

ANÁLISE DE RISCO DE CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUPERFICIAIS E SUBTERRÂNEAS POR PESTICIDAS EM MUNICÍPIOS DO ALTO PARANAÍBA – MG

André Santana Andrade*, Vagner Tebaldi de Queiroz, Diego Tolentino de Lima e Luis César Dias Drumond

Universidade Federal de Viçosa, Campus Rio Paranaíba, CP 22, 38810-000 Rio Paranaíba – MG, Brasil

Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz e Antônio Augusto Neves

Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de Viçosa, 36571-000 Viçosa – MG, Brasil

Recebido em 22/6/10; aceito em 15/2/11; publicado na web em 15/4/11

RISK ANALYSIS OF WATER CONTAMINATION BY PESTICIDES IN ALTO PARANAÍBA, MG, BRAZIL. A preliminary analyses of the possible contamination of surface and groundwater by the active ingredients of the pesticide products used in the areas with intensive agricultural activities of Alto Paranaíba region, MG, Brazil, was carried out. The active ingredients and formulated products most used in the region were identified and their characteristics of environmental importance were presented. The EPA screening criteria, the groundwater ubiquity score (GUS) and the criteria proposed by Goss were used to evaluate which pesticides might contaminate the local waters. Among the active ingredients studied, several present risks to the local aquatic environment.

Keywords: contamination; pesticides; risk analysis.

INTRODUÇÃO

Inseridos no Programa de Assentamento Dirigido do Alto Paranaíba (PADAP), iniciado em 1973, que abrangeu uma área de 60.000 ha e permitiu a implantação de sistemas de cultivo intensivo no Cerrado mineiro,¹ os municípios de Rio Paranaíba, São Gotardo e Ibiá são destaques no cenário agrícola regional em relação às culturas de café, milho, soja, feijão, batata-inglesa, beterraba, cebola, cenoura, alho, trigo e cana-de-açúcar.²

Sistemas agrícolas de produção intensiva como os realizados nos municípios supracitados elevam a necessidade do uso de pesticidas para o controle das pragas que atacam as lavouras e prejudicam as colheitas. Para assegurar a alta produtividade, uma gama variada de defensivos agrícolas é utilizada em grande quantidade ao longo de todo o ano na região agrícola desses municípios. Entretanto, a utilização não criteriosa destes produtos pode comprometer a qualidade das águas superficiais e subterrâneas e, conseqüentemente, gerar sérios problemas para a flora e fauna nativas, para a saúde do trabalhador rural e de comunidades vizinhas.^{3,4}

Além da atividade agrícola com o uso intensivo de agrotóxicos, a qualidade das águas nos municípios de Rio Paranaíba, São Gotardo e Ibiá merece atenção especial visto que estes municípios se encontram localizados em uma região de nascentes com importantes afluentes para as Bacias Hidrográficas do Rio São Francisco-Sul e do Rio Paranaíba. Apesar da existência de indicadores referentes à contaminação da Bacia do Rio Paranaíba em áreas adjacentes, onde há predominância da agricultura com uso de agroquímicos,⁵ não existem, até o momento, informações se as práticas agrícolas destes municípios do PADAP corroboram, ou não, com os indicadores encontrados.

Os programas de monitoramento da qualidade de águas superficiais e/ou subterrâneas constituem uma maneira dos órgãos competentes avaliarem a qualidade destas em áreas de intensa atividade agrícola. Estes programas são realizados mediante análises laborato-

riais periódicas da água e/ou solo, em função dos pesticidas utilizados em uma determinada região.^{6,7} No entanto, devido ao grande número de produtos disponíveis atualmente,⁸ a identificação dos ingredientes ativos com maior potencial de contaminação tem sido realizada com vistas a priorizá-los e, conseqüentemente, reduzir o tempo e o custo das análises laboratoriais nestes programas.⁹ A partir da análise dos resultados obtidos também é possível para os produtores rurais selecionarem os defensivos agrícolas que oferecem menor risco de contaminação e os que devem ser evitados em regiões próximas a corpos d'água e/ou águas subterrâneas.

Uma vez que a estrutura química do princípio ativo norteia a sua dinâmica no ambiente, incluindo sua mobilidade e degradabilidade,¹⁰ é possível analisar o potencial de contaminação das águas utilizando as próprias características dos ingrediente ativos, por meio da modelagem matemática.¹⁰⁻¹³ Os resultados da análise são apresentados na forma de índices e intervalos numéricos, tais como os critérios da EPA¹⁴ e o índice de GUS¹⁵ para águas subterrâneas e o método de GOSS¹⁶ para águas superficiais. Para estudos envolvendo o potencial de contaminação de águas subterrâneas ainda podem ser utilizados outros modelos, dentre eles, o fator de retardamento RF (*Retardation Factor*) e de atenuação AF (*Attenuation Factor*), o índice LIX (*Leaching Index*) e o modelo TLPI (*Temperature Leaching Potential Index*).^{13,17-19}

A realização deste trabalho teve como objetivo identificar os ingredientes ativos com maior potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas da região do entorno dos municípios de Rio Paranaíba, São Gotardo e Ibiá iniciando, assim, a caracterização ambiental das atividades agrícolas praticadas nesta região do PADAP.

PARTE EXPERIMENTAL

Área de estudo

Os dados sobre o tipo de solo da região foram obtidos a partir do levantamento realizado pela EMBRAPA, em 2004,²⁰ e os dados

*e-mail: andreufvcrp@hotmail.com

climatológicos mediante consulta às normais climatológicas apresentadas no site do Instituto Nacional de Meteorologia.²¹ O levantamento das principais culturas praticadas na região do PADAP, dos produtos formulados e da época de aplicação dos mesmos foi realizado por meio de dois questionários semiestruturados, um deles foi dirigido às lojas e cooperativas que comercializam pesticidas e o outro, aos proprietários e trabalhadores rurais.

