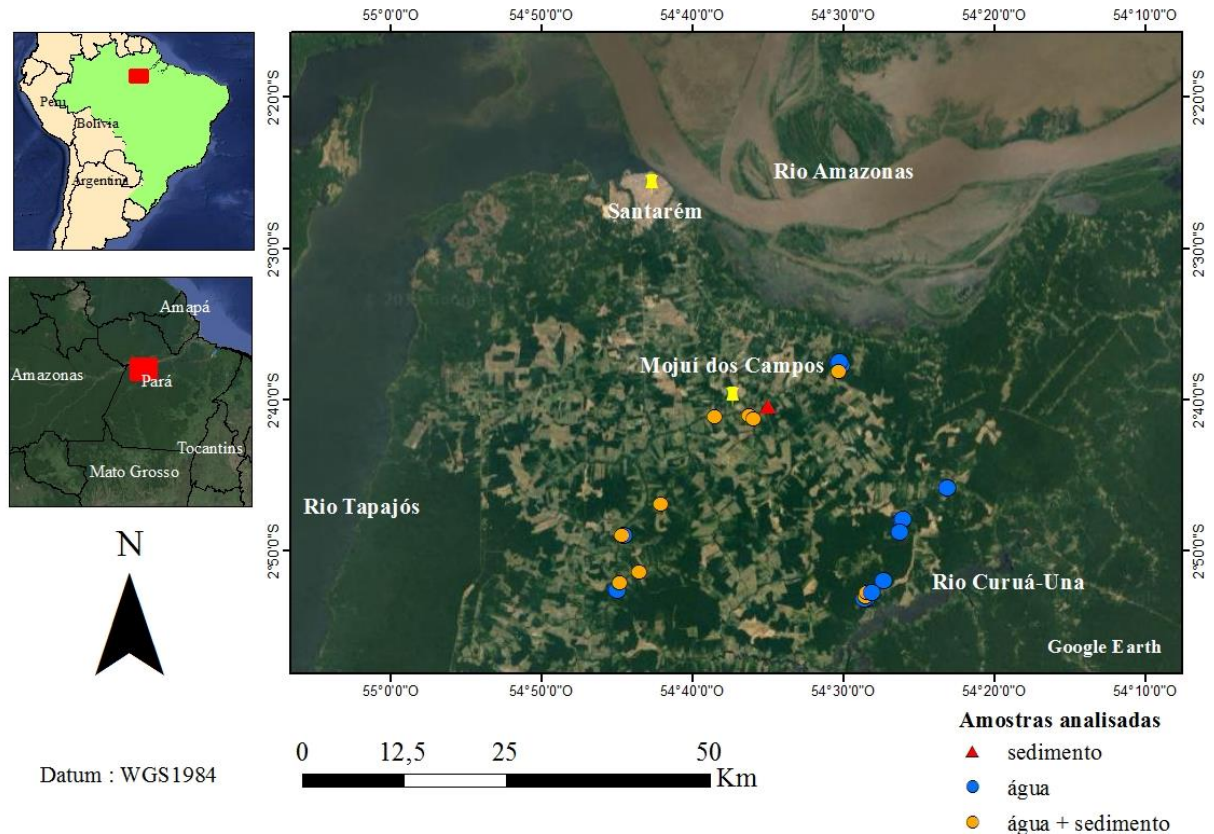
Situada na região norte do Brasil, a Amazônia é constituída pela maior floresta tropical em extensão do mundo. O Bioma Amazônia compõe 63% do território brasileiro, e estende-se por nove países da América do Sul, totalizando uma área de 6,4 milhões de quilômetros quadrados (LENTINI *et al.*, 2005; MMA, 2006).

Do ponto de vista da caracterização física, muitas das suas particularidades se devem ao fato dessa floresta encontrar-se na denominada Zona Tropical, a qual passou a ter tais características desde o final do Mesozóico (TARDY; KOBILSEK; PAQUET, 1991). Exatamente nesse período começaram a se alternar períodos com clima quente e úmido intercalados com períodos secos, os quais ficaram registrados sob a forma de extensos e espessos mantos lateríticos e solos derivados (LIMA *et al.*, 2005; TARDY; KOBILSEK; PAQUET, 1991).

Para a presente pesquisa foi selecionado um cenário, dentro desse bioma, onde houve aumento significativo da monocultura de soja ao longo dos últimos 15 anos (AGUIAR; PELEJA; SOUSA, 2014; SAUER; PIETRAFESA, 2013). A região de estudo localiza-se na porção oeste do Estado do Pará, nos corpos hídricos situados

nas adjacências de campos de soja na zona rural dos municípios de Mojuí dos Campos e Santarém (**Figura 3.1**).

Figura 3.1: Localização da área de estudos e pontos de coleta.



Apesar de ser a segunda cidade mais importante do Estado do Pará, com uma população de 294.580 habitantes (IBGE, 2014), Santarém ainda não dispõe de um sistema de abastecimento de água que atenda de forma eficiente a demanda da população e, apesar da abundância de recursos hídricos superficiais na região, o município é dependente de poços de água subterrânea para o abastecimento (DE VILLIERS, 2015). Além disso, o sistema de esgotamento sanitário é deficiente, suprindo apenas 38,1% dos domicílios (IBGE, 2014). O município de Mojuí dos Campos, com uma população estimada de 15.646 habitantes (IBGE, 2014), é um núcleo populacional economicamente importante na região, além de ser responsável por parte da produção agrícola da região metropolitana de Santarém. O município de Mojuí dos Campos não dispõe ainda de um eficiente sistema de abastecimento público de água e tampouco dispõe de atendimento de esgotamento sanitário (IBGE, 2014).

O clima na região é classificado como tropical – Am e Amw, segundo a classificação climática de Köppen-Geiger. Trata-se de clima quente e úmido, com temperaturas médias variando entre 25 e 26°C ao longo do ano e a precipitação média anual na ordem de 2.000 mm (EMBRAPA, 2001; FURTADO; MACEDO, 2006). A distribuição das chuvas é irregular ao longo do ano, havendo uma sazonalidade marcada pela ocorrência de um período mais chuvoso, o qual concentra mais de 70% da precipitação anual, com estação seca de pequena duração (EMBRAPA, 2001).

O sistema hídrico da região, formado por inúmeros igarapés e rios de pequeno porte, é composto pela Bacia Hidrográfica do Rio Curuá-Una, que é tributário do Rio Amazonas. Nas porções norte e oeste, a área é circundada pelos rios Amazonas e Tapajós, respectivamente. Ao Sudeste a região é bordeada pelos rios Moju e Mojuí, cujas bacias são tributárias da Bacia do Rio Curuá-Una, afluente da margem direita do rio Amazonas (MMA, 2006).

Geologicamente, a região situa-se na porção central da Bacia Sedimentar do Amazonas, na seção superior da Formação Alter do Chão, do Cretáceo Superior/Terciário (DNPM, 1976; EMBRAPA, 2001). Essa unidade é constituída predominantemente por arenitos caulíníticos finos a grossos, às vezes com níveis conglomeráticos e com frequentes estratificações cruzadas. Camadas de arenitos e pelitos com intensa coloração vermelha são feições conspícuas dos depósitos cretáceos da Formação Alter do Chão da Bacia do Amazonas. Estas camadas apresentam diversas estruturas de origem biogênica (icnofósseis) e pedogenéticas (*peds*, *slickensides*) e podem ser friáveis ou silicificadas. Intercaladas à sequência arenosa, ocorrem camadas argilosas, cuja coloração varia de avermelhada a mosqueada, esbranquiçada, creme e lilás, geralmente pouco consolidadas, às vezes contendo lentes de arenito friável (**Figura 3.2**) (DNPM, 1976; EMBRAPA, 2001; GONÇALVES DA ROCHA, 2014; OLIVEIRA *et al.*, 2000).

A Formação Alter do Chão é a unidade de maior extensão aflorante na Bacia do Amazonas e está limitada pelos arcos de Purus a oeste e de Gurupá a leste, e é interpretada como produto de um sistema deposicional flúvio-deltáico-lacustre com planícies abandonadas de rios entrelaçados (VITAL; STATTEGGER, 2000). A idade é considerada como Cretácea Superior (Alagoas Superior a Cenomaniano). Os principais minerais presentes nessas camadas areníticas e pelíticas são o quartzo e

a caulinita, seguidos em menor proporção de hematita e goethita, e localmente feldspato potássico (HORBE; VIEIRA; NOGUEIRA, 2006).

Figura 3.2: Arenitos friáveis da Formação Alter do Chão na área de estudos.



No topo da unidade, é comum a presença de crosta ferruginosa, laterítica, responsável pela preservação dos platôs que caracterizam a geomorfologia (LIMA *et al.*, 2005; TARDY; KOBILSEK; PAQUET, 1991). Complementando o quadro geológico da região, ocorrem os depósitos inconsolidados de Aluviões formados no Período Quaternário, depositados ao longo dos principais cursos d'água, formados por cascalhos, areias, siltes e argilas, ocupando as várzeas e restingas do Rio Amazonas, indo de Santarém ao Rio Curuá-Una (DNPM, 1976; EMBRAPA, 2001; GONÇALVES DA ROCHA, 2014).

Estudos preliminares de classificação pedológica e geomorfológica realizados na região de Santarém descreveram relações diretas entre as formas de relevo e os tipos predominantes de solos (EMBRAPA, 2001; GONÇALVES DA ROCHA, 2014). A região de estudo caracteriza-se por apresentar dois compartimentos geomorfológicos: o Planalto Rebaixado da Amazônia, o qual é sustentado pela litologia da Formação Barreiras, com altitudes que variam de 40 a 70 metros, situado na margem direita do rio Tapajós; e o Planalto Tapajós Xingu, caracterizado por elevações de topo plano, com altitudes médias variando entre 100 e 150 metros, tabulares, com encostas escarpadas e ravinadas, com bordos erosivos também talhados nos sedimentos da Formação Barreiras, considerados como relevo residual

da superfície tabular, e os quais estão em contato com o Planalto Rebaixado da Amazônia (DNPM, 1976; FURTADO; MACEDO, 2006; IBGE, 2009). O Planalto Tapajós Xingu ocupa a maior parte da zona rural dos municípios de Santarém e Mojuí dos Campos, e onde predominam os Latossolos Amarelos (EMBRAPA, 2001; GONÇALVES DA ROCHA, 2014). Já nas áreas de relevo forte ondulado, em diferentes níveis de dissecamentos, predominam os Argissolos Vermelho Amarelos, enquanto nas drenagens ocorrem os Gleissolos Háplicos, principalmente da bacia do Rio Moju (EMBRAPA, 2001; GONÇALVES DA ROCHA, 2014).

Os Latossolos Amarelos predominam na região do platô do Planalto Tapajós Xingu. Trata-se de solos mais evoluídos, profundos, permeáveis, dotados de boa porosidade, e nos quais todos os elementos mais móveis foram intemperizados e lixiviados, permanecendo no perfil pedológico os minerais da rocha-matriz que são mais resistentes ao intemperismo, essencialmente o quartzo (SiO_2), que apresenta frequentemente traços de dissolução intensa, e os óxidos e hidróxidos de Al e Fe (EMBRAPA, 2001; LUCAS *et al.*, 1996b). Há nesses solos a presença marcante de minerais secundários, formados durante a evolução do solo. Aparecem frequentemente: caulinita ($\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$), gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$) e hematita (Fe_2O_3) (LUCAS *et al.*, 1996b). Nos solos do planalto da Amazônia, a dinâmica da água é vertical, ela percola lentamente e de forma constante, uma vez que a vegetação natural tende a absorver dois terços das águas das chuvas (EMBRAPA, 2001; LUCAS *et al.*, 1996b). Além disso, a floresta é perene e nunca seca. Dessa forma, a contribuição de matéria orgânica e água intermitente permite a mineralização do húmus através da intensa atividade biológica, transformando a matéria orgânica em minerais, e liberando Al e Si nas soluções, cujas concentrações são elevadas (LUCAS *et al.*, 1996b). Assim, a Amazônia é caracterizada por possuir platôs com solos ferralíticos e com encostas podzolizadas³ (LUCAS *et al.*, 1996b).

O estudo de Horbe e colaboradores (2006) apresentou uma análise geoquímica das camadas de arenitos e pelitos vermelhos bioturbados da Formação Alter do Chão, tendo como resultado as associações dos metais, atribuída às variações da rocha fonte, seleção granulométrica durante o transporte e deposição e

³ Solos Podzólicos ou Argissolos: são solos minerais e não-hidromórficos, que podem ser formados a partir de diversas composições de rocha matriz, mas geralmente derivam tanto areias e arenitos ricos em quartzo ou detritos sedimentar de rochas magmáticas, sob condições de precipitação elevada e acidez do meio. São ricos em ferro e lima.

pedogênese pós-deposicional: K_2O -Ba-Mo-Ni-Sr-Y e Fe_2O_3 -TiO₂-Cd-Cr-V-Zn-Zr/SiO₂. Segundo a autora, tais variações ocorreram em paleambiente de planícies abandonadas e rios entrelaçados sob condições de clima seco com tendência a úmido durante o Cretáceo na Bacia do Amazonas.

3.1.2. Coletas das amostras

O período de amostragem de água e sedimento ocorreu entre os dias 17 e 27 de maio de 2017, em pontos selecionados pelos seguintes critérios: proximidade às plantações de soja, derivações do escoamento superficial destas e poços rasos ou cacimbas de onde os habitantes das comunidades locais retiram água para consumo. De maneira a abranger uma amplitude regional da região do Planalto, onde se concentram as lavouras de soja, foi feita uma espacialização dos pontos de coleta, abarcando uma área de aproximadamente 20 km². Os pontos das coletas, contendo as respectivas coordenadas geográficas e localidades, encontram-se listados na **Tabela 3.2**.

Tabela 3.2: Locais de coleta das amostras de água e sedimento de fundo de drenagem.

Ponto	Água	Sed	Local de Coleta	Comunidade	Coordenadas Geográficas	
					Latitude S	Longitude W
1	X	X	Igarapé Gogó	Açaizal	02°37'42.8"	054°30'14.4"
2	X	-	Poço raso Gogó	Açaizal	02°37'42.6"	054°30'12.2"
3	X	-	Poço raso Maria Elisia	Açaizal	02°37'35.7"	054°30'22.0"
4	X	-	Igarapé Maria Elisia	Açaizal	02°37'33.7"	054°30'20.4"
5	X	X	Igarapé Cruzinho	Açaizal	02°38'08.3"	054°30'25.5"
6	X	-	Igarapé Guaraná	Guaraná	02°45'53.1"	054°23'09.2"
7	X	-	Poço raso da Escola	Guaraná	02°45'54.1"	054°23'10.2"
8	X	-	Poço raso Leocárdio	Boa Sorte	02°48'02.3"	054°26'09.9"
9	X	-	Poço raso Valdino	Boa Sorte	02°48'15.1"	054°26'09.2"
10	X	-	Poço raso José / Liduína	Boa Sorte	02°48'01.9"	054°26'12.0"
11	X	-	Cacimba Carlos Augusto	Riacho Verde	02°53'12.8"	054°28'33.6"
12	X	X	Barragem Riacho Verde (1)	Riacho Verde	02°53'14.0"	054°28'40.4"
13	X	X	Barragem Riacho Verde (2)	Riacho Verde	02°53'06.9"	054°28'38.5"
14	X	X	Barragem José Carlos	Riacho Verde	02°52'49.1"	054°28'32.0"
15	X	X	Barragem Chicão	Riacho Verde	02°52'48.6"	054°28'08.8"
16	X	-	Igarapé Leocárdio	Riacho Verde	02°52'00.6"	054°27'23.8"
17	X	-	Poço raso Edilson	Boa Sorte	02°47'56.0"	054°26'08.4"
18	X	X	Igarapé Cai n'água	Rio Mojuí	02°41'12.1"	054°38'35.1"
19	X	-	Poço raso Chico da Celina	Patauí	02°49'07.9"	054°44'37.6"
20	X	X	Igarapé Chico da Celina	Patauí	02°49'03.9"	054°44'43.1"
21	X	-	Igarapé Wellington	Palhau do Una	02°52'36.5"	054°45'05.4"
22	X	-	Poço raso Wellington	Palhau do Una	02°52'38.1"	054°45'01.1"
23	X	X	Igarapé do Onça – ponte	Onça	02°51'24.8"	054°43'36.0"
24	X	X	Igarapé Brilhosa – ponte	Brilhosa	02°46'56.8"	054°42'11.5"
25	X	X	Rio Mojuí – ponte	Rio Mojuí	02°41'04.4"	054°36'19.7"
26	X	X	Igarapé sem nome		02°41'20.9"	054°35'59.8"
27	X	X	Igarapé Sandra	Boa Sorte	02°48'49.6"	054°26'19.9"
28	X	X	Igarapé Silvano	Palhau do Una	02°52'09.2"	054°44'51.5"
29	-	X	Igarapé do Garrafão		02°40'28.5"	054°35'02.8"

Ao todo foram coletadas 28 amostras de água e 15 amostras de sedimento. A análise do ingrediente ativo glifosato nos sedimentos foi feita em 12 amostras apenas, em razão de terem se extraviado 3 amostras durante o transporte para o laboratório onde foram realizadas estas análises, em Montreal, Canadá.

As águas superficiais foram coletadas nos igarapés e barragens das comunidades da zona rural, enquanto as águas subterrâneas foram coletadas nos poços rasos particulares - denominados cisternas ou cacimbas - nas propriedades de moradores das comunidades. As águas subterrâneas analisadas neste estudo não são representativas dos aquíferos profundos, mas tão somente de aquíferos freáticos, próximo ao topo de sua zona saturada.

Figura 3.3: Foto em trabalho de campo - Igarapé Onça.

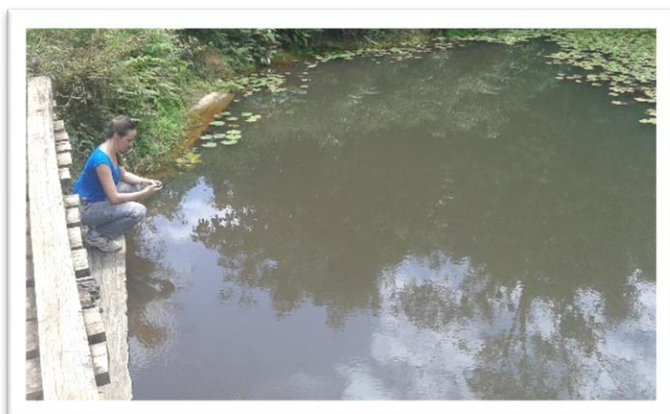


Figura 3.4: Foto em trabalho de campo - Igarapé Riacho Verde.



As coletas das amostras de água foram feitas com auxílio de um balde para que se retirasse quantidade suficiente do reservatório – cisterna, cacimba, igarapé e rio. Para as análises de glifosato, 100 mL de água coletada foi filtrada com filtro de 0,45 μm acoplado a uma seringa e armazenada em tubos de plástico da marca

Falcon®. Para as análises dos demais agrotóxicos e metais, as amostras de água foram coletadas em garrafas de vidro âmbar esterilizadas de 1L, identificadas no local de amostragem e transportadas em caixas térmicas até o laboratório. Todas as amostras permaneceram congeladas até o momento das análises.

As amostras de sedimento de fundo de drenagem foram coletadas em quase todos os mesmos pontos selecionados para coleta de água (para os casos de barragens e igarapés), pois não foram coletados sedimentos nos poços/cisternas e nas cacimbas. A amostragem de sedimentos foi realizada com uma draga de amostragem do tipo Van Veen, específica para amostragens quantitativas precisas em fundos inconsolidados.

Figura 3.5: Foto em trabalho de campo - Lavoura de soja próxima à mata ciliar.



3.1.3. Procedimentos analítico-laboratoriais para agrotóxicos e metais

3.1.3.1. Análise de agrotóxicos em água

Com exceção do ingrediente ativo glifosato, todos os agrotóxicos nas amostras de água foram analisados por Cromatografia Gasosa com Espectrômetro de Massa Triplo Quadrupolo (GC-MS/MS, em inglês *Gas Chromatography with triple quadrupole tandem Mass Spectrometry*), utilizando a metodologia analítica *Method 8270C Semivolatile Organic compounds by GC/MS*, desenvolvida e validada pela Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA, 1998).

As amostras foram submetidas a um processo de extração e limpeza (*clean-up*) numa coluna SPE (*solid phase extraction*) de fase reversa C18 (1 g). Primeiramente, a coluna foi condicionada com 2,0 mL de metanol a 30% e 2,0 mL de água destilada, e seca a vácuo por 15 minutos. A amostra foi adicionada à coluna, os interferentes eluídos com 10 mL de metanol seguindo duas vezes de 10 mL de

metanol a 30%, e os analitos (agrotóxicos) extraídos com 5 mL de acetato de etila. Este extrato foi evaporado sob nitrogênio até aproximadamente 0,5 mL e o volume completado para 1,0 mL com acetato de etila. Um total de 1 µL desse extrato foi injetado no GC-MS/MS modelo TSQ 8000 (*Thermo Scientific*) equipado com coluna capilar de sílica fundida de 30 m x 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme (DB-5). A rampa de temperatura do forno para a coluna foi programada da seguinte forma: 80°C por 1 min, 80°C a 280°C (13°C/min) durante 3,5 minutos. O gás de arraste foi He (99,999% de pureza) com fluxo de 1,5 mL/min. O injetor foi operado a 280°C no modo *splitless*. A temperatura da linha de transferência foi de 275°C e da fonte de íons foi 260°C.

O limite de detecção (LD) foi calculado pela análise da atuação sinal/ruído (*s/n*) do cromatógrafo e uma estimativa teórica do limite de detecção com *s/n* de 3. Os limites de quantificação (LQ) foram obtidos a partir dos brancos e quantificados como sendo 3 vezes o desvio padrão das concentrações médias de brancos. O LQ foi então definido em concentração extrapolada com um *s/n* de 10, o qual obteve valores para cada agrotóxico individualmente nesta matriz, conforme apresentado na planilha de resultados.

3.1.3.2. Análise de glifosato em água

A análise de glifosato nas amostras de água foi realizada no Laboratório de Toxicologia da Universidade de Brasília (LabTox/UnB). Neste estudo, o principal composto subproduto de degradação do glifosato – o AMPA – não foi analisado na matriz água devido à sua rápida degradação e metodologia específica para análise a fresco, a qual não pôde ser realizada para este estudo por limitações laboratoriais.

As amostras foram analisadas por meio de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detecção por fluorescência (HPLC-FL, do inglês *High-performance Liquid Chromatography with Fluorescence Detection*), de acordo com o método desenvolvido e validado por Pires (2015). Foi utilizado sistema HPLC-FL da marca Shimadzu®, modelo LC20AT, com injetor automático modelo SIL-20SA, sistema quaternário de bombas LC, 20AT, forno de coluna modelo CTO-20SAC, módulo comunicador CBM-20A, forno de reação pós coluna modelo CRB-6A, e detector de fluorescência modelo 10AXL conectado ao *software* LC Solution®.

Tão logo as amostras chegaram do campo, 5 mL de cada amostra foram submetidos ao processo de liofilização no liofilizador K105 a temperatura abaixo de -70°C e pressão inferior a 100 µHg, e o liofilizado mantido a -20°C até o momento da análise. Posteriormente, o conteúdo liofilizado foi dissolvido em 500 µL, ou seja, concentrado em 10 vezes e injetado no HPLC-FL para análise de glifosato. A determinação de glifosato foi feita utilizando derivatização com o-ftaldialdeído na presença de 2-mercaptoetanol, no qual o glifosato foi previamente oxidado a glicina, com hipoclorito de cálcio em meio alcalino, para em seguida reagir com OPA e 2-mercaptoetanol para formação do composto fluorescente (excitação a 340 nm e emissão 455 nm). A separação cromatográfica foi obtida em coluna de troca iônica (PRP-X100, 10 µm, 250x2,1 mm) e fase móvel isocrática: 0,010 M fosfato de potássio, pH 2,1, ajustado com ácido fosfórico (H₃PO₄), 4% de metanol, fluxo de 0,5 mL por minuto (PIRES, 2015).

O LQ do método foi estimado a partir de estudos de recuperação, sendo definido como o menor nível no qual os parâmetros de validação foram aceitáveis (recuperação entre 70 e 120%, repetibilidade e precisão intermediária < 20 %). O LQ para determinação de glifosato foi estabelecido em 0,2 µg/L e o LD como a metade deste valor, 0,1 µg/L (PIRES, 2015).

