

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,
MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS
ESCOLA DE ENGENHARIA

USO DE AGROTÓXICOS, CONTAMINAÇÃO DE
MANANCIAIS E ANÁLISE DA LEGISLAÇÃO
PERTINENTE: UM ESTUDO NA REGIÃO DE
MANHUAÇU-MG

Alexandra Fátima Saraiva Soares

Belo Horizonte

2011

Alexandra Fátima Saraiva Soares

**USO DE AGROTÓXICOS, CONTAMINAÇÃO DE
MANANCIAS E ANÁLISE DA LEGISLAÇÃO
PERTINENTE: UM ESTUDO NA REGIÃO DE
MANHUAÇU-MG**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Caracterização, Prevenção e Controle da Poluição

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Mônica Maria Diniz Leão
Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da
Escola de Engenharia da UFMG

Coorientadora: Prof^ª Dr^ª Ana Clara Mourão Moura
Departamento de Urbanismo da Escola de Arquitetura da
UFMG

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2011

S676u

Soares, Alexandra Fátima Saraiva.
Uso de agrotóxicos, contaminação de mananciais e análise da
legislação pertinente [manuscrito] : um estudo na região de Manhuaçu - MG
/ Alexandra Fátima Saraiva Soares.– 2011.
294 f.: il.

Orientadora: Mônica Maria Diniz Leão.
Coorientadora: Ana Clara Mourão Moura.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de
Engenharia.

Anexos: f. 270-294.
Bibliografia: f. 254-269.

1. Engenharia sanitária – Teses. 2. Meio ambiente – Teses. 3. Produtos
químicos agrícolas – Teses. 4. Avaliação de riscos ambientais – Teses. 5.
Água – Poluição – Teses. I. Leão, Mônica Maria Diniz. II. Moura, Ana Clara
Mourão. III. Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.
IV. Título.

CDU: 628(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos

Avenida Antônio Carlos, 6627 - 4º andar - 31270-901 - Belo Horizonte - BRASIL

Telefax: 55 (31) 3409-1882 - posgrad@desa.ufmg.br

<http://www.smarh.eng.ufmg.br>

FOLHA DE APROVAÇÃO

Uso de Agrotóxicos, Contaminação de Mananciais e
Análise da Legislação Pertinente:
Um Estudo na Região de Manhuaçu-MG

ALEXANDRA FÁTIMA SARAIVA SOARES

Tese defendida e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Senhores:

Prof. MÔNICA MARIA DINIZ LEÃO

Prof. ANA CLARA MOURÃO MOURA

Prof. CAMILA COSTA DE AMORIM

Prof. MARCOS ROCHA VIANNA

Prof. ANTÔNIO ALBERTO DA SILVA

Prof. DIONE MARI MORITA

Aprovada pelo Colegiado do PG SMARH

Prof. Marcia Maria Lara Pinto Coelho
Subcoordenadora

Versão Final aprovada por

Prof. Mônica Maria Diniz Leão
Orientadora

Belo Horizonte, 19 de dezembro de 2011.

À minha família, em especial à minha mãe e ao meu marido Renato.

AGRADECIMENTOS

A Deus, agradeço por mais esta conquista.

À minha querida família: minha mãe Marta, exemplo de determinação, meus irmãos: Geraldo, Eula, Norma e Felismina pelo apoio e compreensão. Aos meus queridos sobrinhos e afillhada. Ao meu pai Alcides, que sempre me ilumina.

Ao meu marido Renato, por todo amor, carinho, apoio e confiança despendidos.

À Professora Mônica Maria Diniz Leão pela oportunidade, orientação, confiança, amizade e contribuições para a realização deste trabalho.

À Professora Ana Clara Mourão Moura pela coorientação nesta pesquisa, pela confiança e valiosas contribuições.

Aos alunos e amigos que participaram com grande dedicação do grupo de pesquisa, formando uma equipe comprometida: Elizângela Pinheiro, Márcio Vianna e Mariana Caldeira.

À Nathália Amaral e Camila Cássia pela ajuda nas análises.

À Professora Sílvia Oliveira, Olívia Vasconcelos, Carolina Habib e Sue Ellen Botrel pelas contribuições.

Ao Vladimir Diniz pela amizade e grande ajuda nos trabalhos de geoprocessamento.

À Professora Luiza de Marilac, Liliane e Pedro do Departamento de Química.

À Ilda do Departamento de Engenharia Metalúrgica.

Ao Bruno Cunha pelo apoio nos estudos de caracterização do solo e sedimento.

À Jacqueline e ao Gustavo pela ajuda no tratamento dos dados.

Aos funcionários dos laboratórios do DESA: Norma, D. Francisca, Lucilaine, Danusa, Marcos e Raissa – agradeço a ajuda na realização das análises, sugestões e amizade.

Aos funcionários das Secretarias do DESA: Iara, Cláudia e Caique.

Aos colegas da sala 4402 do DESA, pela amizade.

A todos os amigos, que direta ou indiretamente participaram da realização deste trabalho, sugerindo e ouvindo, especialmente aos amigos de curso: Laís e Eliane e aos amigos de laboratório: Laura Hamdan, Vera Tainá, Gabriel e Luiza que, sempre dispostos a contribuir, proporcionaram um ótimo ambiente de trabalho.

Agradeço ao Dr. Edson Resende, pela confiança e grande apoio, todas as vezes que solicitado, na realização desta pesquisa.

Ao Dr. Hudson e ao Dr. Dante Cafaggi pela confiança e apoio.

Aos queridos, Dr. Elisabeto Ribeiro e Márcia Ribeiro, por acreditarem em mim e ajudarem a abrir caminhos para que este sonho fosse possível.

Ao Dr. Sérgio Rodrigues de Faria que, sempre comprometido com os interesses da sociedade, fomentou discussões acerca do tema, despertando em mim o interesse pelo assunto e, até onde pôde, apoiou o desenvolvimento deste trabalho.

À equipe do SG Ari Quaresma do 11º Batalhão de Polícia Militar de Manhuaçu-MG pela gentileza e ajuda na realização dos trabalhos de campo, sempre que solicitados.

Aos funcionários do SAAE-Manhuaçu pela boa recepção de sempre.

À Emater-Manhuaçu pelo apoio, especialmente, aos Engenheiros Agrônomos: Paulo Corrêa e Rômulo Mathozinhos pelas informações e presteza.

Aos agricultores e moradores da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa pelas informações e receptividade.

À Nufarm e Nortox que forneceram ingredientes ativos para os ensaios de bancada.

Ao Vagner Knupp do CETEC que nos auxiliou, quando precisamos.

À equipe do Laboratório de Resíduos de Pesticidas da FUNED: Tânia Peixoto e Heloiza Franklin que viabilizaram a condução das análises cromatográficas; à Vanessa Faria, ao João Teodoro e à Márcia Cassimira que, gentilmente, auxiliaram na realização das análises.

Ao Professor Geraldo João Batista pelos preciosos ensinamentos.

Aos colegas do MPMG pela ajuda e compreensão.

Aos colegas do Centro Universitário Metodista de Minas, Izabela Hendrix.

À FAPEMIG pelo auxílio financeiro concedido ao projeto de pesquisa (Processo APQ 676-08) e ao CNPq pela concessão das bolsas de iniciação científica.

Agradeço também as valiosas sugestões apresentadas pelos membros da banca de qualificação e de defesa, que enriqueceram o trabalho.

“O mundo é um lugar perigoso de se viver, não por causa daqueles que fazem o mal, mas sim por causa daqueles que observam e deixam o mal acontecer”

Albert Einstein

RESUMO

A introdução de substâncias tóxicas nos ecossistemas aquáticos é uma das causas mais complexas de deterioração da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público, especialmente no que concerne aos agrotóxicos, muitos deles persistentes e resistentes ao tratamento convencional de águas para potabilização. Assim, a avaliação desses processos de tratamento, para remoção de agrotóxicos, é bastante oportuna em Minas Gerais, que em 2009 contribuiu com aproximadamente 48% do café produzido no país, cultura que demanda diversos produtos fitossanitários. A área de estudo deste trabalho é a região de Manhuaçu, situada na bacia hidrográfica do rio Doce (MG), responsável por expressiva produção agrícola de café e onde o câncer, depois das causas mal definidas, constitui a segunda maior causa de mortes na região. O objetivo principal desta pesquisa foi avaliar o impacto de agrotóxicos, aplicados na cultura de café, na qualidade das águas de mananciais superficiais de abastecimento público do município de Manhuaçu. Para tanto, selecionou-se, com a utilização de recursos de geoprocessamento, o manancial do município mais suscetível à contaminação. A partir dessa seleção, foram determinados pontos de coleta de amostras de água, para uma investigação exploratória da ocorrência de agrotóxicos nas épocas de estiagem e chuvas. Foram também selecionados os ingredientes ativos, que formulam os agrotóxicos, com maior potencial de contaminação das águas superficiais, por meio de levantamento das quantidades de agrotóxicos comercializados na região (2007/2010), das propriedades físico-químicas dos ingredientes ativos, potencial em causar câncer e estimativa de risco de contaminação das águas, aplicando os algoritmos de Goss. A partir desse levantamento, foram identificados os agrotóxicos com maiores potenciais de contaminação e selecionados três compostos para estudos em ensaios de bancada (*Jar Test*), de forma a conhecer as eficiências de remoção pelo tratamento convencional de águas para potabilização. O estudo também contemplou modelagem, utilizando os conceitos de fugacidade, para se conhecer o destino ambiental dos agrotóxicos aplicados nas lavouras de café da região. Na área de estudo, os agrotóxicos contaminaram as águas superficiais, principalmente, pelo transporte associado ao solo em períodos de chuvas. Observou-se que a sub-bacia selecionada já apresenta indícios de uso de agrotóxicos na agricultura. Foram detectados 24 agrotóxicos distintos e analisadas 40 amostras de água. Constatou-se, semi-quantitativamente, presença de agrotóxicos em 67% das amostras coletadas no período de chuvas e 21% das amostras coletadas no período de estiagem. Constatou-se, ainda, que os processos convencionais de tratamento de águas para potabilização não são adequados para promover a remoção dos agrotóxicos/metabólitos estudados (ETU, endosulfan e 1,2,4-triazole). Na sub-bacia do manancial selecionado, onde foram constatados agrotóxicos dos grupos químicos organoclorados, organofosforados, piretróides, triazol e carbamatos – por CG/EM-EM e CL/EM-EM – as principais ocupações irregulares, por lavoura de café em áreas de preservação permanente, ocorreram em áreas íngremes (inclinação superior a 45°) e destinadas às matas ciliares. Ao final dos trabalhos, realizou-se uma avaliação crítica da legislação pertinente e sua comparação com normas nacionais e internacionais. Verificou-se que algumas substâncias de uso expressivo e com potencial para contaminar águas superficiais e causar câncer não são contempladas na legislação brasileira.

ABSTRACT

The introduction of toxic substances in aquatic ecosystems is one of the most complex causes of degradation of water quality used by consumers, especially regarding pesticides, most of them persistent and resistant to conventional drinking water treatment. Thus, the study of this treatment process to remove pesticides is very important in the state of Minas Gerais, that contributed with approximately 48% of coffee produced in Brazil, in 2009. This culture requires several pesticides to control diseases and plagues. The area of this study is the region of Manhuaçu-MG, situated in Rio Doce catchment, responsible by expressive coffee production and where the cancer, after ill defined causes, formed the second greater cause of deaths in the region. The main goal of this research is to assess the impact of the pesticides used in coffee culture to the quality in superficial sources for public use in Manhuaçu. For so, it was chosen, using geoprocessing techniques, the most vulnerable source to contamination. After this selection, points of collected water samples were determinate to investigate the presence of pesticides in rain and dry seasons. Active ingredients that present more potential of contamination in superficial water were selected. This research was carried out considering the amount of pesticides used in the region (2007/2010), physiochemical properties of active ingredients, potential to cause cancer and risk estimative of water contamination by pesticides, applying Goss algorithms. From these results, the most polluting pesticides were identified and selected three active ingredients to be studied in laboratories (essays of Jar Test), to know the efficacy of removal by conventional drinking-water-treatment processes. The study also contemplated a model to know environmental destination of pesticides used in the region by fugacity approach (level I). The pesticides, in the study area, contaminated superficial waters mainly by transport related to soil in rain periods. The findings observed in the subcatchment selected already presented traces of use of pesticides in agriculture. From 40 waters samples analyzed, 67% were contaminated with pesticides in raining period and only 21% in dry period. The study also found that conventional drinking-water-treatment methods are not adequate to perform pesticides/metabolites removal (ETU, endosulfan and 1,2,4-triazole). In the subcatchment of the selected source, where were found in superficial waters, 24 pesticides of chemical groups organochlorine, organophosphate, pyrethroid, triazole and carbamates – by GC/MS-MS and LC/MS-MS – the main irregular occupations, by coffee crops in areas of permanent preservation, occurred in steep areas (inclination $> 45^\circ$) and destined to riparian forests. At last, a critical valuation of the pertinent legislation (potability and environmental) was carried out and compared national and international regulations. It was evident that some substances of ostensive use and with potential of contamination superficial water and to cause cancer are not contemplated in Brazilian legislation.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 OBJETIVOS	20
2.1 Objetivo geral	20
2.2 Objetivos específicos	20
3 JUSTIFICATIVA	21
4 HIPÓTESE	23
5 ÁREA DE ESTUDO	23
5.1 Hidrografia e vegetação	25
5.2 Clima	26
5.3 Geomorfologia	26
5.4 Solos	27
5.5 Balanço hídrico da região de Manhuaçu, período de 2007 a 2010	28
5.6 Sub-bacia do distrito de Dom Corrêa	29
6 REVISÃO DA LITERATURA	30
6.1 Consumo de agrotóxicos	30
6.2 Comportamento ambiental dos agrotóxicos	33
6.2.1 Aspectos gerais	33
6.2.2 Características e propriedades químicas dos ingredientes ativos de interesse	38
6.2.3 Escoamento superficial (<i>runoff</i>) e lixiviação	45
6.2.4 Comportamento no solo	46
6.2.5 Volatilização	47
6.3 Características dos compostos selecionados para estudo de bancada	49
6.3.1 Etilenobisditiocarbamatos (EBDC) e Ethylenethiourea (ETU)	49
6.3.2 Epoxiconazole e 1,2,4-triazole	54
6.3.3 Endosulfan	56
6.4 Índices e modelos utilizados para prever a dispersão dos agrotóxicos no ambiente	58
6.4.1 Índices de GUS	59
6.4.2 Método de Goss	60
6.4.3 Modelo aplicando os conceitos de fugacidade	61
6.5 Agrotóxicos e águas	64
6.5.1 Ocorrência em mananciais	64
6.5.2 Remoção de agrotóxicos em tratamento convencional para potabilização	69
6.6 Geoprocessamento para caracterização da área de estudo	73
6.6.1 Configuração e aplicações de um SIG na tomada de decisões	76
6.6.2 A análise multicritérios nos diagnósticos ambientais	80
6.6.3 Exemplos de geoprocessamento aplicado na avaliação de vulnerabilidade por dispersão de agrotóxicos	87
6.7 Aspectos jurídicos	89
6.7.1 Bacia hidrográfica como unidade de planejamento	89
6.7.2 Legislação ambiental correlacionada aos agrotóxicos e à preservação da qualidade das águas	89
7 METODOLOGIA	93
7.1 Etapa 1 - Seleção dos agrotóxicos	93
7.2 Etapa 2 - Seleção e caracterização da sub-bacia	96