Caracterização dos pesticidas

A identificação dos princípios ativos, da classe química e das classificações toxicológica e ambiental dos produtos formulados mais utilizados na prática agrícola desses municípios foi realizada mediante consulta ao Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários.⁸ As propriedades físico-químicas dos ingredientes ativos foram obtidas a partir de pesquisa realizada em banco de dados de acesso livre e de artigos relacionados.^{11,12,22}

Análise de risco de contaminação

A análise de risco de contaminação de águas superficiais foi feita pelo método de GOSS,¹⁶ que propõe critérios que classificam cada princípio ativo em Alto, Médio ou Baixo potencial de contaminação associado ao sedimento ou dissolvido em água. Os parâmetros a serem considerados para Alto ou Baixo potencial de contaminação associado ao sedimento ou dissolvido em água estão sintetizados no Quadro 1. As substâncias que não se enquadram em nenhum dos critérios relacionados são consideradas como tendo médio potencial de transporte.

A análise de risco de contaminação de águas subterrâneas foi realizada de acordo com o índice de GUS e critérios da EPA.^{10,15} O índice de GUS é calculado com base nos valores de meia-vida no solo (DT_{50}) e coeficiente de adsorção ao carbono orgânico do solo (K_{oc}) do ingrediente ativo, de acordo com a Equação 1:

$$GUS = \log(DT_{50} \text{ solo}) \times (4 - \log(K_{oc})) \quad (1)$$

Com o valor de GUS obtido, os princípios ativos são classificados em uma das categorias, definidas por faixas pré-estabelecidas, conforme os seguintes intervalos: $GUS \leq 1,8 \Rightarrow$ não sofre lixiviação; $1,8 < GUS < 2,8 \Rightarrow$ faixa de transição; $GUS \geq 2,8 \Rightarrow$ provável lixiviação.

As análises, pelo método de GOSS e pelo índice GUS, foram realizadas utilizando o programa AGROSCRE,¹⁰ desenvolvido pela EMBRAPA Meio Ambiente e que facilita a análise do risco de contaminação das águas superficiais e subterrâneas pelos métodos supracitados. Para a realização da análise são necessárias as seguintes informações: valores de meia-vida no solo (DT_{50}), coeficiente de adsorção ao carbono orgânico do solo (K_{oc}) e solubilidade em água. Os resultados são exibidos em uma tabela, que apresenta a classificação inerente ao método de GOSS, o valor do índice GUS e a categoria na qual o ingrediente ativo do pesticida se enquadra.

De acordo com os critérios da EPA, são potenciais contaminantes de águas subterrâneas os ingredientes ativos que obedecem às seguintes inequações: solubilidade em água $> 30 \text{ mg L}^{-1}$; coeficiente de adsorção ao carbono orgânico - $K_{oc} < 300-500 \text{ mL g}^{-1}$; constante da lei de Henry - $K_H < 10^{-2} \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$; meia-vida no solo (DT_{50} solo) $> 14-21$ dias; meia-vida na água (DT_{50} água) > 175 dias.

Neste critério, também devem ser consideradas as condições de campo que favorecem a percolação no solo, entre elas: pluviosidade anual superior a 250 mm; região de estudo com solo poroso e a existência de aquífero não confinado.

Na análise pelos critérios da EPA, os princípios ativos foram classificados de acordo com o atendimento, ou não, aos parâmetros

Quadro 1. Critérios propostos para análise de risco de contaminação de águas superficiais por pesticidas pelo método de GOSS

Alto potencial associado ao sedimento
Meia-vida no solo ≥ 40 dias $K_{oc}^a = 1000 \text{ mL/g}$ ou Meia-vida no solo ≥ 40 dias $K_{oc} \geq 500 \text{ mL/g}$ Solubilidade em água = $0,5 \text{ mg/L}$
Alto potencial dissolvido em água
Meia-vida no solo > 35 dias $K_{oc} < 1000000 \text{ mL/g}$ Solubilidade em água $\geq 1 \text{ mg/L}$
Baixo potencial associado ao sedimento
Meia-vida no solo < 1 dia ou Meia-vida no solo ≤ 40 dias $K_{oc} \leq 500 \text{ mL/g}$ Solubilidade em água $\geq 0,5 \text{ mg/L}$ ou Meia-vida no solo ≤ 2 dias $K_{oc} \leq 500 \text{ mL/g}$ ou Meia-vida no solo ≤ 4 dias $K_{oc} \leq 900 \text{ mL/g}$ Solubilidade em água $\geq 0,5 \text{ mg/L}$ ou Meia-vida no solo ≤ 40 dias $K_{oc} \leq 900 \text{ mL/g}$ Solubilidade em água $\geq 2 \text{ mg/L}$
Baixo potencial dissolvido em água
$K_{oc} \geq 1000000 \text{ mL/g}$ ou Meia-vida no solo ≤ 1 dia $K_{oc} \leq 100 \text{ mL/g}$ ou Meia-vida no solo < 35 dias Solubilidade $< 0,5 \text{ mg/L}$

(a) Coeficiente de adsorção ao carbono orgânico do solo

supracitados, sendo considerados potenciais contaminantes aqueles princípios ativos que atenderam a mais da metade dos parâmetros utilizados (solubilidade em água, K_{oc} , K_H , DT_{50} no solo, pluviosidade média anual).¹¹⁻¹³

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Área de estudo

De acordo com a Carta de Solos da Região do Alto Paranaíba - MG predominam, na região em que se encontram os municípios em questão, solos classificados em Latossolo Vermelho e Latossolo Vermelho-Amarelo.²⁰

Gomes e Spadotto²³ descrevem Latossolos como solos profundos, com estrutura granular estável e bem drenados, favorecendo facilmente a movimentação vertical de solutos. Em geral, também constituem solos planos a levemente ondulados e ricos em argila, no entanto, relativamente pobres em matéria orgânica, à exceção do antigo Latossolo Roxo. Spadotto *et al.*²⁴ enfatizam o teor de matéria orgânica do solo como sendo de grande relevância para o mecanismo de sorção de pesticidas.

