



XXII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS

26 de novembro a 01 de dezembro de 2017

Florianópolis- SC

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO DE PESTICIDAS EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NA BACIA DO RIO PARDO (G-90)

*Giovanna Ramos Garcez^{*1,2}; Gabriela Borges Soares^{1,2}; Daniela Govoni Sotelo^{1,2}; Heldiane Souza dos Santos^{1,2}; Cássio Stein Moura^{1,3}*

Resumo – O Rio Grande do Sul é conhecido nacionalmente pela produção de fumo, arroz, maçã, uva, trigo e soja. Essa alta produtividade é relacionada diretamente ao uso extensivo de fertilizantes, agrotóxicos e corretivos de pH. Uma carga muito elevada de agentes contaminantes é utilizada nos solos e tem grande potencialidade de atingir as águas subterrâneas. Existem aquíferos que mesmo com alta vulnerabilidade não possuem perigo de poluição pela ausência de cargas contaminantes. Por outro lado, em muitos casos não se conhece o potencial de contaminação das substâncias aplicadas sobre seu solo. Em certa medida, todos os aquíferos são vulneráveis à poluição, mas, a vulnerabilidade depende tanto do tipo de contaminante como do cenário de poluição. Por conseguinte, é de extrema importância o conhecimento do comportamento químico desses produtos. Existem diferentes modelos que avaliam o potencial de contaminação das águas subterrâneas. Neste trabalho foram utilizados: o índice de GUS, o método de GOSS e os critérios de EPA para a verificação do potencial de contaminação de águas subterrâneas na região da bacia do Rio Pardo (G-90).

Palavras-Chave – Contaminação, águas subterrâneas, agrotóxicos.

EVALUATION OF POTENTIAL CONTAMINATION OF PESTICIDES IN GROUNDWATER IN THE RIO PARDO BASIN (G-90)

Abstract – Rio Grande do Sul is known nationally for the production of tobacco, rice, apple, grape, wheat and soybean. Such high productivity is directly related to the extensive use of fertilizers, agrochemicals and pH correctives. A very high load of pollutants is used in soils and present great potential to reach groundwater. There are aquifers that, even with high vulnerability, are not contaminated because of the absence of pollutants. On the other hand, in many cases the potential of contamination of the applied substances on their soil is not known. To some extent, all aquifers are vulnerable to pollution, but vulnerability depends on both the type of contaminant and the pollution scenario. Therefore, knowledge of the behavior of these products is extremely important. There are different models to assess the

¹Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 90619-900.

²Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS, Porto Alegre, Brasil, 90619-900.

³Faculdade de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 90619-900.

*gigarcez@gmail.com



XXII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS

26 de novembro a 01 de dezembro de 2017

Florianópolis- SC

potential for contamination of groundwater. In this work, the GUS index, the GOSS method and the EPA criteria were used to verify the potential of groundwater contamination in the Rio Pardo basin region.

Keywords – Contamination, groundwater, agrotoxics

INTRODUÇÃO

Diversos estudos apontam os agrotóxicos como um dos principais poluentes de águas subterrâneas. A intensa atividade agrícola em regiões com reservatórios subterrâneos atua como fator potencializador da vulnerabilidade desses recursos. Os programas de monitoramento da qualidade de águas superficiais e/ou subterrâneas constituem uma maneira dos órgãos competentes avaliarem a qualidade da água em áreas de intensa atividade agrícola (Gomes e Barizon, 2014; Gonçalves et al, 2013; Silva et al. 2011; Torres et al, 2015). Anualmente, 3 bilhões de quilogramas de pesticidas são utilizados no mundo, e, no ano de 2008, o Brasil assumiu o primeiro lugar mundial em consumo de agrotóxicos (Ghimire e Woodward, 2013; Gomes e Barizon, 2014). No Brasil, as vendas anuais de agrotóxicos e afins, entre os anos de 2000 a 2013, aumentaram de 246.284,53 toneladas de ingrediente ativo em 2000 para 495.764,55 toneladas em 2013. Essa grande quantidade de substâncias utilizadas se deve ao fato de que atualmente, 27,6% do território nacional é ocupado com atividades agrossilvipastoris, um número expressivo, principalmente se comparado às áreas destinadas a preservação, que somam cerca de 10% (Manzatto et al, 2002).