7.3 Etapa 3 - Remoção dos contaminantes	114
7.3.1 Procedimentos analíticos	115
7.3.2 Determinação das condições ótimas de realização do <i>Jar Test</i>	122
7.3.3 Avaliação da variação da alcalinidade total na água sintética.....	122
7.3.4 Caracterização do caulim e ensaios de adsorção	122
7.3.5 Ensaios de tratamento de água (<i>Jar Test</i> e filtração).....	125
7.3.6 Tratamento dos dados obtidos nesta etapa 3	131
7.3.7 Efluentes líquidos gerados no laboratório do DESA/UFMG	133
7.4 Etapa 4 - Ocorrência de agrotóxicos nas águas	133
7.4.1 Levantamento de campo e definição dos pontos de coleta de amostras.....	134
7.4.2 Determinação dos teores de agrotóxicos – cursos d’água e ETA de Dom Corrêa.....	139
7.5 Etapa 5 - Destinação ambiental dos agrotóxicos	147
7.6 Etapa 6 - Legislação	154
7.6.1 Determinação da área de conflito ambiental	155
7.6.2 Comparação entre a legislação brasileira de potabilidade e legislações/diretrizes internacionais.....	158
8 RESULTADOS E DISCUSSÃO	160
8.1 Etapa 1 - Seleção dos agrotóxicos	160
8.1.1 Análise dos agrotóxicos comercializados	160
8.1.2 Análise das propriedades físico-químicas dos ingredientes ativos.....	163
8.1.3 Avaliação do potencial de contaminação das águas superficiais	167
8.1.4 Avaliação do potencial de contaminação das águas subterrâneas.....	168
8.1.5 Seleção dos agrotóxicos (ingredientes ativos).....	169
8.2 Etapa 2 - Seleção e caracterização da sub-bacia.....	174
8.2.1 Mapas de hipsometria/altimetria e declividade	174
8.2.2 Mapas de hidrografia e cobertura do solo	177
8.2.3 Análise multicritérios e seleção do manancial mais vulnerável à contaminação.....	181
8.3 Etapa 3 - Remoção dos contaminantes	185
8.3.1 Melhores condições para tratamento da água.....	185
8.3.2 Estudos e caracterização do caulim utilizado para conferir turbidez e cor à água de estudo.....	186
8.3.2.1 Análise do comportamento do caulim e alcalinidade total.....	186
8.3.2.2 Caracterização do caulim (área BET e porosidade)	187
8.3.2.3 Adsorção dos contaminantes estudados em escala de bancada pelo caulim	187
8.3.3 Análise da remoção dos contaminantes em ensaios de bancada	188
8.3.3.1 Eficiência do tratamento de água na remoção da turbidez e cor	191
8.3.3.2 Eficiência do tratamento de água na remoção dos contaminantes estudados.....	191
8.4 Etapa 4 - Ocorrência de agrotóxicos nas águas	201
8.4.1 Levantamento das práticas agrícolas da região de estudo	201
8.4.1.1 Levantamento realizado na Emater Regional	201
8.4.1.2 Levantamento realizado no INMET	203
8.4.1.3 Campanhas de campo realizadas na sub-bacia do distrito de Dom Corrêa.....	205

8.4.1.4 Análises do solo da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa.....	210
8.4.1.5 Central de recebimento de embalagens de agrotóxicos vazias de Manhuaçu	213
8.4.2 Ocorrência de agrotóxicos nas águas da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa	215
8.4.2.1 Período chuvoso	215
8.4.2.2 Período de estiagem.....	217
8.4.3 Resultados da aplicação dos algoritmos de Goss e índices de GUS para os agrotóxicos detectados nas águas superficiais da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa	220
8.5 Etapa 5 - Destinação ambiental dos agrotóxicos	222
8.5.1 Destinação ambiental dos agrotóxicos comercializados em Manhuaçu-MG.....	222
8.5.2 Destinação ambiental dos agrotóxicos constatados nas águas superficiais de Dom Corrêa	226
8.6 Etapa 6 - Legislação	228
8.6.1 Código Florestal	228
8.6.2 Legislação de potabilidade da água	231
8.6.3 Legislação de qualidade da água superficial e subterrânea (Resoluções Conama).....	243
9 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	246
10 RECOMENDAÇÕES.....	251
11 REFERÊNCIAS.....	254
12 ANEXOS.....	270

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Vista de curso de água que atravessa área de lavoura (Dom Corrêa)	22
Figura 3.2 Localização de curso de água, a montante da captação (Palmeiras).....	22
Figura 5.1 Evolução da população das localidades de Manhuaçu	25
Figura 5.2 Balanço hídrico da região de Manhuaçu – MG	28
Figura 5.3 Mapa de Localização – Manhuaçu em Minas Gerais e Sub-Bacia em Dom Corrêa, Manhuaçu	29
Figura 6.1 Vendas de agrotóxicos no Brasil (janeiro a julho de 2010)	32
Figura 6.2 Venda de agrotóxicos no Brasil por cultura, em 2009	32
Figura 6.3 Evolução das vendas de agrotóxicos no Brasil (2005 a 2011).....	33
Figura 6.4 Processos que envolvem os agrotóxicos nas águas superficiais	36
Figura 6.5 Degradação do EBDC e formação do ETU	50
Figura 6.6 Vias de degradação do Ethylenethiourea (ETU).....	51
Figura 6.7 Vias de degradação do Epoxiconazole.....	56
Figura 6.8 Vias de degradação do Endosulfan	57
Figura 6.9 Estrutura geral de um sistema de informações geográficas	76
Figura 6.10 Exemplo de Árvore de Decisões para Análise Multicritérios.....	81
Figura 6.11 Coincidência espacial-sobreposição de planos de informação de mesma resolução...83	
Figura 6.12 Exemplo de combinação de variáveis com atribuição de pesos e notas.....86	
Figura 7.1 Resumo dos trabalhos desenvolvidos na Etapa 1 da pesquisa	93
Figura 7.2 Resumo dos trabalhos desenvolvidos na Etapa 2 da pesquisa	96
Figura 7.3 Vistas das cenas das duas imagens Aster (2008), que recobrem Manhuaçu, com 30% de nuvens.....	101
Figura 7.4 Detalhe da imagem Aster (superior)	102
Figura 7.5 Detalhe da outra imagem Aster (inferior)	102
Figura 7.6 Imagem do município de Manhuaçu.....	104
Figura 7.7 Imagem do município de Manhuaçu (LandSat).....	104
Figura 7.8 Detalhe do processo de vetorização das lavouras por meio da imagem Google Earth	105
Figura 7.9 Etapas do processamento das imagens.....	106
Figura 7.10 Combinações das camadas de informação para obtenção da área mais suscetível....	107
Figura 7.11 Árvore de Decisões empregada – Análise de Multicritérios.....	108
Figura 7.12 Processo de vetorização das lavouras de café em Dom Corrêa	113
Figura 7.13 Resumo dos trabalhos desenvolvidos na Etapa 3 da pesquisa	115
Figura 7.14 Curva de calibração obtida para as análises das amostras contaminadas com ETU e analisadas por espectrofotometria (UV/Vis).....	116
Figura 7.15 Curva de calibração para análise de ETU e 1,2,4-triazole (1 a 10 mg.L ⁻¹) – CT (carbono total)	117
Figura 7.16 Curva de calibração para análise de ETU e 1,2,4-triazole (1 a 10 mg.L ⁻¹) – CI (carbono inorgânico).....	117
Figura 7.17 Curva de calibração para análise de ETU e 1,2,4-triazole (10 a 100 mg.L ⁻¹) – CT (carbono total)	117

Figura 7.18 - Curva de calibração para análise de ETU e 1,2,4-triazole (10 a 100 mg.L ⁻¹) – CI (carbono inorgânico).....	117
Figura 7.19 Curva analítica ETU (CLAE/UV-Visível).....	118
Figura 7.20 Cor <i>versus</i> volume de caulim (Água Tipo I – período de estiagem)	126
Figura 7.21 Turbidez <i>versus</i> volume de caulim (Água Tipo I – período de estiagem).....	126
Figura 7.22 Cor <i>versus</i> volume de caulim (Água Tipo II – período chuvoso).....	126
Figura 7.23 Turbidez <i>versus</i> volume de caulim (Água Tipo II – período chuvoso)	126
Figura 7.24 Dosagem de coagulante <i>versus</i> pH de coagulação e turbidez remanescente	128
Figura 7.25 Ensaios de bancada (<i>Jar Test</i> e filtração).....	129
Figura 7.26 Ensaio de <i>Jar Test</i> com água do manancial do distrito de Dom Corrêa (Córrego João Bento).....	130
Figura 7.27 Detalhe da floculação da água do manancial do distrito de Dom Corrêa	130
Figura 7.28 Acondicionamento dos efluentes contaminados com agrotóxicos.....	133
Figura 7.29 Bombonas, devidamente rotuladas, para acondicionamento dos efluentes	133
Figura 7.30 Resumo dos trabalhos desenvolvidos na Etapa 4 da pesquisa	134
Figura 7.31 Localização dos pontos de coleta de amostras de água.....	137
Figura 7.32 Localização dos pontos de coleta de amostras de solo e sedimento	137
Figura 7.33 Localização do ponto de coleta de amostra do solo - Perfil 1.....	138
Figura 7.34 Localização do ponto de coleta de amostra do solo - Perfil 2.....	139
Figura 7.35 Localização do ponto de coleta de amostra do solo - Perfil 3.....	139
Figura 7.36 Esquema do procedimento de extração dos agrotóxicos.....	142
Figura 7.37 Montagem das vidrarias para extração.....	143
Figura 7.38 Separação das fases orgânica e aquosa nas amostras menos turvas.....	143
Figura 7.39 Separação das fases aquosa (fase de maior volume) e orgânica (sobre a fase aquosa) durante período de repouso	143
Figura 7.40 Extrato orgânico filtrado sendo coletado em balão.....	144
Figura 7.41 Extrato orgânico sendo evaporado em banho-maria.....	144
Figura 7.42 Resumo dos trabalhos desenvolvidos na Etapa 5 da pesquisa	148
Figura 7.43 Representação esquemática dos compartimentos ambientais da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa que foram considerados neste estudo	149
Figura 7.44 Seção parabólica que simula a calha dos córregos.....	151
Figura 7.45 Exemplo de planilha de cálculos, construída no Excel® e utilizada para realizar a modelagem, conforme proposto por MACKAY (2001)	154
Figura 7.46 Exemplo da saída dos dados: distribuição quantitativa do 1,2,4-triazole entre os compartimentos	154
Figura 7.47 Outro exemplo de saída de dados: concentração do 1,2,4-triazole nos compartimentos	154
Figura 7.48 Resumo dos trabalhos desenvolvidos na Etapa 6 da pesquisa	155
Figura 7.49 Tratamento dos dados e informações espaciais para obtenção do mapa de infração.....	156
Figura 7.50 Apresentação esquemática da metodologia das seis etapas da pesquisa.....	159
Figura 8.1 Número de agrotóxicos comercializados em Manhuaçu-MG (2007 a 2010)	160
Figura 8.2 Massa de agrotóxicos comercializados em Manhuaçu-MG (2007 a 2010)	161

Figura 8.3 Massa de ingredientes ativos comercializados em Manhuaçu-MG (2007 a 2010).....	161
Figura 8.4 Classe toxicológica dos agrotóxicos comercializados em Manhuaçu-MG no período de 2007 a 2010.....	162
Figura 8.5 Periculosidade ambiental dos agrotóxicos em Manhuaçu-MG (2007 a 2010)	162
Figura 8.6 Tipo de formulação dos agrotóxicos comercializados no período de 2007 a 2010	163
Figura 8.7 Doenças e pragas controladas pelos agrotóxicos comercializados em Manhuaçu-MG (2007 a 2010)	163
Figura 8.8 Solubilidade dos ingredientes ativos em água a 20 °C comercializados em Manhuaçu-MG (2007 a 2010)	164
Figura 8.9 Volatilidade (Pressão de vapor a 25°C) dos ingredientes ativos em água a 20 °C comercializados Manhuaçu-MG (2007 a 2010)	164
Figura 8.10 Meia-vida típica no solo (DT50 solo) dos ingredientes ativos no solo (2007 a 2010).....	165
Figura 8.11 Meia-vida em fase-aquosa (DT50 fase aquosa) dos ingredientes ativos (2007 a 2010).....	166
Figura 8.12 Coeficiente de adsorção à matéria orgânica (Koc) dos ingredientes ativos comercializados em Manhuaçu-MG (2007 a 2010)	166
Figura 8.13 Carcinogenicidade dos ingredientes ativos comercializados em Manhuaçu-MG (2007 a 2010).....	167
Figura 8.14 Método de Goss – Potencial de transporte associado ao solo (AD)	168
Figura 8.15 Método de Goss – Potencial de transporte pela solubilização em água (SL)	168
Figura 8.16 Método GUS – Potencial de contaminação de águas subterrâneas (lixiviação)	169
Figura 8.17 Estrutura e fórmulas químicas dos ingredientes ativos pré-selecionados	172
Figura 8.18 Estrutura e fórmulas químicas dos metabólitos (ETU e 1,2,4-triazole).....	172
Figura 8.19 Mapa de declividade para o município de Manhuaçu.....	175
Figura 8.20 Mapa de altimetria para o município de Manhuaçu.....	176
Figura 8.21 Mapa de uso do solo – Manhuaçu.....	178
Figura 8.22 Hidrografia e localização dos mananciais públicos de abastecimento de água	179
Figura 8.23 Mapa do uso do solo (lavouras de café).....	179
Figura 8.24 Delimitação das bacias hidrográficas de Manhuaçu	180
Figura 8.25 Resultados da avaliação de multicritérios (SAGA-UFRJ).....	182
Figura 8.26 Vista da ETA em Dom Corrêa.....	183
Figura 8.27 Adição de solução de cal para ajuste de pH.....	183
Figura 8.28 Localização da sub-bacia hidrográfica selecionada (Manancial do distrito de Dom Corrêa).....	183
Figura 8.29 Mapa de uso do solo da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa	185
Figura 8.30 Distribuição do ETU-COT (25 mg.L ⁻¹)	192
Figura 8.31 Distribuição do ETU-COT (50 mg.L ⁻¹)	192
Figura 8.32 Distribuição do ETU – CLAE/UV-Visível (100 µg.L ⁻¹)	192
Figura 8.33 Distribuição do ETU – Abs (2 mg.L ⁻¹)	192
Figura 8.34 Distribuição do ETU – Abs (5 mg.L ⁻¹)	192
Figura 8.35 Distribuição do ETU –Abs (25 mg.L ⁻¹)	192

Figura 8.36 Distribuição do ETU –Abs (50 mg.L ⁻¹)	192
Figura 8.37 Distribuição do 1,2,4-triazole – COT (25 mg.L ⁻¹)	193
Figura 8.38 Distribuição do 1,2,4-triazole – COT (50 mg.L ⁻¹)	193
Figura 8.39 Distribuição do Endosulfan – CG/EM-EM (20 µg.L ⁻¹)	193
Figura 8.40 Distribuição do Endosulfan – CG/EM-EM (0,5 µg.L ⁻¹)	193
Figura 8.41 Relação entre percentual de remoção de ETU e turbidez – COT (Águas Tipo I e Tipo II).....	197
Figura 8.42 Relação entre percentual de remoção de ETU (100 µg.L ⁻¹) e turbidez – CLAE/UV (Águas Tipo I e Tipo II)	198
Figura 8.43 Relação entre percentual de remoção de ETU e turbidez – Abs (Águas Tipo I e Tipo II).....	198
Figura 8.44 Relação entre percentual de remoção de 1,2,4-triazole e turbidez – COT (Águas Tipo I e Tipo II)	199
Figura 8.45 Relação entre percentual de remoção de Endosulfan e turbidez – CG/EM-EM (Águas Tipo I e Tipo II)	199
Figura 8.46 Relação entre percentual de remoção de ETU e turbidez – Espectrofotometria/UV-Visível (Água do Manancial)	199
Figura 8.47 Velocidade média dos ventos em Manhuaçu	204
Figura 8.48 Direção dos ventos em Manhuaçu (2010-2011)	204
Figura 8.49 Chuva acumulada e temperatura mensal em Manhuaçu (2011)	205
Figura 8.50 Córrego João Bento, próximo ao ponto de captação, desprovido de mata ciliar (margem esquerda)	207
Figura 8.51 Lavoura nas margens do córrego Bom Jardim (montante da captação)	207
Figura 8.52 Pulverizador de herbicida em lavoura (alto curso do córrego Bom Jardim).....	207
Figura 8.53 Lavouras em área íngreme e próxima à nascente (alto curso do córrego Bom Jardim).....	207
Figura 8.54 Lavoura em encosta e na margem direita de curso d'água (montante da captação) ..	207
Figura 8.55 Lavouras em área íngreme (sub-bacia em Dom Corrêa)	207
Figura 8.56 Cercóspera (<i>Cercospora coffeicola</i>)	209
Figura 8.57 Broca do cafeeiro (<i>Hypothenemus hampei</i>)	209
Figura 8.58 Bico mineiro (<i>Leucoptera coffeella</i>).....	210
Figura 8.59 Ferrugem (<i>Hemileia vastatrix</i>).....	210
Figura 8.60 Embalagem vazias de agrotóxicos (Manhuaçu-MG).....	214
Figura 8.61 Detalhe das embalagens de Impact 125 EC (flutriafol)	214
Figura 8.62 Detalhe das embalagens de Opus SC (epoxiconazole)	214
Figura 8.63 Detalhe das embalagens prensadas que serão recicladas	214
Figura 8.64 Cromatograma de uma das amostras de água superficial coletada no Córrego João Bento (Ponto: JB2) e de amostra controle (propoxur).....	216
Figura 8.65 Cromatograma de uma das amostras de água superficial coletada na ETA de Dom Corrêa (água bruta) e de amostras controle (propoxur e chlorpyrifos-methyl).....	216
Figura 8.66 Localização das APP da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa.....	229
Figura 8.67 Localização das APP, regularmente ocupadas por matas, em Dom Corrêa	230

Figura 8.68 Mapa de infração de uso do solo: ocupação irregular de lavouras de café em APP na sub-bacia do distrito de Dom Corrêa	231
Figura 12.1 Diagrama de coagulação – Água Tipo I.....	278
Figura 12.2 Detalhe do diagrama de coagulação – Água Tipo I	278
Figura 12.3 Diagrama de coagulação – Água Tipo II	279