Estudos realizados por Gomes *et al.*³ mostraram que uma boa drenagem do solo ou a diminuição drástica da degradação do ingrediente ativo em função da percolação do mesmo no solo podem favorecer a imediata e intensa lixiviação.

Em virtude do exposto anteriormente, pode-se concluir que as características dos Latossolos como boa drenagem, baixo teor de matéria orgânica e a baixa declividade predominante na região do Alto Paranaíba favorecem a percolação de princípios ativos, contribuindo para aumentar o risco de contaminação de águas subterrâneas. Por outro lado, considerando que o escoamento superficial se relaciona inversamente à percolação,²⁵ áreas com maior declividade favorecem o escoamento e podem comprometer as águas superficiais, principalmente, quando estas se encontram próximas a áreas de aplicação dos pesticidas.

O clima da região é do tipo Cwb segundo a classificação climática de Köppen, de zona tropical semiúmida, com temperatura média mínima de 18 °C e média anual igual ou inferior a 22 °C, caracterizado pela presença de duas estações bem definidas, uma fria e seca, abrangendo os meses de abril a setembro e outra quente e chuvosa, que se estende de outubro a março, sendo a precipitação média próxima a 1500 mm por ano.²¹

Embora fatores meteorológicos como altas temperaturas médias do ar e do solo possam aumentar as taxas de degradação dos princípios ativos,²⁶ reduzindo os riscos de contaminação, a alta precipitação pluviométrica contribui para o aumento do potencial de contaminação pois favorece a taxa de lixiviação e o escoamento superficial dos ingredientes ativos.

Considerando que a precipitação pluviométrica observada na região é muito superior ao valor limite de 250 mm sugerido pelos critérios da EPA, o período de maior aplicação de pesticidas coincide com os meses de outubro a março e as características do solo são favoráveis à contaminação das águas superficiais e subterrâneas, conclui-se que existe a necessidade de uma caracterização ambiental mais detalhada da região.

Caracterização dos pesticidas utilizados na região

As unidades da Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural do Estado de Minas Gerais (EMATER-MG) de Rio Paranaíba, São Gotardo e Ibiá forneceram informações referentes aos produtores e trabalhadores rurais responsáveis pelas maiores áreas de cultivo da região e às lojas de defensivos agrícolas com significativa parcela de vendas no mercado operante destes municípios. A partir dessas informações realizou-se o levantamento em 19 lojas agropecuárias e nas duas maiores cooperativas agrícolas da região do Alto Paranaíba.

Os questionários incluíram em seu conteúdo, basicamente, perguntas relacionadas a quais pesticidas são mais utilizados e em qual quantidade são aplicados. Em relação à quantidade de ingrediente ativo aplicada em uma determinada área por um período de tempo definido, observou-se que há grande variação espacial. Desta forma, estudos *in loco* devem ser realizados, de modo a se obter dados mais precisos sobre a quantidade média de cada ingrediente ativo aplicada em cada área. É possível generalizar, com poucas exceções, que herbicidas são aplicados em maiores doses (médias de 500 a 1000 g ha⁻¹ aplicação⁻¹ de princípio ativo) do que fungicidas e inseticidas (médias de 50 a 250 g ha⁻¹ aplicação⁻¹ de princípio ativo).

Os produtos formulados mais utilizados em Rio Paranaíba, São Gotardo e Ibiá e seus respectivos princípios ativos, classes químicas, culturas de aplicação e classificação toxicológica e ambiental estão apresentados na Tabela 1. Pela análise dos produtos formulados quanto à toxicidade, observa-se que 39,6% se enquadram nas classes Produto Extremamente Tóxico e Altamente Tóxico (Classes I e II). Quanto à Classificação Ambiental, o uso desses produtos se torna mais preocupante, uma vez que 70,2% se distribuem entre as classes I e II (Produto Altamente Perigoso e Muito Perigoso ao Meio Ambiente). Esses resultados enfatizam a necessidade de estudos

pormenorizados e a revisão sobre a utilização destes pesticidas nas atividades agrícolas da região.

As propriedades físico-químicas importantes para as análises de risco de contaminação de ambientes aquáticos (solubilidade em água, coeficiente de adsorção ao carbono orgânico do solo - K_{oc} , meia-vida no solo, constante da lei de Henry - K_H e índice GUS) dos princípios ativos mais utilizados nos municípios de estudo estão sintetizadas na Tabela 2.

Em linhas gerais, quanto maior a persistência (meia-vida) e solubilidade em água e menor o coeficiente de adsorção à matéria orgânica e constante da lei de Henry para um princípio ativo, maior será seu transporte no ambiente e, conseqüentemente, maior sua probabilidade de contaminação de águas subterrâneas e superficiais. Pela análise da Tabela 2, pode-se observar que princípios ativos como Atrazina, Ciproconazol, Flutriafol, Tiametoxam, Imazetapir, dentre outros, apresentam características favoráveis ao transporte, enquanto que os ingredientes como β -ciflutrina, λ -cialotrina, Clorpirifós, Fluzinam, Trifloxistrobina, dentre outros, apresentam características desfavoráveis ao transporte.

Análises de risco de contaminação

As análises do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas dos princípios ativos estudados estão sintetizadas na Tabela 3.