3.1.3.3. *Análise de agrotóxicos em sedimento*

Com exceção do herbicida glifosato, as análises dos agrotóxicos na matriz sedimento foram realizadas por GC-MS/MS (*Gas Chromatography with triple quadrupole tandem Mass Spectrometry*), de acordo com o método de determinação de multiresíduos de agrotóxicos em solo por meio de extração assistida por micro-ondas acoplada à Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massa (ZHANG et al., 2012b). Foram pesados 2,0 g de sedimento de cada amostra e extraídos com 20 mL da solução de hexano/acetona 80:20 em forno de micro-ondas nas seguintes condições: rampa de aquecimento (30°C – 120°C) por 30 minutos, com agitação média e potência de 800 W. O extrato foi resfriado a temperatura ambiente e passou por procedimento de *clean-up*, no qual frações do extrato orgânico obtido, são passados em um cartucho contendo sílica e extraídos em porções de 10 mL de acetona, acetona/diclorometano 50% e diclorometano 100%. Os extratos foram misturados, filtrados em sulfato de sódio anidro e concentrados em fluxo de gás N₂ a 1,0 mL. Por fim, 1 µL do filtrado foi injetado no GC-MS/MS equipado com coluna

capilar de sílica fundida de 30 m x 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme (DB-5). A rampa de temperatura do forno foi programada da seguinte forma: 80°C por 1 min, 80°C a 280°C (13°C/min) durante 3,5 minutos. O gás de arraste foi He (99,999% de pureza) com fluxo de 1,5 mL/min. O injetor foi operado a 280°C no modo *splitless*. A temperatura da linha de transferência foi de 275°C e da fonte de íons foi 260°C.

O LD foi calculado pela análise da atuação sinal/ruído (*s/n*) do cromatógrafo e uma estimativa teórica do limite de detecção com *s/n* de 3. Os LQs foram obtidos a partir dos brancos e quantificados como sendo 3 vezes o desvio padrão das concentrações médias de brancos. O LQ foi então definido em concentração extrapolada com um *s/n* de 10, o qual obteve valores para cada agrotóxico individualmente, conforme apresentado na planilha de resultados.

3.1.3.4. *Análise de glifosato em sedimento*

As amostras de sedimento foram secadas à temperatura ambiente após a coleta e posteriormente mantidas em congelador e transportadas do Brasil ao Canadá em sacos plásticos individuais e identificados. Ao chegarem no laboratório, as amostras foram liofilizadas no liofilizador *Labconco Freeze Dryer 4.5*, a -60°C e pressão de 5 atm. A metodologia utilizada para extração de glifosato e AMPA, adaptada daquela reportada para solos por Alferness & Iwata (1994), foi validada pela doutoranda para sedimentos nessa ocasião, previamente às análises propriamente ditas.

Cinco gramas de cada amostra de sedimento liofilizada foram transferidas para tubos falcon de 50 mL, adicionadas de 20 mL de água Nanopura e 20 mL de solução de Alferness (34,5 mL NH₄OH 28-30% + 13,6 g KH₂PO₄ em 1 litro H₂O nanopura). Em seguida os tubos foram rotacionados durante 90 minutos a 200 rpm, e submetidos a centrifugação durante 20 minutos a 3.500 rpm. Cinco (5) mL do sobrenadante foram filtrados para um tubo de ensaio de vidro, e deste filtrado, coletadas quatro alíquotas de 20 µL que foram transferidas para *vials* de vidro de 2 mL e evaporadas sob N₂ por 15 a 20 minutos. A derivatização dos analitos foi realizada adicionando-se 500 µL de trifluoroethanol (TFE) e 1 mL de anidrido trifluoroacético (TFAA), o *vial* foi agitado e posteriormente aquecido a 100°C durante uma hora. Após o retorno à temperatura ambiente, as amostras foram evaporadas até a secagem sob fluxo de N₂, dissolvidas em 20 µL de 1,2,4-triclorobenzeno a 10⁻⁶

e 20 µL de 1-bromopentadecano a 10^{-4} . Por fim, 960 µL de acetato de isopropilo foram adicionados para proceder à injeção no GC-ECD (GC-ECD, do inglês *Gas Chromatography with Electron Capture Detector*) Varian GC 3800 equipado com uma Coluna Zebron ZB-1, com dimensões de 30 metros, 0,25 mm de diâmetro interno e espessura de filme de 0,25 µm. A programação do forno e a temperatura do injetor foram inicialmente de 70°C mantida durante 1 min; aumentando 6°C/min até 100°C, depois 60°C/min até 250°C, mantido por 8 minutos. A temperatura de injeção foi de 280°C e o fluxo de gás de 1,8 mL/min. Utilizou-se hidrogênio (H₂) de alta pureza como gás carreador, com fluxo constante de 1,4 mL/min, com volume de injeção de 2 µL. Os reagentes e os padrões foram adquiridos pela companhia Sigma-Aldrich.

Os valores de LD e LQ foram determinados com base no método descrito por Mocak e colaboradores (1997), por meio do cálculo do limite de confiança superior de um sinal individual em branco usando um valor crítico da distribuição e erro padrão de estimativa (desvio padrão residual) da regressão. Neste cálculo, a incerteza em cada ponto do gráfico de calibração, o seu intercepto e a média do sinal do branco são também considerados. Neste estudo, foi utilizado como branco um extrato de uma amostra de sedimento livre de traços de glifosato e AMPA. Os limites determinados para estas análises foram: i) para glifosato: LD = 0,033 µg/g (33 µg/kg) e LQ = 0,100 µg/g (100 µg/kg); ii) para AMPA: LD = 0,090 µg/g (90 µg/kg) e LQ = 0,269 µg/g (269 µg/kg).

3.1.3.5. Análise de metais em água

As análises dos elementos químicos foram feitas por meio de Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Induzido (ICP-OES, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*) de acordo com metodologia baseada no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23ª edição. Para tanto, foi utilizado o equipamento ICP-OES Modelo Vista-MPX CCD simultâneo, axial da Varian® com um sistema de amostragem automático (SPS- 5). O controle das condições operacionais do ICP-OES foi realizado com o *software* ICP Expert Vista.

O LQ foi calculado a partir de 10 vezes o desvio padrão da intensidade de resposta de cada elemento no ICP-OES, o qual obteve valores para cada metal individualmente, conforme apresentado na planilha de resultados.

3.1.3.6. *Análise de metais em sedimento*

Os elementos metálicos das amostras de sedimentos foram analisados no Laboratório de Geoquímica da Universidade de Brasília (LAGEQ/UnB).

Após a coleta, as amostras foram secadas à temperatura ambiente e posteriormente mantidas em congelador e transportadas para o laboratório em sacos plásticos individuais e identificados. Antes de se iniciarem os procedimentos analíticos foi feita a separação da amostra em fração argila, com uma peneira a uma granulometria menor que 63 μm .

Em seguida foi feita a abertura da amostra, por meio de fusão com Metaborato de Lítio, no qual foram pesados 0,05 ($\pm 0,0001$) g de amostra em cadinho de platina adicionados de 0,17 ($\pm 0,01$) g de fundente no mesmo cadinho e homogeneizados utilizando-se a espátula. Foi ao forno Mufla a 950°C mantido por 30 minutos, e após retirados os cadinhos para uma placa de porcelana foram homogeneizados em uma solução com HCl 10 a 15% e água MilliQ até 100 mL.

As concentrações dos elementos da digestão total foram determinadas por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Induzido (ICP-OES) no equipamento 5100, Agilent, USA, de acordo com metodologia baseada no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23ª edição. A precisão e a reprodutibilidade dos métodos de análise foram verificadas usando materiais de referência certificados: NIST (San Joaquin Soil SRM 2709a e sedimento estuarino 1646a) e USGS (basalto havaiano BHVO-2) para digestão total da concentração.

O procedimento de análise de perda ao fogo foi realizado no LAGEQ/IG/UnB de forma adaptada: 1 g da amostra foi levada à estufa a 70°C por 12 horas. Cadinhos de cerâmica foram colocados em mufla, por 1 hora à 1.000°C, pesados, e o valor obtido anotado na planilha “Análise de Perda ao Fogo”. As amostras então foram levadas à mufla, a 1.000°C, por 2 horas, sendo necessário abrí-la periodicamente para que houvesse escape dos elementos voláteis que impediriam a calcinação completa. Os cadinhos foram colocados no dessecador até atingirem a temperatura ambiente, pesados e o valor do peso total (cadinho padrão somado a amostra após aquecimento a 1.000°C) anotado na planilha. As análises de perda ao fogo foram repetidas em um período de uma hora após a primeira análise a fim de

se verificar se houve mudança significativa de massa (5% como tolerância) e por fim tiveram seus valores calculados de perda ao fogo (PF).

3.2. BIOENSAIO EM MODELO EXPERIMENTAL COM CARAMUJOS

No laboratório de Ecotoxicologia da Embrapa Cerrados foi realizado bioensaio para se avaliar a toxicidade de uma formulação comercial de herbicida à base de glifosato (*Roundup®WG*) sobre parâmetros de reprodução e sobrevivência de caramujos da espécie *Biomphalaria glabrata*. O produto comercial possui 792,5 g/kg de glifosato (Sal de Amônio de *N-(phosphonomethyl) glycine*), conforme indicado no rótulo do produto. Para o experimento, os caramujos foram expostos a concentrações inicialmente inspiradas pelas encontradas nos ecossistemas aquáticos verificados pelo estudo de campo, e, em seguida, aumentadas conforme respostas dos indicadores de efeito tóxico.

A escolha dessa espécie de caramujo foi baseada no fato dele ser encontrado em ecossistemas aquáticos de diferentes regiões do Brasil, incluindo o interior da Amazônia (LOPES *et al.*, 2017; PARAENSE, 1988). Para o bioensaio em tela, os indivíduos utilizados fazem parte de colônia mantida no próprio laboratório em questão.

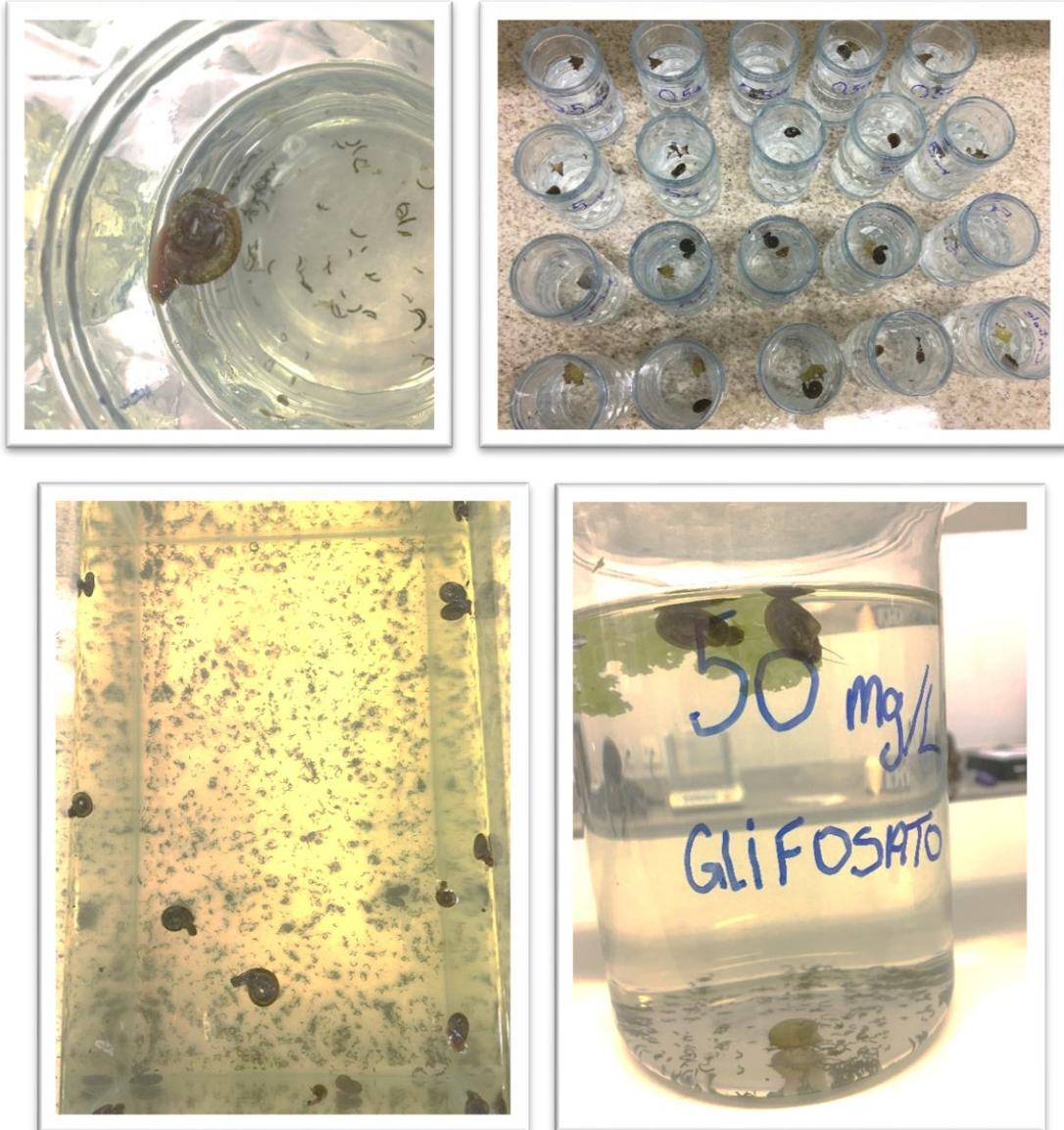
Biomphalaria glabrata é um caramujo pulmonado de água doce (*Molluska, Gastropoda*) encontrado em corpos hídricos brasileiros. É amplamente conhecido por ser um dos hospedeiros intermediários do helminto trematódeo causador da esquistossomose, o *Schistosoma mansoni*. Devido à sua importância na transmissão dessa doença, a biologia e a ecologia de todos os moluscos pertencentes ao gênero *Biomphalaria* têm sido intensivamente estudadas.

Como os moluscos desse gênero também são facilmente mantidos em condições de laboratório, seu uso em bioensaios de ecotoxicidade é sugerido por diversos autores (BELLAVERE; GORBI, 1981; MUNZINGER, 1987; OLIVEIRA-FILHO *et al.*, 2010; OLIVEIRA-FILHO; GRISOLIA; PAUMGARTTEN, 2009a, 2009b).

Para se avaliar a toxicidade aguda, foram realizados testes estáticos de noventa e seis (96) horas com o caramujo *B. glabrata* em recipientes de 200 mL contendo água doce sintética, com pH ajustado na faixa de 7,2 a 7,6 e dureza entre

40 e 48 mg/L em CaCO₃, tal como padronizado pela ABNT para testes de toxicidade com organismos aquáticos (**Figura 3.6**).

Figura 3.6: Bioensaio realizado com caramujos *Biomphalaria glabrata* no laboratório



Três (3) caramujos adultos por concentração (com diâmetro de concha entre 13-15 mm) foram expostos à formulação comercial do herbicida à base de glifosato *Roundup®WG* (0, 10, 50, 100, 150 e 200 mg/L) na ausência de alimento, de acordo com o padrão na Norma ABNT para ensaios de ecotoxicidade aguda. A temperatura ambiente (25 ± 1 °C) e o ciclo claro/escuro (luz acesa por 16 horas) foram mantidos constantes. O parâmetro de sobrevivência foi avaliado por meio da letalidade da formulação comercial sobre o caramujo após 24 e 96 horas de exposição. Para se

determinar a toxicidade aguda de substâncias presentes no ambiente aquático é utilizada a Concentração Letal Mediana (CL₅₀), que é a concentração de uma substância que causa a mortalidade de 50% dos indivíduos de uma população testada. Para se determinar a letalidade mediana (50%) foram feitos os cálculos estatísticos pelo uso do método *Trimmed Spearman-Kärber* (HAMILTON; RUSSO; THURSTON, 1975). No intuito de acomodar as anomalias que surgem de um grande número de bioensaios, esse método foi criado para se obter maior precisão dos valores de CL₅₀ e seus pontos finais do intervalo de confiança de 95%. Sugere-se um corte de 10% para o grupo de experimentos onde as concentrações mais baixas resultaram 5% ou menos de mortalidade e/ou as maiores concentrações causam aproximadamente 95% de mortalidade ou mais. No presente estudo, os dados foram processados usando-se o referido método para se determinar os valores de CL₅₀ e os pontos finais do intervalo de confiança de 95%, em razão de sua confiabilidade, precisão e robustez o bastante para acomodar as anomalias que surgiram (HAIDER; MOSES INBARAJ, 1986).

Para se avaliar os efeitos da formulação à base de glifosato sobre a reprodução dos organismos aquáticos, foi realizada a etapa de toxicidade crônica do bioensaio. Os testes foram realizados durante quatro semanas, iniciando-se no dia 21/03/2019. Indivíduos da espécie *Biomphalaria glabrata* foram mantidos isolados em copos de 200 mL, revestidos por papel celofane, contendo água doce sintética com pH ajustado na faixa de 7,2 a 7,6 e dureza entre 40 e 48 mg/L em CaCO₃. Foram testadas inicialmente as concentrações: Controle (0), 0,5 mg/L, 5,0 mg/L e 50,0 mg/L *Roundup*[®]WG. Duas vezes a cada semana a solução era renovada para manter a concentração do produto constante. Nesse momento os indivíduos também eram alimentados com 1 cm² de alface, e um pequeno floco de ração para peixes, e se retirava o celofane para as leituras de número de ovos e número de massas de ovos por semana.

Na concentração de 50 mg/L houve mortalidade de 100% dos indivíduos a partir da segunda semana de exposição o que impossibilitou a quantificação do efeito sobre a reprodução destes.

O cálculo realizado para comparar as diferentes concentrações testadas com a concentração controle, na avaliação do desempenho reprodutivo, foi feito com a ANOVA seguida do cálculo estatístico, o Teste de Dunnett (DUNNETT, 1955). Na

estatística, o teste de Dunnett (do inglês *Dunnett's Test*) é um procedimento de comparação múltipla desenvolvido pelo matemático estatístico canadense Charles Dunnett para comparar cada um dos vários tratamentos com um único controle. O **teste de Dunnett** serve para comparações múltiplas onde apenas um tratamento serve de referência, quer dizer, deseja-se apenas comparar todos com apenas um. O valor da DMS para o teste de Dunnett é obtido pela seguinte expressão:

$$DMS = t(v_r; \alpha) \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot QMR}{r}}$$

Toda estimativa de contraste em módulo maior do que a diferença mínima significativa (DMS) resultará em um valor significativo no nível de significância α .

Assim sendo, esse teste estatístico permite comparar as médias dos grupos tratados com a média do grupo controle, das seguintes maneiras: i) médias das proporções (após transformação arco-seno das proporções) das respostas em cada desova (ex. desenvolvimento embrionário); ii) por meio da média das contagens/medidas (ex. número de ovos por caramujo). O programa Dunnett (Versão 1.5) é disponibilizado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA). Nesse programa foram realizados os seguintes cálculos:

- Análise de variância (ANOVA), antes de realizar o teste de Dunnett;
- Comparação das médias dos diversos grupos com a média do grupo controle (Procedimento Dunnett);
- Cálculo da diferença mínima entre as médias obtidas nos grupos tratados e a média do grupo controle, que poderia ser detectada como estatisticamente significativa, além de testar a validade da homogeneidade da variância, utilizando o teste de Bartlett.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS

De todos os compostos analisados, são reportados neste capítulo apenas os resultados das substâncias que apresentaram teores quantificados como um valor exato dentro do procedimento analítico, ou seja, valores iguais ou acima do LQ.

4.1. HERBICIDAS EM ÁGUA E SEDIMENTO

Dos 8 herbicidas analisados, três deles (37,5%) foram quantificados nas matrizes estudadas (**Tabela 4.1**). A atrazina foi encontrada tanto em pontos de água quanto nos sedimentos, estando presente em duas amostras de água e perfazendo 7,4% do total de 28 amostras (média: $0,05 \pm 0,27 \mu\text{g/L}$), e em duas amostras de sedimento (13,3% das 15 amostras) com média de $0,76 \pm 2,06 \mu\text{g/kg}$. O metolaclopro foi quantificado em uma amostra de água dentre as 15 coletadas e analisadas (3,7%), sendo esta proveniente de cacimba particular utilizada para consumo humano. Por sua vez, o glifosato está presente em onze amostras de água, que representam 39,28% das 28 amostras coletadas e analisadas (média: $1,48 \pm 2,58 \mu\text{g/L}$), cujas concentrações chegaram a atingir a marca de $9,7 \mu\text{g/L}$. Nos sedimentos, o glifosato foi quantificado em todas as 12 amostras analisadas (100%), com valores variando entre 152 e $369 \mu\text{g/kg}$ (média: $243,5 \pm 65,78 \mu\text{g/kg}$).

Não estão presentes em concentrações quantificáveis os demais herbicidas analisados nesse estudo - alacloro, molinato, pendimetalina, simazina e trifluralina. O subproduto de degradação do glifosato (AMPA) foi analisado apenas nas amostras de sedimento, e também não foram detectados teores acima do LQ nas amostras.

Tabela 4.1: Concentrações de herbicidas presentes nas amostras de água e sedimento coletadas na região de estudo.

Local de Coleta	Atrazina		Metolacoloro		Glifosato	
	Água (µg/L)	Sed (µg/kg)	Água (µg/L)	Sed (µg/kg)	Água (µg/L)	Sed (µg/kg)
LQ	0,0010	0,50	0,0050	0,10	0,2	100,0
<i>Igarapé Gogó II Açaizal</i>	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2,2	180,0
<i>Poço Gogó II Açaizal</i>	< LQ	*	< LQ	*	9,7	*
<i>Poço M. Elisia II Açaizal</i>	< LQ	*	< LQ	*	6,0	*
<i>Igarapé M. Elisia II Açaizal</i>	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*
<i>Igarapé Cruzinho II Açaizal</i>	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	245,0
<i>Igarapé Guaraná</i>	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*
<i>Poço da Escola II Guaraná</i>	< LQ	*	< LQ	*	8,3	*
<i>Poço Leocárdio II Boa Sorte</i>	< LQ	*	< LQ	*	3,8	*
<i>Poço Valdino II Boa Sorte</i>	< LQ	*	< LQ	*	1,5	*
<i>Poço José II Boa Sorte</i>	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*
<i>Cacimba Carlos Augusto II Riacho Verde</i>	< LQ	*	0,017	*	2,2	*
<i>Barragem Riacho Verde (1)</i>	0,064	< LQ	< LQ	< LQ	1,6	**
<i>Barragem Riacho Verde (2)</i>	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	285,0
<i>Barragem José Carlos II Riacho Verde</i>	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2,0	369,0
<i>Barragem Chicão II Riacho Verde</i>	< LQ	6,86	< LQ	< LQ	2,3	**
<i>Igarapé Leocárdio II Riacho Verde</i>	< LQ	*	< LQ	*	1,7	*
<i>Poço Edilson II Boa Sorte</i>	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*
<i>Igarapé Cai n'água</i>	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	256,0
<i>Poço Chico Celina II Patauá</i>	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*
<i>Igarapé Chico Celina II Patauá</i>	< LQ	4,58	< LQ	< LQ	< LQ	174,0
<i>Igarapé Wellington II Palhau do Una</i>	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*
<i>Poço Wellington II Palhau do Una</i>	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*
<i>Igarapé do Onça – ponte</i>	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	232,0
<i>Igarapé Brilhosa – ponte</i>	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	244,0
<i>Rio Mojuí – ponte</i>	1,410	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	227,0
<i>Igarapé sem nome</i>	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	349,0
<i>Igarapé Sandra II Boa Sorte</i>	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	**
<i>Igarapé Silvano II Palhau do Una</i>	*	< LQ	*	< LQ	< LQ	209,0
<i>Igarapé do Garrafão</i>	*	< LQ	*	< LQ	*	152,0

4.2. INSETICIDAS EM ÁGUA E SEDIMENTO

Dos inseticidas analisados nesse trabalho (**Tabela 4.2**), foram quantificados teores de endossulfan em uma amostra de água (3,7% das 28 amostras) e em sete amostras de sedimento (46,7% do total de 15 amostras) com média e desvio padrão de $1,97 \pm 2,37 \mu\text{g}/\text{kg}$. Não há organoclorados da classe dos diclorodifeniltricloroetano - DDT e seus subprodutos de degradação (DDD e DDE) - nas amostras de água. Entretanto, nas amostras de sedimento foram quantificados teores de pp'- DDD em seis amostras (40% das 15 amostras de sedimento analisadas), com média e desvio de $1,88 \pm 2,40 \mu\text{g}/\text{kg}$; teores de pp'- DDE em 10 amostras, perfazendo 66,7% do total amostral (média: $12,25 \pm 27,21 \mu\text{g}/\text{kg}$); teores de op'- DDE em 3 amostras, correspondendo a 20% das 15 amostras analisadas (média: $0,78 \pm 1,61 \mu\text{g}/\text{kg}$); teores de op'- DDT em 2 amostras, o que representa 13,3% das 15 amostras de sedimento coletadas e analisadas (média: $0,62 \pm 1,63 \mu\text{g}/\text{kg}$); e teores de pp'- DDT em 3 amostras, o que corresponde a 20% do total de 15 amostras de sedimento analisadas (média: $1,01 \pm 2,08 \mu\text{g}/\text{kg}$). Não foi identificada a presença dos demais inseticidas analisados neste estudo, sendo: acefato, aldrin, clorpirifós, dieldrin, endrin, lindano, malation, metamidofós, paration, permetrina, profenofós, terbufós, e dos fungicidas metalaxil e tebuconazol.