Pesticidas têm sido amplamente distribuídos, e seus traços têm sido detectados em todas as áreas do meio ambiente: ar, água e solo (Yadav, 2015). Estudos de monitoramento na região sul apontam a presença de fipronil, imazetapir, clomazone, imazapic e quinclorac em amostras de águas subterrâneas coletadas nas zonas de plantio de arroz, sendo fipronil acima do limite recomendado pela Comunidade Europeia (Silva et al., 2011). Mattos et al. (2011) ao realizarem estudos de monitoramento de agrotóxicos em áreas piloto da produção integrada de arroz irrigado na planície costeira externa e fronteira oeste do Rio Grande do Sul, no período 2007/2008, encontraram resíduos de 3 hidroxí-carbofurano, clomazona, cialofop butílico, 2,4-D (2,4-diclorofenoxiacético), azoxistrobina, bentazona, difenoconazol, edifenfós, etoxissulfurom, fipronil, glifosato, imazetapir, mancozebe, oxadiazona, oxifluorfen, penoxsulam, propanil, tebuconazol, tetraconazol, tiabendazol, tiobencarbe. É importante salientar que, além da presença dos compostos aplicados, ainda há o risco de contaminação dos seus produtos de degradação no ambiente após sua utilização, que podem ser por vezes ainda mais prejudiciais do que os compostos de origem (Silva et al., 2015).



XXII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS

26 de novembro a 01 de dezembro de 2017

Florianópolis- SC

As atividades agrícolas são conhecidas como fonte de poluição de águas subterrâneas e superficiais. A aplicação excessiva dessas substâncias, como reportada em casos onde apenas 0,1% do pesticida aplicado efetivamente atinge o alvo, pode acarretar na potencialização da vulnerabilidade natural da região por diversos mecanismos (Lourencetti et al., 2010). Os principais processos que ocorrem após a aplicação dos agrotóxicos no solo são: lixiviação, escoamento superficial, sorção, degradação química e biológica e volatilização. A lixiviação se caracteriza pela infiltração dos produtos até as camadas mais profundas. Ela depende da umidade e porosidade do solo, podendo atingir o lençol freático, sendo o principal mecanismo de contaminação de águas subterrâneas. Nas águas superficiais, o escoamento se caracteriza como a principal ameaça, podendo contaminar reservatórios, lagos e rios (Demoliner, 2008; Rebelo e Caldas, 2014).

Vários modelos têm sido usados para avaliar a probabilidade de contaminação de água subterrânea. Estes modelos levam em consideração, isoladamente ou em conjunto, as propriedades físico-químicas dos pesticidas e do solo e as condições do ambiente. A aplicação desses modelos é importante para seleção dos princípios ativos que devem ser prioritariamente analisados em programas de monitoramento ambiental e também para o estabelecimento de indicadores ambientais (Andrade et al., 2011).

MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE RISCO DE CONTAMINAÇÃO

Estudos de aplicação de modelos de *screening* para a avaliação do potencial de risco de contaminação de águas subterrâneas têm sido cada vez mais empregados devido à facilidade na obtenção dos parâmetros e ao baixo custo, através da determinação preliminar dos compostos de maior interesse para eventuais análises complementares para comprovação dos resultados teóricos. Diferentes critérios podem ser empregados para produção desses modelos. Entretanto, os parâmetros mais utilizados são os adotados pela EPA (*Environmental Protection Agency*), índice de GUS e o método de GOSS (Primel et al., 2005; Zini, 2016).

Os critérios sugeridos pela EPA para classificar substâncias como potenciais contaminantes são: solubilidade em água > 30 mg/L, coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo (K_{oc}) $< 300-500$; constante da Lei de Henry (K_H) $< 10^{-2}$ Pa m³/mol; negativamente carregado a pH normal do ambiente (pH 5-8); meia-vida no solo ($t_{1/2}$ ou DT_{50}) $> 14-21$ dias; meia-vida na água > 175 dias (Lourencetti et al., 2010; Primel et al., 2005).

O índice de GUS (*Groundwater Ubiquity Score*) proposto por Gustafson em 1989, indica o potencial de lixiviação, a partir do coeficiente de adsorção à matéria orgânica no solo e da meia-vida do produto no solo, de acordo com a equação 1 (Silva et al., 2011).

$$GUS = \log (t_{1/2} \text{ solo}) \times (4 - \log K_{oc}) \quad (1)$$



XXII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS
26 de novembro a 01 de dezembro de 2017
Florianópolis- SC

Uma vez calculado, os agrotóxicos podem ser classificados através desse índice conforme os intervalos:

- $GUS < 1,8$: é improvável que ocorra lixiviação;
- $1,8 < GUS < 2,8$: zona de transição;
- $GUS > 2,8$: provavelmente lixiviam.