LISTA DE QUADROS

Quadro 7.1 Condições de operação do CLAE – UV/Visível	118
Quadro 7.2 Relação dos padrões analisados no Laboratório de Resíduos de Pesticidas da FUNED.....	140
Quadro 8.1 Resultados do teste Mann-Whitney para análise da sazonalidade	194
Quadro 8.2 Características das lavouras de café situadas em Dom Corrêa.....	206
Quadro 12.1 Principais características das classes de agrotóxicos comercializados em Manhuaçu de 2007 a 2010.....	271
Quadro 12.2 Principais doenças/problemas das culturas de café de Manhuaçu, agrotóxicos recomendados e características correlatas	275
Quadro 12.3 Resultados de <i>Jar Test</i> : variação do pH da água.....	280
Quadro 12.4 Resultados de <i>Jar Test</i> : variação da dosagem de coagulante	281
Quadro 12.5 Agrotóxicos detectados por CG/EM-EM na águas da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa	289
Quadro 12.6 Agrotóxicos detectados por CL/EM-EM na águas da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa	292

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 Características dos mananciais públicos de abastecimento de água de Manhuaçu-MG.....	24
Tabela 6.1 Algoritmo para determinação dos índices de GUS e classificação	59
Tabela 6.2 Algoritmos de Goss para estimativa do potencial de contaminação das águas superficiais.....	60
Tabela 6.3 Definição dos valores de Z e Equações utilizadas nos cálculos do nível I.....	63
Tabela 6.4 Pesquisas realizadas no Brasil sobre a detecção de agrotóxicos em mananciais e águas de abastecimento	71
Tabela 6.5 Principais características e aplicações da radiação eletromagnética correspondente às bandas do sensor TM do LandSat-5	79
Tabela 7.1 Procedimentos analíticos adotados para cada ingrediente ativo (IA) estudado em escala de bancada.....	121
Tabela 7.2 Relação dos principais produtos químicos e insumos utilizados nos experimentos de bancada	131
Tabela 7.3 Pontos de coletas de amostras de água, solo e sedimento	136
Tabela 7.4 Faixa de trabalho, LD e LQ dos compostos determinados por CG/EM-EM e CL/EM-EM na FUNED	147
Tabela 7.5 Teores de carbono orgânico e densidades obtidos para os pontos de coleta de amostras de solo e sedimento em Dom Corrêa	151
Tabela 8.1 Número de agrotóxicos e ingredientes ativos comercializados em Manhuaçu	161
Tabela 8.2 Ingredientes ativos mais comercializados em Manhuaçu no ano 2007 e que apresentaram grandes potenciais de contaminação das águas superficiais	169
Tabela 8.3 Resultados da avaliação do potencial de contaminação dos mananciais, por agrotóxicos utilizados nas lavouras de Manhuaçu em 2007.....	171
Tabela 8.4 Propriedades dos principais metabólitos dos ingredientes ativos selecionados	173
Tabela 8.5 Áreas das tipologias de uso do solo de Dom Corrêa	184
Tabela 8.6 Resultados da análise do caulim <i>versus</i> alcalinidade total	186
Tabela 8.7 Resultados dos ensaios de adsorção do endosulfan pelo caulim.....	187
Tabela 8.8 Resultados de adsorção variando as concentrações de contaminante	188
Tabela 8.9 Resultados de remoção percentual (RP) obtidos para ETU (COT e Espectrofotometria UV/Visível – Absorbância λ - 232 nm).....	188
Tabela 8.10 Resultados de remoção percentual (RP) obtidos para ETU (CLAE/UV-Visível).....	189
Tabela 8.11 Resultados de remoção percentual (RP) obtidos para 1,2,4-triazole (COT)	189
Tabela 8.12 Resultados de remoção percentual (RP) obtidos para Endosulfan (CG/EM-EM)	190
Tabela 8.13 Resultados de remoção percentual (RP) obtidos para ETU – Manancial (Espectrofotometria UV/Visível – Absorbância λ - 232 nm).....	190
Tabela 8.14 Resultados dos testes de Mann-Whitney e Kruskal-Wallis para análise da interferência da concentração inicial dos ensaios na remoção percentual de contaminante	195

Tabela 8.15 Resultado do teste Kruskal-Wallis em relação à concentração inicial do contaminante para amostras decantadas e analisadas por COT	195
Tabela 8.16 Caracterização da água do manancial do distrito de Dom Corrêa.....	195
Tabela 8.17 Resultado do teste de Mann-Whitney para análise da diferença entre a água do manancial e água sintética – Tipo I	196
Tabela 8.18 Resultado do teste de Kruskal-Wallis para ETU (Espectrofotometria/UV-Visível) realizado com água do manancial.....	197
Tabela 8.19 Propriedades físico-químicas e estimativa de risco de contaminação das águas dos metabólitos selecionados	200
Tabela 8.20 Medianas das remoções percentuais de contaminantes obtidas nos estudos de bancada e respectivos “AD” das substâncias	201
Tabela 8.21 Área de lavoura e produtividade média de café do município de Manhuaçu (2007 a 2010).....	202
Tabela 8.22 Dados de velocidade média, rajada e direção dos ventos em Manhuaçu	203
Tabela 8.23 Doenças e pragas que ocorrem na cultura de café da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa e agrotóxicos de controle	208
Tabela 8.24 Características físicas dos perfis da sub-bacia Dom Côrrea.....	211
Tabela 8.25 Agrotóxicos detectados (CG/EM-EM) em amostras de águas coletadas na sub-bacia do distrito de Dom Corrêa.....	218
Tabela 8.26 Agrotóxicos detectados (CL/EM-EM) em amostras de águas coletadas na sub-bacia do distrito de Dom Corrêa.....	219
Tabela 8.27 Características dos agrotóxicos detectados por CG/MS em Dom Corrêa.....	220
Tabela 8.28 Características dos agrotóxicos detectados por CL/EM-EM na sub-bacia do distrito de Dom Corrêa	222
Tabela 8.29 Quantidade percentual de agrotóxico nos compartimentos	223
Tabela 8.30 Concentração dos agrotóxicos nos compartimentos.....	224
Tabela 8.31 Quantidade percentual de agrotóxico nos compartimentos	226
Tabela 8.32 Concentração dos agrotóxicos nos compartimentos.....	227
Tabela 8.33 Extensão das APP da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa.....	228
Tabela 8.34 Extensões territoriais em m ² e % das áreas da bacia do distrito de Dom Corrêa de proteção legal não infringida (regularmente ocupada por mata).....	229
Tabela 8.35 Extensões territoriais em m ² e % das áreas da bacia do distrito de Dom Corrêa de proteção legal infringida (irregularmente ocupada por lavoura de café).....	230
Tabela 8.36 Valores Guia (OMS) e Valores Máximos Permitidos (legislações brasileira e internacionais) para agrotóxicos em água de abastecimento.....	237
Tabela 8.37 Valores Máximos Permitidos (legislações brasileiras) para agrotóxicos em água superficial, subterrânea e potável	244

LISTA DE ABREVIATURAS

ABIC	Associação Brasileira da Indústria de Café
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACP	Ação Civil Pública
AD	Adsorbed Surface
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	American Society for Testing and Materials
AWWA	American Water Works Association
CEE	Comunidade Econômica Européia
CEOMG	Centro de Estudos e Pesquisas Oncológicas de Minas Gerais
CEPIS	Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente
CERH	Conselho Estadual de Recursos Hídricos
CG/EM-EM	Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas em Tandem
CG/DCE	Cromatografia Gasosa com Detector por Captura de Elétrons
CI	Carbono Inorgânico
CL/EM-EM	Cromatografia Líquida com Espectrometria de Massas em Tandem
CLAE/UV	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector Ultravioleta
CNPMA	Centro Nacional de Pesquisa de Monitoramento e Avaliação de Impacto Ambiental
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COPAM	Conselho Estadual de Política Ambiental
COT	Carbono Orgânico Total
CT	Carbono Total
DDT	Dicloro-Difenil-Tricloroetano
DN	Deliberação Normativa
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EBDC	Etilenobisditiocarbamato
EMATER	Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPAMIG	Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais
ESRI	Environmental Systems Research Institute
ETU	Ethylenethiourea
EU	Ethyleneurea
EXTONET	Extension Toxicology Network
FAEMG	Federação da Agricultura e Pecuária do Estado de Minas Gerais
FAPEMIG	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais
FISPQ	Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico
FUNED	Fundação Ezequiel Dias
GPS	Global Positioning System
GUS	Groundwater Ubiquity Score
IA	Ingrediente Ativo
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IMA	Instituto Mineiro de Agropecuária
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
inpEV	Instituto Nacional de Processamento de Embalagens Vazias

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MDE	Modelo Digital de Elevação
MPMG	Ministério Público de Minas Gerais
NHMRC	National Health and Medical Research Council
NPDWR	National Primary Drinking Water Regulation
NSDWR	National Secondary Drinking Water Regulation
OMS	Organização Mundial de Saúde
PEC	Padrão de Exatidão Cartográfica
SAAE	Serviço Autônomo de Água e Esgoto
SAGA	Sistema de Análise Geo-Ambiental
SIG	Sistema de Informação Geográfica
SINDAG	Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola
SL	Solution Surface
SUS	Sistema Único de Saúde
SVSM	Secretaria de Vigilância de Saúde de Manhuaçu
UKEA	United Kingdom: Environmental Agency
USEPA	United States Environmental Protection Agency
WHO	World Health Organization

1 INTRODUÇÃO

A presença de substâncias tóxicas nos ecossistemas aquáticos é uma das causas mais complexas de deterioração da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público, especialmente no que tange aos agrotóxicos, muitos deles persistentes e resistentes ao tratamento convencional de águas para potabilização.

Tendo em vista os riscos potenciais que os agrotóxicos apresentam ao meio ambiente e aos seres humanos, já nos anos 90, a Organização Mundial de Saúde (OMS) reconheceu a gravidade desse problema e estimou três milhões de casos anuais de exposição aguda por agrotóxicos (USEPA, 2001).

Dados recentes publicados pelo IBGE (2011) indicaram que diversos municípios brasileiros declararam existir poluição por agrotóxicos nos mananciais de abastecimento público, sendo os superficiais os mais vulneráveis. O estudo indicou que dentre os municípios que realizam captação em mananciais superficiais, a segunda principal causa de contaminação das águas é decorrente de resíduos de agrotóxicos. Portanto, o estudo da remoção de agrotóxicos pelos processos convencionais de tratamento de água é oportuno em Minas Gerais, que contribui com aproximadamente 48% do café produzido no país. As regiões da Zona da Mata/Jequitinhonha/Mucuri/Rio Doce/Central/Norte são responsáveis por 32% de toda produção de café do estado (ABIC, 2010).

Atualmente, existem 366 ingredientes ativos registrados no Brasil para uso agrícola, que formulam 1.458 produtos (LONDRES, 2011). O Brasil, segundo dados da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, está entre os três maiores consumidores de agrotóxicos no mundo, sendo o primeiro no âmbito da América Latina.

Assim, a área de estudo deste trabalho é a região de Manhuaçu, situada na bacia hidrográfica do rio Doce, estado de Minas Gerais, e responsável por expressiva produção agrícola de café. O relevo dessa região é montanhoso, com altitudes entre 561 e 1.760 metros e o índice pluviométrico médio anual é de 1.860 mm (IBGE, 2010a). O município dispõe, além da sede, de onze mananciais públicos de abastecimento de água (superficiais e subterrâneos). Nesse contexto, nos períodos de chuvas, há grande possibilidade dos agrotóxicos, aplicados em

plantações de café, terem os excedentes carreados para as águas superficiais, contaminando-as.

Diante do exposto, esta pesquisa objetivou avaliar o impacto dos agrotóxicos, utilizados na cultura de café, na qualidade das águas de mananciais superficiais de abastecimento público do município de Manhuaçu. Para tanto, selecionou-se, com a utilização de recursos de geoprocessamento, o manancial mais suscetível à contaminação, considerando declividade, altimetria, densidade das lavouras de café e existência de cultivo em área destinada às matas ciliares de nascentes e cursos d'água. A partir dessa seleção, foram determinados pontos de coleta de amostras de água para uma investigação exploratória da ocorrência de agrotóxicos nas épocas seca e chuvosa. Foram também selecionados os ingredientes ativos que apresentam maior potencial de contaminação das águas superficiais, por meio de levantamento das quantidades de agrotóxicos comercializados na região, das propriedades físico-químicas dos ingredientes ativos, do potencial em causar câncer e da avaliação do resultado da aplicação do método de GOSS (1992). A partir desse levantamento, foram identificados os agrotóxicos com maiores potenciais poluidores e selecionados três compostos para estudos de ensaios de bancada, de forma a conhecer as eficiências de remoção pelo tratamento convencional de águas. O estudo também contemplou uma modelagem para se conhecer a destinação ambiental dos agrotóxicos utilizados na região. Ao final dos trabalhos, realizou-se uma avaliação crítica da legislação pertinente (*potabilidade*: brasileira e algumas normas estrangeiras, e *ambiental*: Código Florestal, qualidade das águas e outras).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o impacto de agrotóxicos, utilizados na cultura de café, na qualidade das águas superficiais de manancial de abastecimento público do município de Manhuaçu-MG.

2.2 Objetivos específicos

- identificar e caracterizar os agrotóxicos utilizados na região de estudo, bem como selecionar três para estudos de bancada;
- efetuar uma caracterização geral do município de Manhuaçu, de forma a conhecer, preliminarmente, o manancial mais suscetível à contaminação por agrotóxicos;
- avaliar a eficiência da remoção dos agrotóxicos selecionados pelos processos de coagulação, floculação, sedimentação e filtração das Estações de Tratamento de Água (ETA) do tipo convencional;
- determinar, de forma exploratória, os teores de agrotóxicos encontrados nas águas superficiais (manancial mais suscetível à contaminação) da região estudada e conhecer as práticas agrícolas da sub-bacia do manancial selecionado;
- avaliar o destino ambiental dos agrotóxicos utilizados na região de estudo, utilizando os conceitos de fugacidade;
- avaliar o cumprimento da legislação ambiental vigente, no que concerne à preservação da qualidade das águas dos mananciais à luz da legislação nacional e legislação estrangeira, no que concerne aos padrões de potabilidade.

3 JUSTIFICATIVA

Para o desenvolvimento desta pesquisa selecionou-se a região do município de Manhuaçu, que se situa na bacia hidrográfica do Rio Doce em Minas Gerais e destaca-se dos demais municípios do Estado pela expressiva produção agrícola de café (superior a 20.000 toneladas em 2009) – IBGE (2010). O manejo dessas lavouras de café requer a utilização de fertilizantes e diversos agrotóxicos para garantir a produtividade e a qualidade dos grãos.

Esse fato, aliado à constante utilização dos recursos hídricos – especialmente captação de águas para consumo – e à introdução de substâncias tóxicas nesses ecossistemas, tem demandado maior número de pesquisas para avaliar e manter a qualidade desses recursos naturais.

A cafeicultura é a principal atividade agropecuária na região de Manhuaçu, que tem cerca de 20 mil propriedades cafezeiras. O número representa 71% das propriedades produtoras de café na Zona da Mata, a segunda região produtora de café no Estado. A região é considerada grande praça de comercialização de café, reunindo várias empresas compradoras, que enviam a produção para o Sul de Minas e para exportação, via portos de Santos/SP e Vitória/ES (EPAMIG, 2011).

Segundo dados apresentados pelo IBGE (2010), o município dispõe de uma área colhida de 17.750 ha, com um rendimento médio de 1.140 kg de café (em grão) por hectare. O relevo local é montanhoso, com altitude variando de 561 a 1.760 metros. O índice pluviométrico médio anual da região é de 1.860 mm. A ocorrência das chuvas na região, de acordo com levantamento de campo, é predominante nos meses de novembro a março.

Além da sede, Manhuaçu possui atualmente mais onze comunidades (distritos, vilas ou povoados) com mananciais de abastecimento público próprios. No entanto, existem lavouras de café que margeiam os cursos d'água, inclusive os mananciais de captação de água para abastecimento público, desrespeitando as áreas de preservação permanente (APP), estabelecidas no Código Florestal (Lei 4.771/65) e tornando esses mananciais mais vulneráveis à contaminação por agrotóxicos, especialmente nos períodos de chuvas (FIGURAS 3.1 e 3.2).



Figura 3.1 - Vista de curso de água que atravessa área de lavoura (Dom Corrêa).



Figura 3.2 - Localização de curso de água, a montante da captação (Palmeiras).

A pesquisa inclui a aplicação dos recursos de geoprocessamento para elaboração dos mapas de uso do solo, altimetria e relevo da região de estudo. Trata-se de ferramenta importante na organização dos dados e sistematização da interpretação dos fenômenos que se manifestam espacialmente. A aplicação desses recursos de geoprocessamento permite o entendimento das transformações e a proposição de medidas que minimizem os impactos ambientais. O uso do SIG (Sistema de Informação Geográfica), para o estudo de situações complexas, tem produzido resultados de grande utilidade e com boa qualidade. Os atuais sistemas de informações podem, além de fazer análise dos dados existentes, projetar e simular situações ideais e potenciais, fazendo previsões e modelos de simulação. As habilidades desses sistemas proporcionaram revolução no modo de trabalhar e pensar nas áreas que usam a geografia e suas aplicações no mundo real (MOURA, 2007).