Tabela 4.2: Concentrações de inseticidas presentes nas amostras de água e sedimento coletadas na região de estudo.

Local de Coleta	Endossulfan (α , β e sais)		op'-DDD		pp'-DDD		pp'-DDE		op'-DDE		op'-DDT		pp'-DDT	
	Água ($\mu\text{g/L}$)	Sed ($\mu\text{g/kg}$)	Água ($\mu\text{g/L}$)	Sed ($\mu\text{g/kg}$)	Água ($\mu\text{g/L}$)	Sed ($\mu\text{g/kg}$)	Água ($\mu\text{g/L}$)	Sed ($\mu\text{g/kg}$)	Água ($\mu\text{g/L}$)	Sed ($\mu\text{g/kg}$)	Água ($\mu\text{g/L}$)	Sed ($\mu\text{g/kg}$)	Água ($\mu\text{g/L}$)	Sed ($\mu\text{g/kg}$)
	LQ	0,10	0,0010	1,00	0,0010	1,00	0,0010	1,00	0,0010	1,00	0,0010	1,00	0,0010	1,00
<i>Igarapé Gogó II Açaizal</i>	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	5,22	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
<i>Poço Gogó II Açaizal</i>	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*
<i>Poço M. Elisia II Açaizal</i>	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*
<i>Igarapé M. Elisia II Açaizal</i>	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*
<i>Igarapé Cruzinho II Açaizal</i>	< LQ	5,85	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	6,85	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
<i>Igarapé Guaraná</i>	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*
<i>Poço da Escola II Guaraná</i>	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*
<i>Poço Leocárdio II Boa Sorte</i>	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*
<i>Poço Valdino II Boa Sorte</i>	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*
<i>Poço José II Boa Sorte</i>	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*
<i>Cacimba Carlos A. II Riacho Verde</i>	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*
<i>Barragem Riacho Verde (1)</i>	< LQ	4,97	< LQ	< LQ	< LQ	5,13	< LQ	107,94	< LQ	3,97	< LQ	< LQ	< LQ	5,10
<i>Barragem Riacho Verde (2)</i>	0,041	5,95	< LQ	< LQ	< LQ	4,64	< LQ	13,33	< LQ	3,86	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
<i>Barragem J. Carlos II Riacho Verde</i>	< LQ	2,31	< LQ	< LQ	< LQ	4,32	< LQ	4,10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
<i>Barragem Chicão II Riacho Verde</i>	< LQ	3,55	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	4,55	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
<i>Igarapé Leocárdio II Riacho Verde</i>	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*
<i>Poço Edilson II Boa Sorte</i>	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*
<i>Igarapé Cai n'água</i>	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	4,41	< LQ	23,42	< LQ	3,86	< LQ	4,33	< LQ	5,10
<i>Poço Chico Celina II Patauí</i>	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*
<i>Igarapé Chico Celina II Patauí</i>	< LQ	3,97	< LQ	< LQ	< LQ	4,34	< LQ	5,04	< LQ	< LQ	< LQ	4,91	< LQ	< LQ
<i>Igarapé Wellington II Palhau do Una</i>	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*
<i>Poço Wellington II Palhau do Una</i>	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*
<i>Igarapé do Onça – ponte</i>	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
<i>Igarapé Brilhosa – ponte</i>	< LQ	2,97	< LQ	< LQ	< LQ	5,37	< LQ	9,10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	4,88
<i>Rio Mojuí – ponte</i>	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
<i>Igarapé sem nome</i>	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
<i>Igarapé Sandra II Boa Sorte</i>	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
<i>Igarapé Silvano II Palhau do Una</i>	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	4,25	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ
<i>Igarapé do Garrafão</i>	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ	*	< LQ

* Não houve análise.

4.3. METAIS EM ÁGUA

Todas as águas analisadas (100% das amostras) contêm Al em concentrações que variaram de 10,14 a 518,74 µg/L, e Mn nas concentrações entre 1,30 e 15,24 µg/L (**Tabela 4.3**). Os elementos metálicos encontrados em quase todas as amostras de água analisadas são: Ba (88,9% das amostras) nas concentrações que variam de <LQ a 7,51 µg/L; Fe (81,5% do total de amostras) nas concentrações que atingiram a marca de 2.342,74 µg/L; Pb (96,3% das amostras) em concentrações variando de <LQ a 2,83 µg/L; e, Zn (81,5% do total de amostras) nas concentrações que variam de <LQ a 21,87 µg/L. Os metais As, Co, Cr, Cu e Ni estão presentes em alguns pontos de água, e, apesar de sua elevada capacidade de causar toxicidade, aparecem em concentrações menores.

Tabela 4.3: Concentrações em µg/L de metais presentes nas amostras de água coletadas na região de estudo.

Local de Coleta	Al	As	Ba	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
LQ	0,1605	0,0636	0,0106	0,0028	0,0283	0,0346	3,9980	0,0085	0,0262	0,0014	5,8824
<i>Igarapé Gogó II Açaizal</i>	278,87	0,42	3,23	0,04	0,95	0,29	1.745,13	10,57	0,24	0,24	6,96
<i>Poço Gogó II Açaizal</i>	518,74	0,00	7,51	0,00	0,00	2,12	31,67	11,11	0,18	0,64	12,89
<i>Poço M. Elisia II Açaizal</i>	142,83	0,00	1,87	0,00	0,43	0,41	167,34	6,71	0,07	0,25	0,00
<i>Igarapé M. Elisia II Açaizal</i>	265,20	0,64	3,62	0,07	1,08	0,30	2.342,74	14,09	0,22	0,00	12,84
<i>Igarapé Cruzinho II Açaizal</i>	159,21	0,00	2,77	0,00	0,34	1,02	565,38	3,62	0,12	0,05	8,05
<i>Igarapé Guaraná</i>	165,36	0,00	2,53	0,00	0,16	0,46	1.753,67	7,78	0,20	0,59	11,00
<i>Poço da Escola II Guaraná</i>	28,45	0,00	1,37	0,00	0,00	0,37	0,00	1,30	0,00	0,33	12,65
<i>Poço Leocárdio II Boa Sorte</i>	46,98	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	1,69	0,00	0,22	0,00
<i>Poço Valdino II Boa Sorte</i>	44,62	0,00	0,02	0,00	0,00	0,76	0,00	2,99	0,00	0,10	11,48
<i>Poço José II Boa Sorte</i>	129,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,60	0,00	2,31	0,00	1,22	11,95
<i>Cacimba Carlos A. II Riacho Verde</i>	55,61	0,00	1,83	0,00	0,00	0,68	24,41	2,14	0,00	1,05	9,06
<i>Barragem Riacho Verde (1)</i>	32,11	0,00	2,30	0,00	0,00	0,37	1.521,45	7,77	0,05	0,51	10,60
<i>Barragem Riacho Verde (2)</i>	10,14	0,00	0,58	0,00	0,00	0,00	363,22	4,62	0,00	0,03	10,20
<i>Barragem J. Carlos II Riacho Verde</i>	14,89	0,00	0,90	0,00	0,04	0,11	647,16	9,93	0,00	0,31	14,67
<i>Barragem Chicão II Riacho Verde</i>	30,34	0,00	0,84	0,00	0,00	0,00	1.023,10	4,66	0,00	0,02	11,34
<i>Igarapé Leocárdio II Riacho Verde</i>	45,56	0,00	3,51	0,00	0,00	0,11	1.530,73	15,24	0,03	0,12	21,06
<i>Poço Edilson II Boa Sorte</i>	45,75	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	2,04	0,00	0,02	6,84
<i>Igarapé Cai n'água</i>	54,76	0,00	1,21	0,00	0,00	0,68	639,01	5,73	0,00	0,54	0,00
<i>Poço Chico Celina II Patauá</i>	94,76	0,00	3,11	0,00	0,00	0,39	11,77	3,59	0,00	0,35	13,28
<i>Igarapé Chico Celina II Patauá</i>	59,00	0,00	6,51	0,00	0,01	0,57	885,51	7,18	0,09	0,56	12,82
<i>Igarapé Wellington II Palhau do Una</i>	53,18	0,00	6,43	0,00	0,00	0,90	804,03	6,39	0,20	0,73	21,87
<i>Poço Wellington II Palhau do Una</i>	97,57	0,00	2,81	0,00	0,00	1,51	8,76	4,85	0,37	2,83	12,80
<i>Igarapé do Onça – ponte</i>	44,70	0,00	1,45	0,00	0,00	0,00	665,65	5,49	0,00	0,48	10,05
<i>Igarapé Brilhosa – ponte</i>	90,29	0,00	1,23	0,00	0,00	0,42	774,82	6,06	0,00	0,21	12,20
<i>Rio Mojuí – ponte</i>	48,24	0,00	1,01	0,00	0,00	0,00	528,23	5,30	0,00	0,11	0,00
<i>Igarapé sem nome</i>	56,73	0,00	1,48	0,00	0,00	1,38	708,96	3,65	0,05	0,26	8,28
<i>Igarapé Sandra II Boa Sorte</i>	10,61	0,00	0,20	0,00	0,00	0,84	391,48	9,07	0,00	0,04	0,00
MÉDIA ± DP	97,167 ± 109,223	0,039 ± 0,144	2,160 ± 2,019	0,004 ± 0,015	0,112 ± 0,281	0,533 ± 0,517	634,601 ± 655,100	6,144 ± 3,656	0,067 ± 0,101	0,438 ± 0,570	9,737 ± 5,799
Valor Mínimo	10,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,30	0,00	0,00	0,00
Valor Máximo	518,74	0,64	7,51	0,07	1,08	2,12	2.342,74	15,24	0,37	2,83	21,87
MEDIANA	54,759	0,000	1,479	0,000	0,000	0,406	565,385	5,487	0,000	0,264	10,999

4.4. METAIS EM SEDIMENTO

Os oito elementos maiores - Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} e K^+ - formadores dos minerais e rochas da crosta terrestre, são calculados em termos percentuais de óxidos, conforme apresentado na **Tabela 4.5**. Os demais elementos metálicos, que ocorreriam em concentrações traço nos sedimentos, são apresentados na **Tabela 4.4**.

De acordo com a própria constituição geológica e geoquímica da região, os elementos químicos predominantes nos sedimentos são o Al e o Si, seguidos do Fe e K.

Todos os sedimentos analisados (100% das amostras) contêm a presença dos metais: Ba nas concentrações que variam de 28,4 a 165,8 $\mu\text{g/Kg}$; Co nas concentrações que variam de 11,0 a 23,6 $\mu\text{g/Kg}$; Cr nas concentrações que variam de 77,6 a 122,8 $\mu\text{g/Kg}$; Cu nas concentrações que variam de 14,4 a 116,2 $\mu\text{g/Kg}$; Mn nas concentrações que variam de 23,6 a 167,8 $\mu\text{g/Kg}$; e, Zn nas concentrações que variam de 46,4 a 90,6 $\mu\text{g/Kg}$. Os metais As, Ni e Pb estão presentes em algumas amostras de sedimento, e, em concentrações menores mas que merecem destaque, pois não são tão traço e esses elementos são de potencial toxicidade.

Tabela 4.4: Concentrações em mg/kg de metais presentes nas amostras de sedimento coletadas na região de estudo

Local de Coleta	As	Ba	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
<i>Igarapé Cai n'água</i>	23,6	49,4	18,0	115,6	18,8	36,2	0,0	8,2	81,4
<i>Igarapé Brilhosa – ponte</i>	<LQ	75,8	11,0	97,4	48,4	37,2	6,0	18,6	60,8
<i>Igarapé Chico Celina II Patauá</i>	<LQ	55,4	14,8	96,2	44,6	43,2	16,8	<LQ	46,4
<i>Igarapé do Onça – ponte</i>	8,0	165,8	20,4	122,8	36,0	167,8	23,0	13,0	90,6
<i>Igarapé Silvano II Palhau do Una</i>	<LQ	83,2	23,6	87,2	14,4	42,4	<LQ	<LQ	52,6
<i>Rio Mojuí – ponte</i>	<LQ	78,6	20,2	110,4	21,0	40,6	<LQ	10,2	69,4
<i>Igarapé sem nome</i>	16,0	66,2	23,0	104,8	37,8	37,4	<LQ	<LQ	57,0
<i>Igarapé do Garrafão</i>	<LQ	96,2	16,8	92,8	36,8	31,4	<LQ	9,6	67,8
<i>Igarapé Gogó II Açaizal</i>	<LQ	51,0	20,8	88,8	57,2	99,0	<LQ	6,2	83,8
<i>Igarapé Cruzinho II Açaizal</i>	14,0	63,8	23,4	98,6	116,2	37,4	<LQ	<LQ	58,6
<i>Barragem Riacho Verde (2)</i>	9,0	50,4	19,2	103,4	59,8	29,2	<LQ	<LQ	65,2
<i>Barragem J. Carlos II Riacho Verde</i>	29,8	28,4	15,2	77,6	16,2	23,6	<LQ	<LQ	58,4
<i>MÉDIA ± DP</i>	8,3667 ± 10,453	72,017 ± 34,723	18,867 ± 3,871	99,633 ± 12,686	42,267 ± 27,941	52,117 ± 41,080	3,817 ± 7,819	5,483 ± 6,439	66,000 ± 13,345
<i>Valor Mínimo</i>	0,0	28,4	11,0	77,7	14,4	23,6	0,0	0,0	46,4
<i>Valor Máximo</i>	29,8	165,8	23,6	122,8	116,2	167,8	23,0	18,6	90,6
<i>MEDIANA</i>	4,000	65,000	19,700	98,000	37,300	37,400	0,000	3,100	63,000

Tabela 4.5: Níveis percentuais (%) dos elementos maiores formadores dos sedimentos da região de estudo.

Local de Coleta	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SiO ₂
<i>Igarapé Cai n'água</i>	25,84	0,18	9,64	4,10	0,04	0,48	41,96
<i>Igarapé Brilhosa – ponte</i>	14,69	0,14	9,82	3,80	0,02	0,48	39,84
<i>Igarapé Chico Celina Patauá</i>	4,82	0,12	0,83	3,14	0,02	0,46	86,37
<i>Igarapé do Onça – ponte</i>	29,16	0,14	12,58	2,87	0,02	0,42	41,88
<i>Igarapé Silvano Palhau do Una</i>	21,11	0,10	1,57	2,42	0,03	0,38	62,38
<i>Rio Mojuí – ponte</i>	23,49	0,13	13,34	1,67	0,03	0,32	45,80
<i>Igarapé sem nome</i>	30,35	0,11	4,70	2,07	0,03	0,35	47,92
<i>Igarapé do Garrafão</i>	15,83	0,13	5,21	1,82	0,03	0,33	58,80
<i>Igarapé Gogó Açaizal</i>	18,92	0,24	3,03	1,67	0,07	0,33	56,92
<i>Igarapé Cruzinho Açaizal</i>	24,23	0,16	2,45	1,40	0,04	0,29	52,32
<i>Barragem Riacho Verde (2)</i>	32,03	0,12	7,43	1,36	0,02	0,28	42,80
<i>Barragem J. Carlos Riacho Verde</i>	23,18	0,11	24,97	1,79	0,02	0,31	32,94
<i>MÉDIA ± DP</i>	21,970±	0,139±	7,965±	2,342±	0,030±	0,368±	50,83±
	7,640	0,04	6,814	0,933	0,013	0,074	14,13
<i>Valor Mínimo</i>	4,82	0,10	0,83	1,36	0,02	0,28	32,94
<i>Valor Máximo</i>	32,03	0,24	24,97	4,10	0,07	0,48	86,37
<i>MEDIANA</i>	23,332	0,126	6,322	1,942	0,027	0,339	46,86

4.5. TOXICIDADE DO HERBICIDA *ROUNDUP*[®]WG PARA CARAMUJOS DA ESPÉCIE *BIOMPHALARIA GLABRATA*

Com base nos bioensaios de toxicidade aguda realizados obteve-se como CL₅₀ em 24 e 96 horas de exposição os valores de 101,98 mg/L com intervalo de confiança (IC 75,63 - 137,52) e 70,71 mg/L, sem intervalo de confiança, respectivamente. Após 96 horas de exposição não foi possível a obtenção do intervalo de confiança pois os valores máximo e mínimo no ensaio foram de 0 e 100%, não havendo mortalidade intermediária de 100 e 50 mg/L. A **Tabela 4.6** apresenta o resultado do ensaio incluindo o número de indivíduos mortos em função do tempo de exposição às concentrações do produto *Roundup*[®]WG.

Tabela 4.6: Quantificação da mortalidade dos caramujos testados em função da concentração testada e do tempo de exposição ao produto *Roundup*[®]WG.

Concentração de <i>Roundup</i> [®] WG (mg/L)	Número de indivíduos mortos			
	24h	48h	72h	96h
0	0	0	0	0
10	0	0	0	0
50	0	0	0	0
100	1	2	3	3
150	3	3	3	3
200	3	3	3	3

Os resultados dos testes para observação de efeitos sobre a reprodução dos indivíduos em presença do contaminante *Roundup*[®]WG (**Tabelas 4.7 e 4.8**) expressam a toxicidade crônica dessa substância aos caramujos da espécie *Biomphalaria glabrata*.

Tabela 4.7: Média do número de ovos por indivíduo em função da concentração testada e do tempo de exposição ao produto *Roundup*[®]WG.

Número de Semanas	Concentração de <i>Roundup</i> [®] WG			
	0,0 mg/L	0,5 mg/L	5,0 mg/L	50,0 mg/L
0	0	0	0	-
1	20,2	30,4	16,8	-
2	63,6	63,6	36,4	-
3	96,2	91	57,8	-
4	124,4	113,8	82,4	-

Tabela 4.8: Média do número de massas de ovos por indivíduo em função da concentração testada e do tempo de exposição ao produto *Roundup*[®]WG.

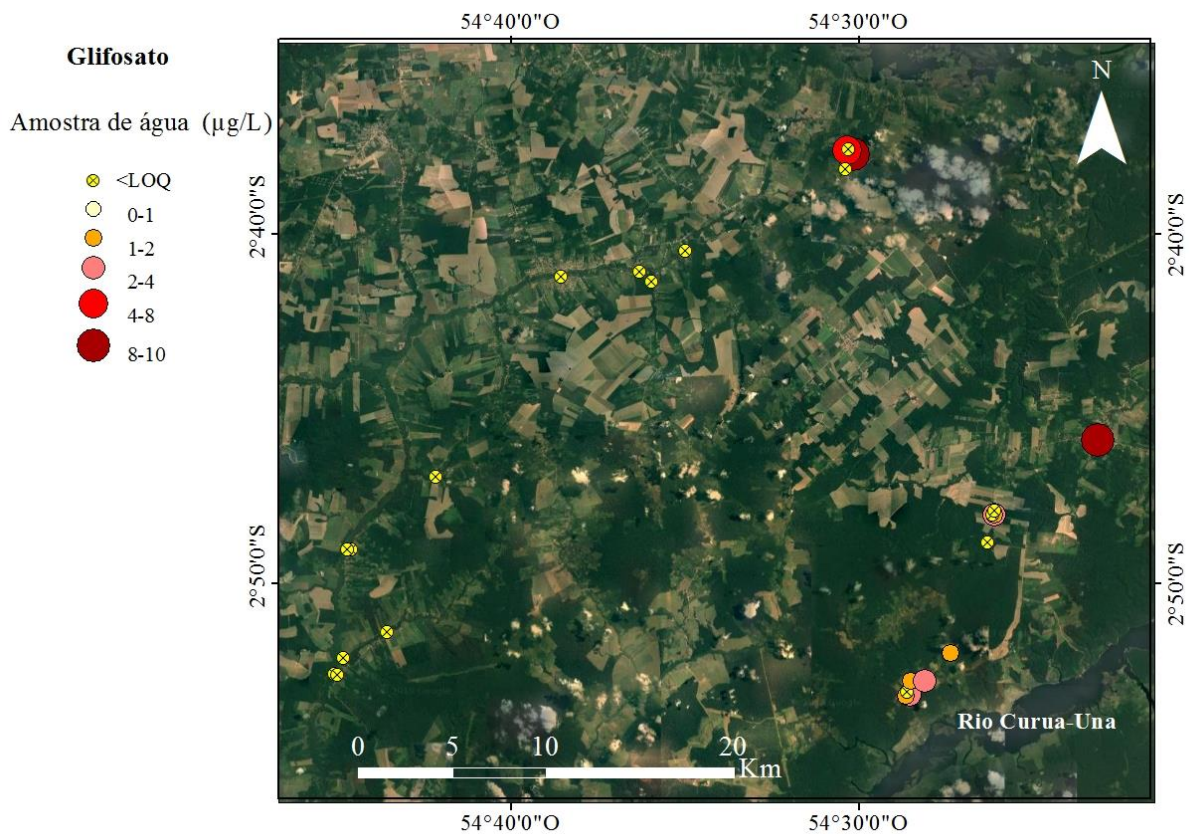
Número de Semanas	Concentração de <i>Roundup</i> [®] WG			
	0,0 mg/L	0,5 mg/L	5,0 mg/L	50,0 mg/L
0	0	0	0	-
1	2,2	2,4	3,2	-
2	5	4,8	5,4	-
3	7,6	7,2	7,4	-
4	10	10,8	9,8	-

CAPÍTULO 5: DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1. HERBICIDAS EM ÁGUA E SEDIMENTO

Os grupos químicos dos herbicidas presentes nas amostras analisadas são triazinas, cloroacetanilidas e organofosforados - respectivamente a atrazina, o metolaclo e o glifosato. O glifosato está presente em mais de 1/3 das amostras de água analisadas amplamente distribuídas na região de estudo, em elevadas concentrações (**Figura 5.1**). Isso é provavelmente um resultado das repetidas e frequentes doses de herbicidas à base desse ingrediente ativo aplicadas em uma ampla área da bacia hidrográfica. O glifosato é o principal herbicida utilizado na região de estudo. Em geral, existem 3 períodos de aplicação: o primeiro durante o período de repouso do solo agrícola no inverno para a primavera, o segundo anterior à semeadura e o terceiro durante a fase de crescimento das culturas de soja (PÉREZ *et al.*, 2017).

Figura 5.1: Mapa da região de estudo com as concentrações do herbicida glifosato encontradas nas amostras de água.



O fato de terem sido constatadas concentrações deste ingrediente ativo em distribuição espacial ampla com teores alcançando 9,7 µg/L nas águas, mesmo num período após chuvas intensas na região, sugere que as aplicações tenham sido recentes e/ou em quantidades elevadas. Um estudo recente (PÉREZ *et al.*, 2017) realizado nas águas superficiais e sedimentos da bacia agrícola do riacho El Crespo, na Argentina, considerou elevadas as concentrações de glifosato encontradas nas águas superficiais, as quais variaram 2,09 µg/L e 0,68 µg/L na primavera, com oscilações nas outras estações.

Devido a limitações logísticas e financeiras nosso estudo não abarcou análises temporais e sazonais, as quais poderiam permitir interpretações mais robustas dos dados. O período de amostragem (maio/2017) coincidiu com o período de aplicação recomendado de vários agrotóxicos - anterior à semeadura e durante a fase de crescimento das culturas de soja - conforme foi constatado também em campo durante a coleta. Entretanto, não nos foram disponibilizadas informações precisas dos agricultores sobre a data exata da aplicação dos agrotóxicos bem como as quantidades aplicadas. Dadas essas limitações, e, dadas as particularidades físicas do Bioma em questão, diversos fatores podem ter afetado os resultados da concentração dos contaminantes nas águas. Sendo assim, não se pode traçar conclusões claras entre a diversidade/quantidade de produtos utilizados nos cultivos agrícolas e a ocorrência/teor medidos de agrotóxicos nas amostras no presente estudo.