Observa-se que dos princípios ativos estudados, 15,8% foram classificados em alto, 50,9% em médio e 33,3% em baixo potencial de contaminação de águas superficiais associado ao sedimento e 21,1% foram classificados em alto, 61,4% em médio e 17,5% em baixo potencial de contaminação de águas superficiais dissolvidos em água pelo método de GOSS.

Comparando os princípios ativos em relação aos dois meios de transporte (dissolvido em água e associado ao sedimento), é possível identificar aqueles com maior chance de serem transportados e, conseqüentemente, de contaminar águas superficiais, são eles: Atrazina, Azoxistrobina, Cipermetrina, Ciproconazol, Clorfluazurom, Endossulfam, Epoxiconazol, Flutriafol, Fomesafem, γ -cialotrina, Imazetapir, Linurom, Novaluron, Propiconazol, Teflubenzurom e Tiametoxam. Tais princípios ativos representam 26,3% do total analisado. Em função dos resultados encontrados, recomenda-se que estes ingredientes ativos sejam priorizados em estudos de monitoramento ambiental da região e que sejam utilizados criteriosamente nas práticas agrícolas regionais em áreas que apresentem condições favoráveis à contaminação.

Em relação às águas subterrâneas observa-se que 15,8% se enquadram como potenciais contaminantes (PC), 21,1% estão na faixa de transição (T) e 63,2% são classificados como não contaminantes (NC) pelo índice GUS. Pela análise realizada segundo os critérios da EPA, observou-se que 57,9% são enquadrados como contaminantes em potencial e 42,1% como não contaminantes em potencial. A análise considerando ambos os critérios (GUS e EPA) revelou que 36,8% se enquadram como contaminantes em potencial e 42,1% como não contaminantes em potencial.

Os ingredientes ativos classificados como contaminantes em potencial de águas subterrâneas segundo os critérios GUS e EPA foram: 2,4-D, Alacloro, Aldicarbe, Atrazina, Azoxistrobina, Bentazona, Carbenazim, Ciproconazol, Clorimurrom-etílico, Epoxiconazol, Flutriafol, Fomesafem, Imazetapir, Linurom, Metamidofós, Metamitrona, Metomil, Metribuzim, Nicosulfurom, Propiconazol e Tiametoxam.

Segundo Cohen *et al.*,¹⁴ compostos classificados na faixa de transição ou de potencial contaminante de acordo com o índice GUS requerem estudos adicionais usando métodos mais detalhados, no entanto, compostos classificados como não contaminantes em poten-

Tabela 1. Principais produtos comerciais utilizados na atividade agrícola praticada nos municípios de Rio Paranaíba, São Gotardo e Ibiá e seus princípios ativos, classe química, classificação toxicológica e ambiental e culturas em que são utilizados

Classe	Nome comercial	Princípio ativo	Classe química	Culturas	Classe toxicológica	Classe ambiental
Herbicidas	Roundup original	glifosato	glicina substituída	eucalipto, café, soja, milho, trigo	III	III
	Gesaprim GrDa	atrazina	triazina	milho	III	II
	Flex	fomesafem	éter difenílico	feijão, soja	I	II
	Afalon SC	linurom	ureia substituída	cenoura, alho, batata, cebola	III	II
	Basagran 480	bentazona	benzotiadiazinona	feijão, soja, milho, trigo	III	III
	Sencor 480	metribuzim	triazinona	batata, café, soja, trigo	IV	II
	Classic	clorimurrom-etílico	sulfonilureia	soja	III	III
	Goal BR	oxifluorfem	éter difenílico	café	III	II
	Sanson 40 SC	nicosulfurom	sulfonilureia	milho	IV	III
	Naja	lactofem	éter difenílico	soja	II	II
	Verdict R	fluazifope-p-butílico	ácido ariloxifenoxi-propiónico	soja, café, cebola, cenoura	II	II
	Gramoxone 200	dicloreto de paraquate	bipiridílio	batata, café, feijão, milho, soja, trigo	I	II
	Vezir	imazetapir	imidazolinona	feijão, soja	IV	III
	U 46 D-Fluid 2,4-D	2,4-D	ácido ariloxialcanoico	soja, trigo, milho	I	III
	Inseticidas	Alaclor Nortox	alacoloro	cloroacetanilida	café, milho, soja	II
Goltix		metamitrona	triazinona	beterraba	IV	IV
Thiodan EC		endossulfam	ciclodienoclorado	soja, café	II	I
Nexide		γ -cialotrina	piretroide	soja, milho, feijão, café, trigo	III	II
Atabron 50 EC		clorfluazurom	benzoilureia	soja, milho	I	II
Actara 250 WG		tiametoxam	neonicotinoide	café, batata, feijão, trigo	III	III
Temik 150		aldicarbe	metilcarbamato de oxima	café, batata	I	II
Lannate BR		metomil	metilcarbamato de oxima	milho, batata, soja, trigo	I	II
Rimon 100 EC		novaluron	benzoilureia	milho, soja	IV	II
Karatê 50 EC		λ -cialotrina	piretroide	milho, soja, cenoura, cebola, café, batata, feijão, trigo	II	I
Commanche 200 EC		cipermetrina	piretroide	soja, milho, café, cebola	III	III
Engeo Pleno		λ -cialotrina+tiametoxam	piretroide + neonicotinoide	soja, milho, batata, trigo, cebola, feijão	III	I
Nomolt 150		teflubenzurom	benzoilureia	soja, milho, batata, café	IV	II
Tamaron BR		metamidofós	organofosforado	feijão, cenoura, batata, soja	II	II
Cartap BR 500		cloridrato de cartap	bis tiocarbamato	café, batata, feijão, trigo	III	II
Orthene 750 BR	acefato	organofosforado	cenoura, batata, feijão, soja	IV	III	
Turbo	β -ciflutrina	piretroide	milho, trigo, alho, batata, café, cebola, feijão, soja	II	II	
Tracer	espinosade	espinosinas	milho, soja, batata	III	III	
Curyom 550 EC	lufenurum+profenofós	benzoiluréia+ organofosforado	café, soja	II	II	
Dimilin	diflubenzurom	benzoiluréia	milho, soja, trigo	IV	III	
Certero	triflumurom	benzoiluréia	batata, milho, soja, trigo, feijão	IV	III	
Imunit	α -cipermetrina+teflubenzurom	piretróide+benzoiluréia	milho, soja, feijão	III	II	
Abamex	abamectina	avermectina	feijão, cebola, batata	I	III	
Nufos 480 EC	clorpirifós	organofosforado	milho, café, feijão, soja, batata	I	II	
Fungicidas	Impact Duo	flutriafol+tiofanato-metflico	triazol+benzimidazol	milho, soja	III	III
	Verdadero 20 GR	ciproconazol+tiametoxam	triazol+neonicotinóide	café	IV	II
	Priori Xtra	azoxistrobina+ciproconazol	estrobilurina+triazol	milho, café, soja, trigo	III	II
	Opera	epoxiconazol+piraclostrobina	triazol+estrobilurina	soja, café, milho, trigo	II	II
	Derosal Plus	carbendazim+tiram	benzimidazol+ dimetil-ditiocarbamato	feijão, milho, soja	III	II
	Mancozeb Sipcam	mancozebe	alquileno bis(ditiocarbamato)	alho, batata, beterraba, café, cenoura, trigo, feijão	III	II
	Impact	flutriafol	triazol	café, soja, trigo	II	II
	Tiofanato Sanachem 500 SC	tiofanato-metflico	benzimidazol	beterraba, alho, feijão, trigo	IV	III
	Midas BR	famoxadona+mancozebe	oxazolidinadiona+alquileno bis(ditiocarbamato)	cenoura, batata, cebola, feijão	II	II