O método de GOSS avalia, em alto, médio ou baixo, o potencial do agrotóxico de ser transportado dissolvido em água superficial (GOSS Sup.) ou associado ao sedimento em suspensão (GOSS Sed.), baseado no tempo de meia-vida no solo (DT_{50}), na solubilidade em água (S_w) e no K_{oc} . Os critérios utilizados para a classificação são apresentados na tabela 1. As substâncias que não se enquadram em nenhum dos critérios são classificadas como tendo potencial médio de poluição em águas (MPTDA) e em solos (MPTAS) (Filizola et al., 2005; Rebelo e Caldas, 2014).

Tabela 1 - Critérios utilizados para a avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais (Filizola, 2005).

DT_{50} no solo (dias)	K_{oc} (mL/g)	Solubilidade em água ($\mu\text{g/mL}$)
Alto potencial de transporte associado ao sedimento (APTAS)		
≥ 40	≥ 1000	-----
≥ 40	≤ 500	$\leq 0,5$
Baixo potencial de transporte associado ao sedimento (BPTAS)		
≤ 1	-----	-----
≤ 2	≤ 500	-----
≤ 4	≤ 900	$\geq 0,5$
≤ 40	≤ 500	$\geq 0,5$
≤ 40	≤ 900	≥ 2
Alto potencial de transporte dissolvido em água (BPTDA)		
> 35	< 100.000	≥ 1
-----	≤ 700	$10 \leq \text{solubilidade} \leq 100$
Baixo potencial de transporte dissolvido em água (BPTDA)		
≤ 1	≥ 1.000	-----
< 35	-----	$< 0,5$
-----	≥ 100.000	-----



XXII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS

26 de novembro a 01 de dezembro de 2017

Florianópolis- SC

Andrade et al. (2011) aplicou os critérios da EPA, o índice de GUS e o método de GOSS em conjunto para avaliar os pesticidas utilizados na região do Alto Paranaíba em Minas Gerais. Dos cerca de 60 componentes analisados, 26,3% apresentaram maiores chances de contaminação em águas superficiais pelo método de GOSS, e 36,8% se apresentaram como potenciais contaminantes de águas subterrâneas. O estudo conclui que um acompanhamento do uso desses compostos na região deva ser estabelecido como forma de monitoramento. O presente trabalho visou aplicar o índice de GUS, o método de GOSS e os critérios de EPA para avaliação da vulnerabilidade dos solos em relação a pesticidas usados na região da bacia do Rio Pardo, G-90, salientando o município de Santa Cruz do Sul.

METODOLOGIA

Utilizou-se como base para a seleção dos pesticidas o relatório Levantamento do Uso e da Criticidade dos Agrotóxicos Usados no Estado do Rio Grande do Sul, elaborado em 2010 pelo Centro de Vigilância em Saúde da Secretaria de Saúde (CEVS/SES). O principal objetivo deste documento foi identificar e quantificar os agrotóxicos utilizados nas principais culturas agrícolas de cada bacia hidrográfica do Estado do Rio Grande do Sul. As quantidades de agrotóxicos aplicadas foram estimadas através de questionários realizados com diferentes grupos em 72 municípios do Estado.

No presente trabalho, a área de estudo selecionada foi a Bacia do Rio Pardo (G-90), onde se destaca o município de Santa Cruz do Sul, localizado na região do Vale do Rio Pardo, na encosta inferior do nordeste do Estado do Rio Grande do Sul, a cerca de 150 km de Porto Alegre. Dentre as atividades econômicas desenvolvidas na cidade enfatiza-se a agricultura, onde há o predomínio, entre as diversas culturas, do plantio de tabaco e de arroz. As atividades agrícolas foram investigadas por diversos autores devido ao alto potencial de risco de contaminação do solo e de águas através do uso de agroquímicos. Essas substâncias tem alto potencial de contaminação de diversas formas, seja pelo seu princípio ativo, seja por seus derivados, portanto, isso acaba dificultando a sua identificação e o controle da contaminação (Silva et al., 2011). Os dados relativos aos principais agrotóxicos mais empregados na região e suas propriedades físico-químicas são apresentados na tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades físico químicas dos pesticidas mais utilizados na bacia G-90.