As águas contaminadas por glifosato advêm das barragens, cacimbas, dos igarapés e poços. Todos os resultados de glifosato encontrados nas águas deste estudo encontram-se dentro dos limites máximos permitidos pelas distintas normativas brasileiras referentes à qualidade e potabilidade da água (BRASIL, 2005, 2008, 2011). Uma avaliação comparativa com os valores máximos permitidos do herbicida glifosato em outros países nos permite observar a discrepância entre os limites estabelecidos de acordo com cada legislação. Enquanto no Brasil o limite máximo de glifosato na água potável é de 500 µg/L, nos países da Comunidade Europeia (CE) é de 0,1 µg/L, na Colômbia é de 10 µg/L e nos EUA é de 700 µg/L. O maior rigor nos limites máximos estabelecidos pela CE para esse herbicida podem estar relacionados aos recentes estudos e pesquisas científicas que atestam os potenciais riscos dessa e de outras substâncias utilizadas na agricultura. Assim,

alguns países parecem adotar rigorosamente os princípios de precaução e prevenção, no sentido de evitar qualquer risco de dano ao meio ambiente diante da possibilidade de dano ambiental e potencial risco à saúde. Outros países, ao contrário, demonstram negligenciar tais princípios e flexibilizam limites regulatórios dos contaminantes presentes nos ecossistemas aquáticos e na água potável. Dessa forma, se tomássemos como referência a normativa europeia, os resultados encontrados do herbicida glifosato nas amostras de água deste trabalho, as 11 amostras cujas concentrações foram quantificadas para esse herbicida encontram-se acima do limite máximo permitido para consumo.

No estudo de Passos e colaboradores (2016), realizado na região metropolitana de Santarém em 2015, não foram encontradas concentrações do ingrediente ativo glifosato nas amostras de água. Entretanto, o subproduto de degradação do glifosato, AMPA, está presente em 20% das amostras analisadas naquele trabalho (PASSOS *et al.*, 2016). Isso provavelmente ocorreu em razão das diferenças de tempo entre a aplicação do produto na lavoura e a época da coleta das amostras de água, levando em consideração ainda que as condições meteorológicas também possam ter influenciado nessa diferença de resultados. Isso ocorre porque o glifosato é extremamente biodegradável, hidrossolúvel e com elevada solubilidade em água, assim, uma vez que o produto lixiviado esteja no ecossistema aquático, ocorre sua degradação no subproduto AMPA.

Ressalta-se ainda que o fato de algumas amostras não apresentarem limites quantificáveis do glifosato, não se pode excluir a possibilidade de que a biota aquática e também a população humana não estejam expostas ao contaminante. A mobilidade do contaminante pode se encontrar estável, a depender do regime hídrico e pluviométrico local, entretanto, em razão do glifosato formar complexos fortes com os metais presentes no solo e nos sedimentos, sua concentração tende a ser mais elevada nessas matrizes. No presente estudo isso se confirma ao ficar evidente o fato do herbicida glifosato ter sido quantificado em todos os sedimentos analisados, nas concentrações que variam de 152 a 369 µg/kg. A norma brasileira que estabelece teores máximos de contaminantes nos sedimentos (Resolução Nº 454/2012 do Conama) não faz referência ao herbicida glifosato. As implicações de tais lacunas na legislação, bem como da não utilização dos estudos ecotoxicológicos mais aprofundados na determinação dos valores máximos aceitáveis, coloca em

situação de vulnerabilidade os ecossistemas aquáticos, uma vez que os contaminantes acumulados nos sedimentos podem ser utilizados pela biota e pelas plantas como nutrientes. Além disso, podem ocorrer mudanças na dinâmica água-sedimento, e, as substâncias presentes nos sedimentos na forma de complexos e minerais são dissolvidos na água, contaminando-a.

A molécula de glifosato tem a habilidade de formar complexos fortes com metais, por isso, quando entra em contato com o sedimento é fortemente adsorvido (GIESY; DOBSON; SOLOMON, 2000; KRUSE; TREZZI; VIDAL, 2000; SUBRAMANIAM; HOGGARD, 1988). Caso o glifosato tenha sido adsorvido no solo das lavouras, e, posteriormente as partículas do solo erodido sejam lixiviadas ao ambiente aquático, a tendência é que o herbicida seja adsorvido aos sedimentos de fundo, ao invés de solubilizar-se nas águas (BAILEY *et al.*, 2002; COUTINHO; MAZO, 2005; GIMSING; BORGGAARD; BANG, 2004; SHEALS; SJÖBERG; PERSSON, 2002; SUBRAMANIAM; HOGGARD, 1988). Assim sendo, se por um lado as moléculas de glifosato nas águas se degradam facilmente em razão de sua elevada solubilidade, por outro lado, os compostos insolúveis formados entre o glifosato e os metais presentes nos solos e/ou nos sedimentos permanecem no ecossistema aquático como contaminante.

A atrazina, que pertence ao grupo das triazinas, foi quantificada em duas amostras de água - uma proveniente da barragem da comunidade Riacho Verde, com teor de 0,064 µg/L, e a outra oriunda do rio Mojuí, na concentração de 1,41 µg/L (**Figura 5.3**). Nos sedimentos analisados a atrazina está presente em duas amostras: i) da barragem na comunidade Riacho Verde a uma concentração de 6,86 µg/kg; e ii) do igarapé na comunidade Patauí, no teor de 4,58 µg/kg.

O estudo de Pérez *et al.* (2017) encontrou concentrações de atrazina variando de 0,15 µg/L a 1,75 µg/L nas águas, e, em média de 0,12 µg/kg nos sedimentos. Níveis similares de atrazina foram relatados em outras bacias argentinas e rios australianos e espanhóis (PÉREZ *et al.*, 2017). A nossa pesquisa, na região metropolitana de Santarém, se limitou a um único período de coletas em razão de limitações logísticas e financeiras. Entretanto, apesar da atrazina ter sido quantificada bem menos frequente e em concentrações mais baixas que o glifosato, sua presença na região não pode ser negligenciada. O valor médio das

concentrações de atrazina presentes em duas amostras de sedimento da região de estudo é 48 vezes maior do que o valor médio encontrado no referido estudo da Argentina. Não dispondo dos dados de aplicação dos produtos por parte dos agricultores locais, pode-se inferir, contudo, que a atrazina, tendo como característica moderada solubilidade em água, vem sendo utilizada recentemente na região.

A atrazina é um poluente bastante presente nos ecossistemas aquáticos em diversas partes do mundo (LE MER *et al.*, 2013). Esse herbicida foi proibido na União Européia em 2003, devido ao elevado risco de atingir as águas subterrâneas, além de ser considerado como possível agente cancerígeno. No entanto, em outros países, incluindo a Argentina e EUA, é amplamente utilizado. No Brasil, esse agrotóxico é liberado e o limite máximo permitido em águas (superficiais e subterrâneas) destinadas ao consumo humano é de 2 µg/L (BRASIL, 2005, 2008). Não existe consenso nem clareza sobre qual teria sido a base científica e/ou metodológica para a delimitação de tais limites na legislação brasileira, os quais, comparados às da União Europeia, por exemplo – 0,1 µg/L – são da ordem de 20 vezes maior. A legislação sobre qualidade dos sedimentos não faz referência a esse herbicida (BRASIL, 2012b). As implicações da ausência desse contaminante bem como do seu limite permitido nos sedimentos pode colocar em situação vulnerável o ecossistema aquático, já que se trata de uma substância potencialmente tóxica e seu monitoramento nesse ambiente é uma necessidade. Do grupo químico das cloroacetanilidas, foram analisados os herbicidas alacloro e metolacloro, sendo este último encontrado em uma amostra de água (0,017 µg/L) proveniente de cacimba particular utilizada para consumo humano. Apesar de ser um composto pouco hidrossolúvel, bioacumulativo e de elevada toxicidade, o metolacloro está presente em baixa quantidade e frequência no nosso estudo. Estudos anteriores em distintas partes do mundo não têm apresentado concentrações significativas deste herbicida nos ecossistemas aquáticos. O limite máximo de metolacloro permitido nas águas (superficiais e subterrâneas) destinadas ao consumo humano é de 10 µg/L (BRASIL, 2005, 2008), e, a concentração presente na cacimba utilizada para consumo humano na região de estudo foi 500 vezes menor. Entretanto, a legislação brasileira possui limites máximos aceitáveis excessivamente flexíveis comparativamente a outras normas internacionais para diversos contaminantes nas águas. Isso pode ter

implicações ecotoxicológicas ao meio ambiente e à saúde humana, já que não são completamente conhecidos e estudados os efeitos negativos dessas substâncias.

Nossos dados sugerem que a presença de múltiplos compostos contaminantes no ecossistema aquático é o que predomina. Além dos pesticidas são observados níveis elevados de metais também nas amostras de água e de sedimentos. Assim, seria importante abordar a ecotoxicidade das misturas de contaminantes nesses ecossistemas, especialmente considerando a possibilidade de efeitos combinados de diferentes substâncias agroquímicas e elementos metálicos tóxicos em diferentes níveis, resultando em efeitos indiretos na estrutura e funcionamento da comunidade aquática.

5.2. INSETICIDAS EM ÁGUA E SEDIMENTO

Os inseticidas presentes nas amostras analisadas pertencem ao grupo químico dos organoclorados. Estão presentes os inseticidas endossulfan (classe ciclodienoclorado) em água e sedimento, e a série DDTs (classe diclorodifeniltricloroetano) em sedimento.

A presente pesquisa quantificou endossulfan na amostra de água oriunda da barragem na concentração de 0,041 µg/L, e, em quase metade das amostras de sedimento analisadas (46,7%) em concentrações que variaram de 2,31 a 5,95 µg/kg (**Figura 5.2**). Estudos mais antigos de monitoramento quantificaram concentrações de 0,030 µg/L em amostras de água na Holanda; e, de 0,083 a 0,470 µg/L em amostras de água de rios e de 0,005 a 0,060 µg/L em amostras de águas de lagos no Canadá (CANADA, 2002; WHO, 2010). Trabalhos mais recentes encontraram concentrações de até 0,004 µg/L na China (XU *et al.*, 2007) e de 0,089 µg/L em amostras de águas subterrâneas numa região agrícola da costa mediterrânea da Turquia (TUNCEL; ÖZTAS; ERDURAN, 2008)

Por suas propriedades genotóxicas, neutrotóxicas, imunotóxicas, desreguladora endócrina e tóxica à reprodução, a utilização e comercialização de endossulfan teve proibição regulamentada pela Anvisa em 2010. No entanto a legislação sobre a classificação das águas brasileiras segundo seus usos preponderantes permite o valor máximo de até 0,056 µg/L de endossulfan nas águas destinadas ao consumo humano após tratamento simplificado (BRASIL, 2005). A

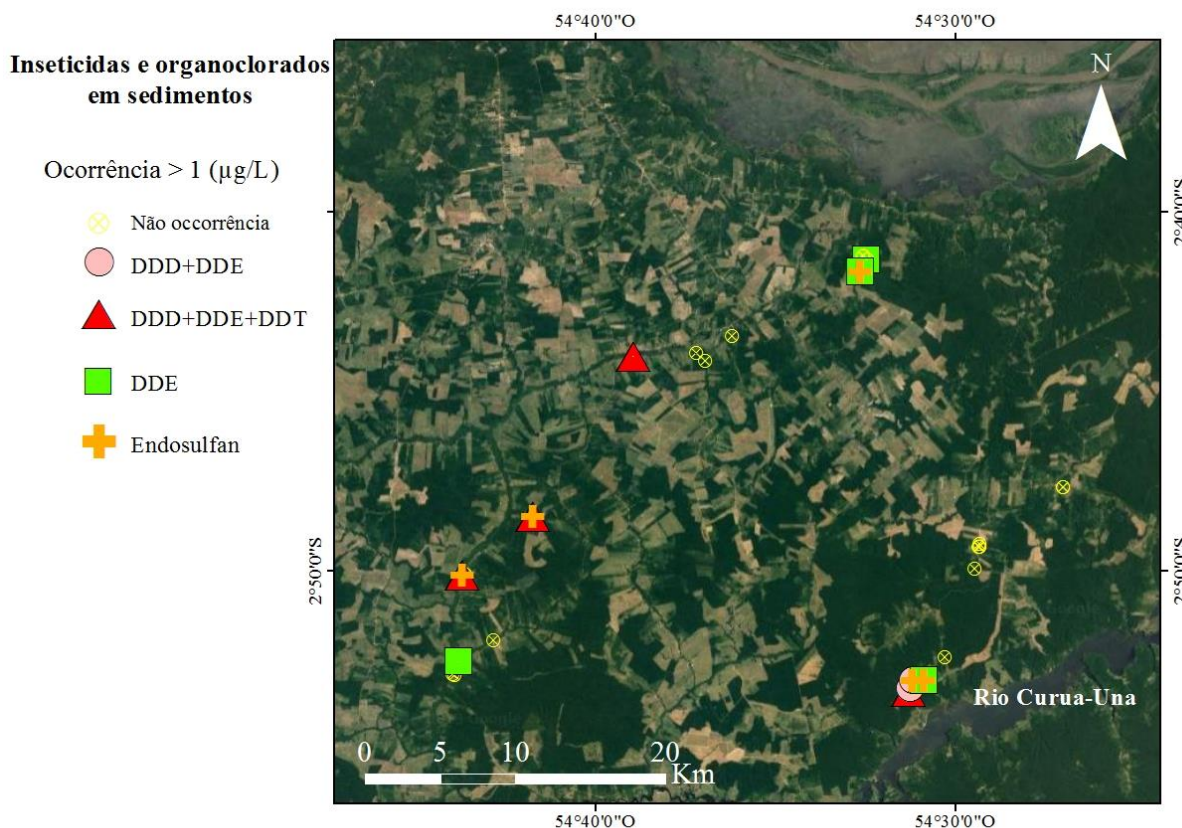
normativa que determina valores máximos aceitáveis para contaminantes em sedimentos, a Resolução N^o 454/2012 do Conama, não menciona o endossulfan.

Alguns trabalhos pretéritos constataram que o endossulfan e seu principal subproduto de degradação, o sulfato de endossulfan, frequentemente aparecem em concentrações de uma ou duas ordens de grandeza superiores nos sedimentos do que nas águas do mesmo ecossistema (BECKER; SCHENKER; SCHERINGER, 2009; TUNCEL; ÖZTAS; ERDURAN, 2008). Na nossa pesquisa esse fato também se confirma tanto para o organoclorado endossulfan, como para outros agrotóxicos analisados, tais como o glifosato e os DDTs, os quais foram quantificados em concentrações mais elevadas e com mais frequência nas amostras de sedimentos do que nas amostras de água, nos mesmos pontos de amostragem. Isso ocorre em função da forte capacidade de adsorção desses contaminantes às partículas dos sedimentos e solos. A elevada presença dos óxidos e hidróxidos metálicos na área de estudo é um fator chave que contribui enormemente para que ocorra a adsorção de substâncias químicas contaminantes pelos sedimentos, na forma de compostos metálicos fortes e menos solúveis.

O DDT e seus subprodutos de degradação - DDD e DDE - estão presentes nas amostras de sedimentos coletadas em distintos pontos (**Figura 5.2**) da região de estudo, e, no entanto, não foram quantificados em nenhuma amostra de água.

As concentrações variaram de 4,33 a 4,91 µg/kg de op'-DDT; de 4,88 a 5,10 µg/kg de pp'-DDT; de 4,32 a 5,13 µg/kg do subproduto pp'-DDD; de 3,86 a 3,97 µg/kg do subproduto op'-DDE; e de 4,10 a 107,94 µg/kg do subproduto pp'-DDE. Uma pesquisa realizada anos anteriores com o objetivo de identificar agrotóxicos organoclorados em amostras de sedimentos coletadas em rios na região de Barcarena, no Estado do Pará, quantificou as concentrações médias dos compostos pp'-DDT de 1,63 µg/kg (2011) e 1,74 µg/kg (2012); pp'-DDE de 5,30 µg/kg (2011) e 6,80 µg/kg (2012); pp'-DDD de 0,50 µg/kg (2011) e 0,98 µg/kg (2012); e, op'-DDE de 1,22 µg/kg (2011) e 1,29 µg/kg (2012) (ROCHA, 2015). No referido estudo o pp'-DDE foi encontrado em todas as amostras, independente da sazonalidade, variando de 1,34 a 41,40 µg/kg.

Figura 5.2: Mapa da região de estudo com as concentrações dos inseticidas organoclorados encontradas nas amostras de sedimento.



Outro estudo realizado em amostras de água, sedimento e solo ao longo do rio Jinjiang até a Baía de Quanzhou, no sudeste da China, quantificou concentrações de DDTs totais na faixa de 0,0025 a 0,005 µg/L nas águas. Em amostras de sedimentos, as concentrações dos organoclorados da série de DDTs encontradas foram de 4,73 µg/kg na Baía de Quanzhou; de 1,4 µg/kg no Mar de Bohai; e, de 3,05 µg/kg no Mar da China Oriental (YANG *et al.*, 2013). Assim como no Brasil, agrotóxicos organoclorados foram amplamente usados durante as décadas de 1950 e 1980 na China, devido ao baixo custo e à alta eficácia desses produtos, até a serem definitivamente proibidos nesse país oficialmente em 1983. No Brasil, a proibição definitiva de DDT ocorreu somente em 2009.

A Resolução Nº 454/2012 do Conama determina que, seguindo o valor de referência da *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life* (BRASIL, 2012b), os valores máximos aceitáveis em sedimentos, acima dos quais existe a probabilidade de ocorrência de efeitos adversos à biota aquática são

(VMA⁴): 4,77 µg/kg de DDT; 6,75 µg/kg de DDE; 8,51 µg/kg de DDD. Na nossa pesquisa diversas amostras de sedimentos tiveram concentrações quantificadas com valores acima do limite considerado seguro para a biota aquática. Os contaminantes acumulados nos sedimentos são utilizados pela biota e pelas plantas como nutrientes, ocasionando os efeitos ecotoxicológicos a esses organismos. Além disso, as mudanças na dinâmica água-sedimento a que o ecossistema aquático está sujeito, pode ocasionar a dissolução das substâncias presentes nos sedimentos, contaminando a água.

É importante considerar que, a despeito da ampla escala espacial coberta neste estudo, existe uma limitação no que se refere à escala temporal, a qual por restrições financeiras e logísticas nos permitiu executar apenas um período de coletas de amostras no campo. Entretanto, a representatividade dos dados não deve ser desconsiderada. Em relação aos agrotóxicos organoclorados presentes na região de estudo (DDTs e endossulfan), cuja produção, comercialização e utilização já são proibidas há vários anos, e, considerando as características de persistência no ambiente e de bioacumulação desses compostos, é bastante provável que suas aplicações não sejam recentes. Apesar da região em questão, o Bioma Amazônia, possuir um regime de chuvas intensas associado a um elevado padrão de lixiviação dos materiais do solo, os inseticidas organoclorados formam compostos insolúveis com óxidos e hidróxidos metálicos presentes nos solos e nos sedimentos, fato que dificulta enormemente sua degradação nos ecossistemas aquáticos.

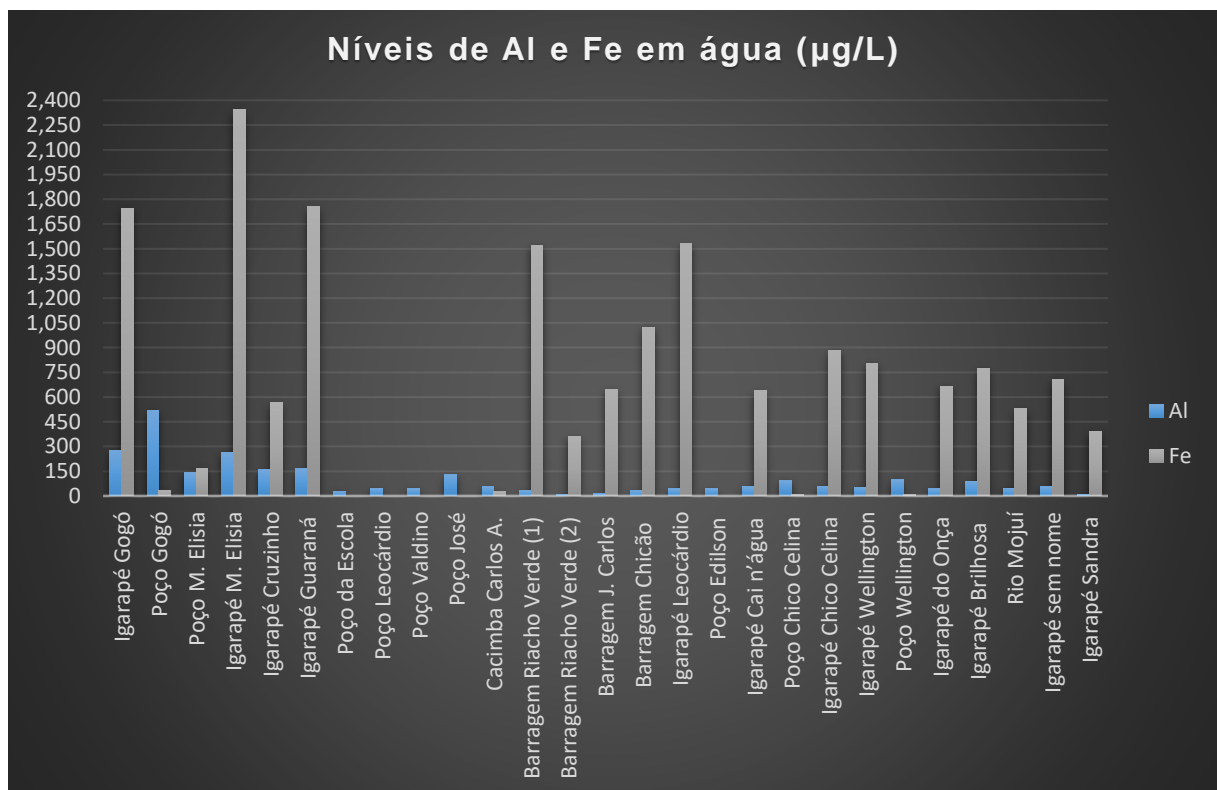
5.3. METAIS EM ÁGUA

Os elementos maiores, constituintes da maioria dos minerais e rochas da crosta terrestre tendem a estar também dissolvidos nas águas naturais - superficiais e subterrâneas - que circulam num determinado microambiente (MORGADO, 2012). Nossa pesquisa identificou níveis bastante elevados dos elementos Al e Fe nas amostras de água (**Figura 5.3**). Essas altas concentrações podem ser explicadas em razão dos solos da região de estudo serem derivados dos extensos e espessos mantos lateríticos, característicos do topo da Formação Alter do Chão, onde é comum a presença de crosta ferruginosa e laterítica, e, portanto, com elevada

⁴ VMA: Valor Máximo Aceitável

concentração dos hidróxidos de Al e Fe (EMBRAPA, 2001; LIMA *et al.*, 2005; TARDY; KOBILSEK; PAQUET, 1991). Sendo assim, o enriquecimento de Al e Fe nas amostras de água da nossa pesquisa justifica-se pela geologia e pedologia da região, onde podem ainda ser encontrados minerais como hematita e ilmenita nas rochas locais e também grandes quantidades de minerais e minérios ricos em Au, Mn e Ni (VITAL; STATTEGGER, 2000). Na região de estudo é muito comum a utilização do método da calagem com o objetivo de neutralizar o alumínio trivalente (Al^{3+}) e elevar o pH do solo agrícola (EMBRAPA, 2003; LUCAS *et al.*, 1996a). Além desses elementos serem constituintes da maior parte dos minerais e rochas da região de estudo, os intensos processos de dissolução e hidrólise são comuns nesses microambientes com abundância de chuvas, elevadas temperaturas e ocorrência intensa de intemperismo.

Figura 5.3: Gráfico das concentrações de alumínio e ferro nas amostras de água.