Também justifica a elaboração da presente pesquisa, o fato de que, excluídas as causas mal definidas, em 2006, o câncer foi a segunda causa de morte em Minas Gerais (14% do total de mortes) e em Manhuaçu (12% do total de mortes no município) – (SVSM, 2009). Ainda de acordo com os dados apresentados por essa Secretaria de Saúde, Manhuaçu encontra-se entre os 122 municípios mineiros, identificados na pesquisa¹, com excesso de mortalidade por algum tipo de câncer. Esses resultados acentuam a preocupação das pessoas do município, no que concerne às ocorrências de câncer na região. Cabe informar que uma possível contaminação dos mananciais é alvo de recorrentes matérias de jornais de veiculação regional e também objeto de uma Ação Civil Pública, impetrada pelo Ministério Público do Estado de Minas Gerais.

¹ A referida pesquisa apresentou probabilidade de 95% dos resultados estarem corretos (IC95%).

No que concerne à legislação de potabilidade de água, a Portaria nº. 518/2004, do Ministério da Saúde, apresenta uma relação com 23 padrões para agrotóxicos, os quais não contemplam os produtos selecionados, neste trabalho, como sendo os que apresentam maior potencial de contaminação dos mananciais superficiais.

Destaca-se, ainda, a Lei Estadual nº 10.793, de 2 de julho de 1992, que veda a instalação, nas bacias de mananciais enquadradas como Classe Especial e Classe 1, de empreendimentos que comprometam os padrões mínimos de qualidade das águas. Dentre esses empreendimentos, destaca-se o desenvolvimento de atividade agropecuária intensiva ou hortifrutigranjeira que envolva a necessidade de aplicação de agrotóxicos e fertilizantes químicos. Essa lei visa justamente preservar as águas destinadas ao abastecimento público.

4 HIPÓTESE

O uso intensivo de agrotóxicos, aliado às condições ambientais (relevo, intensidade de precipitações e proximidade de lavouras aos cursos de água), na região de estudo, propiciariam a contaminação das águas superficiais por seus resíduos e a remoção desses produtos da água não acompanha a eficiência de remoção da turbidez e cor, obtidas pelo método convencional de tratamento de água para potabilização.

5 ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo, município de Manhuaçu, situa-se na região sudeste do estado de Minas Gerais na mesorregião da Zona da Mata e microrregião de Manhuaçu. Essa microrregião posiciona-se geograficamente no polígono de canto superior esquerdo: X1= -42,22; Y1= -19,97 e canto inferior direito: X2=-41,94; Y2=-20,39 (Coordenadas Lat. Long., WGS84).

O município apresenta altitude máxima de 1.760 m (Serra Pedra Dourada) e mínima de 561 m (Foz do rio São Mateus). A temperatura média anual é de 21,2 °C, sendo a média máxima anual de 27,6 °C e a média mínima anual de 15,4 °C. O índice pluviométrico anual é de 1.860 mm (IBGE, 2010a).

Ainda segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE (censo 2010), o município de Manhuaçu apresenta população de 79.574 habitantes, densidade demográfica de

126,65 hab./km² e área de 628,318 km². O principal acesso, a partir de Belo Horizonte é feito pela BR-381 (Belo Horizonte – Vitória). O topônimo originou-se de “mayguaçu”, palavra indígena que significa rio grande, usada pelos gentios para designar o rio local, que pertence à bacia hidrográfica do rio Doce (IBGE, op. cit.). O distrito foi criado em 1º de fevereiro de 1873, pela Lei nº 2.042, e o município em 5 de novembro de 1877, pela Lei nº 2.407 (SAAE, 2004).

Manhuaçu possui atualmente seis distritos (São Pedro do Avaí, São Sebastião do Sacramento, Realeza, Dom Corrêa, Vilanova e Santo Amaro de Minas) e cinco vilas ou povoados (Bom Jesus de Realeza, Ponte do Silva, Vila Formosa, Vila Boa Esperança e Palmeiras de Manhuaçu). Assim, além da sede, Manhuaçu possui mais onze comunidades com mananciais próprios de abastecimento público de água, conforme apresentado na Tabela 5.1

Tabela 5.1 - Características dos mananciais públicos de abastecimento de água de Manhuaçu.

Localidade	Tipo de manancial^(*)	Vazão captada (L.s⁻¹)	Modalidade de tratamento
Bom Jesus de Realeza	Subterrâneo (1)	4,8	Não há tratamento
Dom Corrêa	Superficial (1)	6,0	Convencional
Palmeiras	Superficial (2)	2,1 e 2,3	Simplificado
Ponte do Silva	Subterrâneo (1)	4,20	Desinfecção, fluoretação e correção de dureza
Realeza	Subterrâneo (4)	n.i.	Desinfecção e fluoretação
São Sebastião do Sacramento	Superficial (1) e Subterrâneo (1)	0,97	Não há tratamento
Santo Amaro de Minas	Subterrâneo (2)	4,35	Desinfecção
São Pedro do Avaí	Superficial (1)	n.i.	Convencional
Vila Formosa	Subterrâneo (1)	n.i.	Desinfecção, fluoretação e correção da dureza
Vila Boa Esperança	Superficial (1)	1,4	Filtração, desinfecção e fluoretação
Vila Nova	Superficial (2) e subterrâneo (4)	Superficial: 2,80 Subterrânea: 7,2	Filtração (água superficial), desinfecção e fluoretação
TOTAL (Localidades)	-	-	-
Urbana	-	-	-
Sede	Superficial (2)	132 e 35	Convencional
Rural	-	-	-
TOTAL (Manhuaçu)	-	-	-

Notas: a) Tratamento convencional: pré-tratamento (ajuste do pH), coagulação (sulfato de alumínio), floculação, decantação, filtração, desinfecção com cloro e fluoretação. b) Os tratamentos convencionais não dispõem de Unidade de Tratamento de Resíduos (UTR) para o lodo gerado nos decantadores e filtros; n.i.: não informado. (*) entre parênteses: indicação do número de mananciais.

Fonte: SAAE (2004) e MPMG (2006).

A Figura 5.1 apresenta a evolução do crescimento da população nas localidades (distritos, povoados e sede) de Manhuaçu- MG.

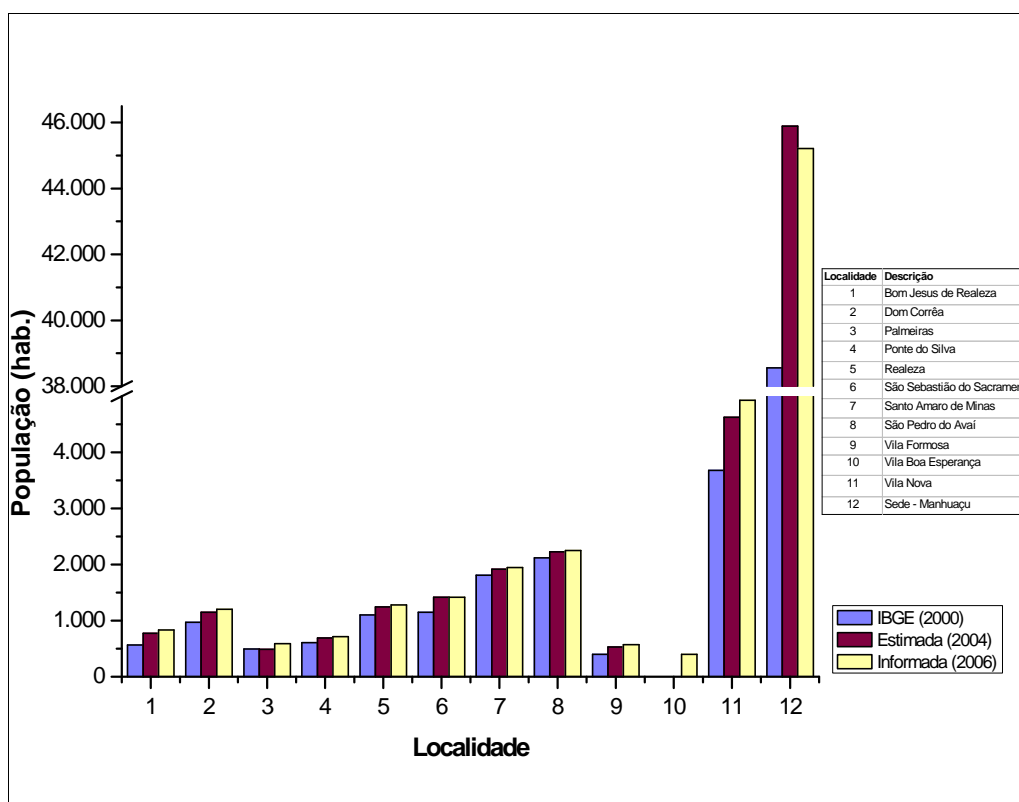


Figura 5.1 - Evolução da população das localidades de Manhuaçu.

Fonte: Elaborado a partir de IBGE (2010a) e SAAE (2004).

5.1 Hidrografia e vegetação

A bacia hidrográfica do rio Manhuaçu está inserida na bacia do rio Doce e abrange três municípios: Manhuaçu, Luisburgo e São João do Manhuaçu. O principal curso d'água dessa microrregião é rio Manhuaçu, que possui forma meandrante, bem encaixado e com formação em seu leito de corredeiras e cachoeiras, como a cachoeira da Neblina (MACHADO, 2002). O rio Manhuaçu nasce ao sul do município de São João de Manhuaçu, nas partes altas da Serra da Mantiqueira. Também compõem esta bacia hidrográfica o ribeirão São Luís e o córrego Manhuaçuzinho (CERQUEIRA, 2006).

O sistema é formado por uma densa rede de drenagens dentrítico-retangulares, que vai elaborando cristas e modulando todo o relevo de domínio. Quando se desloca para leste, a

dissecação aumenta e o relevo vai assumindo formas mais suaves, os cursos d'água vão assumindo aspectos meandriformes como os do rio Manhuaçu (CPRM, 2000).

A formação florestal predominante na região de estudo é de floresta semidecidual que se insere no domínio da Mata Atlântica, correspondendo atualmente cerca de 16% da cobertura de matas nativas para o município de Manhuaçu (Fundação SOS Mata Atlântica, 1998).

Acerca da área de estudo, Machado (2002) relata que o mapeamento por interpretação de imagens na microrregião da Zona da Mata apresenta um ponto favorável que consiste na pouca variedade de classes de uso do solo, predominando, basicamente, mata, café e pastagem. Por outro lado, o autor menciona a presença de nuvens na maior parte do ano, as coberturas fragmentadas e intercaladas, a topografia acidentada e, conseqüentemente, o sombreamento, que constituem fatores negativos, que dificultam o processo de discriminação das coberturas.

5.2 Clima

O tipo climático de Manhuaçu, segundo a classificação de Köppen, é o Cwb, apresentando verões brandos, com períodos chuvosos nessa estação do ano, e estiagem no inverno (MACHADO, 2002). O índice pluviométrico médio é de 1.860 mm. A temperatura média anual é de 21,2 °C, sendo a média máxima anual de 27,6 °C e a média mínima anual de 15,4 °C (IBGE, 2010a). O índice pluviométrico caracteriza-se por grande concentração de chuva em poucos meses do ano. No entanto, Machado (op.cit.) esclarece que a encosta da serra do Caparaó, em geral, não possui sequer um mês seco ao longo do ano. A umidade do ar apresenta média anual de 80% e cresce, ligeiramente, do interior para o litoral (DNPM/CPRM, 1993).

5.3 Geomorfologia

De acordo com Machado (2002), a topografia da mesorregião da Zona da Mata caracteriza-se por um relevo que varia de ondulado a montanhoso, apresentando, geralmente, elevações terminando em vales planos de largura variável. As superfícies de erosão deram origem a platôs de altitudes diversas. Nas regiões mais baixas, o relevo caracteriza-se por fortemente ondulado; já nas regiões mais altas, o relevo é fortemente ondulado a montanhoso.

Franco (2000) relata que em encostas de perfil convexo-côncavo estão embutidos vales de fundo chato, recortados por cursos d'água meândricos e de pouca expressão, porém com elevada densidade de drenagem. Esses fatores, segundo o autor, favorecem a ocupação da área por diversas pequenas propriedades, como é a ocupação na sub-bacia do distrito de Dom Corrêa. Esse autor ainda menciona que em função das características morfoestruturais e de relevo, apresentando elevada incidência de cursos de água, e o fato da área compor uma estrutura fundiária composta em sua maioria por minifúndios, os agricultores encontram uma situação adversa em suas propriedades, ao verificarem que detém a obrigatoriedade da reserva legal além da considerável percentagem de outras áreas de preservação permanente, como matas ciliares (cursos de água e entorno de nascentes), encostas e topos de morros.

Machado (op. cit.) relata que, na região de Manhuaçu, o relevo é marcado por encostas íngremes, restringindo-se a colinas e vertentes convexas e côncavo-convexas, exibindo, assim, “meias laranjas”, escarpas e pães de açúcar. Assim, essas características do relevo da região definiram o surgimento de formas de ocupação na cidade que também se encontram dentro das áreas de proteção permanente, vez que a cidade avançou, com o passar do tempo, em direção a encostas de morro e no entorno do rio Manhuaçu.

5.4 Solos

Nas chapadas, o material dentrítico pode ser bastante espesso e incluir material pré-intemperizado – os latossolos. As áreas acidentadas de encostas mais íngremes, por estarem sujeitas à intensa remoção de material, originam solos rasos e rejuvenescidos, tais como cambissolos e os litossolos (neossolos litolíticos). Já as áreas das partes baixas suportam pequena quantidade de material transportado, originando os podzólicos (argissolos) – REZENDE, 1980 *apud* MACHADO, 2002).

Os latossolos de cor avermelhada da microrregião de Manhuaçu são provenientes de granitos e tonalitos. Os solos hidromórficos (gleissolos) e aluviais (neossolos flúvicos) estão presentes em certos aluviões e ao longo de alguns ribeirões. Os litossolos (neossolos litólicos) são observados nas porções mais elevadas dos maciços graníticos e nas áreas dominadas pelos quartzitos, sendo aluminosos, no caso dos granitos, e arenosos, quando recobrem os quartzitos (CPRM, 2000; MACHADO, 2002).

5.5 Balanço hídrico da região de Manhuaçu, período de 2007 a 2010

O cálculo do balanço hídrico, segundo Thornthwaite-Matter (1955), considera a capacidade da superfície vegetada de armazenamento de água, que depende das características dessa superfície. Essa variável altera em razão da quantidade de água precipitada e da evapotranspiração ocorrida. O excedente hídrico ocorrerá quando a precipitação for superior à quantidade de água necessária para atender a demanda da evapotranspiração potencial e do armazenamento de água. O déficit ocorrerá quando o armazenamento de água não suplementar a precipitação, no atendimento da demanda de evapotranspiração potencial.

A EMATER (2010) apresentou um balanço hídrico para a região de estudo, elaborado a partir de dados do CEPEC – Centro de Pesquisas Cafeeiras “Eloy Carlos Heringer” (Lat.: 20° 14’ 45”S – Long.: 41° 50’ 47” W – Alt: 763 m) (FIGURA 5.2).

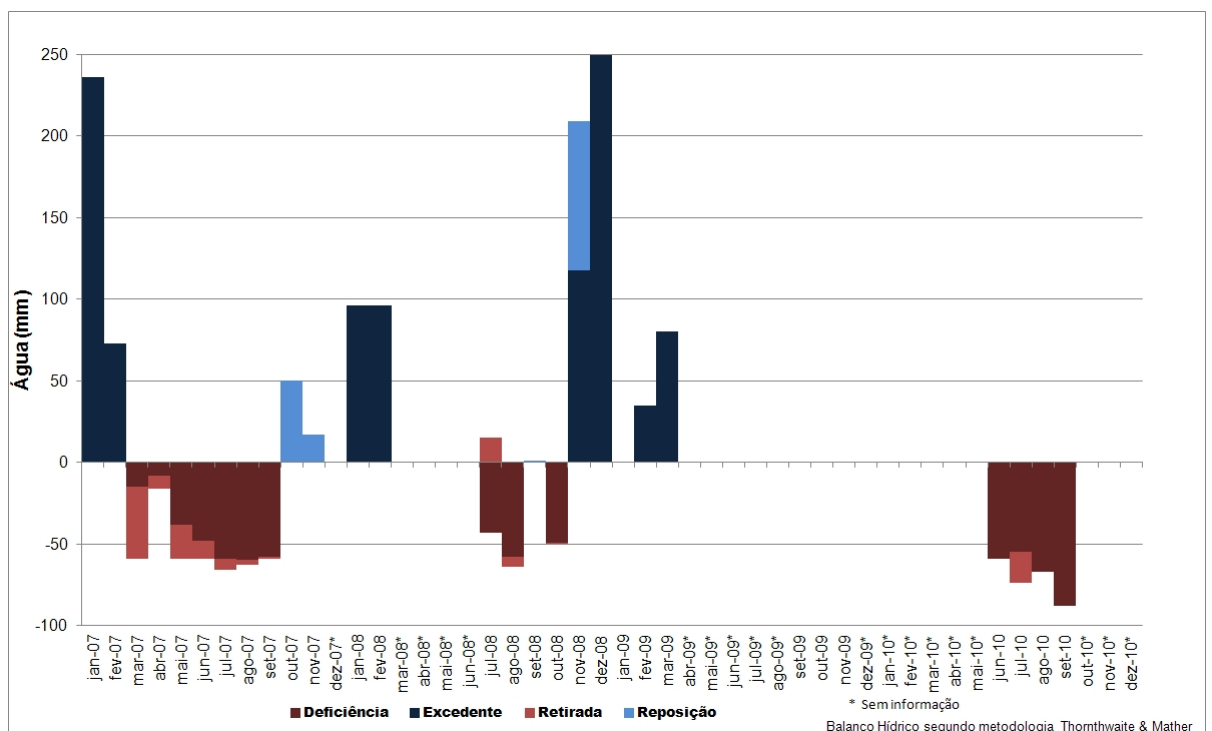


Figura 5.2 - Balanço hídrico da região de Manhuaçu – MG.