Princípio ativo	Solubilidade em água (mg/L)	K _{oc}	DT ₅₀	K _H (Pa m ³ mol ⁻¹)	Classe toxicológica
Glifosato	10500	21699	12	2,10 x 10 ⁻⁷	III
Atrazina	35	100	75	1,50 x 10 ⁻⁴	III
Mancozeb	6,2	998	0,1	5,90 x 10 ⁻⁴	III
Clomazone	1102,00	300	24	4,20 x 10 ⁻³	III
2,4-D	23180	56	10	1,30 x 10 ⁻⁵	I



XXII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS

26 de novembro a 01 de dezembro de 2017

Florianópolis- SC

Metamidofós	200000	1	3,5	$1,60 \times 10^{-6}$	II
Acefato	790000	2	3	$5,15 \times 10^{-8}$	IV
Trifloxistrobina	0,61	2377	7	$2,30 \times 10^{-3}$	III
Triflumurom	0,04	11981	22	$1,79 \times 10^{-3}$	IV
Endosulfan	0,32	11500	50	1,48	II

Com relação às águas subterrâneas, compostos com maior solubilidade em água, baixa adsorção à matéria orgânica e tempo de meia-vida no solo relativamente altos apresentam maior probabilidade de atingir as águas. De acordo com a tabela 2, foi possível concluir que glifosato, clomazone, 2,4-diclorofenoxiacético, matamidofos e acefato podem trazer riscos de contaminação às águas subterrâneas, visto que suas solubilidades em águas são consideradas altas. A maioria dos pesticidas da tabela 2 apresentam elevado tempo de meia-vida, tendo com maiores valores em ordem decrescente atrazina, endosulfan, clomazone e trifumurom. Em relação a classe toxicológica, 2,4-diclorofenoxiacético, metamidofós e endosulfan são as substâncias que apresentam maior risco por estarem classificados nas classes Produto Extremamente Tóxico (I) e Altamente Tóxico (II).

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	EPA	GUS	GOSS Sed.	GOSS Sup.
Glifosato	PC	NC	Médio	Médio
Atrazina	PC	PC	Médio	Alto
Mancozeb	NC	NC	Baixo	Médio
Clomazone	PC	T	Baixo	Médio
2,4-D	PC	T	Baixo	Médio
Metamidofós	PC	T	Baixo	Médio
Acefato	PC	NC	Baixo	Médio
Trifloxistrobina	NC	NC	Médio	Médio
Triflumurom	PC	NC	Médio	Baixo
Endosulfan	NC	NC	Alto	Médio

PC = potencial contaminante; NC = não contaminante; T = transição;

Na avaliação realizada seguindo o método de GOSS (tabela 3), que analisa os riscos em relação às águas superficiais a atrazina é o único composto que apresenta alto potencial de transporte dissolvido em água, tendo os demais, potencial médio, e o endosulfan, baixo. Em relação ao transporte associado ao sedimento, o endosulfan é o único que apresenta alto potencial no transporte do sedimento em suspensão, glifosato, atrazina, trifloxistrobina e triflumurom médio e os demais baixo.



XXII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS

26 de novembro a 01 de dezembro de 2017

Florianópolis- SC

Utilizando a combinação dos critérios da EPA e método de GUS, glifosato, atrazina, clomazone, 2,4-diclorofenoxiacético, metamidofós, acefato e triflumurom apresentam algum nível de potencial de contaminação e devem ser monitorados através de técnicas de investigação com coletas de amostras.

CONCLUSÃO

Embora não sejam levados em consideração aspectos relacionados ao solo e ao clima, a análise do potencial de lixiviação mostra-se como uma ferramenta útil na avaliação do potencial de contaminação das substâncias aplicadas no solo. Com relação aos dados estimados, a atrazina pode representar maior risco de contaminação, devido a suas propriedades físico-químicas e por ser uma das mais utilizadas na região, o que pode ocasionar seu acúmulo em água (tanto superficial quanto subterrânea) e sedimento. Já o composto 2,4-diclorofenoxiacético, apesar de apresentar valores intermediários de risco de contaminação, é classificado como extremamente tóxico, podendo também ser considerado como um risco ao meio ambiente.

Agradecimentos: Capes, IPR/PUCRS (Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais).

REFERÊNCIAS

ANDRADE, A. S.; QUEIROZ, V. T.; LIMA, D. T.; DRUMOND, L. C. D. (2011). Análise de risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas em municípios do Alto Paranaíba - MG. *Química Nova*, v. 34, n. 7, p. 1129–1135.