Uma pesquisa feita nos lagos Ponikve e Njivice, localizados na área cárstica da Ilha de Krk, norte do Mar Adriático, sugere que o Al é o agente tóxico mais importante contido na água daquela região (TERNJEJ *et al.*, 2010). Esse elemento foi identificado em outro estudo ecotoxicológico realizado no rio Poti, no Bioma Amazônia, como diretamente relacionado à mutagenicidade, tanto no sistema de

testes em animais quanto na planta. Sua origem pode ser explicada pela geogênese da região, mas também pode ser introduzido ao ecossistema aquático por ações antrópicas, como as atividades de mineração próximas. Outra provável fonte antropogênica é a utilização muito comumente feita do sulfato de alumínio nos processos de tratamento de água, a qual por sua vez aumenta a concentração desse metal no ambiente (MATOS *et al.*, 2017).

O Fe em concentrações elevadas também é tóxico ao ecossistema aquático, e, sua origem, além da erosão natural de rochas contendo minério de ferro, pode também estar relacionada a ações antrópicas como mineração, fundição, soldagem, polimento de metais e mistura de combustíveis, ou por fertilizantes usados em agricultura, ou ainda dos efluentes de esgoto local e/ou regional (SHARMA *et al.*, 2000).

No Brasil, a contaminação ambiental por metais em água possui como referência os limites estabelecidos nas resoluções do Conama referentes à classificação das águas - Resolução Conama Nº 357/2005 e Resolução Conama Nº 386/2008. Apesar dessas normas regulamentarem sobre as diretrizes ambientais para o enquadramento e uso das águas, bem como estabelecerem as condições e padrões de lançamento de efluentes, não existe no País uma regulamentação ambiental a nível federal acerca dos valores de alerta, valores de intervenção e valores de remediação de contaminantes sobre as matrizes ambientais. A nível estadual, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) em cooperação com a *Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit da Alemanha* (GTZ) e com base na metodologia holandesa, elaborou e publicou em 2001 uma lista preliminar de valores orientadores para proteção da qualidade das águas subterrâneas e dos solos, apenas. Em relação ao consumo humano, a norma que concerne à potabilidade da água é a Portaria Nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde.

Na presente pesquisa, os níveis de Al e Fe são elevados em diversos pontos, acima do limite máximo permitido para águas superficiais destinadas ao consumo humano. A legislação brasileira permite o valor máximo de Al = 100 µg/L e Fe = 300 µg/L nas águas e, nosso estudo da região metropolitana de Santarém identificou a presença desses elementos em concentrações que chegam a atingir cinco vezes o

VMP⁵ do Al e mais de 700% o VMP para o Fe em águas para consumo humano. Agrava-se o fato de que, ainda que tais águas passassem por um tratamento convencional antes de serem distribuídas à população (o que não é o caso), esses metais não são retirados das águas por meio de tratamentos convencionais ou simplificados utilizados nos sistemas de abastecimento no Brasil. Ou seja, não se sabe quais seriam as bases científicas e/ou metodológicas para a delimitação dos limites aceitáveis de substâncias contaminantes nas águas pela legislação brasileira. E ainda, a despeito de serem valores bastante flexíveis se comparados às normas de outros países, o fato é que nosso estudo demonstrou que existem populações no País consumindo água em situação irregular mesmo para a norma brasileira, sob potencial risco à saúde.

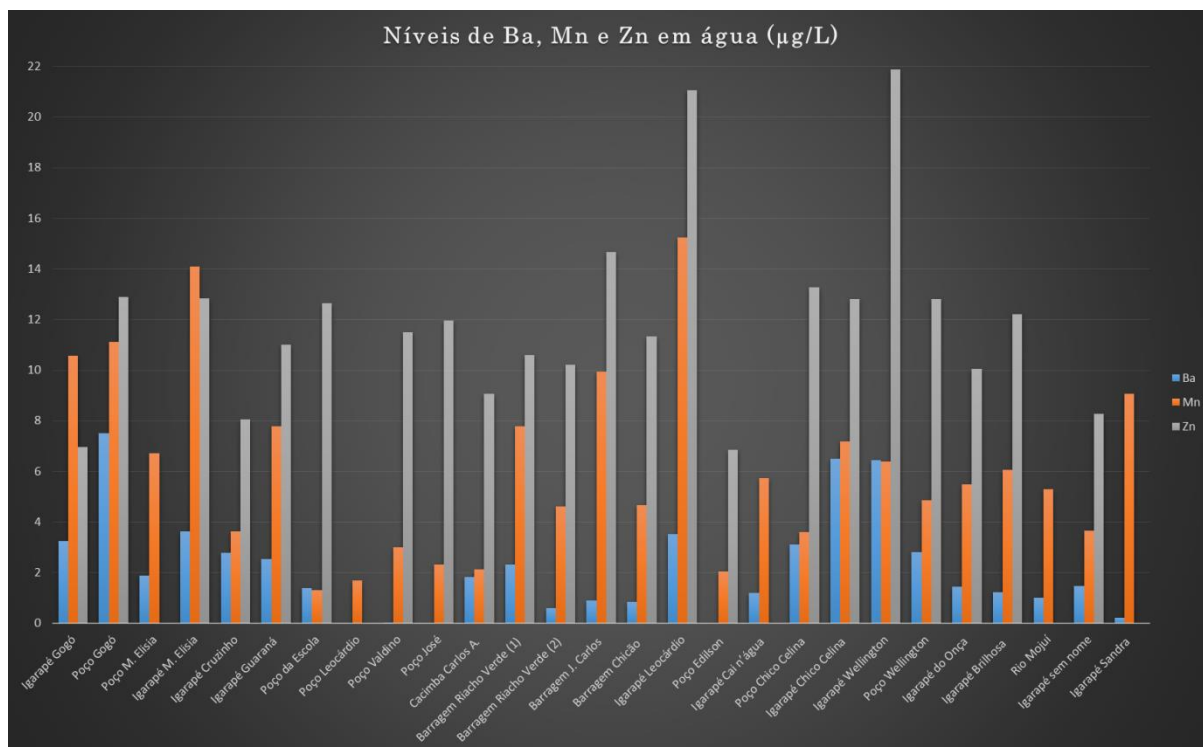
Todas as amostras de águas analisadas têm também a presença de Mn (**Figura 5.4**). Os metais Ba e Zn estão presentes em quase todas as amostras de água, excetuando-se alguns pontos de amostragem (**Figura 5.4**). O Mn é um elemento bastante comum nos latossolos, sedimentos e nas rochas da região amazônica em função de sua constituição geológica (VITAL; STATTEGGER, 2000). Esse elemento ocorre normalmente associado ao Fe nos sistemas aquáticos (CPRM, 2008; KEHEW, 2001). As maiores coberturas de laterita da América do Sul, ricas em depósitos de minérios com os elementos Fe, Al, Mn, Ni, Au, caulinita, fosfato, são encontradas na Amazônia. Portanto, concentrações naturais elevadas em elementos como fosfatos, Fe e Mn estão relacionadas a coberturas de laterita (VITAL; STATTEGGER, 2000). Ainda os elementos As, Co, Cr, Cu, Ni e Pb estão presentes em algumas amostras de água.

É importante ressaltar que, apesar do Mn ser um elemento característico da geoquímica local, também pode ser adicionado ao ecossistema aquático via fonte antropogênica. Os elementos Ba, Mn e Zn são elementos utilizados na indústria agroquímica, uma vez que são componentes essenciais de alguns pesticidas utilizados correntemente no mercado. Além disso, a aplicação de fertilizantes e corretivos aos solos agrícolas podem elevar as concentrações dos elementos As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn nos solos agrícolas, e, conseqüentemente aos ecossistemas aquáticos adjacentes às lavouras. Em elevadas quantidades, tais elementos causam toxicidade aos seres vivos, uma vez que são conhecidamente

⁵ VMP: Valor Máximo Permitido

bioacumulativos, genotóxicos e carcinogênicos aos organismos vivos, indutores de estresse oxidativo, ocasionando danos irreversíveis no DNA e morte celular (BEYERSMANN; HARTWIG, 2008; LUSHCHAK, 2011; SAGER, 2007; SECO-REIGOSA *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2012a).

Figura 5.4: Gráfico das concentrações de bário, manganês e zinco nas amostras de água.



Porém, uma limitação da nossa pesquisa foi o fato de não termos tido acesso às informações dos agrotóxicos e fertilizantes utilizados pelos agricultores da região. Por limitações logísticas e financeiras nosso trabalho de campo se limitou às coletas de amostras. Assim, não se pode inferir pelos resultados analíticos de metais presentes nos ecossistemas aquáticos quais seriam as reais fontes originárias desses metais. Como a informação sobre a aplicação de produtos agroquímicos não está disponível para os pontos de amostragem, e, como outros fatores podem ter afetado os resultados de metais em água (por exemplo, a geologia e pedologia locais, mineração na região, despejo de efluentes domésticos e industriais nos recursos hídricos sem tratamento), não se pode traçar conclusões claras entre a diversidade de produtos agrotóxicos aplicados e as quantidades de metais nas águas.

Entretanto, ainda que não haja essa associação direta, sendo possível que alguns desses elementos metálicos sejam provenientes de outras fontes antropogênicas ou mesmo de fonte geogênica local, o fato é que o modelo agrícola implementado nessa região do planalto de Santarém apresenta grande potencial de contaminação dos ecossistemas aquáticos, pois contribui para a intensificação dos processos naturais de erosão dos solos desmatados, de lixiviação dos materiais erodidos e de assoreamento dos corpos hídricos com as partículas de solo associados aos resíduos de agrotóxicos e elementos metálicos, advindos ou não daqueles, mas presentes nos referidos solos.

De fato, a região de estudo é rica em recursos hídricos, incluindo igarapés, rios, barragens e poços, e praticamente todos os pontos analisados para estes metais apresentam teores elevados. A importância relativa de diferentes formas e intensidades de escoamento dependem das taxas de umidade do solo e das características da precipitação locais, que, no caso da Amazônia são conhecidamente de acentuada amplitude.

A presença de metais nos ecossistemas aquáticos, seja devido aos processos geogênicos naturais seja pelas ações antropogênicas, representa uma fonte significativa de contaminação ambiental e humana, uma vez que os metais são genotóxicos e carcinogênicos. A presença de elementos metálicos nas águas aumenta os danos tóxicos genéticos nas células vegetais e animais expostas, como documentado em estudos de ambientes aquáticos semelhantes. Elevadas concentrações de metais podem ser bioacumuláveis e biofragmentadas, o que leva a danos oxidativos aos organismos expostos, resultando em mutagenicidade ambiental e ocorrência de várias doenças degenerativas, como o câncer.

5.4. METAIS EM SEDIMENTO

Os resultados percentuais em óxidos dos principais elementos formadores dos sedimentos analisados são compatíveis com as proporções geoquímicas da formação geológica da região de estudo. A geologia da Amazônia é caracterizada por possuir platôs com solos ferralíticos e com encostas podzolizadas. Na região de estudo, onde aflora o topo da Formação Alter do Chão, predominam os minerais quartzo e caulinita, seguidos em menor proporção de hematita e goethita (HORBE;

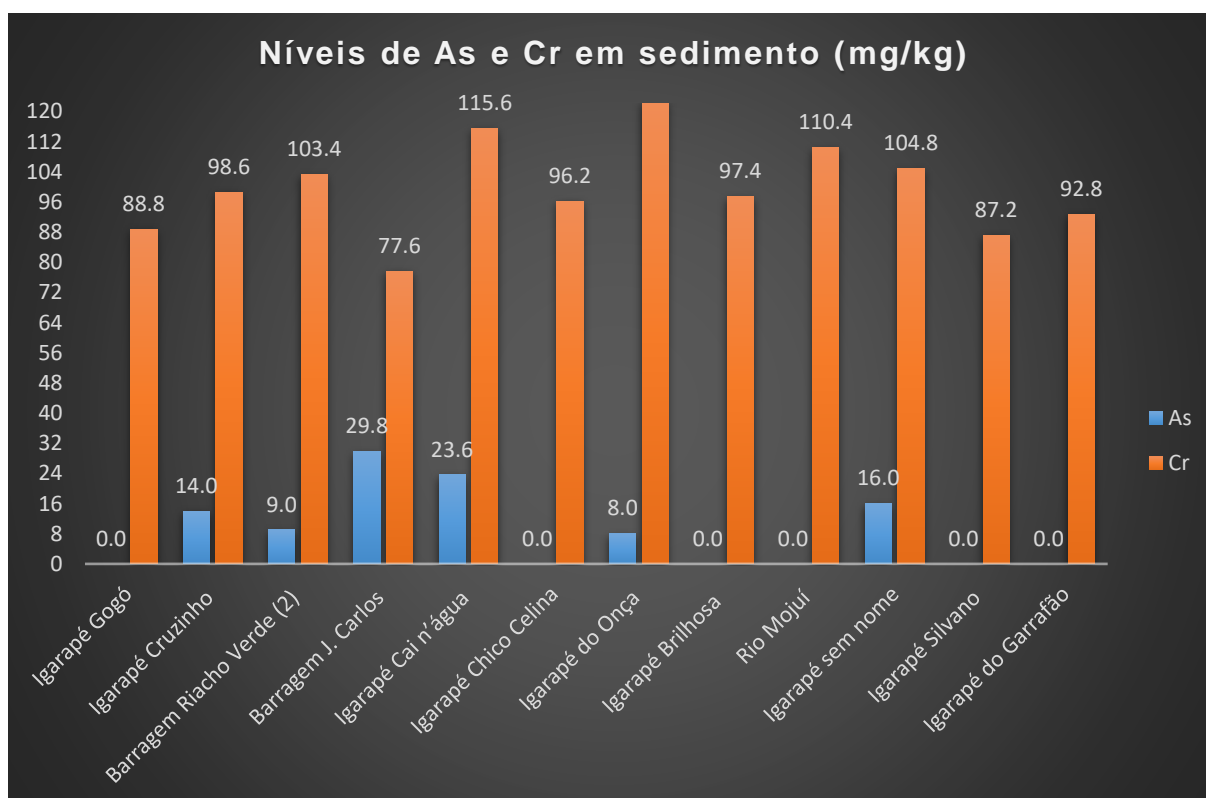
VIEIRA; NOGUEIRA, 2006). Localmente caracteriza-se pela presença de crosta ferruginosa, laterítica, responsável pela preservação dos platôs que caracterizam a geomorfologia (LIMA *et al.*, 2005; TARDY; KOBILSEK; PAQUET, 1991). Estudos geoquímicos pretéritos realizados nessa Formação também apontaram a predominância dos óxidos SiO_2 e Al_2O_3 , seguidos em menor proporção pelo Fe_2O_3 como constituintes mais abundantes (HORBE; VIEIRA; NOGUEIRA, 2006). Outro trabalho realizado na Bacia Amazônica mostrou que as elevadas concentrações de Fe, Al, Mn, Ni, Au, caulinita e fosfato nos sedimentos da Bacia estariam relacionados às abundantes coberturas de laterita da região amazônica (VITAL; STATTEGGER, 2000).

Entretanto, cabe ressaltar que Al e Fe são elementos de baixa mobilidade ambiental e a tendência deles é formar compostos estáveis com outras substâncias disponíveis no meio, tais como contaminantes inseridos nos sedimentos e solos (BAILEY *et al.*, 2002; COUTINHO; MAZO, 2005; GIMSING; BORGGGAARD; BANG, 2004; SHEALS; SJÖBERG; PERSSON, 2002; SUBRAMANIAM; HOGGARD, 1988). Sendo o herbicida mais utilizado nos cultivos de soja da região do oeste do Pará (EMBRAPA, 2014b; IBAMA, 2013; OSORIO, 2018; PIRES, 2015), o glifosato está presente em diversas amostras de águas e em todas as amostras de sedimento analisadas nesta pesquisa. Além dos óxidos de Al e Fe nos sedimentos, a presença dos cátions livres Al^{3+} , Ca^{2+} , Co^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} no meio aquático – águas superficiais e subterrâneas e sedimentos de fundo de drenagem – também têm o potencial de formar sais complexos insolúveis com as moléculas de glifosato (BAILEY *et al.*, 2002; BELTRAN; GERRITSE; HERNANDEZ, 1998; COUTINHO; MAZO, 2005; GIMSING; BORGGGAARD, 2001; GIMSING; BORGGGAARD; BANG, 2004; RAMPAZZO; TODOROVIC; MENTLER, 2013; SHEALS; SJÖBERG; PERSSON, 2002; SUBRAMANIAM; HOGGARD, 1988). Tem sido demonstrado que a molécula de glifosato tem elevada solubilidade na água e adsorção instantânea nos solos e sedimentos (GIMSING; BORGGGAARD; BANG, 2004; PRATA, 2002), podendo existir uma competição com fosfatos inorgânicos por sítios de adsorção. As consequências das interações químicas entre os compostos agrotóxicos e os metais presentes nos ecossistemas aquáticos podem ser potencialmente comprometedoras para a sustentabilidade ambiental. A formação dos compostos insolúveis de glifosato com os metais, além de servirem de nutrientes para as próprias plantas, uma vez

adsorvidos e concentrados nos sedimentos de drenagem, tornam-se disponíveis para a biota, afetando os organismos aquáticos e toda a cadeia trófica.

Nos sedimentos analisados, além dos elementos maiores, alguns metais estão presentes em níveis acima dos valores máximos aceitáveis para a proteção da vida aquática, segundo limites de referência da *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life* (CANADA, 2002) e da Resolução Conama Nº 454/2012 (BRASIL, 2012b). Os metais presentes nos sedimentos da área de estudo em níveis acima dos quais existe a probabilidade de ocorrência de efeitos adversos à biota aquática (**Figura 5.5**) são o arsênio - As (VMA⁶ = 17 mg/kg) e o cromo - Cr (VMA = 90 mg/kg).

Figura 5.5: Gráfico das concentrações de arsênio e cromo nas amostras de sedimento.



Os demais metais presentes nos sedimentos acima dos limites de quantificação podem ser relevantes do ponto de vista ecotoxicológico, entretanto não foram encontrados estudos oficiais contendo os valores máximos aceitáveis para esses ecossistemas. As implicações de tais lacunas na legislação sobre o tema

⁶ VMA: Valor Máximo Aceitável

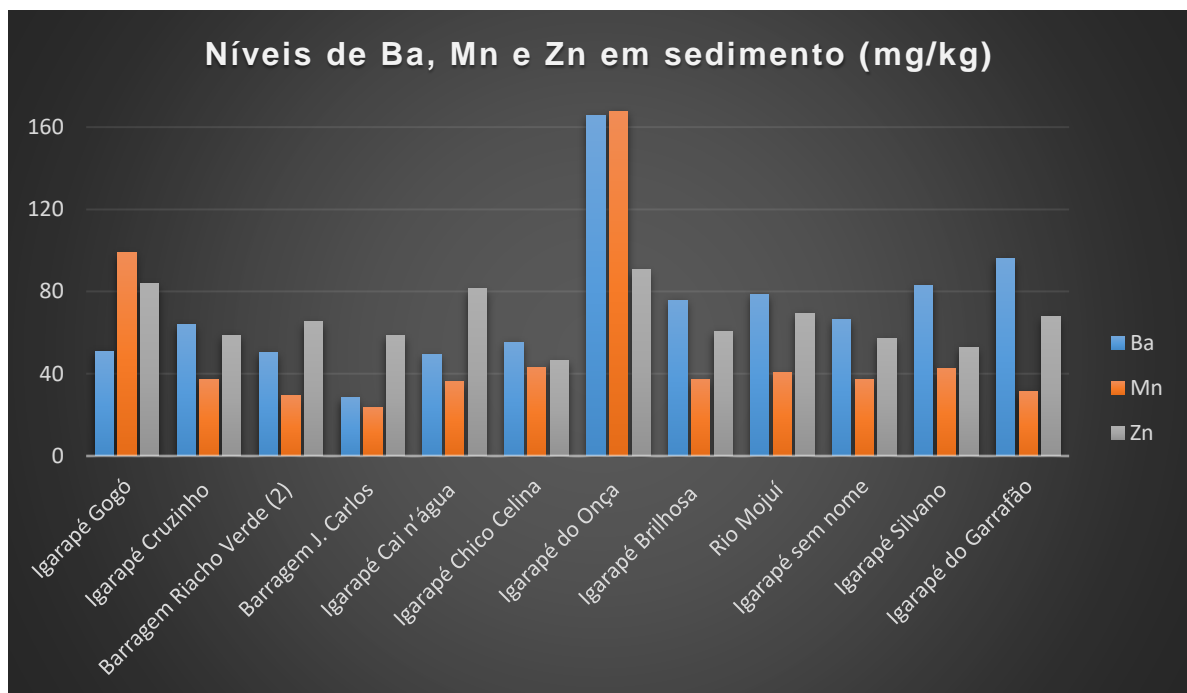
bem como da ausência de estudos ecotoxicológicos mais aprofundados e específicos deixa esse microambiente em situação de vulnerabilidade frente a possíveis danos, uma vez que os contaminantes acumulados nos sedimentos são utilizados pela biota e pelas plantas como nutrientes, ocasionando os efeitos ecotoxicológicos a esses organismos. Além disso, as mudanças na dinâmica água-sedimento a que o ecossistema aquático está sujeito, pode ocasionar a dissolução das substâncias presentes nos sedimentos, contaminando a água.

Alguns estudos afirmam que a mineração de cassiterita movimenta um grande número de metais no ambiente aquático (AMOROSI, 2012; GALÁN *et al.*, 2003). Outro estudo evidenciou que mineração de cassiterita, a presença de fazendas e a urbanização mobilizam Cr, dentre outros metais, das rochas e dos solos, e a chuva contribui para que esses elementos cheguem aos sedimentos dos rios (RIBEIRO *et al.*, 2017b). O trabalho de Ferreira e colaboradores (2010) na Baía de Sepetiba - RJ demonstrou que os metais Cr, Cd, Zn, Cu, Ni e Pb tendem a se acumular mais nos sedimento do que nas água daquela região, e que o acúmulo desses elementos ocorre devido à grande descarga de resíduos industriais na Baía (FERREIRA; HORTA; CUNHA, 2010). Entretanto, esses mesmos metais podem aparecer no solo e sedimentos por lixiviação devido à aplicação de pesticidas em processos agrícolas (KRONVANG *et al.*, 2003; RIBEIRO *et al.*, 2017a, 2005).

Os frequentes e elevados teores de Ba, Mn e Zn nas amostras de sedimentos do nosso estudo (**Figura 5.6**), assim com de água, podem estar relacionados às fontes antropogênicas e/ou geogênicas. Na região amazônica, elevadas concentrações de Fe e Mn associados em sedimentos e solos estão relacionadas às abundantes coberturas de laterita da região (VITAL; STATTEGGER, 2000). Por outro lado, os elementos Ba, Mn e Zn são utilizados na indústria agroquímica, como componentes essenciais de alguns pesticidas utilizados correntemente no mercado, tais como sulfato de bário, maneb, mancozeb e zineb. Além disso, a aplicação de fertilizantes e corretivos aos solos agrícolas podem elevar as concentrações desses metais nos solos agrícolas, e, conseqüentemente aos ecossistemas aquáticos adjacentes às lavouras (SAGER, 2007; SECO-REIGOSA *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2012a).

A presente pesquisa se limitou às coletas e análises das amostras de campo, e, em razão de limitações logísticas e financeiras não foi possível obter informações acerca dos produtos agroquímicos utilizados nas lavouras próximas aos pontos de amostragem. Assim, não se pode inferir pelos resultados analíticos de metais presentes nos ecossistemas aquáticos quais seriam as reais fontes originárias desses metais. Como a informação sobre a aplicação de produtos agroquímicos não está disponível para os pontos de amostragem, e, como outros fatores podem ter afetado os resultados de metais em água (por exemplo a geologia e pedologia locais, mineração na região, despejo de efluentes domésticos e industriais nos recursos hídricos sem tratamento), não se pode traçar conclusões claras entre a diversidade de produtos agrotóxicos aplicados e as quantidades de metais.

Figura 5.6: Gráfico das concentrações de bário, manganês e zinco nas amostras de sedimento.



As concentrações de metais nos sedimentos merecem atenção devido ao seu papel potencial na aceleração do movimento de contaminantes para as águas subterrâneas. Além disso, os contaminantes no ecossistema aquático podem se mover para a cadeia alimentar, e os metais nos sedimentos podem se bioacumular em taxas relativamente elevadas nos organismos aquáticos, sem quaisquer efeitos aparentes, resultando em uma ameaça também à saúde humana (VITAL; STATTEGGER, 2000).

Os sistemas aquáticos apresentam composição complexa e as interações possíveis entre os diversos elementos e substâncias presentes nesse meio podem interagir com outros solutos, formando complexos e permanecendo na forma dissolvida. No entanto, a adsorção é o processo predominante, pois, os elementos têm afinidades fortes com os óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, com a matéria orgânica e com os minerais de argila, e, como consequência, os elementos metálicos tendem a acumular-se nos sedimentos de fundo (SOUZA, 2016).