Fonte: Elaborado a partir de EMATER (2010).

5.6 Sub-bacia do distrito de Dom Corrêa

A sub-bacia de estudo – situada no distrito de Dom Corrêa – está inserida no polígono de canto superior esquerdo: $X1 = -42,17$; $Y1 = -20,03$ e canto inferior direito: $X2 = -42,10$; $Y2 = -20,08$ (Coordenadas Lat. Long., WGS84), ao norte do município de Manhuaçu, conforme demonstra a Figura 5.3.

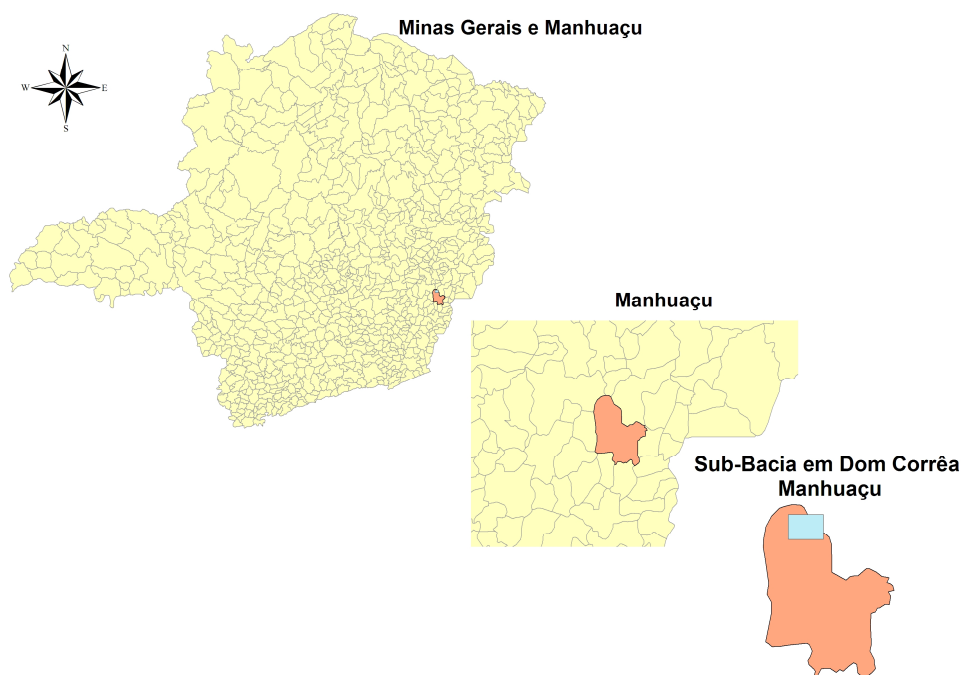


Figura 5.3 - Mapa de Localização – Manhuaçu em Minas Gerais e Sub-Bacia em Dom Corrêa, Manhuaçu.

A sub-bacia do distrito de Dom Corrêa dispõe de uma extensão de cursos d'água, segundo dados da rede hidrográfica obtidos pelas cartas topográficas do IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 1979 (escala 1:50.000)², igual a 37,02 km, situados em uma área topográfica de 16,93 km² e área plana de 15,83 km². Isso corresponde a densidades de drenagem (Dd , km/km²)³ de 2,19 km/km² e 2,34 km/km², respectivamente.

A altitude média da sub-bacia é de 1.143 m, com altitude mínima de 788 m e máxima de 1.510 m. Esses dados foram extraídos do Modelo Digital de Elevação (MDE) da imagem do satélite Aster (*Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer*).

² A extensão dos cursos de água (medida plana) da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa é de 33.650 m. No entanto, considerando 10% de declividade, tem-se a extensão de 37.015 m.

³ Densidade de drenagem é calculada por $Dd = \Sigma L/A$. Onde: "L" comprimento dos cursos d'água e "A" área.

6 REVISÃO DA LITERATURA

6.1 Consumo de agrotóxicos

Os agrotóxicos consistem em substâncias sintetizadas artificialmente e utilizadas para combater pragas, doenças e plantas daninhas, visando garantir elevada produção agrícola e redução das perdas pós-colheita. Esses compostos vêm sendo utilizados extensamente em todo o mundo e revelam um tipo de poluição global.

O mercado de agrotóxicos tem característica de oligopólio. Em 2007, seis empresas concentravam 86% das vendas mundiais desses produtos. Entre 2001 e 2008, o Brasil ocupou a posição de maior consumidor mundial de agrotóxicos (LONDRES, 2011).

Nos Estados Unidos, existem mais de 17.000 agrotóxicos registrados e cerca de 800 ingredientes ativos relacionados a esses produtos (USEPA, 2010). No Brasil, atualmente, são autorizados 1.458 produtos formulados e 366 ingredientes ativos (LONDRES, op. cit.). Esses produtos são divididos em classes, sendo as três mais importantes constituídas pelos herbicidas, fungicidas e inseticidas. No entanto, existem outras classes, que embora quantitativamente menos importantes, apresentam grande contribuição no cômputo geral.

Os primeiros agrotóxicos sintéticos foram disponibilizados durante a década de 40, criando grandes benefícios no aumento da produção agrícola. Certamente o uso dessas substâncias causou enorme impacto. O Dicloro-Difenil-Tricloroetano (DDT), por exemplo, conferiu espetacular controle da epidemia de tifo em Nápoles, durante a II Guerra Mundial, bem como propiciou a redução de mosquitos e conseqüente erradicação da malária em extensas regiões do planeta (BENN; McAULIFFE 1981). Esses autores relatam que o uso do DDT e a introdução de outras medidas de aperfeiçoamento sanitário fizeram com que a mortalidade da população, em uma década, caísse a menos da metade. No entanto, preocupações acerca dos impactos adversos dos agrotóxicos na saúde humana e no ambiente começaram a ser discutidas no início dos anos 60, quando resíduos de inseticidas organoclorados foram detectados em corpos d'água e mostraram-se diretamente tóxicos ao homem e aos organismos aquáticos (CARSON, 1962). Nos anos 70 e 80, verificou-se aumento no número de agrotóxicos, principalmente compostos formulados a partir de arsênio, encontrados em águas

subterrâneas nos Estados Unidos (USEPA, 1977), ocasionando grande preocupação, vez que as águas subterrâneas constituem a maior fonte de abastecimento em muitos países.

Desde então, debates acerca dos riscos e benefícios desses compostos não cessam e uma enorme quantidade de pesquisas tem sido conduzida para se conhecer o impacto ambiental dos agrotóxicos no ambiente (VAN DER WERF, 1996).

Estima-se que, a cada ano, 2,5 milhões de toneladas de agrotóxicos sejam aplicados nas culturas agrícolas de todo mundo (VAN DER WERF, op. cit.). Na União Européia, uma pessoa somente pode aplicar agrotóxicos após um curso de 60 horas. No Brasil, tais cursos não são obrigatórios, mas uma parceria firmada entre o Instituto Mineiro de Agropecuária (IMA) e o Serviço Nacional de Aprendizagem Rural (SENAR MINAS), inseridos no Projeto Alimento Seguro (PAS), oferece cursos para aplicação de agrotóxicos, com carga horária de 16 horas (FAEMG, 2011).

Muitas fábricas de agrotóxicos estão situadas em países em desenvolvimento, tais como China e Índia, embora a indústria química européia continue contribuindo com grande parcela do suprimento brasileiro. O Brasil é o maior importador do mundo de insumos, que depois são transformados em agroquímicos (ANVISA, 2011). Muitos estados brasileiros (MG, SP, PE, PR, ES, CE e RJ)⁴ possuem políticas de incentivo à comercialização desses agroquímicos, com reduções significativas de Imposto sobre Circulação de Mercadorias e Prestação de Serviços (ICMS), que podem alcançar, em determinadas épocas ou períodos, 100%.

De acordo com dados do Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola – SINDAG (2010), o mercado brasileiro movimentou US\$ 539 milhões somente no mês de julho de 2010. A comercialização dos fungicidas atingiu US\$ 165 milhões, sendo essa a classe mais representativa, em termos de vendas, deste ano, seguida dos herbicidas, inseticidas e acaricidas. Já no total do primeiro semestre, o mercado de agrotóxicos movimentou um montante de dois bilhões, quatrocentos e quarenta e sete milhões de dólares, indicando a participação expressiva dos herbicidas nesse volume de vendas, conforme apresenta a Figura 6.1. Esses valores revelam a importância do setor de agrotóxicos no mercado brasileiro.

⁴ (MG) Decreto 43080/02; (SP) Decreto 45490/00; (PE) Decreto 14876/91; (PR) Decreto: 1908/07; (ES) Decreto 1090/02; (CE) 13640/97; (RJ) Decreto 45490/00.

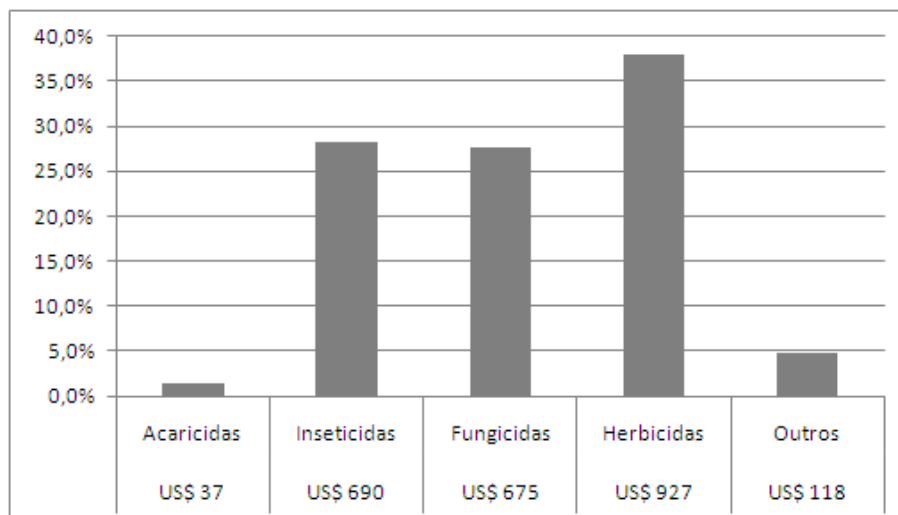


Figura 6.1 - Vendas de agrotóxicos no Brasil (janeiro a julho de 2010).
Fonte: SINDAG (2010).

Dados de 2009, também publicados pelo SINDAG (2010) revelaram que a cultura de café contribuiu com 3,8% do consumo dos agrotóxicos no país. Os estados de Mato Grosso, São Paulo, Paraná, Goiás, Minas Gerais, Bahia e Santa Catarina responderam por 90% das vendas do setor. Naquele ano, o sindicato ainda estimou crescimento entre 5 e 10% na movimentação de 2010, conforme apresentado na Figura 6.2.

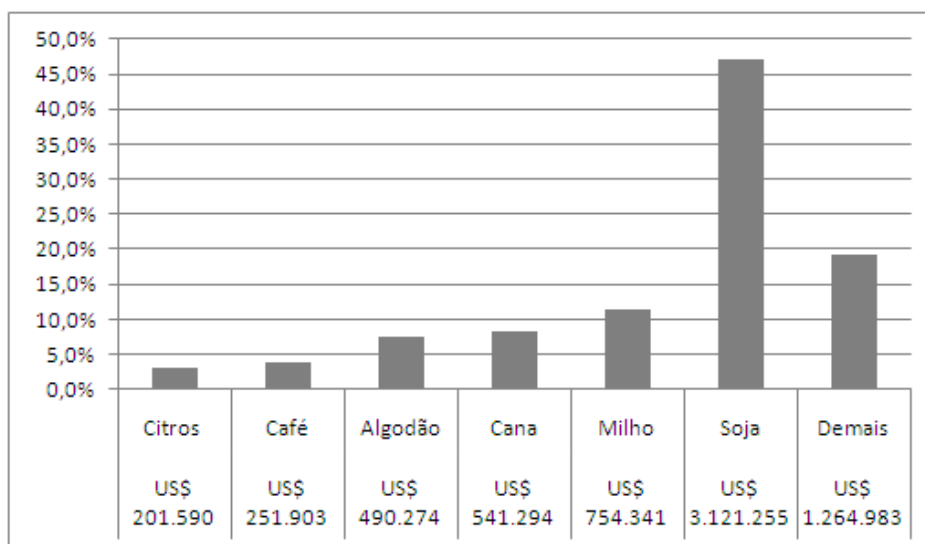


Figura 6.2 - Venda de agrotóxicos no Brasil por cultura, em 2009.
Fonte: SINDAG (2010).

Ainda segundo informações apresentadas pelo SINDAG (2010), trata-se de um setor em expansão no país como revelam os dados apresentados na Figura 6.3, que demonstram a evolução das vendas no período de 2005 a 2011 (SINDAG, 2010).

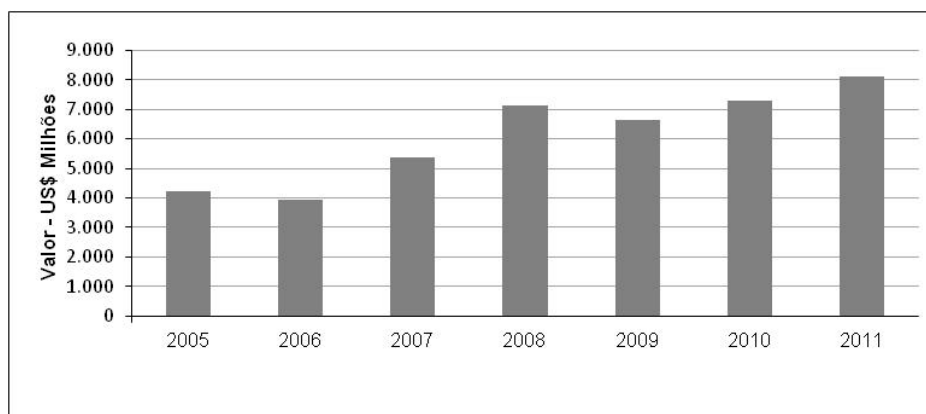


Figura 6.3 - Evolução das vendas de agrotóxicos no Brasil (2005 a 2011).
Fonte: SINDAG (2011).

Resultados publicados em 2011 revelaram aumento de 22% na comercialização de inseticidas e 4% de acaricidas no Brasil, entre julho/2010 e julho/2011, bem como queda nas vendas de herbicidas (3%) e fungicidas (10%). Nos demais segmentos, os dados apontaram aumento de 3% nas vendas (SINDAG, 2011).

6.2 Comportamento ambiental dos agrotóxicos

6.2.1 Aspectos gerais

Sabe-se que a aplicação de agrotóxicos, por si só, não poderá eliminar os problemas de produtividade nas lavouras nem garantir suprimento alimentar, mas estará obrigatoriamente incluída em qualquer programa de melhoramento exequível, juntamente com a adoção de outros itens, tais como técnicas agrícolas mais sofisticadas e uso de transgênicos. Diante disso, é inegável a necessidade de utilizar agrotóxicos, mas a diversidade de produtos oferecidos no mercado e o fato deles terem sido, muitas vezes, utilizados indiscriminadamente causam preocupações na opinião pública e entre especialistas, devido ao potencial que apresentam em contaminar o ambiente.

Van der Werf (1996) relata que o aumento do número de efeitos da aplicação de agrotóxicos tem sido constatado e considerado nas regulamentações, referentes à qualidade dos corpos

d'água, no sentido de aumentar as restrições do uso desses produtos ou mesmo sugerir seu banimento. Embora alguns dos agrotóxicos mais danosos tenham sido eliminados, a opção de uso dos produtos disponíveis para agricultores difere muito com respeito aos riscos que representam no ambiente.