Tabela 1. continuação

Classe	Nome comercial	Princípio ativo	Classe química	Culturas	Classe toxicológica	Classe ambiental
Fungicidas	Curzate BR	cimoxanil+mancozebe	acetamida+alquileno bis(ditiocarbamato)	batata, cebola	III	III
	Approach Prima	ciproconazol+picoxistrobina	triazol+estrobilurina	soja	III	II
	Folicur 200 EC	tebuconazol	triazol	soja, alho, batata, beterraba, café, cebola, trigo, feijão, cenoura, milho	III	II
	Funginil	clorotalonil	isoflalonitrila	cenoura, batata, feijão	I	II
	Mertin 400	hidróxido de fentina	organoestânico	feijão	I	II
	Frownicide 500 SC	fluazinam	fenilpiridinilamina	feijão, batata, cebola	II	I
	Nativo	trifloxistrobina+tebuconazol	estrobilurina+triazol	alho, cebola, cenoura, feijão, milho, soja, trigo	III	II
	Sumilex 500 WP	procimidona	dicarboximida	alho, batata, cebola, cenoura, feijão	II	II
	Juno	propiconazol	triazol	feijão, soja, trigo	III	II
	Cabrio Top	metiram+piraclostrobina	alquileno bis(ditiocarbamato)+estrobilurina	alho, batata, cebola, cenoura, feijão	III	II
	Cuprozeb	mancozebe+oxicloreto de cobre	alquileno bis(ditiocarbamato)+inorgânico	alho, batata, beterraba, café, cenoura, cebola, feijão	IV	II

Tabela 2. Propriedades físico-químicas dos princípios ativos mais utilizados em Rio Paranaíba, São Gotardo e Ibiá