Em relação aos processos físico-químicos de transporte de contaminantes para os ecossistemas aquáticos, é de suma importância fazer uma avaliação das características litológicas, pedológicas, geomorfológicas, hidrológicas e climáticas conjuntamente. Os sedimentos analisados neste trabalho possuem textura variando de arenosa a pelítica, sendo os mais arenosos de composição mais silicática e de coloração rósea a alaranjada e marrom, enquanto os pelíticos são mais ricos em matéria orgânica e de coloração variando de tonalidades de cinza claro a cinza escuro. Os cursos d'água onde foram coletados esses sedimentos são os rios, barragens e igarapés, localizados no nível menos elevado do microrrelevo, o que faz com que tais corpos d'água sejam o destino final de deposição do material intemperizado e lixiviado da área que os circunda. Somando-se a isso, a vegetação original de mata de galeria e floresta densa já foi bastante modificada pela ação humana, fator que contribui para os processos de carreamento do material exógeno para o ambiente aquático. Devido a tais fatores constatados localmente, associados ainda ao fator climático da região amazônica, que é o grande propulsor do intenso e acelerado intemperismo na região, um dos resultados esperados é justamente a modificação da composição original dos sedimentos de fundo de drenagem.

Dessa forma, os processos de intemperismo químico modificam a composição do sedimento original e podem ser reconhecidos separadamente dos processos de proveniência com base em sua assinatura geoquímica. Com a entrada de elementos exógenos, esses se inserem nos processos de diagênese e litificação dos novos minerais, e podem também permanecer dissolvidos nas soluções sólidas, participando das trocas iônicas tão comuns nesses sistemas. Dito de outra maneira, somando-se às características dos solos agrícolas da região, as condições meteorológicas também introduzem complexidade adicional ao carreamento de

partículas desses solos para as águas superficiais adjacentes juntamente com os resíduos contaminantes.

5.5. TOXICIDADE DO HERBICIDA *ROUNDUP*[®]WG PARA CARAMUJOS DA ESPÉCIE *BIOMPHALARIA GLABRATA*

A presente pesquisa traz, pela primeira vez à literatura científica, resultados de toxicidade aguda e crônica do herbicida à base de glifosato *Roundup*[®] a caramujos da espécie *Biomphalaria glabrata*. O efeito agudo de uma substância é caracterizado em termos de uma resposta severa e rápida de um contaminante à vida de um organismo. O efeito crônico de um contaminante expressa-se como uma resposta referente à toxicidade cumulativa, normalmente observada em um período de tempo mais longo. A intensidade da exposição e conseqüentemente da intoxicação do organismo, dependem da disponibilidade da substância contaminante no ambiente, da duração da exposição e da frequência da exposição (SISINNO; OLIVEIRA-FILHO, 2013).

Os estudos de toxicidade aguda são criticamente importantes para a compreensão dos limites de exposição, e existe na literatura científica diversos estudos sobre a toxicidade aguda do glifosato isolado e de formulações de herbicidas à base de glifosato sobre espécies aquáticas (CONNERS; BLACK, 2004; TSUI; CHU, 2003). Tais estudos comparativos partem do esforço em se atribuir a toxicidade da formulação a um elemento particular, o que permite que mais pesquisas sejam realizadas para caracterizar a toxicidade dos componentes herbicidas à base de glifosato e o desenvolvimento de produtos comerciais com toxicidade global reduzida para espécies não-alvo (ANNETT; HABIBI; HONTELA, 2014).

A toxicidade encontrada neste bioensaio para estes organismos aquáticos - $CL_{50} = 70,71$ mg/L em 96h de exposição e $CL_{50} = 101,98$ mg/L em 24h - denota baixa sensibilidade letal à formulação comercial do herbicida, se comparada a outros microorganismos e invertebrados. Estudos de toxicidade aguda de *Roundup*[®] realizados com algas de várias espécies de água doce, forneceram uma gama de valores de CL_{50} específicos para cada espécie, variando de 3,5 a 55,9 mg/L (VENDRELL *et al.*, 2009). No entanto, o organismo mais sensível nesses estudos foi

o crustáceo *Acartia tonsa*, que apresentou um valor de CL₅₀ de 1,77 mg/L em 48h (TSUI; CHU, 2003). Já o mexilhão de água doce *Lampsilis siliquoidea* apresentou o CL₅₀ 2,9 mg/L com exposição a *Roundup*[®] e o CL₅₀ = 200 mg/L com exposição a glifosato puro, ambos no período de 48 horas (CONNERS; BLACK, 2004).

Os moluscos do gênero *Biomphalaria* têm sido objeto de estudos que visam conhecer seu comportamento diante de contaminantes diversos presentes no seu ecossistema natural. Consta na literatura científica que os caramujos da espécie *Biomphalaria glabrata* são vulneráveis a vários tipos de resíduos contaminantes nas águas provenientes de resíduos agrícolas e industriais, dentre os quais incluem atrazina, diuron, isoproturon, simazina, alacloro, metolacoloro e glifosato (TANGUY *et al.*, 2005). Estudos de toxicidade aguda com moluscos do gênero *Biomphalaria* demonstram que *B. tenagophila* apresentou CL₅₀ (CL 95%) de 0,89 (0,46 - 0,81) mg/L para exposição ao agrotóxico organoclorado endossulfan, CL₅₀ de 6,39 (4,16 - 9,32) mg/L para exposição a nonifenol etoxilado e CL₅₀ de 2,94 (1,91 - 4,53) mg/L para exposição a etanol, em 96h (OLIVEIRA-FILHO *et al.*, 2005).

Em geral, a toxicidade aguda dos herbicidas à base de glifosato para microorganismos e invertebrados depende das espécies afetadas. Pesquisas laboratoriais mais recentes evidenciaram que para as espécies de algas, a maior parte da toxicidade pode ser atribuída à ação do glifosato individualmente, enquanto os zooplânctons são tipicamente mais suscetíveis à exposição de alguns surfactantes presentes nas formulações comerciais dos herbicidas à base de glifosato (ANNETT; HABIBI; HONTELA, 2014).

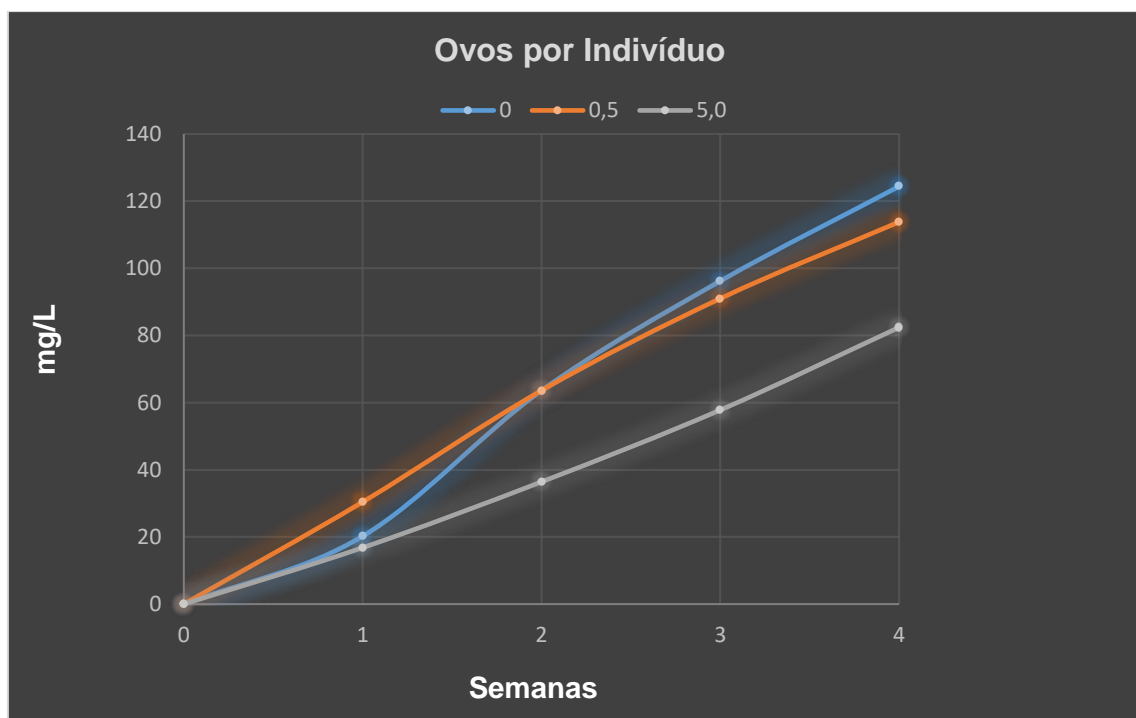
Devido à sua alta solubilidade em água e uso extensivo, a exposição de organismos aquáticos a este herbicida é preocupante por seus efeitos letais e ecotoxicológicos a longo prazo (TSUI; CHU, 2008). A literatura científica relata resultados de estudos anteriores que demonstram que formulações à base de glifosato podem ter efeitos adversos em plantas, peixes, anfíbios, artrópodes e caramujos, causando alterações fisiológicas, imunológicas e bioquímicas (GIESY; DOBSON; SOLOMON, 2000; MENSAH; PALMER; ODUME, 2015; ZEBRAL *et al.*, 2018).

Os caramujos do gênero *Biomphalaria*, pertencentes à família *Planorbidae*, se reproduzem por autofecundação através de muitas gerações (MUNZINGER, 1987).

Os ovos são postos normalmente no período noturno, sobre qualquer suporte sólido submerso, como plantas, rochas e conchas de outros moluscos. A divisão do ovo começa cerca de duas horas após a postura, com a eclosão deles ocorrendo entre sete e dez dias (OLIVEIRA-FILHO, 2003).

Os resultados da fase crônica do bioensaio confirmam que a exposição ao *Roundup®WG* afeta a reprodução desses organismos aquáticos. Pelos dados obtidos no experimento (**Figuras 5.7 e 5.8**), o número de ovos e a massa de ovos dos caramujos *Biomphalaria glabrata* diminuíram proporcionalmente à concentração de *Roundup®WG*. Embora o grupo de 5,0 mg/L tenha apresentado número de ovos menor do que os grupos controle (0 mg/L) e 0,5 mg/L, o cálculo realizado pelo Procedimento *Dunnett* não mostrou diferença significativa ao nível de $p < 0,05$, ou seja, a concentração máxima em que não foi observado efeito (CENO) para reprodução em 4 semanas ficou determinado como 5,0 mg/L do produto.

Figura 5.7: Gráfico do número de ovos de *Biomphalaria glabrata* expostos a *Roundup®WG* durante quatro semanas.

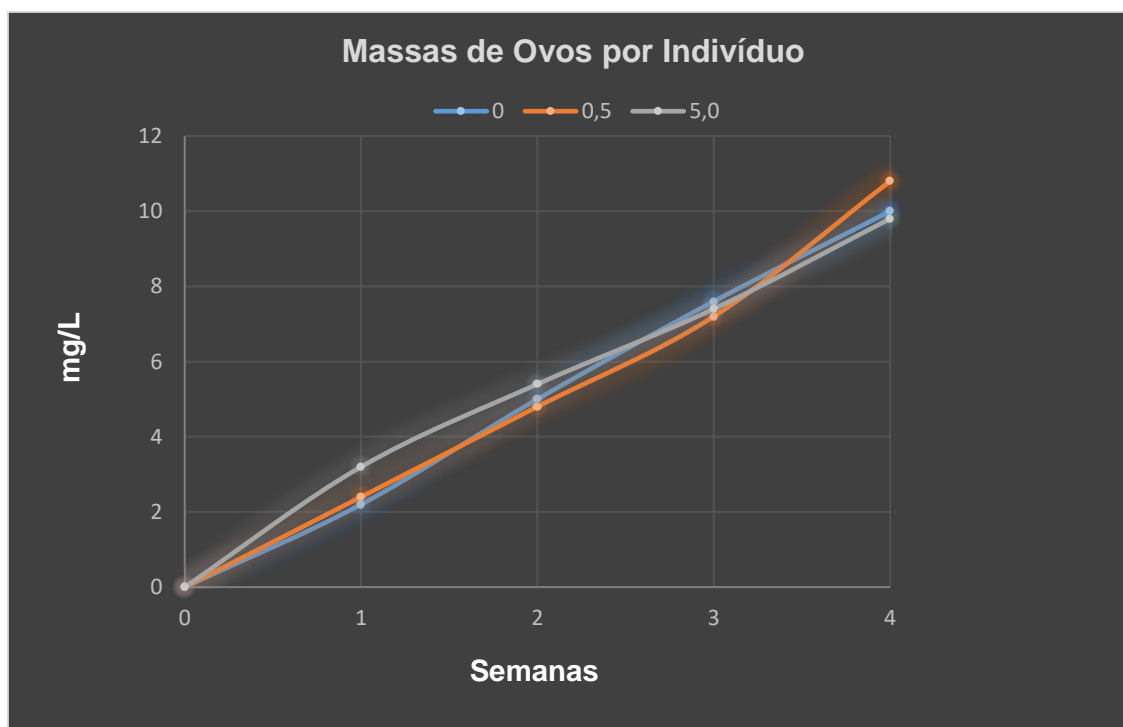


Consta na literatura científica dados de estudos sobre a reprodução de caramujos do gênero *Biomphalaria*. Um desses estudos demonstrou que algumas substâncias moluscidas aplicadas nas concentrações inferiores às letais causam efeitos adversos na reprodução dos moluscos *B. glabrata* (OLIVEIRA-FILHO, 2003).

Constatou-se que, apesar de não matarem de imediato o embrião exposto, esses contaminantes geraram efeitos que podem prejudicar ou mesmo inviabilizar o desenvolvimento dos embriões, como a indução de malformações (teratogenicidade) e retardo da eclosão dos ovos (OLIVEIRA-FILHO, 2003).

Uma pesquisa sobre a toxicidade crônica de herbicidas a moluscos do gênero *Biomphalaria* demonstrou que a menor porcentagem de massas anormais de ovos de caramujos *B. alexandrina* foi observada no grupo controle, enquanto a porcentagem de massas anormais de ovos depositadas por caramujos expostos ao Roundup® foi mais elevada após 2 semanas de experimento, em comparação com os caramujos controle (BARKY *et al.*, 2012). Essa investigação revela ainda que o efeito da exposição contínua por 6 semanas ao composto inibiu completamente a produção de ovos após a quarta semana (BARKY *et al.*, 2012).

Figura 5.8: Gráfico da massa de ovos de *Biomphalaria glabrata* expostos a Roundup®WG durante quatro semanas.



Outro estudo revelou que os caramujos da espécie *Pomacea canaliculata* expostos por longos períodos ao glifosato em níveis sub-letais (20 e 120 mg/L) tiveram inibição da alimentação, limitação do crescimento normal e alterações nas taxas metabólicas dos indivíduos expostos ao contaminante (XU *et al.*, 2017).

O potencial risco ecotoxicológico do glifosato aos caramujos testados experimentalmente encontra-se em níveis da ordem de 1.000 vezes acima do valor máximo permitido para esse composto pela principal norma ambiental brasileira que dispõe sobre concentrações de contaminantes nas águas (Resolução Conama Nº 357/2005 do Ministério do Meio Ambiente). Os resultados alcançados pelos bioindicadores em laboratório nem sempre podem ser extrapolados para a natureza. No entanto, a simples e curta experimentação em condições constantes permite que os efeitos nocivos das substâncias sejam registrados.

CAPÍTULO 6: CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES

Diante do panorama apresentado nesta tese sobre potenciais riscos dos agrotóxicos e a constatação desses compostos em ecossistemas aquáticos da região estudada, conclui-se que a monocultura de grãos na região metropolitana de Santarém-PA pode ter importantes implicações ambientais, dentre as quais a contaminação de sedimentos e de recursos hídricos subterrâneos e superficiais, que, em alguns casos, vai além do permitido pelo quadro normativo infraconstitucional brasileiro.

Assim, confirma-se a hipótese central da tese – de que ecossistemas aquáticos de comunidades rurais da região metropolitana de Santarém estariam contaminados por agrotóxicos. O glifosato está presente em 39,28% das amostras analisadas, em concentrações que chegaram a atingir a marca de 9,7 µg/L. O glifosato, assim como os demais pesticidas presentes nas águas – atrazina, metolaclo-ro e endossulfan – encontram-se dentro do limite permitido pela regulamentação brasileira, apesar de alguns valores serem inaceitáveis por outras legislações nacionais ou de blocos econômicos, como por exemplo pela legislação europeia para água utilizada com fins de consumo humano. Nos sedimentos, o glifosato foi quantificado em 100% das amostras analisadas, com valores variando entre 152 e 369 µg/kg. A norma brasileira que estabelece teores máximos de contaminantes nos sedimentos não faz referência ao herbicida glifosato. Os vazios na legislação brasileira sobre valores máximos aceitáveis de substâncias contaminantes nas matrizes ambientais colocam em situação de vulnerabilidade os ecossistemas aquáticos. Os inseticidas organoclorados – DDD, DDE, DDT e endossulfan – foram identificados amplamente nas amostras de sedimento em quantidades significativas, chegando a alcançar a marca de 100 vezes acima do valor permitido, para o DDE, por exemplo. Os organoclorados são proibidos no Brasil, e esses contaminantes acumulados nos sedimentos podem ser utilizados pela biota e pelas plantas como nutrientes, ocasionando os efeitos ecotoxicológicos a esses organismos. Além disso, as mudanças na dinâmica água-sedimento a que o ecossistema aquático está sujeito, pode ocasionar a dissolução das substâncias presentes nos sedimentos, contaminando a água.

Assim, na direção do que foi defendido diante da hipótese central – que de a normatividade brasileira não contribuiria para a efetiva proteção aos ecossistemas aquáticos, e, embora não tenha sido possível fazer uma identificação exata da fonte, da origem e das rotas dos metais encontrados nas águas e nos sedimentos analisados – alguns em concentrações acima do permitido pela legislação brasileira e internacional – e, discutidas as potencialidades ecotoxicológicas dessas substâncias isoladas e/ou associadas, ficam evidenciados elementos indicadores de insustentabilidade ambiental na região.

Os metais presentes em águas e sedimentos da região, alguns inclusive em concentrações acima dos valores aceitáveis pela legislação brasileira – como o Al e Fe em água; As e Cr em sedimentos – sinalizam um possível impacto da atividade agrícola na região, ainda que indireto. As concentrações de Al chegam a atingir cinco vezes o valor máximo permitido e níveis de Fe ultrapassam até mais de 700% o limite máximo permitido em águas para consumo humano. Tais metais podem ter sido carregados aos ecossistemas aquáticos por meio da lixiviação de produtos agroquímicos aplicados nas lavouras da região (e.g., agrotóxicos e fertilizantes). Todavia, ainda que não sejam advindos dos produtos agrotóxicos e/ou dos fertilizantes aplicados nas lavouras, é possível que sejam provenientes de outras fontes antropogênicas ou mesmo de fonte geogênica local. De todo modo, o modelo de desenvolvimento do setor agrícola adotado pela monocultura de grãos na região metropolitana de Santarém, assim como sua acelerada expansão, possui relevante potencial de contaminação dos ecossistemas aquáticos, podendo contribuir para a intensificação de processos naturais de erosão de solos desmatados, de lixiviação de materiais erodidos e de assoreamento de corpos hídricos com partículas de solo associadas aos resíduos de agrotóxicos e elementos metálicos, advindos ou não daqueles, mas presentes nos referidos solos.

A presença de compostos e metais possivelmente derivados de práticas de calagem, fertilização química e aplicação de agroquímicos, mesmo que em baixas concentrações deveria ser considerada importante, pois no ambiente amazônico com solos permeáveis, com amplas taxas de precipitação e elevada temperatura média seria esperada uma rápida eliminação destas substâncias. Além disso, muitas vezes os efeitos de substâncias contaminantes são estudados separadamente, entretanto, a combinação dos distintos produtos agrotóxicos e metais no mesmo

ecossistema poderia produzir ações simultâneas, assim como interações cujos efeitos poderiam ser aditivos e sinérgicos.

A constatação da presença desses compostos nas amostras ambientais analisadas sugere a necessidade de atenção por parte da comunidade científica e entidades governamentais responsáveis pela qualidade ambiental, dada a capacidade de bioacumulação e biomagnificação de alguns dos elementos e/ou compostos encontrados, podendo inclusive se bioacumular em peixes passíveis de serem consumidos pelas populações ali residentes. Desse modo, recomenda-se que estudos sobre esses contaminantes sejam continuados e expandidos naquela importante região de expansão agrícola, com aprofundamento da verificação das fontes dos elementos metálicos – por meio de análises isotópicas e geoquímicas, por exemplo.

A partir do experimento laboratorial sobre possíveis efeitos ecotoxicológicos do glifosato a organismos aquáticos, e considerando-se estritamente o modelo experimental adotado, constata-se que os efeitos tanto agudos quanto crônicos verificados ao longo do experimento se apresentam em concentrações expressivamente maiores do que as encontradas nas amostras ambientais da componente de campo da tese. Assim, não se confirma a hipótese de vulnerabilidade dos ecossistemas aquáticos abordados no âmbito da presente tese, em termos de riscos ecotoxicológicos ao gênero de caramujo estudado.

Tomando-se por referência os fundamentos sólidos e claros do direito brasileiro, é de suma importância que sejam discutidas de maneira criteriosa alterações que porventura venham a flexibilizar a atual norma sobre agrotóxicos, assim como as demais normativas ambientais. É preponderante que se leve em consideração os riscos e/ou danos aos ecossistemas aquáticos, que, num primeiro momento afetam a integridade dos ecossistemas, mas que em um futuro próximo poderão comprometer a satisfação das necessidades humanas assim como sua qualidade de vida saudável.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, C. et al. Determinação de Manganês em Amostras Vegetais como Bioindicador da Qualidade do Meio Ambiente. **Anais do III Simpósio de Bioquímica e Biotecnologia**, p. 67–70, 2013.
- AGUIAR, C. P. O. DE; PELEJA, J. R. P.; SOUSA, K. N. S. Qualidade da água em microbacias hidrográficas com agricultura nos municípios de santarém e belterra, pará. **Revista Arvore**, v. 38, n. 6, p. 983–992, 2014.
- ALFERNESS, P. L.; IWATA, Y. Determination of Glyphosate and (Aminomethyl) phosphonic Acid in Soil , Plant and Animal Matrices , and Water by Capillary Gas Chromatography with Mass-Selective Detection. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, p. 2751–2759, 1994.
- ALMEIDA, V. E. S. DE et al. Use of genetically modified crops and pesticides in Brazil: growing hazards. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 22, n. 10, p. 3333–3339, 2017.
- AMOROSI, A. Chromium and nickel as indicators of source-to-sink sediment transfer in a Holocene alluvial and coastal system (Po Plain, Italy). **Sedimentary Geology**, v. 280, p. 260–269, 2012.
- ANNETT, R.; HABIBI, H. R.; HONTELA, A. Impact of glyphosate and glyphosate-based herbicides on the freshwater environment. **Journal of Applied Toxicology**, v. 34, n. 5, p. 458–479, 2014.
- ANTONIOLLI, Z. I. et al. Metais pesados, agrotóxicos e combustíveis: efeito na população de colêmbolos no solo. **Ciência Rural**, v. 43, n. 6, p. 992–998, 2013.
- ANVISA. Nota Técnica sobre a Reavaliação Toxicológica do Ingrediente Lindano. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária - Gerência Geral de Toxicologia**, 2006.
- ANVISA. Nota Técnica - Terbufós. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária - Gerência Geral de Toxicologia**, n. 6, p. 4–6, 2012.
- ANVISA. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA). **Agência Nacional de Vigilância Sanitária - Gerência Geral de Toxicologia**, p. 246, 2016.
- APARICIO, V. C. et al. Environmental fate of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters and soil of agricultural basins. **Chemosphere**, v. 93, n. 9, p. 1866–1873, 2013.
- ASLAM, S. et al. Effect of rainfall regimes and mulch decomposition on the dissipation and leaching of S-metolachlor and glyphosate: A soil column experiment. **Pest Management Science**, v. 71, n. 2, p. 278–291, 2015.
- ATSDR. Toxicological profile for DDT , DDE and DDD. **Agency for Toxic substances and Disease Registry**, v. US Departm, n. September, p. 60, 2002.
- AYDINALP, C.; PORCA, M. M. The Effects of Pesticides in Water Resources. **Journal Central European Agriculture**, v. 5, n. 1, p. 5–12, 2004.
- BAILEY, W. A. et al. Glyphosate interactions with manganese. **Weed Technology**, v. 16, n. 4, p. 792–799, 2002.
- BARKEY, F. A. et al. Influence of Atrazine and Roundup pesticides on biochemical and molecular aspects of *Biomphalaria alexandrina* snails. **Pesticide Biochemistry**

and Physiology, v. 104, n. 1, p. 9–18, 2012.