Existe um consenso de que o impacto ambiental de um agrotóxico depende do grau de exposição (sua dispersão e a concentração resultante no ambiente) e suas propriedades toxicológicas. A avaliação de risco ambiental, considerada em esquemas regulatórios, envolve a avaliação e a estimativa da exposição aos agrotóxicos e seus efeitos nos organismos e no ecossistema (VAN DER WERF, 1996).

Agrotóxicos podem ser aplicados pulverizados na cultura ou no solo. Alguns produtos são incorporados ou injetados no solo e aplicados sob diversas formas ou, ainda, no tratamento de sementes. A aplicação do agrotóxico depende do estágio da cultura, fórmula, alvo pretendido, técnica de aplicação, condições do tempo. Quando agrotóxicos são aplicados por aeronaves, estima-se que mais de 50% pode escapar da área alvo por deriva (PIMENTEL; LEVITAN 1986). Quando bombas pulverizadoras são utilizadas, perdas por deriva são menores, mas ainda significantes: 1 – 10% de acordo com Emans *et al.* (1992) e 10-30% de acordo com PIMENTEL (1995).

Adjuvantes, utilizados na formulação dos agrotóxicos, podem mudar os efeitos agronômicos (efetividade, fitotoxicidade) do produto formulado. Esses adjuvantes podem também afetar o impacto ambiental, como a dispersão e o período da atividade funcional do ingrediente ativo, que pode ser estendido ou ter a degradação retardada. Infelizmente, van der Werf (1996) relata que há poucas informações, disponíveis na literatura científica, acerca dos efeitos e destinos desses adjuvantes no ambiente.

Os agrotóxicos que alcançam o solo ou as plantas, na área alvo, podem ser degradados ou dispersos no ambiente. Agrotóxicos podem volatilizar no ar, escoar superficialmente ou lixiviar atingindo as águas subterrâneas. Além disso, podem ser assimilados pelas plantas ou organismos do solo ou permanecerem no ambiente.

A perda sazonal total em escoamento superficial por aplicação do agrotóxico no solo-superfície é, de acordo com estudos de Leonard (1990) e Schiavon *et al.* (1995), cerca de 2%

da aplicação e raramente excede 5-10% do total aplicado. Já a fração removida por lixiviação é geralmente ainda menor do que esses valores, segundo pesquisas desenvolvidas por SCHIAVON *et al.* (1995) e TAYLOR; SPENCER (1990). Por outro lado, perdas por volatilização de 80-90%, em razão da pressão de vapor dos compostos, têm sido mensuradas em poucos dias após a aplicação (GLOTFELTY *et al.*, 1984 *apud* VAN DER WERF, 1996; TAYLOR; SPENCER, 1990). No entanto, cabe ressaltar que tais perdas/dispersões dependem de fatores ambientais da região, onde o agrotóxico é aplicado, tais como clima, relevo, características e manejo do solo, velocidade dos ventos, quantidade de precipitações pluviais e propriedades dos agrotóxicos.

Acerca do movimento dos agrotóxicos na atmosfera, as preocupações aumentaram durante os anos de 1970 e 1980. Transporte e redeposição de agrotóxicos podem ocorrer a longas distâncias por movimentos atmosféricos. Exemplo disso foi a constatação de agrotóxicos organoclorados, principalmente endosulfan α e dieldrin, em neblinas sobre o oceano no noroeste do Canadá e na neve do ártico, relatada nos trabalhos desenvolvidos por Gregor e Gummer (1989); Schomburg e Glotfelty (1991) (*apud* VAN DER WERF, 1996), respectivamente. Também Benn e McAuliffe (1981) relataram sobre a transferência dos agrotóxicos a longas distâncias, realizada por meio de movimentos atmosféricos. Os autores mencionam um estudo realizado por Riseborough *et al.* (1967), onde foi demonstrado que resíduos de agrotóxicos do Marrocos foram transportados pela atmosfera até Barbados. Segundo os pesquisadores, os resíduos desses produtos, detectados nas ilhas Shetland, viajaram pela atmosfera, provenientes da América do Norte. Mencionam, ainda, que a transferência atmosférica constitui o único mecanismo que explica o nível de DDT (3,2 ppm) em sapos da Sierra Nevada e no esperma de baleias (6,0 ppm), embora nesse último caso, os elevados índices possam ser atribuídos também à transferência via cadeias alimentares. Assim, a contaminação do ambiente por agrotóxicos deve ser analisada globalmente, vez que não se trata de poluição pontual.

A contaminação da água por agrotóxicos pode ocorrer diretamente pela deriva das pulverizações aéreas, por meio da erosão dos solos contaminados, pelo escoamento superficial (*runoff*), pela lixiviação e ainda pelo descarte e lavagem de tanques e embalagens de produtos.

Águas superficiais contaminadas podem ter efeitos ecotoxicológicos para a fauna e flora aquáticas e para a saúde humana, se utilizadas para abastecimento público. Isso porque esses produtos são geralmente tóxicos para organismos e muitos são dificilmente degradados no ambiente. Ademais, apresentam efeitos bioacumulativos.

Quando os agrotóxicos atingem o ambiente aquático, eles são expostos a diferentes processos físicos, químicos e microbiológicos. A Figura 6.4 ilustra os processos que podem ocorrer nesses ambientes aquáticos: fotólise, volatilização, sedimentação, ressuspensão, sorção/dessorção, biodegradação, bioacumulação e biotransformação. Destaca-se que, de acordo com Holvoet *et al.* (2007), dois processos apresentam maior impacto no destino dos agrotóxicos no ambiente – sorção/dessorção e biodegradação. Ambos são fortemente influenciados pela presença da camada de sedimento. Há ainda que se destacar a importância de considerar a meia-vida das substâncias na avaliação do comportamento (persistência) delas no ambiente.

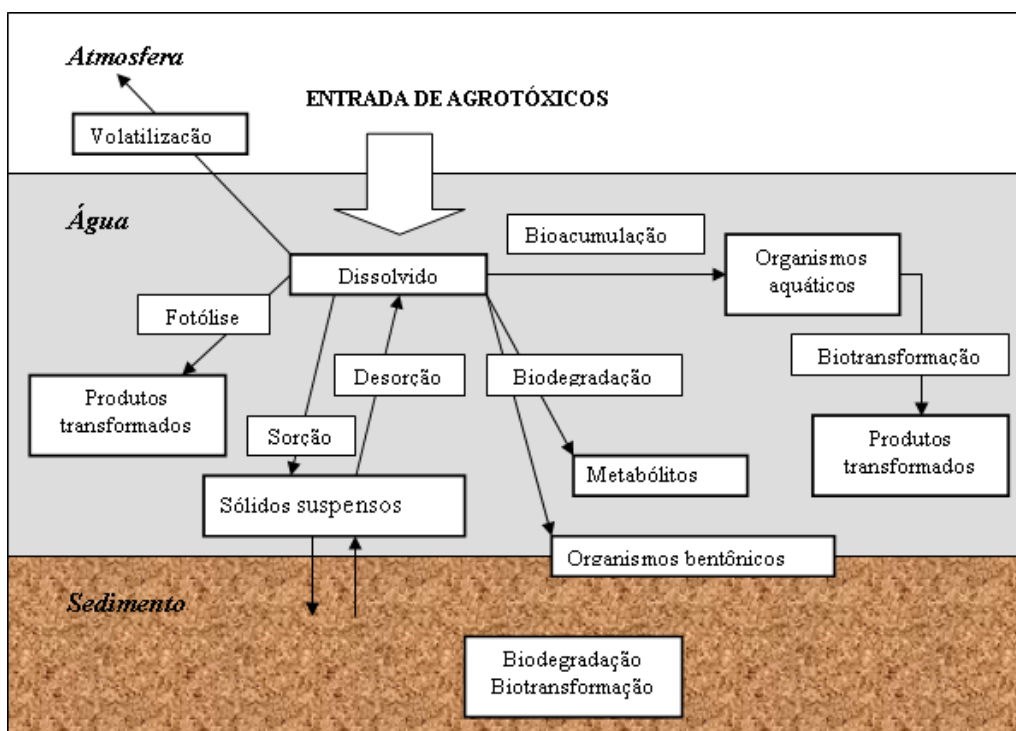


Figura 6.4 - Processos que envolvem os agrotóxicos nas águas superficiais. Fonte: Holvoet *et al.* (2007).

Salienta-se que as características dos solos interferem direta e indiretamente no comportamento dessas substâncias no ambiente. Dessa forma, a quantidade de matéria

orgânica, a textura e a granulometria, que resultam na porosidade de um solo, constituem fatores de importância na determinação do comportamento dos agentes contaminantes no ambiente. Grande parte dos agrotóxicos pode ser sorvida pelo material orgânico do solo, impedindo que atinjam o lençol freático por percolação. No entanto, essas substâncias, por ocasião das precipitações pluviais, podem atingir as águas superficiais se esse solo contaminado for carregado pelo escoamento superficial (KHAN, 1980).

Movimentos potenciais dos agrotóxicos pelo escoamento superficial ou lixiviação variam, principalmente, com: propriedades do solo e dos agrotóxicos; condições climáticas; relevo local e práticas de manejo do solo (IOWA, 2010).

Já o movimento dos agrotóxicos no solo é função, especialmente, das interações solo/agrotóxico, segundo os seguintes aspectos:

- a) *características do solo* - teor de matéria orgânica; capacidade de troca catiônica (CTC); pH; textura; umidade e permeabilidade.
- b) *características do agrotóxico* - coeficiente de sorção, normalizado para o carbono orgânico (K_{oc}); solubilidade em água; constante de dissociação (pka); coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}); pressão de vapor (PV) e meia-vida no solo (DT_{50}).

Segundo Silva e Fay (2004), os agrotóxicos que permanecem na superfície do solo podem ser carregados, pelo escoamento superficial, por meio de: difusão e transporte turbulento dessas substâncias dissolvidas nos poros dos solos pelo fluxo do escoamento; dessorção de partículas do solo; dissolução dos agrotóxicos nos particulados estacionários; redirecionamento dos compostos retidos nos particulados e sua subsequente dissolução ou suspensão na água em movimento.

Silva e Silva (2007) concluem que pelo fato do comportamento dos agrotóxicos no ambiente, principalmente no solo, depender de diversos processos, faz-se importante o desenvolvimento de pesquisas, em condições brasileiras (ambiente tropical), para prevenir possíveis distúrbios ambientais provocados por esses compostos. Esses estudos propiciariam entender o comportamento dos agrotóxicos utilizados no país e assim possibilitar a aplicação desses produtos com eficiência técnica e econômica, identificando os problemas de contaminação e as opções de recuperação do ambiente contaminado.

Além dos fatores relacionados com o comportamento dos agrotóxicos no meio ambiente, devem ser consideradas também as informações toxicológicas das moléculas em questão. A maioria dos agrotóxicos demonstra atividade bioquímica também em espécies não-alvo e, por isso, seu potencial tóxico também constitui fator de preocupação (RIBEIRO; VIEIRA, 2010).

6.2.2 Características e propriedades químicas dos ingredientes ativos de interesse

a) Solubilidade

Silva e Silva (2007) esclarecem que o valor da solubilidade é um reflexo da polaridade da substância química. Assim, quanto maior a quantidade de grupos hidrofílicos na molécula do agrotóxico (mais polares), maior será a sua afinidade por água e a sua solubilidade nesse meio.

Ambientalmente e dentro de um mesmo grupo químico, quanto maior for a solubilidade de um produto em água, menor sua capacidade de volatilização e menor sua chance de ser sorvido ao solo e sedimento, além de reduzir as chances de ser absorvido por micro-organismos (GEBLER *et al.*, 2007).

De acordo com IUPAC (2010), a escala para análise da solubilidade de agrotóxicos em água, a 20 °C, é: $\leq 50 \text{ mg.L}^{-1}$ (baixa); $50\text{-}500 \text{ mg.L}^{-1}$ (moderada) e $> 500 \text{ mg.L}^{-1}$ (alta).

b) Tempo de meia-vida (DT₅₀)

A persistência dos agrotóxicos e seus produtos de degradação (metabólitos) no ambiente é normalmente medida pela meia-vida (DT₅₀). A meia-vida é definida como o tempo necessário para que ocorra a dissipação de 50% da quantidade inicial do agrotóxico aplicado (SILVA; SILVA, 2007). A despeito da meia-vida ser estipulada por isótopos, em questões ambientais, ela dificilmente pode ser datada com precisão, vez que o ambiente apresenta variações severas, provocando a alteração da taxa de degradação do contaminante. Por essa razão, sua equação envolve, normalmente, uma derivação de ordem variável, dependendo também do tipo de produto que está em processo de degradação. Dentre os fatores que contribuem para alterar a substância, Mackay (1997) destaca: a intensidade da radiação solar, a temperatura do solo, a concentração de radicais hidroxilas ou a natureza da população microbiana.

Embora a meia-vida sirva de parâmetro para avaliação do tempo de permanência do agrotóxico no ambiente, a persistência da substância é basicamente dependente de quatro fatores: solo (teor de carbono orgânico, pH e textura), população de micro-organismos, ambiente (temperatura e precipitação) e práticas culturais, tais como sistema de plantio e doses aplicadas (GEBLER *et al.*, 2007). Nesta pesquisa, utilizou-se a meia-vida típica apresentada no banco de dados da IUPAC, para os ingredientes ativos que formulam os agrotóxicos comercializados em Manhuaçu-MG, devido à restrição de valores de meia-vida para condições locais. A IUPAC (2010) esclarece que esses “valores típicos” são os normalmente utilizados nos estudos de modelagem, que consideram condições aeróbias. A categorização apresentada pela IUPAC (2010) para a meia-vida dos agrotóxicos é: ≤ 30 dias (não persistente); 30-100 dias (moderadamente persistente); 100-365 dias (persistente) e > 365 dias (muito persistente).

c) Capacidade de dissociação eletrolítica (pKa)

A constante de ionização ou constante de dissociação (pKa) interfere diretamente na proporcionalidade e velocidade de degradação da substância no meio líquido. O pKa expressa a capacidade de dissociação da molécula do agrotóxico, sendo representado por um valor numérico de pH, em que ocorre a dissociação de metade do composto, ou seja, o valor de pH em que o agrotóxico apresenta aproximadamente 50% das suas moléculas na forma dissociada e 50% não dissociada. Trata-se de característica inerente à composição química do composto, vez que é determinado pela dissociação de radicais nas moléculas (SILVA; SILVA, 2007 e SILVA; FAY, 2004).

d) Coeficientes de partição

A tendência apresentada por um poluente em se mover de uma fase para outra é frequentemente quantificada utilizando os coeficientes de partição. Esses coeficientes podem ser mensurados diretamente ou, em alguns casos, estimados a partir de outras propriedades do composto químico em estudo (WEINER, 2000).

- *Coeficiente de partição octanol-água (K_{ow})*

O coeficiente (K_{ow}) apresenta uma estimativa direta da hidrofobicidade ou da tendência de partição de determinado produto de um meio aquoso para um meio orgânico, tais como lipídio, ceras e matéria orgânica. Esse coeficiente é derivado da razão de partição da concentração de uma substância entre dois meios não miscíveis (fase orgânica e água), sendo utilizado para avaliar o grau de transporte do produto entre esses dois meios. Normalmente, o solvente orgânico selecionado é o n-octanol (EXTONET, 2010). Essa propriedade indica, portanto, a afinidade que a molécula do agrotóxico apresenta em relação à fase polar (representada pela água) e apolar (representada pelo octanol). Quanto mais polar a substância, maior será sua hidrofobicidade e, ao contrário, agrotóxicos com características apolares são considerados lipofílicos (SILVA; SILVA, 2007).

Mackay (2001) esclarece que o octanol é utilizado por ser pouco solúvel na água ($4,5 \text{ mol.m}^{-3}$) e apresentar uma relação, entre o número de átomos de carbono e de oxigênio, semelhante àquela das moléculas de lipídios, que constituem o meio em que ocorre bioacumulação dos agrotóxicos.

A importância desse coeficiente se deve à capacidade da relação repetir as condições naturais de partição entre a água e a matéria orgânica contida no solo ou entre a água e a biota, como tecidos de peixes e outros organismos. Quanto maior o K_{ow} de uma substância, maior sua afinidade por substâncias apolares, como gorduras, sendo maior o potencial de bioacumulação nos animais (IUPAC, 2010). A classificação desses compostos, de acordo com a IUPAC, é: valores de $\log K_{ow} < 2,7$ (baixa bioacumulação), valores na faixa de 2,7 e 3,0 (moderada bioacumulação) e $\log K_{ow} > 3,0$ são substâncias com alto potencial de bioacumulação.

O coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) é um dos mais importantes e frequentemente utilizado para avaliar o comportamento ambiental de uma substância química no ambiente.