DEMOLINER, A. (2008). Otimização e Validação de Metodologia Analítica Empregando SPE e LC-ESI-MS/MS para Determinação de Multiclasses de Agrotóxicos e Metabólitos em Água de Superfície e de Abastecimento Público. Universidade Federal de Rio Grande.

FILIZOLA, H. F.; FERRACINI, V. L.; ABAKERLI, R. B., GOMES, M. A. F. (2005). Monitoramento de agrotóxicos e qualidade das águas em área de agricultura irrigada. *Revista Brasileira de Agrociências*, Pelotas, v. 11, n. 2, p. 245-250.

GHIMIRE, N.; WOODWARD, R. T. (2013). Under- and over-use of pesticides: An international analysis. *Ecological Economics*, v. 89, p. 73–81.

GOMES, M. A. F.; BARIZON, R. R. M. (2014). Panorama da Contaminação Ambiental por Agrotóxicos e Nitrato de origem Agrícola no Brasil: cenário 1992/2011. Embrapa Meio Ambiente Jaguariúna, SP.

GONÇALVES, F. F.; MATOS, F. DA S. DE; ZANELLA, R. (2013). Determinação de resíduos de herbicidas em águas de lavoura de arroz irrigado empregando Extração em Fase



XXII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS

26 de novembro a 01 de dezembro de 2017

Florianópolis- SC

Sólida e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detecção por Arranjo de Diodos. *Scientia Chromatographica*, v. 5, n. 2, p. 89–100.

LOURENCETTI, C.; RIBEIRO, M. L.; SANTIAGO-SILVA, M. (2010) Avaliação do Risco de Contaminação da Água por Pesticidas e seu Tópicos. *XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas*. Anais.

MANZATTO, C. V.; JUNIOR, E. D. F.; PERES, J. R. R. (2002). Uso Agrícola dos Solos Brasileiros. Embrapa. Rio de Janeiro.

MATTOS, M. L. T.; MARTINS, J. F. S.; NUNES, C. D. M.; MOURA NETO, F. P.; MAGALHÃES JÚNIOR, A.; PETRINI, J. A.; SANTOS, I. B. (2011). Monitoramento de agrotóxicos em áreas piloto da produção integrada de arroz irrigado na planície costeira externa e fronteira oeste do Rio Grande do Sul. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 4 p. (Embrapa Clima Temperado. Documentos, 197).

PRIMEL, E. G.; ZANELLA, R.; KURZ, M. H. S.; GONÇALVES, F. F.; MACHADO, S. O.; MARCHEZAN, E. (2005). Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil: Predição teórica e monitoramento. *Química Nova*, v. 28, n. 4, p. 605–609.

REBELO, R. M.; CALDAS, E. D. (2014). Avaliação de Risco Ambiental de Ambientes Aquáticos Afetados pelo uso de Agrotóxicos. *Química Nova*, v. 37, n. 7, p. 1199–1208.

SILVA, D. R. O.; AVILA, L. A.; AGOSTINETTO, D.; BUNDT, D. C. (2011). Ocorrência de agrotóxicos em águas subterrâneas de áreas adjacentes a lavouras de arroz irrigado. *Química Nova*, v. 34, n. 5, p. 748–752.

SILVA, R. O. .; CARDOSO, C. A. L.; SCORZA JÚNIOR, R. P. (2015). Desenvolvimento e validação de um método analítico para quantificação de atrazina, do fipronil e seus produtos de degradação em amostras de solo por cromatografia líquida de alta eficiência. *Ciência e Natura*, v. 37, n. 4, p. 693–702.

TORRES, N. H.; FERREIRA, L. F. R.; AMÉRICO, J. H. P. (2015). Análise de resíduos de agrotóxicos em água subterrânea proveniente do Aquífero Guarani. *Bioenergia em revista: diálogos*, ano 5, n. 2, p. 36–49.

YADAV, I. C.; DEVI, N. L.; SYED, J. H.; CHENG, Z.; LI, J.; ZHANG, G.; JONES, K. C. (2015). Current status of persistent organic pesticides residues in air, water, and soil, and their possible effect on neighboring countries: A comprehensive review of India. *Science of the Total Environment*. v. 511, p. 123-137.

ZINI, L. B. Contaminação de agrotóxicos na água para consumo humano no RS: avaliação de riscos, desenvolvimento e validação de método empregando SPE e LC-MS/MS. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.