BARRETT, K. A.; MCBRIDE, M. B. Oxidative Degradation of Glyphosate and Aminomethylphosphonate by Manganese Oxide. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 607, p. 9223–9228, 2005.

BATTAGLIN, W. A. et al. Glyphosate and its degradation product AMPA occur frequently and widely in U.S. soils, surface water, groundwater, and precipitation. **Journal of the American Water Resources Association**, v. 50, n. 2, p. 275–290, 2014.

BECK, U. Risk Society, Towards a New Modernity. **Risk Society, Towards a New Modernity**, v. Sage, n. London, p. 260, 1992.

BECKER, L.; SCHENKER, U.; SCHERINGER, M. Overall persistence, long-range transport potential and global distribution of endosulfan and its transformation products. **Swiss Federal Institute of Technology**, p. 16, 2009.

BELLAVERE, C.; GORBI, J. A comparative analysis of acute toxicity of chromium, copper and cadmium to daphnia magna, biomphalaria glabrata, and brachydanio rerio. **Environmental Technology Letters**, v. 2, n. 3, p. 119–128, 1981.

BELTRAN, J.; GERRITSE, R. G.; HERNANDEZ, F. Effect of flow rate on the adsorption and desorption of glyphosate, simazine and atrazine in columns of sandy soils. **European Journal of Soil Science**, v. 49, n. 1, p. 149–156, 1998.

BENBROOK, C. M. Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally. **Environmental Sciences Europe**, v. 28, n. 1, 2016.

BENTO, C. P. M. et al. Glyphosate and AMPA distribution in wind-eroded sediment derived from loess soil. **Environmental Pollution**, v. 220, p. 1079–1089, 2017.

BEYERSMANN, D.; HARTWIG, A. Carcinogenic metal compounds: recent insight into molecular and cellular mechanisms. **Archives of Toxicology**, v. 82, p. 493–512, 2008.

BIANCHI, J. et al. Genotoxicity and mutagenicity of water samples from the Monjolinho River (Brazil) after receiving untreated effluents. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, n. 4, p. 826–833, 2011.

BIONDI, C. M. Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do Estado de Pernambuco. **Tese de Doutorado**, v. Programa d, n. Universidade Federal Rural de Pernambuco, p. 70, 2010.

BOMBARDI, L. M. Geografia do uso de agrotóxicos no Brasil e conexões com a União Europeia. **FFLCH - USP**, v. São Paulo, n. ISBN:978-85-7506-310-1, p. 296p., 2017.

BORGGGAARD, O. K.; GIMSING, A. L. Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review. **Pest Management Science**, v. 64, p. 441–456, 2008.

BRASIL. Decreto Nº 24.114, de 12 de abril de 1934. **Defesa Sanitária Vegetal. DOU de 28/05/1934**, v. 121, p. 10153, 1934.

BRASIL. Lei Nº 6.938, de 31 de agosto de 1981. **Diário Oficial da União - 02/09/1981**, v. Seção 1, p. 16509, 1981.

BRASIL. Portaria Nº 329, de 02 de setembro de 1985. **Diário Oficial da União**, p.

MAPA, 1985.

BRASIL. Constituição Federal. **Constituição da República Federativa do Brasil**, v. Senado Fed, n. Brasília-DF, p. 498, 1988.

BRASIL. Lei N° 7.802, de 11 de julho de 1989. **Diário Oficial da União**, v. Seção 1, p. 11459, 1989.

BRASIL. Exposição Humana a Resíduos Organoclorados na Cidade dos Meninos, Município de Duque de Caxias, Rio de Janeiro. **Ministério da Saúde**, 2003.

BRASIL. Resolução CONAMA N° 357, de 18 de março de 2005. **Conselho Nacional de Meio Ambiente - Ministério do Meio Ambiente.**, n. 053, p. 58–63, 2005.

BRASIL. Resolução CONAMA N° 396, de 3 de abril de 2008. **Conselho Nacional de Meio Ambiente - Ministério do Meio Ambiente.**, p. 308–318, 2008.

BRASIL. Resolução CONAMA N° 420, de 28 de dezembro de 2009. **Conselho Nacional de Meio Ambiente - Ministério do Meio Ambiente.**, 2009.

BRASIL. Portaria N° 2.914, de 12 de dezembro de 2011. **Ministério da Saúde**, p. 1–16, 2011.

BRASIL. Lei N° 12.651, 25 de maio de 2012. **Diário Oficial da União**, v. Seção 1, p. Página 1, 2012a.

BRASIL. Resolução CONAMA N° 454, de 01 de novembro de 2012. **Conselho Nacional de Meio Ambiente - Ministério do Meio Ambiente.**, p. 17, 2012b.

CAMEIRA, M. DO R.; PEREIRA, L. S. Innovation Issues in Water , Agriculture and Food. **Water**, v. Special Ed, p. 391, 2019.

CANADA, E. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. **Canadian Environmental Quality Guidelines - Summary Tables**, 2002.

CARSON, R. Primavera Silenciosa. **Silent spring**, v. Ed. Hought, n. 2, p. EUA, 1962.

CARVALHO, V. G. B. DE; NASCIMENTO, C. W. A. DO; BIONDI, C. M. Potencial de fertilizantes e corretivos no aporte de micronutrientes ao solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 36, n. 1, p. 931–938, 2012.

CARVALHO, F. P. Agriculture , pesticides , food security and food safety. **Environmental Science & Policy**, v. 9, p. 685–692, 2006.

CARVALHO, G. O. et al. Frontier Expansion in the Amazon: Balancing Development and Sustainability. **Environment**, v. 44, n. 3, p. 34–45, 2002.

CARVALHO, N. L.; PIVOTO, T. S. Ecotoxicologia: conceitos, abrangência e importância agrônômica. **Revista Eletrônica do PPGEAmb-CCR/UFSM**, v. 2, n. 2, p. 176–192, 2011.

CASARINI, D. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. **CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental**, p. 73p, 2001.

CERDEIRA, A. L. et al. Review of potential environmental impacts of transgenic glyphosate-resistant soybean in Brazil. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 42, n. 5, p. 539–549, 2007.

CHAVES, H. M. L.; SOUZA, M. A. Índice para a avaliação do risco de contaminação

da água por pesticidas : desenvolvimento e validação. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 20, n. 2, p. 286–297, 2015.

CONAB, C. N. DE A. Acompanhamento da safra brasileira de grãos. **Monitoramento agrícola - Safra 2018/2019**, v. 6, n. 7, p. 1–182, 2019.

CONNERS, D. E.; BLACK, M. C. Evaluation of Lethality and Genotoxicity in the Freshwater Mussel *Utterbackia imbecillis* (Bivalvia: Unionidae) Exposed Singly and in Combination to Chemicals Used in Lawn Care. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 46, p. 362–371, 2004.

COSTA, S. M. G. DA. Grãos na floresta: Estratégia expansionista do agronegócio na Amazônia. **Tese de Doutorado**, v. Universida, p. 312 p, 2012.

COURY, T.; RANZANI, G. Arsenicais e inseticidas orgânicos sobre o algodoeiro em terras roxa e arenosa. **Anais da Escola Superior de Agricultura**, v. USP, n. 10, p. 38–45, 1952.

COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H. Complexos metálicos com o herbicida glifosato: Revisão. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1038–1045, 2005.

CPRM. Noções de Hidroquímica. **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**, p. 812 P., 2008.

CUHRA, M. Review of GMO safety assessment studies: glyphosate residues in Roundup Ready crops is an ignored issue. **Environmental Sciences Europe**, v. 27, n. 1, 2015.

CUHRA, M. et al. Glyphosate-Residues in Roundup-Ready Soybean Impair *Daphnia magna* Life-Cycle. **Journal of Agricultural Chemistry and Environment**, v. 4, n. February, p. 24–36, 2015.

CUHRA, M.; TRAAVIK, T.; BØHN, T. Clone- and age-dependent toxicity of a glyphosate commercial formulation and its active ingredient in *Daphnia magna*. **Ecotoxicology**, v. 22, n. 2, p. 251–262, 2013.

D'AMATO, C.; TORRES, J. P. M.; MALM, O. DDT (Dicloro Difenil Tricloroetano): Toxicidade e contaminação ambiental - uma revisão. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 995–1002, 2002.

DALSENTER, P. R. et al. Reproductive effects of endosulfan on male offspring of rats exposed during pregnancy and lactation. **Human & Experimental Toxicology**, v. 18, p. 583–589, 1999.

DE AMARANTE JUNIOR, O. P. et al. Glifosato: Propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 589–593, 2002.

DE MOURA, F. R. et al. Oxidative stress in the hybrid fish jundiara (*Leiarius marmoratus* × *Pseudoplatystoma reticulatum*) exposed to Roundup Original®. **Chemosphere**, v. 185, p. 445–451, 2017.

DE STEFANO, L. G. et al. Comparative impact of two glyphosate-based formulations in interaction with *Limnoperna fortunei* on freshwater phytoplankton. **Ecological Indicators**, v. 85, n. May 2017, p. 575–584, 2018.

DE VILLIERS, M. The Dismal Arithmetic of Water. **Back to the Well: Rethinking the Future of Water**, v. Canada, p. 378, 2015.

DEFARGE, N.; SPIROUX DE VENDÔMOIS, J.; SÉRALINI, G. E. Toxicity of

formulants and heavy metals in glyphosate-based herbicides and other pesticides. **Toxicology Reports**, v. 5, n. December 2017, p. 156–163, 2018.

DELGADO, G. C.; GASQUES, J. G.; VERDE, C. M. V. Agricultura e Políticas Públicas. **IPEA, Rio de Janeiro**, p. 564, 1996.

DIAS, C. et al. Derivação de valores de intervenção para chumbo, benzeno e tetracloroetileno, utilizando o modelo de avaliação de risco C-soil, para controle da contaminação de solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo. **XVIII Congresso Brasileiro de Aguas Subterrâneas**, n. 011, p. 1–14, 1998.

DILL, G. M. et al. Glyphosate: Discovery, Development, Applications, and Properties. **Glyphosate Resistance in Crops and Weeds: History, Development, and Management**, p. 1–33, 2010.

DNPM. PROJETO RADAM BRASIL - Folha SA.21-Santarém - geologia, pedologia e vegetação. **Ministério das Minas e energia. Departamento nacional da Produção Mineral**, p. 522, 1976.

DUNNETT, C. W. . A Multiple Comparison Procedure for Comparing Several Treatments with a Control Source. **Journal of the American Statistical Association**, v. 50, n. 272, p. 1096–1121, 1955.

EMBRAPA. Caracterização e classificação dos solos da área do planalto de Belterra, município de Santarém, PA. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.**, n. 1, p. 57, 2001.

EMBRAPA. Adubação com Micronutrientes no Cerrado. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.**, v. ISSN 1517-, n. 80, p. 43p, 2003.

EMBRAPA. Tecnologias de Produção de Soja - Região Central do Brasil 2014. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.**, p. 242, 2014a.

EMBRAPA. Agrotóxicos. **Relatório - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.**, 2014b.

ESSINGTON, M. E. Soil and Water Chemistry: An integrative approach. **Soil and Water Chemistry: An integrative approach**, v. CRC Press, p. 534, 2004.

ESTRADA, V. et al. Phylogenetics of South American Biomphalaria and description of a new species (Gastropoda: Planorbidae). **Journal of Molluscan Studies**, v. 72, n. April, p. 221–228, 2006.

EUA. P.L. 112–177, Effective Sept. 28, 2012. **Federal Insectice, Fungicide and Rodenticide Act**, p. 1–168, 2012.

EUROPEAN COMMISSION. Regulation (EC) N° 1107/2009 of the European Parliament and of the Coucil. **Official Journal of the European Union**, v. 309, n. 1, p. 1–50, 2009.

FAJGELJ, A.; AMBRUS, A. Principles and practices of method validation. **Special Publication No. 256**, v. The Royal, p. 305p., 2000.

FEARNSIDE, P. M. Soybean cultivation as a threat to the environment in Brazil. **Environmental Conservation**, v. 28, n. 1, p. 23–38, 2001.

FEARNSIDE, P. M. Brazil's Cuiabá- Santarém (BR-163) Highway: The environmental

cost of paving a soybean corridor through the Amazon. **Environmental Management**, v. 39, n. 5, p. 601–614, 2007.

FERREIRA, A. P.; HORTA, M. A. P.; CUNHA, C. DE L. N. DA. Avaliação das concentrações de metais pesados no sedimento, na água e nos órgãos de *Nycticorax nycticorax* (Garça-da-noite) na Baía de Sepetiba, RJ, Brasil. **Revista de Gestão Costeira Integrada**, v. 10, n. 2, p. 229–241, 2010.

FERREIRA, M. L. P. C. A Regulação Do Uso Dos Agrotóxicos No Brasil: Uma Proposta Para Um Direito De Sustentabilidade. **Tese de Doutorado**, v. Universidade, p. 1–346, 2013.

FIRDOUS, S.; IQBAL, S.; ANWAR, S. Optimization and Modeling of Glyphosate Biodegradation by a Novel *Comamonas odontotermitis* P2 Through Response Surface Methodology. **Pedosphere**, v. 0160, 2017.

FÖRSTNER, U. .; WITTMAN, G. T. W. Metal Pollution in the Aquatic Environment. **Planning Practice & Research**, v. 26, n. 1, p. 123–127, 1981.

FRANK, R.; ISHIDA, K.; SUDA, P. Metals in agricultural soils of Ontario. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 56, p. 181–196, 1976.

FURTADO, A. M. M.; MACEDO, A. M. M. As unidades de relevo e a expansão do sítio urbano da grande Santarém – microrregião do médio amazonas paraense – estado do Pará: observações preliminares. **VI Simpósio Nacional de Geomorfologia**, p. 1–10, 2006.

FUSHIWAKI, Y.; URANO, K. Adsorption of Pesticides and Their Biodegraded Products on Clay Minerals and Soils. **Journal of Health Science**, v. 47, n. 4, p. 429–432, 2001.

GALÁN, E. et al. Heavy metal partitioning in river sediments severely polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt. **Applied Geochemistry**, v. 18, n. 3, p. 409–421, 2003.

GARCIA DE OLIVEIRA, L. A. Determinação de resíduos de agrotóxicos organoclorados em laranja por dispersão de matriz em fase sólida (MSPD). **Dissertação de Mestrado**, v. Ecologia e, p. Universidade Católica de Goiás. Goiânia., 2006.

GASPAR, M. T. P.; CAMPOS, J. E. G.; CADAMURO, A. L. M. Condições de infiltração em solos na região de recarga do sistema aquífero Urucuia no oeste da Bahia sob diferentes condições de usos. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 37, n. 3, p. 542–550, 2007.

GHOLAMI-SEYEDKOLAEI, S. J. et al. Optimization of recovery patterns in common carp exposed to roundup using response surface methodology: Evaluation of neurotoxicity and genotoxicity effects and biochemical parameters. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 98, p. 152–161, 2013a.

GHOLAMI-SEYEDKOLAEI, S. J. et al. Effect of a glyphosate-based herbicide in *Cyprinus carpio*: Assessment of acetylcholinesterase activity, hematological responses and serum biochemical parameters. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 98, p. 135–141, 2013b.

GIESY, J.; DOBSON, S.; SOLOMON, K. Ecotoxicological Risk Assessment for Roundup Herbicide. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v.

167, p. 35–120, 2000.

GIMENO-GARCÍA, E.; ANDREU, V.; BOLUDA, R. Heavy Metals Incidence in the Application of Inorganic fertilizers and Pesticides to rice farming soils.

Environmental Pollution, v. 92, n. 1, p. 19–25, 1996.

GIMSING, A. L.; BORGGGAARD, O. K. Effect of KCl and CaCl₂ as background electrolytes on the competitive adsorption of glyphosate and phosphate on goethite.

Clays and Clay Minerals, v. 49, n. 3, p. 270–275, 2001.

GIMSING, A. L.; BORGGGAARD, O. K.; BANG, M. Influence of soil composition on adsorption of glyphosate and phosphate by contrasting Danish surface soils.

European Journal of Soil Science, v. 55, n. 1, p. 183–191, 2004.

GONÇALVES DA ROCHA, J. F. Solos da Região Sudeste do Município de Santarém Estado Do Pará : Mapeamento E Classificação. **Dissertação de Mestrado**, v.

UFOPA, p. 50, 2014.

GRANDCOIN, A.; PIEL, S.; BAURÈS, E. AminoMethylPhosphonic acid (AMPA) in natural waters: Its sources, behavior and environmental fate. **Water Research**, v.

117, p. 187–197, 2017.

GUYTON, K. Z. et al. Carcinogenicity of tetrachlorvinphos, parathion, malathion, diazinon, and glyphosate. **The Lancet Oncology**, v. 16, n. 5, p. 490–491, 2015.

HAIDER, S.; MOSES INBARAJ, R. Relative toxicity of technical material and commercial formulation of malathion and endosulfan to a freshwater fish, *Channa punctatus* (Bloch). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 11, n. 3, p. 347–351, 1986.

HAMILTON, M. A.; RUSSO, R. C.; THURSTON, R. V. Trimmed Spearman-Kärber Method for Estimating Median Lethal Concentrations in Toxicity Bioassays.

Environmental Science & Technology, n. 1, p. 714, 1975.

HAMZA, M. A.; ANDERSON, W. K. Soil compaction in cropping systems: A review of the nature, causes and possible solutions. **Soil and Tillage Research**, v. 82, n. 2, p. 121–145, 2005.

HAYES, T. et al. Atrazine-induced hermaphroditism at 0.1 ppb in American leopard frogs (*Rana pipiens*): laboratory and field evidence. **Environmental Health Perspectives**, v. 111, n. 4, p. 568–575, 2003.

HENRY, W. Dicionário de termos técnicos usados em Ecologia. **The Dictionary of Ecology and Environmental Science**, v. Companhia, p. 180, 1998.

HOODA, P. S. Trace Elements: General Soil Chemistry, Principles and Processes. **Trace elements in soils**, v. Blackwell, p. 596, 2010.

HORBE, A. M. C.; VIEIRA, L. C.; NOGUEIRA, A. C. R. Geoquímica De Camadas Vermelhas Bioturbadas Da Formação Alter do Chão, Cretáceo da Bacia do Amazonas. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 36, n. 3, p. 396–402, 2006.

IBAMA. Boletim de Comercialização de Agrotóxicos e Afins. **Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis**, p. 1–42, 2013.

IBGE. Manual técnico de Geomorfologia. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**, p. 182, 2009.

IBGE. Censo entra em campo. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**, p.

577, 2014.

JAVARONI, R. DE C. A.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana de açúcar. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 58–64, 1999.

JENKINS, R.; DE FREITAS BARBOSA, A. Fear for manufacturing? China and the future of industry in Brazil and Latin America. **China Quarterly**, n. 209, p. 59–81, 2012.

JOMOVA, K.; VALKO, M. Advances in metal-induced oxidative stress and human disease. **Toxicology**, v. 283, n. 2–3, p. 65–87, 2011.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. **New York**, v. 2nd, p. 331, 2001.

KAWAMOTO, K.; URANO, K. Parameters for predicting fate of organochlorine pesticides in the environment (II) Adsorption constant to soil. **Chemosphere**, v. 19, n. 8–9, p. 1223–1231, 1989.

KEHEW, A. E. Applied Chemical Hydrogeology. **Prentice-Hall**, v. Inc., p. 368p., 2001.

KHAN, K. et al. Heavy metals in agricultural soils and crops and their health risks in Swat District, northern Pakistan. **Food and Chemical Toxicology**, v. 58, p. 449–458, 2013.

KLAASSEN, C. D. Environmental Toxicology. **Casarett E Doull's - Toxicology: The basic science of poisons**, v. Seventh Ed, n. EUA, p. 107–128, 2013.

KLEIN, C.; DUTROW, B. Manual de Ciência dos Minerais. **Manual de Ciência dos Minerais**, v. Ed. Bookma, n. 23ed., p. 716, 2012.

KLEIN, C.; HURLBUT, C. S. Manual of mineralogy (after James D. Dana). **21st ed., Wiley international ed.**, v. 5, n. New York : Wiley, p. 744, 1993.

KOHLHEPP, G. Conflitos de interesse no ordenamento territorial da Amazônia brasileira. **Estudos Avançados**, v. 16, n. 45, p. 37–61, 2002.

KRONVANG, B. et al. Pesticides and heavy metals in Danish streambed sediment. **Hydrobiologia**, v. 494, p. 93–101, 2003.

KRUSE, N. D.; TREZZI, M. M.; VIDAL, R. A. Herbicidas Inibidores da EPSPS: Revisão de Literatura. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 1, n. 2, p. 139–146, 2000.

KURENBACH, B. et al. Sublethal Exposure to Commercial Formulations of the Herbicides Changes in Antibiotic Susceptibility in *Escherichia coli* and *Salmonella enterica* serovar Typhimurium. **Microbiology**, v. 6, n. 2, p. 1–9, 2015.

KURENBACH, B. et al. Herbicide ingredients change *Salmonella enterica* sv. Typhimurium and *Escherichia coli* antibiotic responses. **Microbiology**, v. 163, n. DOI 10.1099/mic.0.000573, p. 1791–1801, 2017.

KURENBACH, B. et al. Agrichemicals and antibiotics in combination increase antibiotic resistance evolution. **PeerJ**, v. DOI 10.771, p. 1–20, 2018.

LA CECILIA, D.; MAGGI, F. Analysis of glyphosate degradation in a soil microcosm. **Environmental Pollution**, v. 233, p. 201–207, 2018.

- LALLAS, P. The Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. **American Journal of International Law**, v. 95, n. 3, p. 692–708, 2001.
- LANÇAS, F. M. Cromatografia líquida moderna: HPLC/CLAE. **Ed. Átomo**, v. Campinas-S, 2009.
- LARA, W. H.; BATISTA, G. C. Pesticidas. **Quimica Nova**, v. 15, n. 2, p. 161–166, 1992.
- LAURANCE, W. F.; SAYER, J.; CASSMAN, K. G. Agricultural expansion and its impacts on tropical nature. **Trends in Ecology and Evolution**, v. 29, n. 2, p. 107–116, 2014.
- LE MER, C. et al. Effects of chronic exposures to the herbicides atrazine and glyphosate to larvae of the threespine stickleback (*Gasterosteus aculeatus*). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 89, p. 174–181, 2013.
- LEITE, T. M. S. et al. Caracterização de sedimentos de corrente influenciados pelas águas do Parque Ecológico Municipal Rego Dos Carrapatos em Nova Lima - MG. **Revista de Ciências Exatas e Tecnologia**, p. 71–83, 2013.
- LENTINI, M. et al. Fatos Florestais da Amazônia 2005 (Amazonian Forest Facts). **Imazon - Instituto do Homem e Meio Ambiente da Amazônia**, p. 142, 2005.
- LIMA, F. J. C. . et al. Inseticida organofosforado Metamidofós: aspectos toxicológicos e analíticos. **Ecotoxicologia e Meio Ambiente.**, p. 17–34, 2001.
- LIMA, M. et al. Mineralogia E Geoquímica De Sedimentos Lacustres Com Substrato Laterítico Na Amazônia Brasileira. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 35, n. 2, p. 165–176, 2005.
- LOEFFLER, I. K.; PETERSON, R. E. Interactive Effects of TCDD and pp-DDE on Male Reproductive Tract Development in Utero and Lactationally Exposed Rats. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 154, p. 28–39, 1999.
- LONGNECKER, M. P. et al. Association between maternal serum concentration of the DDT metabolite DDE and preterm and small-for-gestational-age babies at birth. **The Lancet**, v. 358, p. 110–114, 2001.
- LOPES, C. V. A.; ALBUQUERQUE, G. S. C. DE. Agrotóxicos e seus impactos na saúde humana e ambiental: uma revisão sistemática. **Saúde em Debate**, v. 42, n. 117, p. 518–534, 2018.
- LOPES, C. V. G. Efeito do sulfato de cobre e de zinco no controle da população de fungos e bactérias do solo que causam intemperismo em arenitos de prédios históricos na Lapa. **Dissertação de Mestrado**, v. Universida, n. Curitiba-PR, p. Curso de Pós-graduação em Agronomia da Universida, 2002.
- LOPES, T. A. et al. Distribution and identification of the genus *Biomphalaria* Preston (1910): important insights into the epidemiology of Schistosomiasis in the Amazon region. **Revista da Biologia**, v. 17, n. 2, p. 31–37, 2017.
- LUCAS, Y. et al. Soil genesis and dynamics in equatorial areas. **Géosciences de Surface**, v. 322, n. 1, p. 1–16, 1996a.
- LUCAS, Y. et al. Genèse et fonctionnement des sols en milieu équatorial. **Geosciences de Surfaces**, p. 1–16, 1996b.
- LUSHCHAK, V. I. Environmentally induced oxidative stress in aquatic animals.