- K_{oc} e K_p ou K_{SoW}

Estudos têm revelado que muitas substâncias químicas orgânicas hidrofóbicas tendem a adsorver primeiramente na matéria orgânica presente no solo. Observações similares também têm sido realizadas para o sedimento de fundo. Karickhoff (1981) *apud* Mackay (2001) demonstrou que o carbono orgânico era quase que totalmente responsável pela capacidade de adsorção de sedimentos e que o coeficiente de partição entre sedimento e água, expressos em

termos de uma partição de carbono orgânico (K_{oc}), estava intimamente relacionado com K_{ow} . De fato, a relação foi estabelecida pelo autor como apresentada na Equação 6.1.

$$K_{oc} = 0,41 K_{ow} \text{ (Equação 6.1)}$$

Essa relação está baseada em experiências nas quais o coeficiente de partição solo-água foi medido para diversos tipos de solos com conteúdos variados de carbono orgânico (y) e substâncias químicas com variação de K_{ow} . A concentração no solo (C_s) foi medida em $\mu\text{g.g}^{-1}$ ou mg.kg^{-1} (normalmente solo seco) e a concentração na água (C_w) em unidades de $\mu\text{g.cm}^{-3}$ ou mg.L^{-1} . A fração de concentração em solo e água (designada por K_p ou K_{Sow}) tem, dessa maneira, unidade de L.kg^{-1} (Equação 6.2).

$$K_p \text{ ou } K_{Sow} = C_s/C_w [(\text{mg.kg}^{-1})/(\text{mg.L}^{-1}) = \text{L.kg}^{-1}] \text{ (Equação 6.2)}$$

Mackay (2001) esclarece que se um coeficiente de partição adimensional for desejado, é necessário multiplicar K_p pela densidade do solo em kg.L^{-1} (tipicamente 2,5) ou multiplicar C_s pela densidade, para conferir uma concentração em unidades de mg.L^{-1} . Um gráfico de K_p versus conteúdo de carbono “ y ” (g.g^{-1}) mostrou-se quase linear, passando próximo da origem e sugerindo a relação apresentada na Equação 6.3.

$$K_p \text{ ou } K_{Sow} = y K_{oc} \text{ (Equação 6.3)}$$

Na prática, usualmente, há uma leve interferência. Assim, a relação deverá ser usada com precaução quando $y < 0,01$ e, especialmente, quando $y < 0,001$. Desde que “ y ” seja adimensional, tanto K_{oc} quanto K_p também têm unidade em L.kg^{-1} . Medições de K_{oc} , para uma variedade de substâncias químicas, mostraram que K_{oc} está relacionado com K_{ow} . Sendo K_{ow} adimensional, a constante 0,41 tem dimensões em L.kg^{-1} . As unidades habituais utilizadas para os cálculos são: (mg.L^{-1}) na água e (mg.kg^{-1}) no solo (MACKAY, 2001).

Embora seja apresentada a relação de autoria de Karickhoff, para os coeficientes K_{oc} e K_{ow} ($K_{oc} = 0,41K_{ow}$), outras relações são apresentadas por Mackay (2001), tais como a correlação obtida por Seth *et al.* (1999), apresentada na Equação 6.4.

$$K_{oc} = 0,35 K_{ow} \text{ (Equação 6.4)}$$

Os autores ressaltam que, dependendo da natureza do carbono orgânico, K_{oc} pode variar entre $0,14 K_{ow}$ a $0,9 K_{ow}$. Dessa forma, as correlações entre os coeficientes de partição devem ser realizadas criteriosamente.

Assim, essas relações fornecem um método muito conveniente para calcular a extensão da adsorção de substâncias químicas entre os solos ou sedimentos e água, contanto que o conteúdo de matéria orgânica do solo e o coeficiente de partição K_{ow} das substâncias sejam conhecidos.

Mackay (1997) *apud* Gebler *et al.* (2007) resalta que os efeitos do pH, propriedades do solo, cargas de superfície, dentre outros fatores, podem influenciar a adsorção, existindo então os outros coeficientes que podem ser também utilizados como o coeficiente de distribuição sorção solo/água (K_d) e o coeficiente de distribuição matéria orgânica/água (K_{OM}). No ambiente, quanto maior for o valor de K_d ou K_{oc} , apresentado pelo agrotóxico, maior será sua tendência a ser sorvido ao solo, reduzindo sua mobilidade no meio.

Uma fração significativa do agrotóxico aplicado – faixa típica de 20 a 70 % de um agrotóxico ou produtos de sua degradação – pode permanecer no solo como resíduo persistente associado aos colóides desse solo, de forma precipitada, considerando que sorção consiste na adsorção, precipitação e absorção. Nessa ligação, esses compostos são dificilmente extraídos e caracterizados e tendem a perder suas atividades biológicas. Van der Werf (1996) apresenta em seu trabalho que se acreditava que diversos agrotóxicos eram prontamente degradados e “perdidos” no solo. No entanto, mais tarde, foi demonstrado que essas substâncias apresentavam-se com essas associações residuais. Embora não haja evidências consolidadas disponíveis, preocupações têm sido externalizadas no sentido de que esses resíduos de contaminantes podem ser liberados e absorvidos pelas plantas nas lavouras ou mesmo lixiviados para as águas subterrâneas, contaminando-as.

Silva e Silva (2007) esclarecem que o coeficiente de sorção, K_d , representa a relação entre a concentração do agrotóxico que permanece sorvido ao solo C_s ($\mu\text{g.g}^{-1}$) e a concentração da substância encontrada na solução do solo em equilíbrio C_w ($\mu\text{g.mL}^{-1}$), para determinada quantidade específica do agrotóxico adicionado. Logo, $K_d = C_s / C_w$. No entanto, para os

herbicidas, os autores ressaltam que devido ao fato do teor de carbono orgânico, aparentemente, representar melhor a capacidade adsorptiva dessa classe de agrotóxicos nos solos, especialmente para compostos de caráter básico ou não iônicos, tem-se corrigido o K_d em relação ao teor de carbono orgânico no solo e, a partir dessa normalização do K_d , obtém-se o K_{oc} , que permite a comparação da sorção entre diferentes solos (Equação 6.5).

$$K_{oc} = 100 K_d / f_{oc} \quad \text{(Equação 6.5)}$$

Onde:

- K_{oc} : coeficiente de sorção normalizado, conforme o teor de matéria orgânica ($L.kg^{-1}$);
- f_{oc} : teor de carbono orgânico do solo (% ou $dag.kg^{-1}$), obtido dividindo-se o percentual de matéria orgânica por 1,72 (SILVA; SILVA, 2007).

Entretanto, os autores salientam que a padronização do K_d – em relação ao teor de carbono orgânico do solo – não é consenso entre os pesquisadores da área. Isso pelo fato da sorção de herbicidas à matéria orgânica do solo ocorrer de forma heterogênea, em função da matéria orgânica e dos mecanismos envolvidos no processo sortivo, que podem não representar a realidade. Ademais, ao mesmo tempo, o K_d e o K_{oc} nem sempre são suficientemente exatos para descrever a sorção de um agrotóxico em uma faixa considerada de concentração.

- K_{AW}

Mackay (2001) relata que muitos estudos têm sido realizados para estimar esse coeficiente de partição ar-água (K_{AW}). Esse coeficiente pode ser obtido a partir da constante da Lei de Henry (K_H), em $Pa\ m^3.mol^{-1}$; da constante do gás (R), em $Pa\ m^3.mol^{-1}\ K^{-1}$, e da temperatura (T), em Kelvin, conforme a Equação 6.6.

$$K_{AW} = K_H / RT \quad \text{(Equação 6.6)}$$

A constante da Lei de Henry, cabe destacar, diz respeito à quantidade que um determinado gás consegue solubilizar a uma determinada temperatura e pressão parcial. Já que, segundo essa lei, a solubilidade de um gás dissolvido em um determinado líquido é proporcional à pressão parcial do gás acima desse líquido (IUPAC, 2010).

O cálculo de uma concentração, em determinada fase em relação à outra, utilizando um simples coeficiente de partição, é o mais direto e conveniente método, informa Mackay (2001). No entanto, novamente o autor adverte que cuidado deve ser tomado para que as unidades de concentração e as dimensões do coeficiente de partição sejam consistentes.

e) Fugacidade

A determinação das concentrações de um determinado componente, entre as diversas fases em equilíbrio, está entre os problemas clássicos da termodinâmica. Uma decorrência natural desse problema consiste na determinação da concentração de um agrotóxico em diferentes compartimentos ambientais (solo, sedimento, água e ar).

Sabe-se que um sistema está em equilíbrio de fases quando o potencial químico de cada espécie, ou seja, a energia livre de Gibbs (μ) for a mesma em todas essas fases (a, b,..., m), conforme demonstra a Equação 6.7.

$$\mu_a = \mu_b = \dots = \mu_m = \mu \quad \text{(Equação 6.7)}$$

O potencial químico consiste na grandeza que se propõe mensurar a totalidade de energia atrelada a um sistema termodinâmico disponível para execução de trabalho “útil”, sendo particularmente útil na compreensão e descrição de processos simultaneamente isotérmicos e isobáricos. No entanto, esse potencial químico possui propriedades matemáticas pouco desejáveis e não pode ser medido diretamente. Por essas razões, prefere-se, em geral, utilizar uma função derivada do potencial químico denominada *fugacidade*. Ela se comporta melhor matematicamente e pode ser medida com mais facilidade, já que está intimamente relacionada ao conceito de pressão. Não se trata de um conceito novo; mas, de acordo com Plese *et al.* (2009), no Brasil apenas alguns estudos teóricos e raras pesquisas de campo avaliam essa propriedade, principalmente para o comportamento de produtos fitossanitários no meio ambiente.

A *fugacidade* pode ser definida como a pressão parcial que um gás real exerceria se fosse um gás ideal (FAURE, 1998). Dessa forma, a *fugacidade* é um conceito da termodinâmica que explica os desvios de comportamento dos gases reais, em relação aos gases ideais, no estudo de energia livre em um processo de expansão, isotérmico, reversível e infinitesimal (PLESE *et*

al., op. cit.). Em termos práticos, a *fugacidade* consiste em uma medida da tendência de uma substância em escapar da fase em que se encontra para outra.

O conceito de fugacidade, introduzido por G.M. Lewis em 1901, como um conveniente critério de termodinâmica, tem sido amplamente utilizado nos processos de cálculos químicos. Mackay (2001) apresenta modelo matemático para compreender o destino ambiental dos agrotóxicos no ambiente, utilizando-se desse conceito.

6.2.3 Escoamento superficial (*runoff*) e lixiviação

A água pode dispersar os agrotóxicos no ambiente por meio da lavagem das plantas que receberam o produto, por escoamento superficial, por lixiviação, dentre outros processos. Escoamento superficial pode contribuir para contaminação das águas superficiais e lixiviação para contaminação das águas subterrâneas. Enquanto preocupações acerca da contaminação das águas superficiais são frequentemente separadas de águas subterrâneas, o ciclo hidrológico proporciona conexão direta entre esses dois compartimentos. De acordo com o gradiente hidráulico, águas de superfícies podem fluir para as águas subterrâneas ou mesmo serem reabastecidas por essas águas (LEONARD, 1990, *apud* VAN DER WERF, 1996).

Escoamento superficial é definido como a água e qualquer matéria dissolvida ou suspensa que escoam por um terreno ou uma sub-bacia hidrográfica. Esse escoamento pode incluir partículas dissolvidas, em suspensão ou mesmo agrotóxicos adsorvidos nessas partículas (LEONARD, *op. cit.*, *apud* VAN DER WERF, *op.cit.*). Wauchope (1978) estimou uma média razoável de perdas de agrotóxicos sazonais em campos de 2 a 5% com pulverização úmida, dependendo do relevo e das respostas hidrológicas, e 1% ou menos de agrotóxicos remanescentes.

Leonard *et al.* (1979) analisaram dados de diversas sub-bacias e concluíram que as concentrações de agrotóxicos em escoamentos superficiais podem estar fortemente correlacionadas com concentrações de agrotóxicos (livres e associados) na superfície de 10 mm do solo da bacia onde houve a aplicação do produto. Conseqüentemente, agrotóxicos remanescentes na superfície do solo por longos períodos de tempo, pelo fato de serem fortemente adsorvidos e resistentes aos processos de degradação e volatilização, serão mais suscetíveis ao escoamento superficial.

Larson *et al.* (1995) concluíram que agrotóxicos solúveis podem ser mais prontamente lixiviados no solo durante o início das precipitações pluviais, quando o solo possui baixa umidade. Silva e Fay (2004) relatam que, nesse contexto, o tempo de acúmulo de água na superfície (empoçamento) é relativamente longo, e isso retarda o escoamento superficial, favorecendo, assim, a elevação da concentração do composto no perfil do solo. Dessa forma, a concentração do agrotóxico no solo pode ser maior, se for alta a solubilidade dessa substância na água.

De acordo com van der Werf (*op.cit.*), a magnitude da contaminação das águas subterrâneas por lixiviação de agrotóxicos, dependerá, entre outros fatores, das propriedades físico-químicas dos agrotóxicos, das características do solo, das interações solo/agrotóxicos, da taxa de drenagem/velocidade do fluxo da água e da profundidade do lençol freático. O autor menciona que a mobilidade dos agrotóxicos é identificada como uma característica-chave na avaliação do potencial de contaminação de águas subterrâneas. Entretanto, a mobilidade isolada não constitui um bom indicador do potencial de contaminação de aquíferos pelos agrotóxicos, sendo melhor avaliar a combinação da mobilidade e da persistência, a qual determina quando o composto será degradado durante seu tempo de residência na zona situada acima dos aquíferos. Além disso, a taxa de agrotóxico lixiviado no solo diminui com o aumento da concentração de matéria orgânica e a profundidade da zona com alta atividade biológica. Em muitos solos, a presença de macroporos (rachaduras, frestas, orifícios de minhocas, canais de raízes) aumenta o perigo dos agrotóxicos serem lixiviados para os aquíferos. Via esses macroporos, água e solutos podem ser transportados rapidamente para o subsolo e águas subterrâneas.

6.2.4 Comportamento no solo

São diversos os processos que determinam o comportamento do agrotóxico no solo, dentre esses van der Werf (*op. cit.*) destaca:

- a) degradação por micro-organismos no solo;
- b) degradação química;
- c) sorção e ligação em componentes orgânicos e minerais do solo;
- d) absorção pelas raízes das plantas;
- e) volatilização e os efeitos de dissolução pelo fluxo da água.

As perdas de agrotóxicos no solo por via microbiológica e química são denominadas de “degradação”. A degradação da substância é satisfatoriamente descrita pelo decaimento exponencial e pode ser caracterizada pela meia-vida no solo (DT_{50}).

Os metabólitos, produtos da degradação dos agrotóxicos, também podem apresentar características indesejáveis no meio ambiente. Assim, na avaliação do destino ambiental de um agrotóxico é importante considerar seus principais metabólitos. Por exemplo, fenamifós é oxidado muito rapidamente (meia-vida de 10 dias) para o sulfoxido e sulfona. Para a degradação do fenamifós e seus dois metabólitos, uma meia-vida de 70 dias no solo (persistência moderada, segundo IUPAC, 2010) foi encontrada. Ademais, os dois metabólitos são mais móveis do que o fenamifós (VAN DER WERF, op. cit.).

Van der Werf (op.cit.) relata ainda que resultados de meia-vida de agrotóxicos, em condições de campo, geralmente, são menores do que aqueles medidos em laboratórios, em condições controladas. Segundo o autor, esse fato se justifica pelas múltiplas vias de degradação que ocorrem nas condições de campo, resultando em degradação mais rápida. Além disso, em condições de campo, ocorrem perdas por volatilização e fotodecomposição que são controladas em laboratórios. Também em condições de campo, os autores relatam que a meia-vida da substância no solo inclui perda por escoamento superficial, lixiviação e absorção pelas plantas. A sorção do agrotóxico no solo reduz sua mobilidade. A magnitude dessa redução depende das propriedades físicas e químicas do solo, bem como das características moleculares do produto.

Já a absorção de agrotóxicos do solo pelas plantas constitui uma das fontes de bioacumulação na cadeia alimentar e importante rota de exposição de humanos e animais. Além da absorção sistêmica dos agrotóxicos pelas raízes das plantas, a absorção foliar dos compostos volatilizados do solo também consiste em fonte de bioacumulação na cadeia trófica (TOPP *et al.*, 1986).

6.2.5 Volatilização

A volatilização de agrotóxicos no ambiente constitui a maior causa de perda. A taxa dessa perda, frequentemente, excede a taxa referente à degradação química, escoamento superficial e lixiviação (TAYLOR; SPENCER, 1990). Esses autores ainda relataram que as taxas mais

elevadas de volatilização de agrotóxicos são encontradas após aplicação em solos úmidos ou sobre as plantas. Transporte atmosférico e deposição são os processos mais significativos de distribuição de muitos agrotóxicos no planeta (ATLAS; SCHAUFFLER, 1990).

O efeito da volatilização dos agrotóxicos é reduzido pela incorporação da substância no solo, que pode ocorrer por difusão ou transporte convectivo pela água existente no solo. Silva e Silva (2007) também mencionam o desenvolvimento de novas formulações com adjuvantes que possuem a função de reduzir a evaporação. Citam, ainda, o uso de formulações granulares ao invés de líquida para contribuir na redução das perdas por volatilização.