Princípio ativo	Solubilidade em água ^a (mg L ⁻¹)	Koc ^b (cm ³ g ⁻¹)	DT ₅₀ ^c no solo (dias)	K _H ^d (Pa m ³ mol ⁻¹)	Princípio ativo	Solubilidade em água ^a (mg L ⁻¹)	Koc ^b (cm ³ g ⁻¹)	DT ₅₀ ^c no solo (dias)	K _H ^d (Pa m ³ mol ⁻¹)
2,4-D	23180	56	10	1,30 x 10 ⁻⁰⁵	γ-cialotrina	0,000002	59677	50	3,19 x 10 ⁻² (e)
Abamectina	1,21	5638	30	2,70 x 10 ⁻⁰³	Glifosato	10500	21699	12	2,10 x 10 ⁻⁰⁷
Acefato	790000	2	3	5,15 x 10 ⁻⁰⁸	Hidróxido de fentina	1	3104	26	4,30 x 10 ⁻⁰²
Alacloro	240	124	14	3,20 x 10 ⁻⁰³	Imazetapir	1400	52	90	1,30 x 10 ⁻⁰²
Aldicarbe	4930	30	10	1,25 x 10 ⁻⁰⁵	Lactofem	0,5	10000	4	4,56 x 10 ⁻⁰³
α-cipermetrina	0,004	57889	35	6,90 x 10 ⁻⁰²	λ-cialotrina	0,005	157000	25	2,00 x 10 ⁻⁰²
Atrazina	35	100	75	1,50 x 10 ⁻⁰⁴	Linurom	63,8	620	48	2,00 x 10 ⁻⁰⁴
Azoxistrobina	6,7	423	70	7,30 x 10 ⁻⁰⁹	Lufenurom	0,046	41182	16,3	3,41 x 10 ⁻⁰²
Bentazona	570	51	13	7,20 x 10 ⁻⁰⁵	Mancozebe	6,2	998	0,1	5,90 x 10 ⁻⁰⁴
β-ciflutrina	0,0012	64300	13	8,10 x 10 ⁻⁰³	Metamidofós	200000	1	3,5	1,60 x 10 ⁻⁰⁶
Carbendazim	8	223	22	3,60 x 10 ⁻⁰³	Metamitrona	1770	80,7	30	8,95 x 10 ⁻⁰⁸
Cimoxanil	780	43,6	0,7	3,80 x 10 ⁻⁰⁵	Metiram	2	500000	1	5,40 x 10 ⁻⁰³
Cipermetrina	0,009	85572	60	2,00 x 10 ⁻⁰²	Metomil	55000	25	7	2,13 x 10 ⁻⁰⁶
Ciproconazol	93	390	114	5,00 x 10 ⁻⁰⁵	Metribuzim	1165	38	11,5	2,00 x 10 ⁻⁰⁵
Clorfluazurom	0,016	20790	90	5,41 x 10 ⁻⁰⁴	Nicosulfurom	7500	21	26	1,48 x 10 ⁻¹¹
Cloridrato de cartap	--	--	--	--	Novaluron	0,003	9598	72	2
Clorimurom-etílico	1200	106	40	1,70 x 10 ⁻¹⁰	Oxicloreto de cobre	--	--	--	--
Clorotalonil	0,81	850	22	2,50 x 10 ⁻⁰²	Oxifluorfem	0,116	12233	35	0,02382
Clorpirifós	1,05	8151	50	0,478	Picoxistrobina	3,1	898	20	6,00 x 10 ⁻⁰⁴
Dicloreto de para-quate	620000	100000	365	4,00 x 10 ⁻⁰⁹	Piraclostrobina	1,9	11000	32	5,31 x 10 ⁻⁰⁶
Diflubenzurom	0,08	4620	3	4,70 x 10 ⁻⁰⁴	Procimidona	2,46	378	7	2,65 x 10 ⁻⁰³
Endossulfam	0,32	11500	50	1,48	Profenofós	28	2016	7	1,65 x 10 ⁻⁰³
Epoxiconazol	7,1	1073	354	4,71 x 10 ⁻⁰⁴	Propiconazol	150	1086	214	9,20 x 10 ⁻⁰⁵
Espinosade	235	34600	14	1,89 x 10 ⁻⁰⁷	Tebuconazol	36	769	62	1,00 x 10 ⁻⁰⁵
Famoxadona	0,11	3740	6	4,60 x 10 ⁻⁰³	Teflubenzurom	0,01	26062	92	6,98 x 10 ⁻⁰³
Fluazifope-p-butílico	0,93	5836	28	0,056	Tiametoxam	4100	70	50	4,70 x 10 ⁻¹⁰
Fluazinam	0,135	16430	11	25,9	Tiofanato-metílico	20	207	0,6	8,10 x 10 ⁻⁰⁵
Flutriafol	130	252	1358	1,65 x 10 ⁻⁰⁸	Tiram	16,5	9629	15,2	3,30 x 10 ⁻⁰²
Fomesafem	50	50	86	2,00 x 10 ⁻⁰⁷	Trifloxistrobina	0,61	2377	7	2,30 x 10 ⁻⁰³
					Triflumurom	0,04	11981	22	1,79 x 10 ⁻⁰³

(a) solubilidade em água, determinada à 20 °C; (b) coeficiente de adsorção ao carbono orgânico do solo; (c) tempo de meia-vida no solo; (d) constante da lei de Henry à 25°C; (e) adimensional.

Tabela 3. Análise de risco de contaminação de águas subterrâneas pelo índice GUS e critérios da EPA e superficiais pelo método de GOSS

Princípio ativo	Águas subterrâneas			Águas superficiais		Princípio ativo	Águas subterrâneas			Águas superficiais	
	GUS ^a	EPA ^b	Ambos ^c	GOSS - SED. ^d	GOSS - DIS. ^e		GUS ^a	EPA ^b	Ambos ^c	GOSS - SED. ^d	GOSS - DIS. ^e
2,4-D	T ^f	PC ^g	PC	Baixo	Médio	γ -cualotrina	NC	NC	NC	Alto	Médio
Abamectina	NC ^h	PC	I ⁱ	Médio	Médio	Glifosato	NC	PC	I	Médio	Médio
Acefato	NC	PC	I	Baixo	Médio	Hidróxido de fentina	NC	NC	NC	Médio	Médio
Alacloro	T	PC	PC	Baixo	Médio	Imazetapir	PC	PC	PC	Médio	Alto
Aldicarbe	T	PC	PC	Baixo	Médio	Lactofem	NC	NC	NC	Médio	Médio
α -cipermetrina	NC	NC	NC	Médio	Médio	λ -cualotrina	NC	NC	NC	Médio	Baixo
Atrazina	PC	PC	PC	Médio	Alto	Linurom	T	PC	PC	Médio	Alto
Azoxistrobina	T	PC	PC	Médio	Alto	Lufenurom	NC	NC	NC	Médio	Baixo
Bentazona	T	PC	PC	Baixo	Médio	Mancozebe	NC	NC	NC	Baixo	Médio
β -ciflutrina	NC	NC	NC	Médio	Baixo	Metamidofós	T	PC	PC	Baixo	Médio
Carbendazim	T	PC	PC	Baixo	Médio	Metamitrona	PC	PC	PC	Baixo	Médio
Cimoxanil	NC	PC	I	Baixo	Médio	Metiram	NC	NC	NC	Baixo	Baixo
Cipermetrina	NC	NC	NC	Alto	Médio	Metomil	T	PC	PC	Baixo	Médio
Ciproconazol	PC	PC	PC	Médio	Alto	Metribuzim	T	PC	PC	Baixo	Médio
Clorfluazurom	NC	PC	I	Alto	Médio	Nicosulfurom	PC	PC	PC	Baixo	Médio
Cloridrato de cartap	I	I	I	I	I	Novaluron	NC	NC	NC	Alto	Médio
Clorimurrom-etílico	PC	PC	PC	Baixo	Alto	Oxicloreto de cobre	I	I	I	I	I
Clorotalonil	NC	NC	NC	Médio	Médio	Oxifluorfem	NC	NC	NC	Médio	Médio
Clorpirifós	NC	NC	NC	Médio	Baixo	Picoxistrobina	NC	NC	NC	Baixo	Médio
Dicloreto de paraquate	NC	PC	I	Alto	Baixo	Piraclostrobina	NC	PC	I	Médio	Médio
Diflubenzurom	NC	NC	NC	Médio	Baixo	Procimidona	NC	NC	NC	Baixo	Médio
Endossulfam	NC	NC	NC	Alto	Médio	Profenofós	NC	NC	NC	Médio	Médio
Epoxiconazol	T	PC	PC	Alto	Alto	Propiconazol	T	PC	PC	Alto	Alto
Espinosade	NC	PC	I	Médio	Médio	Tebuconazol	NC	PC	I	Baixo	Médio
Famoxadona	NC	NC	NC	Médio	Baixo	Teflubenzurom	NC	PC	I	Alto	Médio
Fluazifope-p-butílico	NC	NC	NC	Médio	Médio	Tiametoxam	PC	PC	PC	Médio	Alto
Fluazinam	NC	NC	NC	Médio	Baixo	Tiofanato-metílico	NC	PC	I	Baixo	Alto
Flutriafol	PC	PC	PC	Médio	Alto	Tiram	NC	NC	NC	Médio	Médio
Fomesafem	PC	PC	PC	Médio	Alto	Trifloxistrobina	NC	NC	NC	Médio	Médio
						Triflumurom	NC	PC	I	Médio	Baixo