- Aquatic Toxicology**, v. 101, n. 1, p. 13–30, 2011.
- MACHADO, P. A. L. Constituição Federal e Meio Ambiente. **Direito Ambiental Brasileiro**, v. São Paulo, n. ISBN: 9788539204014, p. 1430, 2018.
- MAHMOOD, I. et al. Effects of Pesticides on Environment. **Plant, Soil and Microbes**, v. 45, n. March 2016, p. 375, 2016.
- MAMY, L.; BARRIUSO, E.; GABRIELLE, B. Glyphosate fate in soils when arriving in plant residues. **Chemosphere**, v. 154, p. 425–433, 2016.
- MAQUEDA, C. et al. Behaviour of glyphosate in a reservoir and the surrounding agricultural soils. **Science of the Total Environment**, v. 593–594, p. 787–795, 2017.
- MARIOT, E. et al. Uso do índice LIX na previsão de lixiviação dos pesticidas metolacoloro, endossulfam, clorpirifós, carbendazim e diurom. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 19, p. 57–64, 2009.
- MARTINS, E. DE L. Previsão da lixiviação de pesticidas usados na cultura de algodão no estado de Mato Grosso. **Dissertação de Mestrado**, v. Universida, n. Programa de Pós-graduação em Agricultura Tropical, 2006.
- MARTUZZI, M.; TICKNER, J. A. The precautionary principle : protecting public health , the environment and the future of our children. **World Health organization**, v. Copenhagen, 2004.
- MASOOD, F.; MALIK, A. Mutagenicity and genotoxicity assessment of industrial wastewaters. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, p. 7386–7397, 2013.
- MATOS, L. A. et al. The influence of heavy metals on toxicogenetic damage in a Brazilian tropical river. **Chemosphere**, v. 185, p. 852–859, 2017.
- MENSAH, P. K.; PALMER, C. G.; ODUME, O. N. Ecotoxicology of Glyphosate and Glyphosate-Based Herbicides — Toxicity to Wildlife and Humans. **Toxicity and Hazard of Agrochemicals**, 2015.
- MERTEN, G. H.; WELCH, H. L.; TOMER, M. D. Effects of hydrology, watershed size, and agricultural practices on sediment yields in two river basins in Iowa and Mississippi. **Journal of Soil and Water Conservation**, v. 71, n. 3, p. 267–278, 2016.
- MERTENS, M. et al. Glyphosate, a chelating agent - relevant for ecological risk assessment? **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1–20, 2018.
- MESNAGE, R. et al. Potential toxic effects of glyphosate and its commercial formulations below regulatory limits. **Food and Chemical Toxicology**, v. 84, p. 133–153, 2015.
- MILHOME, M. A. L. et al. Assessment of surface and groundwater potential contamination by agricultural pesticides applied in the region of Baixo Jaguaribe, CE, Brazil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 14, n. 3, p. 363–372, 2009.
- MIRANDA, C.; TIBÚRCIO, B. Políticas de Desenvolvimento Rural Territorial : Desafios para Construção de um Marco Jurídico Normativo. **Instituto Interamericano de Cooperação para a Agricultura (IICA)**, v. 13, 2011.
- MMA. Caderno da Região Hidrográfica Amazônica. **Ministério do Meio Ambiente**, p. 124, 2006.

- MOCAK, J. et al. A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: application to voltammetric and stripping techniques. **Pure and Applied Chemistry**, v. 69, n. 2, p. 297–328, 1997.
- MOLINA, M. et al. Trace element composition of selected fertilizers used in Chile: Phosphorus fertilizers as a source of long-term soil contamination. **Soil and Sediment Contamination**, v. 18, n. 4, p. 497–511, 2009.
- MONA, M. H. et al. Evaluation of cytotoxic effects of atrazine and glyphosate herbicides on *Biomphalaria glabrata* snails. **The Journal of Basic & Applied Zoology**, v. 66, n. 2, p. 68–75, 2013.
- MORGADO, M. G. DE A. Hidroquímica das Águas Subterrâneas do Distrito Federal. **Dissertação de Mestrado**, v. Instituto, n. Universidade de Brasília, p. 83, 2012.
- MUELLER, C. C. Dinâmica, condicionantes e impactos socioambientais da evolução da fronteira agrícola no Brasil. **Revista de Administração Pública**, v. 26, n. 3, p. 64–87, 1992.
- MULHOLLAND, D. S.; BOAVENTURA, G. R.; ARAÚJO, D. F. Geological and anthropogenic influences on sediment metal composition in the upper Paracatu River Basin, Brazil. **Environmental Earth Sciences**, v. 67, n. 5, p. 1307–1317, 2012.
- MUNZINGER, A. *Biomphalaria glabrata* (Say), a suitable organism for a biotest. **Environmental Technology Letters**, v. 8, n. 1–12, p. 141–148, 1987.
- NASCIMENTO, A. et al. Metais pesados no solo e mamoneira adubada com biofósforo e silicato de cálcio e magnésio. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 5, p. 1807–1929, 2015.
- NAVA, I. A. et al. Availability of cadmium, lead and chromium toxic heavy metals in soil and soybean leaf tissue fertilized with different sources of NPK + Zn. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 35, n. 5, p. 884–892, 2011.
- NICHOLSON, F. A. et al. Quantifying heavy metal inputs to agricultural soils in England and Wales. **Water and Environment Journal**, v. 20, n. 2, p. 87–95, 2006.
- NICHOLSON, F. A.; JONES, K. C.; JOHNSTON, A. E. Effect of Phosphate Fertilizers and Atmospheric Deposition on Long-Term Changes in the Cadmium Content of Soils and Crops. **Environmental Science and Technology**, v. 28, n. 12, p. 2170–2175, 1994.
- NORDBERG, G. F. et al. Handbook on the Toxicology of Metals. p. 950, 2007.
- NUNES, A. et al. Dietary cumulative acute risk assessment of organophosphorus, carbamates and pyrethroids insecticides for the Brazilian population. **Food and Chemical Toxicology**, v. 112, n. September 2017, p. 108–117, 2018.
- NUNES, G. S.; RIBEIRO, M. L. Pesticidas: Uso, Legislação e Controle. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 9, p. 31–44, 1999.
- OLIVEIRA-FILHO, E. C. Efeitos de substâncias químicas sobre a reprodução de moluscos de água doce: estudos com caramujos do gênero *Biomphalaria*. **Tese de Doutorado**, v. Escola Nac, p. 138, 2003.
- OLIVEIRA-FILHO, E. C. et al. Acute toxicity of endosulfan, nonylphenol ethoxylate, and ethanol to different life stages of the freshwater snail *Biomphalaria tenagophila*

- (Orbigny, 1835). **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 75, n. 6, p. 1185–1190, 2005.
- OLIVEIRA-FILHO, E. C. et al. Comparative toxicity of Euphorbia milii latex and synthetic molluscicides to Biomphalaria glabrata embryos. **Chemosphere**, v. 81, n. 2, p. 218–227, 2010.
- OLIVEIRA-FILHO, E. C.; GRISOLIA, C. K.; PAUMGARTTEN, F. J. R. Effects of endosulfan and ethanol on the reproduction of the snail Biomphalaria tenagophila: A multigeneration study. **Chemosphere**, v. 75, n. 3, p. 398–404, 2009a.
- OLIVEIRA-FILHO, E. C.; GRISOLIA, C. K.; PAUMGARTTEN, F. J. R. Trans-generation study of the effects of nonylphenol ethoxylate on the reproduction of the snail Biomphalaria tenagophila. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 72, n. 2, p. 458–465, 2009b.
- OLIVEIRA, G. DE L. T. The geopolitics of Brazilian soybeans. **Journal of Peasant Studies**, v. 43, n. 2, p. 348–372, 2016.
- OLIVEIRA, G.; HECHT, S. Sacred groves, sacrifice zones and soy production: globalization, intensification and neo-nature in South America. **The Journal of Peasant Studies**, v. 43, n. 2, p. 251–285, 2016.
- OLIVEIRA, J. R. DE; et al. Caracterização Hidrogeológica da cidade de Santarém e das vilas de Mojuí dos Campos e Alter do Chão com proposta técnica para a perfuração de poços tubulares profundos. **Joint World Congress on Groundwater** 1, n. 85, p. 1–17, 2000.
- ONU. Relatório Brutland “Nosso Futuro Comum”. **Oxford University Press**, v. Comissão M, p. 383, 1987.
- OPAS, O. P.-A. D. S. Manual de Vigilância da Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos. **Opas/Oms**, p. 69, 1996.
- OSORIO, R. A Produção de Soja no Oeste do Pará: A Tomada de Decisão do Produtor Rural e as Características da Atividade Produtiva Em Meio à Floresta Amazônica. **Tese de Doutorado**, v. CDS, n. Universidade de Brasília, p. 170, 2018.
- PAIXÃO JR., P. R. C. Uso do Território e Gênero de Vida na Amazônia. **Dissertação de Mestrado**, v. PPGeo, n. IFCH/UFPA, p. 135, 2012.
- PARADEDA, N. L. et al. Efeito do herbicida Atrazina sobre o metabolismo intermediário e parâmetros reprodutivos de Hyallela sp . **XII Salão de Iniciação Científica – PUCRS**, p. 50–52, 2011.
- PARAENSE, W. L. Biomphalaria Kuhniana, Planorbid Mollusc from South America. **Memórias do Instituto Oswaldo Cruz**, v. 83, n. 1, p. 1–12, 1988.
- PASSOS, C. J. S. et al. Resíduos de glifosato e ampa em fontes naturais de água e limites regulatórios para avaliar a contaminação no Brasil e na Colômbia. **Terra e Direitos em Águas Turbulentas - Conflitos socio-ambientais no Brasil e na Colômbia**, p. 96, 2016.
- PELAEZ, V.; DA SILVA, L. R.; ARAÚJO, E. B. Regulation of pesticides: A comparative analysis. **Science and Public Policy**, v. 40, n. 5, p. 644–656, 2013.
- PEREIRA, M. B. Avaliação da técnica de extração por SPE e GC-(EI)-MS/MS na análise de agrotóxicos. **Dissertação de Mestrado**, v. UFSM, n. Santa Maria-RS, p.

100p., 2012.

PÉREZ, D. J. et al. Spatial and temporal trends and flow dynamics of glyphosate and other pesticides within an agricultural watershed in Argentina. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 36, n. 12, p. 3206–3216, 2017.

PIMENTA, S. M. Modelo de avaliação da qualidade da água utilizando geoquímica e bioindicadores. **Tese de Doutorado**, v. Hidrogeolo, n. Universidade de Brasília, p. 132, 2016.

PIRES, N. L. Expansão da fronteira agrícola e presença de glifosato e AMPA em amostras de água da região de Santarém (PA): Desafios analíticos para o monitoramento ambiental. **Dissertação de Mestrado**, v. Programa d, n. Universidade de Brasília, p. 112, 2015.

PMRA. Overview Document. **Pest Management Regulatory Agency**, p. Ottawa, ON, Canada, 2001.

PRATA, F. Comportamento do glifosato no solo e deslocamento de miscível de atrazina. **Tese de Doutorado**, v. Escola Sup, n. Universidade de São Paulo, p. 148, 2002.

RADIC, S. et al. The evaluation of surface and wastewater genotoxicity using the *Allium cepa* test. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 1228–1233, 2010.

RAMPAZZO, N.; TODOROVIC, G. R.; MENTLER, A. Adsorption of Glyphosate and AMPA in Agricultural Soils. **EQA – Environmental quality / Qualité de l'Environnement / Qualità ambientale**, v. 10, p. 1–10, 2013.

REBELO, R. M.; CALDAS, E. D. Avaliação de risco ambiental de ambientes aquáticos afetados pelo uso de agrotóxicos. **Química Nova**, v. XY, n. 00, p. 1–10, 2014.

RIBEIRO, A. C. S. et al. Heavy Minerals Distribution of Green Lake, Alter do Chão Village, Pará State. **Congresso Internacional de Hidrossedimentologia**, v. 23, 2017a.

RIBEIRO, C. Estabelecimento de uma rotina laboratorial para análise química de sedimentos e sua aplicação a sedimentos continentais do Minho (NW Portugal): contribuição para a reconstituição paleoambiental da região. **Dissertação de Mestrado**, v. Universida, n. Portugal, p. 182, 2006.

RIBEIRO, D. R. G. et al. Metal and metalloid distribution in different environmental compartments of the middle Xingu River in the Amazon, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 605–606, p. 66–74, 2017b.

RIBEIRO, O. et al. Bioaccumulation and the effects of organochlorine pesticides , PAH and heavy metals in the Eel (*Anguilla anguilla*) at the Camargue Nature Reserve , France. **Aquatic Toxicology**, v. 74, p. 53–69, 2005.

RIVARD, L. Environmental Fate of Metolachlor. **Department of Pesticide Regulation**, v. California, 2003.

ROCHA, C. C. DA S. Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) em Sedimentos Próximos de Áreas Industriais na Amazônia. **Dissertação de Mestrado**, v. Universidade Federal do Pará, p. 75 p., 2015.

RODRÍGUEZ, J. A. et al. Multiscale analysis of heavy metal contents in Spanish

- agricultural topsoils. **Chemosphere**, v. 70, n. 6, p. 1085–1096, 2008.
- SAGER, M. Trace and nutrient elements in manure, dung and compost samples in Austria. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 39, n. 6, p. 1383–1390, 2007.
- SANDIN, M. et al. Spatial and temporal patterns of pesticide concentrations in streamflow, drainage and runoff in a small Swedish agricultural catchment. **Science of the Total Environment**, v. 610–611, p. 623–634, 2018.
- SAUER, S.; PIETRAFESA, J. P. Novas fronteiras agrícolas na Amazônia: expansão da soja como expressão das agroestratégias no Pará. **Revista ACTA Geográfica**, p. 245–264, 2013.
- SCRIBNER, E. . et al. Reconnaissance data for glyphosate, other selected herbicides, their degradation products, and antibiotics in 51 streams in nine Midwestern States, 2002. **U.S. Geological Survey Toxic Substances Hydrology Program**, p. 101, 2002.
- SECO-REIGOSA, N. et al. Heavy metals in pastureland soils situated in A Pastoriza (NW Spain) treated with cattle slurry and NPK fertilizers. **Spanish Journal of Soil Science**, v. 5, n. 2, p. 154–164, 2015.
- SENGIK, E. Os Macronutrientes e os Micronutrientes das Plantas. **Disponível em: <http://www.dzo.uem.br/disciplinas/Solos/nutrientes.doc/>**, p. 1–22, 2010.
- SHARMA, V. K. et al. Metals and grain size distributions in soil of the middle Rio Grande basin , Texas USA. **Environmental Geology**, v. 39, n. 6, p. 698–704, 2000.
- SHEALS, J.; SJÖBERG, S.; PERSSON, P. Adsorption of glyphosate on goethite: Molecular characterization of surface complexes. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 14, p. 3090–3095, 2002.
- SHLESINGER, S.; NORONHA, S. O Brasil está nu! O avanço da monocultura da soja, o grão que cresceu demais. **Federação de Órgãos para Assistência Social e Educacional**, v. RJ, p. 150, 2006.
- SILVA, V. et al. Distribution of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) in agricultural topsoils of the European Union. **Science of the Total Environment**, p. 8, 2017.
- SISINNO, C. L. SILVEIRA; OLIVEIRA-FILHO, EDUARDO C. Fundamentos de Toxicologia Ambiental. **Princípios de Toxicologia Ambiental: Princípios e Aplicações**, v. RJ, n. Ed. Interciência, p. 198, 2013.
- SOTO, A. M.; CHUNG, K. L.; SONNENSCHNEIN, C. The Pesticides Endosulfan , Toxaphene and Dieldrin Have Estrogenic Effects on Human Estrogen-Sensitive Cells. **Environmental Health Perspectives**, v. 102, n. 4, p. 380–383, 1994.
- SOUSA, J. M. DE C. E et al. Physico-chemical and genotoxicity analysis of Guaribas river water in the Northeast Brazil. **Chemosphere**, v. 177, p. 334–338, 2017.
- SOUZA, M. J. B. DE. Qualidade de Solos e Sedimentos. **Working Paper**, n. December, p. 0–17, 2016.
- SPIRO, T. G. et al. Bacteriogenic manganese oxides. **Accounts of Chemical Research**, v. 43, n. 1, p. 2–9, 2010.
- ŠRÁČEK, O.; ZEMAN, J. Principles of Hydrogeochemistry. **Introduction to Environmental Hydrogeochemistry**, p. 106, 2004.

- STEPHENSON, G. R.; SOLOMON, K. R. Pesticides and the Environment. **Canadian Network or Toxicology Centres Press (C.N.T.C.)**, n. Ed. Guelph, p. 425p., 2007.
- SUBRAMANIAM, V.; HOGGARD, P. E. Metal Complexes of Glyphosate. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 36, p. 1326–1329, 1988.
- SULUKAN, E. et al. An approach to clarify the effect mechanism of glyphosate on body malformations during embryonic development of zebrafish (*Danio rerio*). **Chemosphere**, v. 180, p. 77–85, 2017.
- TANGUY, A. et al. Molecular identification and expression study of differentially regulated genes in the Pacific oyster *Crassostrea gigas* in response to pesticide exposure. **The FEBS Journal**, v. 272, p. 390–403, 2005.
- TARDY, Y.; KOBILSEK, B.; PAQUET, H. Mineralogical composition and geographical distribution of African and Brazilian periatlantic laterites. The influence of continental drift and tropical paleoclimates during the past 150 million years and implications for India and Australia. **Journal of African Earth Sciences**, v. 12, n. 1–2, p. 283–295, 1991.
- TAYLOR, G. J. et al. Direct Measurement of Aluminum Uptake and Distribution in Single Cells of *Chara corallina* 1. **Plant Physiology**, v. 9, p. 987–996, 2000.
- TERNJEJ, I. et al. Estimation of DNA Integrity in Blood Cells of Eastern Mosquitofish (*Gambusia holbrooki*) Inhabiting an Aluminium- Polluted Water Environment: an Alkaline Comet Assay Study. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 59, p. 182–193, 2010.
- TORRES, J. P. M. et al. Persistent Toxic Substances in the Brazilian Amazon: Contamination of Man and the Environment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 6, p. 1175–1179, 2009.
- TREVISAN, L. R. P. Resíduos de acefato, de seu metabólito metamidofós e de clorotalonil em cultura protegida de tomate. **Tese de Doutorado**, v. USP, p. 86p, 2002.
- TSUI, M. T. K.; CHU, L. M. Aquatic toxicity of glyphosate-based formulations: Comparison between different organisms and the effects of environmental factors. **Chemosphere**, v. 52, n. 7, p. 1189–1197, 2003.
- TSUI, M. T. K.; CHU, L. M. Environmental fate and non-target impact of glyphosate-based herbicide (Roundup) in a subtropical wetland. **Chemosphere**, v. 71, n. 3, p. 439–446, 2008.
- TUNCEL, S. G.; ÖZTAS, N. B.; ERDURAN, M. S. Air and groundwater pollution in an agricultural region of the Turkish Mediterranean coast. **Journal of the Air and Waste Management Association**, v. 58, n. 9, p. 1240–1249, 2008.
- USDA. World Agricultural Production. **Foreign Agricultural Service/USDA Office of Global Analysis**, v. 11, n. 15, p. 6–15, 2019.
- USEPA. Metolachlor Pesticide Registration Standard. **Environmental Protection Agency**, p. 228, 1995.
- USEPA. Semivolatile Organic Compounds By Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). **Washington, DC: US Environmental Protection Agency**, n. January, 1998.

USEPA. S-Metolachlor: Notice of Filing a Pesticide Petition to Establish a Tolerance for a Certain Pesticide Chemical in or on Food. **United States Environmental Protection Agency**, v. 69, n. 156, p. 50196–50199, 2004.

USEPA. Federal Insecticide , Fungicide , and Rodenticide Act (FIFRA) Inspection Manual. **United States Environmental Protection Agency**, v. Washington, 2013.

VAN BRUGGEN, A. H. C. et al. Environmental and health effects of the herbicide glyphosate. **Science of the Total Environment**, v. 616–617, p. 255–268, 2018.

VENDRELL, E. et al. Effect of Glyphosate on Growth of Four Freshwater Species of Phytoplankton : A Microplate Bioassay. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 82, p. 538–542, 2009.

VIEGAS, C. Terpenos com atividade inseticida: Uma alternativa para o controle químico de insetos. **Quimica Nova**, v. 26, n. 3, p. 390–400, 2003.

VITAL, H.; STATTEGGER, K. Major and trace elements of stream sediments from the lowermost Amazon River. **Chemical Geology**, v. 168, n. 1–2, p. 151–168, 2000.

WANG, S. et al. (Bio)degradation of glyphosate in water-sediment microcosms - A stable isotope co-labeling approach. **Water Research**, v. 99, p. 91–100, 2016.

WEBER, J. et al. Endosulfan, a global pesticide: A review of its fate in the environment and occurrence in the Arctic. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 15, p. 2966–2984, 2010.

WHO. Environmental Health Criteria: DDT and its Derivatives - Environmental Aspects. **World Health Organization**, v. 83, p. Finland, 1989.

WHO. Glyphosate and AMPA in Drinking-water. **World Health organization**, n. June, p. 4–6, 2004.

WHO. The WHO Recommended classification of Pesticides by hazard and Guidelines to classification 2009. **World Health Organization**, v. IPCS-Int, p. 78, 2010.

XU, X. et al. Residues of organochlorine pesticides in near shore waters of LaiZhou Bay and JiaoZhou Bay, Shandong Peninsula, China. **Chemosphere**, v. 68, n. 1, p. 126–139, 2007.

XU, Y. et al. Effects of glyphosate-based herbicides on survival, development and growth of invasive snail (*Pomacea canaliculata*). **Aquatic Toxicology**, v. 193, n. October, p. 136–143, 2017.

YANG, D. et al. Organochlorine pesticides in soil, water and sediment along the Jinjiang River mainstream to Quanzhou Bay, southeast China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 89, p. 59–65, 2013.

YOU, L. et al. Impaired Male Sexual Development in Perinatal Sprague – Dawley and Long – Evans Hooded Rats Exposed in Utero and Lactationally to p,p'-DDE. **Toxicological Sciences**, v. 45, p. 162–173, 1998.

YOUNG, B. G. Changes in Herbicide Use Patterns and Production Practices Resulting from Glyphosate-Resistant Crops. **Weed Technology**, v. 20, n. 2, p. 301–307, 2006.

ZAYA, R. M. et al. Exposure to atrazine affects the expression of key genes in metabolic pathways integral to energy homeostasis in *Xenopus laevis* tadpoles.

Aquatic Toxicology, v. 104, n. 3–4, p. 254–262, 2011a.

ZAYA, R. M. et al. Atrazine exposure affects growth, body condition and liver health in *Xenopus laevis* tadpoles. **Aquatic Toxicology**, v. 104, n. 3–4, p. 243–253, 2011b.

ZEBRAL, Y. D. et al. Effects of a glyphosate-based herbicide in pejerrey *Odontesthes humensis* embryonic development. **Chemosphere**, v. 185, p. 860–867, 2017.

ZEBRAL, Y. D. et al. A glyphosate-based herbicide reduces fertility, embryonic upper thermal tolerance and alters embryonic diapause of the threatened annual fish *Austrolebias nigrofasciatus*. **Chemosphere**, v. 196, p. 260–269, 2018.

ZHANG, F. et al. Content of heavy metals in animal feeds and manures from farms of different scales in Northeast China. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 9, n. 8, p. 2658–2668, 2012a.

ZHANG, W. et al. A Rapid Screening Method for the Determination of Seventy Pesticide Residues in Soil Using Microwave-Assisted Extraction Coupled to Gas Chromatography and Mass Spectrometry. **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, v. 21, n. 4, p. 407–418, 2012b.