(a) análise pelo índice de GUS; (b) análise pelos critérios da EPA; (c) categoria que atende as duas análises (GUS e EPA); (d) análise pelo método de GOSS: p.a. associado ao sedimento; (e) análise pelo método de GOSS: p.a. dissolvido em água; (f) faixa de transição; (g) contaminante em potencial; (h) não contaminante; (i) inconclusivo.

cial podem, seguramente, ser considerados como não contaminantes de águas subterrâneas. Sendo assim, recomenda-se que a utilização dos princípios ativos α -cipermetrina, β -ciflutrina, Cipermetrina, Clorotalonil, Clorpirifós, Diflubenzurom, Endossulfam, Famoxadona, Fluazifope-p-butílico, Fluazinam, γ -cualotrina, Hidróxido de fentina, Lactofem, λ -cualotrina, Lufenurom, Mancozebe, Metiram, Novaluron, Oxifluorfem, Picoxistrobina, Procimidona, Profenofós, Tiram e Trifloxistrobina, considerados como não contaminantes em potencial de águas subterrâneas segundo os critérios GUS e EPA, deva ser priorizada em práticas agrícolas realizadas em áreas com risco de contaminação em relação aos demais.

Em virtude do número reduzido de informações disponíveis sobre as propriedades físico-químicas dos ingredientes ativos em condições climáticas que retratem as observadas em países de clima tropical, os valores utilizados neste trabalho foram baseados em informações disponíveis para países de clima temperado. Ainda considerando que os valores das propriedades físico-químicas sejam referentes às condições ambientais de países de clima temperado, tem-se observado consonância entre os resultados fornecidos pela modelagem matemática e os obtidos, por meio de análises laboratoriais, em países de clima tropical. Em um estudo de monitoramento ambiental, Gomes *et al.*³

consideraram o índice GUS e a intensidade de aplicação dos pesticidas para selecionar os ingredientes ativos com maior potencial de contaminação. Estes autores selecionaram e, posteriormente, detectaram o herbicida Tebuthiuron em águas subterrâneas em Ribeirão Preto-SP.

Laabs *et al.*,²⁷ em um estudo laboratorial para monitorar a percolação de ingredientes ativos em Latossolos, verificaram que Clorpirifós, Endossulfam e λ -cualotrina permaneceram na camada superior do solo (0-15 cm), não representando, portanto, risco de contaminação para águas subterrâneas. No presente trabalho, os mesmos ingredientes ativos foram classificados como não contaminantes em potencial de águas subterrâneas, segundo os critérios GUS e EPA.

Vale ainda destacar que os resultados apresentados neste trabalho, referentes ao risco de contaminação de águas subterrâneas por ingredientes ativos, têm se mostrado consonantes com os obtidos a partir de modelos mais complexos, como o fator de atenuação (AF). Spadotto *et al.*,²⁴ utilizando o referido modelo, estudaram o potencial de lixiviação de 19 princípios ativos no perfil 0-60 cm de Latossolo. Verificaram que Aldicarbe e Metamidofós estavam entre os princípios ativos com maior potencial de contaminação, enquanto que Clorotalonil, Clorpirifós, Endossulfam, λ -cualotrina e Tiram apresentaram os menores valores de potencial.

As informações apresentadas aqui representam a etapa inicial da caracterização ambiental, em função dos pesticidas utilizados, das atividades agrícolas praticadas em municípios integrantes do PADAP. Os resultados representam novos indicadores ambientais para a região de estudo, contribuem para a identificação de princípios ativos a serem priorizados em programas de monitoramento ambiental e podem ser utilizados para selecionar produtos formulados para a prática agrícola em condições limites, como proximidade de corpos d'água e/ou águas subterrâneas.

CONCLUSÕES

Em função do estudo realizado, recomenda-se que os produtos formulados contendo os princípios ativos analisados sejam utilizados criteriosamente na prática agrícola regional ou, se possível, substituídos uma vez que 70,2% destes se enquadram na classificação ambiental altamente perigoso (Classe I) e muito perigoso ao meio ambiente (Classe II). Em relação à toxicidade, observou-se que 39,6% de tais produtos se enquadram nas classes Produto Extremamente Tóxico e Altamente Tóxico (Classes I e II).

Conclui-se ainda que o risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas deve ser considerado, visto que dos princípios ativos estudados 26,3% se apresentaram com maiores chances de contaminação de águas superficiais pelo método de GOSS, considerando os dois meios de transporte (dissolvido em água e associado ao sedimento).

Considerando a análise segundo os critérios GUS e EPA, 36,8% dos ingredientes se apresentaram como potenciais contaminantes de águas subterrâneas. Este resultado enfatiza a necessidade da implantação de programas de monitoramento ambiental na região, priorizando estes princípios ativos e a utilização criteriosa dos mesmos em situações limite como proximidade de águas subterrâneas.

A realização deste estudo representou o marco inicial na caracterização ambiental da área agrícola de Rio Paranaíba, incluindo os municípios de São Gotardo e Ibiá. Espera-se que os resultados obtidos possam ser utilizados para nortear a elaboração e o desenvolvimento de trabalhos de pesquisa mais detalhados que venham a assegurar a sustentabilidade e contribuir para a preservação do equilíbrio ambiental e da qualidade de vida da população.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica do primeiro autor.

REFERÊNCIAS

1. Silva, L. L.; *Caminhos de Geografia* **2000**, *1*, 24.
2. <http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1>, acessada em Fevereiro 2009 e Março 2011.
3. Gomes, M. A. F.; Spadotto, C. A.; Lanchotte, V. L.; *Pesticidas: Rev. Ecotoxicol. Meio Amb.* **2001**, *11*, 65.
4. Baird, C.; *Química ambiental*. 2ª ed., Bookman: Porto Alegre, 2002.
5. <http://aguas.igam.mg.gov.br/aguas/htmls/downloads.htm>, acessada em Abril 2008 e Março 2011.
6. Filizola, H. F.; Ferracini, V. L.; Sans, L. M. A.; Gomes, M. A. F.; Ferreira, C. J. A.; *Pesq. Agrop. Bras.* **2002**, *37*, 659.
7. Ribeiro, M. L.; Lourencetti, C.; Pereira, S. Y.; Marchi, M. R. R.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 688.
8. http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons, acessada em Dezembro 2009 e Março 2011.
9. Spadotto, C. A.; Gomes, M. A. F.; Luchini, L. C.; Andréa, M. M.; *Monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos: princípios e recomendações*, Embrapa Meio Ambiente: Jaguariuna, 2004.
10. Pessoa, M. C. P. Y.; Ferracini, V. L.; Chaim, A.; Scramin, S.; *AGROSCORE; Apoio à Avaliação de Tendências de Transporte de Princípios Ativos de Pesticidas*, Embrapa Meio Ambiente: Brasil, 2004.
11. Ferracini, V. L.; Pessoa, M. C. Y. P.; Silva, A. S.; Spadotto, C. A.; *Pesticidas: Rev. Ecotoxicol. Meio Amb.* **2001**, *11*, 1.
12. Dores, E. F. G. de; De-Lamonica-Freire, E. M.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 27.
13. Lourencetti, C.; Ribeiro, M. L.; Santiago-Silva, M.; Spadotto, C. A.; *Pesticidas: Rev. Ecotoxicol. Meio Amb.* **2005**, *15*, 1.
14. Cohen, S. Z.; Wauchope, R. D.; Klein, A. W.; Eadsforth, C. V.; Graney, R.; *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 2109.
15. Gustafson, D. I.; *Environ. Toxicol. Chem.* **1989**, *8*, 339.
16. Goss, D. W.; *Weed Technol.* **1992**, *6*, 701.
17. Rao, P. S. C.; Hornsby, A. G.; Jessup, R. E.; *Soil Crop Sci. Soc. Florida* **1985**, *44*, 1.
18. Spadotto, C. A.; *Pesticidas: Rev. Ecotoxicol. Meio Amb.* **2002**, *12*, 2002.
19. Paraíba, L. C.; Spadotto, C. A.; *Chemosphere* **2002**, *48*, 905.
20. http://www.cnps.embrapa.br/solosbr/pdfs/bpd44_2004_alto_paranaiba%20.pdf, acessada em Novembro 2008 e Março 2011.
21. <http://www.inmet.gov.br/html/clima/mapas/?mapa=prec>, acessada em Abril 2010 e Março 2011.
22. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/index.htm>, acessada em Janeiro 2010 e Março 2011.
23. Gomes, M. A. F.; Spadotto, C. A.; *Subsídio à Avaliação de Risco Ambiental de Agrotóxicos em Solos Agrícolas Brasileiros*, Embrapa Meio Ambiente: Jaguariuna, 2004.
24. Spadotto, C. A.; Filizola, H.; Gomes, M. A.; *Pesticidas: Rev. Ecotoxicol. Meio Amb.* **2001**, *11*, 127.
25. Gomes, M. A. F.; Spadotto, C. A.; Pessoa, M. C. P. Y.; *Pesticidas: Rev. Ecotoxicol. Meio Amb.* **2002**, *12*, 169.
26. Castillo, L. E.; De La Cruz, E.; Ruppert, C.; *Environ. Toxicol. Chem.* **1997**, *16*, 41.
27. Laabs, V.; Amelung, W.; Pinto, A.; Zech, W. J.; *Environ. Qual.* **2000**, *31*, 256.