Segundo Silva e Silva (op. cit.), o potencial de volatilização de um composto geralmente pode ser estimado indiretamente, por meio de suas propriedades químicas, como estrutura, peso molecular e, principalmente, pressão de vapor. No entanto, compostos com elevado peso molecular e caráter hidrofóbico, tais como DDT ou PCBs, nem sempre apresentam baixas pressões de vapor e, por essa razão, baixas concentrações na atmosfera (VAN DER WERF, 1996). Algumas substâncias podem apresentar apreciáveis concentrações na atmosfera, já que também têm baixas solubilidades aquosas. Van der WERF (op. cit.) relata que a constante da Lei de Henry (K_H), razão entre a pressão de vapor e a solubilidade na água do agrotóxico, consiste em um critério mais aproximado da taxa de volatilização de um agrotóxico, do que a pressão de vapor isolada. De acordo com a categorização apresentada pela IUPAC (2010), compostos com K_H maiores do que $2,5 \times 10^{-5}$ são voláteis, com volatilidade decrescendo com o tempo, e compostos com K_H menores do que $2,5 \times 10^{-5}$ são menos voláteis, com volatilidade aumentando com o tempo. Já compostos com $K_H < 2,5 \times 10^{-7}$ não são voláteis.

O aspecto ambiental mais importante da volatilização de um agrotóxico consiste no potencial de rápida liberação de uma elevada fração do composto aplicado na atmosfera (TAYLOR; SPENCER, 1990). As aplicações de agrotóxicos realizadas por aeronaves, que alcançam grandes distâncias, podem ser compensadas pela rápida diluição na atmosfera. Assim, a possibilidade de degradação por processos fotoquímicos e reações oxidativas reduzem o risco do impacto ambiental agudo. Volatilização e subsequente deposição sobre as folhas têm sido descritas como importante via de contribuição na absorção de agrotóxico pelas plantas, que constituem importantes rotas de exposição para humanos e animais. A adsorção dentro das

gotículas das neblinas, com possibilidade de redeposição na vegetação, também tem sido relatada (GLOTFELTY, 1987; PATERSON *et al.*, 1990).

6.3 Características dos compostos selecionados para estudo de bancada

6.3.1 Etilenobisditiocarbamatos (EBDC) e Ethylenethiourea (ETU)

De acordo com Mestres e Mestres (1991), os etilenobisditiocarbamatos (EBDC) são sais orgânicos de manganês, zinco ou zinco e sódio e são insolúveis em água e solventes orgânicos. Lemes (2007) esclarece que EBDC é produzido pela reação de dissulfeto de carbono (CS_2) com uma amina em condições alcalinas, podendo ocorrer precipitação com sal de metal pesado de natureza polimérica e definição incompleta, especialmente na presença de alguns íons metálicos (por exemplo: o mancozeb). Ainda de acordo com a autora, são fungicidas utilizados no mundo todo e possuem amplo espectro de ação no controle de moléstias que atacam diversos cultivos. Na América Latina, Lemes (*op. cit.*) esclarece que mais da metade de todos os fungicidas utilizados são do grupo EBDC. No Brasil, o consumo supera os 40% do total utilizado, representando o principal produto no combate aos fungos, segundo a autora.

No que concerne à degradação dos EBDC, esses produtos são geralmente instáveis em meio alcalino ou ácido, na presença de oxigênio e em sistemas biológicos, e se decompõem rapidamente em água⁵. Lemes (*op. cit.*) relata que a degradação dos EBDC pode ocorrer durante a manufatura ou o armazenamento do produto formulado e na cultura. A decomposição metabólica dos EBDC é complexa e resulta na formação de dissulfeto de carbono (CS_2), sulfeto de hidrogênio (H_2S), etileno diamina (EDA), etileno bistiouram dissulfeto (DIDT), etileno diisocianato (EDI), ethyleneurea (EU), ethylenethiourea (ETU) e 2-imidazolina (WHO, 1988; LEMES, 2007), conforme apresenta a Figura 6.5.

⁵ A título de exemplificação, a DT_{50} do mancozeb na fase aquosa é de apenas 0,2 dias (IUPAC, 2011).

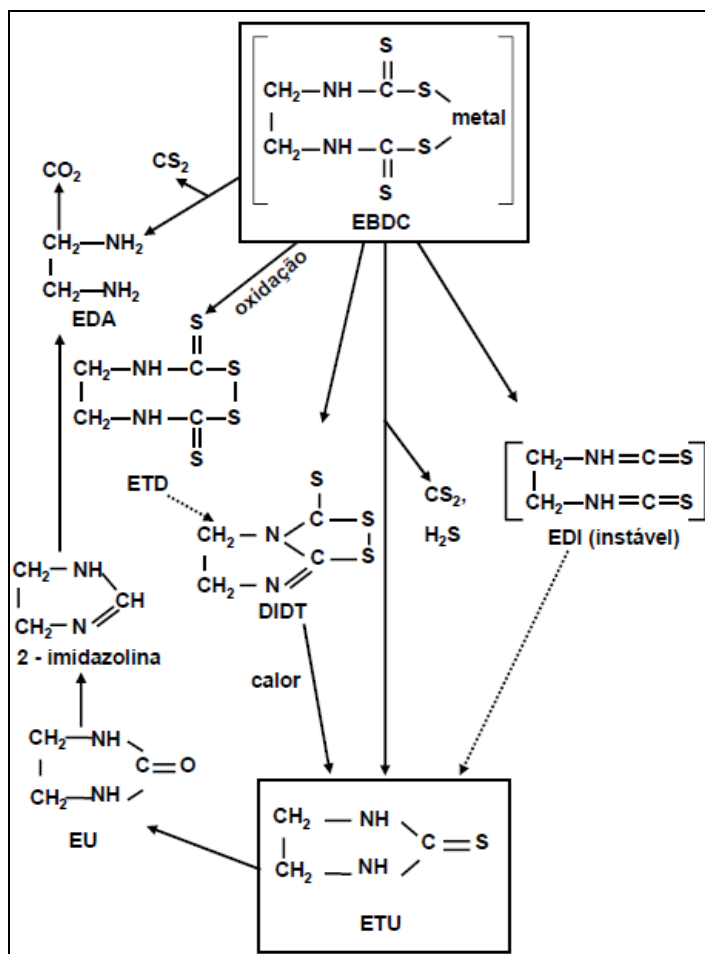


Figura 6.5 - Degradação do EBDC e formação do ETU.
 Fonte: Lemes, 2007 (adaptado de WHO, 1988)

Ethylenethiourea (ETU) é o maior produto de degradação dos fungicidas etilenobisditiocarbamatos (EBDC) e possui atividade carcinogênica e teratogênica em testes com animais (XU, 2000). Esse metabólito, de acordo com Hongendoorn *et al.* (1991), apresenta potencial para contaminar águas subterrâneas, devido principalmente à sua elevada solubilidade em água (20.000 mg.L⁻¹ a 20°C) e ao seu valor de K_{oc} (142 mL.g⁻¹).

Na água, o ETU é relativamente estável para hidrólise, mas pode ser rapidamente fotolisado na presença de substâncias fotossensíveis, que estão presentes em muitas águas naturais. A meia-vida de fotólise do ETU em água natural é relatada como sendo de um a quatro dias. Os produtos de degradação identificados são sulfato de glicina, base de Jaffe⁶, ethyleneurea (EU)

⁶ 3-(2-imidazolin-2yl)-2-imidazolidinethione

e hidantoína⁷. No solo, em condições de campo, ETU é degradado, química e biologicamente, para EU com meia-vida de 1 a 7 dias. Em condições aeróbias, o ETU e o EU podem ser mineralizados para CO₂. ETU é razoavelmente móvel, em geral, em solo úmido, devido a sua fraca adsorção no solo e alta solubilidade em água. A dissipação (meia-vida) do ETU, em condições de campo, é menor do que uma semana, devido à rápida degradação microbiana. Se liberado no ar, o ETU pode ser facilmente removido pelas águas das chuvas ou através de uma reação com radicais hidroxilas. A meia-vida do composto, no ar, é de 8 a 9 dias (XU, 2000).

A Figura 6.6 ilustra as vias de degradação do mancozeb, um dos EBDC, bem como a formação dos metabólitos (ETU, EU, hidantoína e outros).

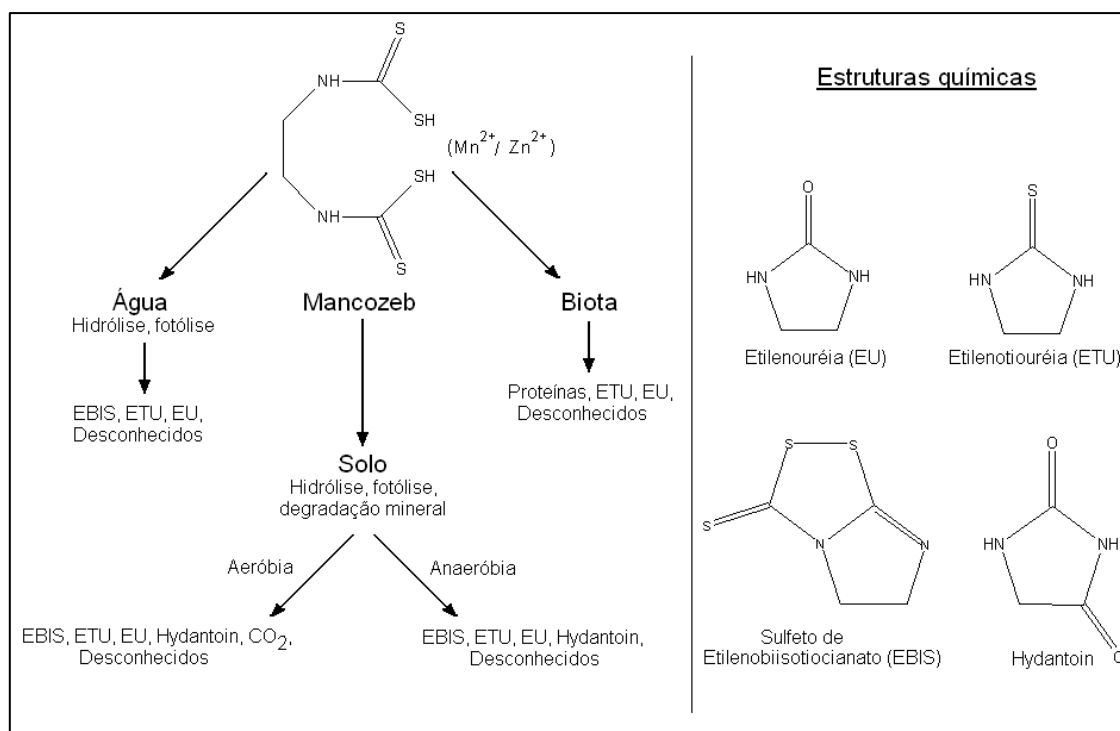


Figura 6.6 – Vias de degradação do Ethylenethiourea (ETU).

Fonte: Xu (2000).

- *Hidrólise e fotólise*

ETU é estável para as reações hidrolíticas (IUPAC, 1977). Esse metabólito foi persistente para a hidrólise, em condições de pH na faixa de 5-9 e temperatura ambiente. Também se constatou

⁷ Nomenclatura IUPAC: imidazolidine-2,4-dione. Também denominado: hydantoin e glycolylurea. Fórmula molecular: C₃H₄N₂O₂.

sua persistência a 90°C, por 90 dias; onde a concentração inicial de 1 ppm de ETU não alterou, durante o período de estudo (CRUICKSHANK; JARROW, 1973).

Fotólise aquosa é considerada a maior via de degradação para o ETU (IUPAC, 1977; USEPA, 1988). Esses estudos relataram que 0,64 ppm de ETU degradou de uma forma extremamente lenta em água deionizada, na ausência de substâncias fotossensíveis. Entretanto, após mistura com essas substâncias fotossensíveis (acetona, por exemplo), 95% da dose inicial de 0,64 ppm foram degradadas após 4 dias, em um fotorreator de laboratório. Os autores também avaliaram concentrações de ETU de 10 a 25 ppm, que foram expostas à luz solar com uma substância fotossensível (riboflavina). Nesse caso, menos de 5% do ETU inicial foram detectados, após 4 dias. O EU e o sulfato de glicina foram identificados, nos testes, como subprodutos de decomposição.

Em outro experimento, 100 ppm ¹⁴C-ETU foi exposto à luz UV (Rhodes, 1977). Um percentual acima de 90% de ETU foi decomposto, após 3 e 6 horas em água destilada e água sensibilizada com acetona, respectivamente. ETU foi provavelmente oxidado para EU por radicais hidroxilas, através de processos fotoquímicos. Os produtos de degradação identificados foram sulfato de glicina, 3-(2-imidazolin-2yl)-2-imidazolidinethione (Base de Jaffe), EU e hidantoína (glycolylurea).

Ethylenethiourea, adsorvida na sílica gel em 100 µg.cm⁻², foi também exposta à UV (300 µW.cm⁻²) com e sem substâncias fotossensíveis. A perda de ETU foi aproximadamente 40%, após 96 horas, na ausência da substância fotossensível, e acima de 65%, após 8 horas, na presença de uma dessas substâncias fotossensíveis. Para 1 µg.cm⁻², 97% do ETU fotossensibilizado foi decomposto, após 20 horas, quando uma radiação UV mais intensa (3.300 µW.cm⁻²) foi usada (RHODES, 1977).

Presume-se que o fato de substâncias fotossensíveis estarem presentes, em água natural de região agrícola, auxilia o rápido desaparecimento do ETU nesses ambientes. Outro estudo, desenvolvido por Blazquez (1973), revelou que 50% da dose inicial de ETU, aplicado em águas de bacias de acumulação no campo, restaram após um dia, 25% restaram após 7 dias e nenhum ETU foi detectado, após 21 dias.

De acordo com IUPAC (2010), a meia-vida do composto na fase água-sedimento é de 76 dias (degradação moderadamente rápida). Ainda segundo IUPAC (op. cit.), a hidrólise do ETU a 20 °C e pH 7 é de 1,3 dias, sendo considerado não persistente.

- *Metabolismo e sorção no solo*

O ETU é prontamente degradado no solo (Xu, 2000). O autor relata que de acordo com alguns pesquisadores, o ETU pode ser quimicamente e biologicamente decomposto para EU com meia-vida de 1 a 7 dias, em condições de campo. Ainda de acordo com Xu (op. cit.), concentrações de ETU de 2; 20 e 200 ppm foram totalmente degradadas e, principalmente, convertidas para EU no período compreendido entre 2 e 8 dias, em solo argiloso. Segundo IUPAC (2010), a degradação do composto no solo em condições aeróbias é 0,5 dias (DT₅₀ típica) e 18 dias (DT₅₀ campo).

Uma amostra de solo foi estudada para sorção de ¹⁴C-ETU nos seguintes solos: arenoso (MO⁸ 0,9% a 2,8%, pH 5,7 a 5,9), siltoso (MO 3,5%, pH 6,4) e argiloso (MO 2,5%, pH 7,4). Ligeira conversão de ETU para EU foi relatada durante o período de estudo. Os valores de adsorção no solo, K_d, foram 0,67 a 0,71; 1,13 e 0,51 para areia, silte e argila, respectivamente. Os coeficientes de sorção normalizado para matéria orgânica (K_{oc}) foram 112 a 142; 57 e 34 mL.g⁻¹, respectivamente (XU, op. cit.).

A sorção do ETU também foi examinada em três tipos adicionais de solo: (MO < 1%, pH 6,2); (MO 1,5%, pH 6,2); (MO 6,2%, pH 6,0). Os coeficientes de sorção (K_d) foram 0,03; 0,09 e 0,12, respectivamente. Os dados de K_{oc} para ETU indicaram que a substância foi fracamente sorvida nos solos analisados. ETU é razoavelmente lixiviável em solos úmidos, devido a sua fraca sorção no solo e alta solubilidade em água. No entanto, pode ser imobilizado no solo seco, a menos que o solo contiver concentrações expressivas de matéria orgânica, como o percentual de 90% apresentado no estudo realizado por XU (op. cit.).

⁸ MO: matéria orgânica.

- *Volatilização*

Nash e Beall (1980) utilizaram uma câmara de micro-agroecossistemas (dimensões: 150 x 115 x 50 cm²) para estudar a volatilização do ETU na atmosfera. Em uma plantação de tomate em um solo arenoso (MO 5,2%, pH 6,7) foram pulverizados maneb e zineb (2 kg de ingrediente ativo.ha⁻¹). O ETU nas câmaras foi coletado por um filtro de espuma de poliuretano e, então, submetido à análise. A concentração de ETU no ar foi cerca de 0,9 ng.m⁻³ em um dia após a aplicação, mas decresceu para cerca de 0,0025 ng.m⁻³, após 60 dias (360 vezes menor). ETU consistiu em aproximadamente 10% dos volatilizados nas câmaras. A meia-vida de ETU no ar foi 8 a 9 dias.

6.3.2 Epoxiconazole e 1,2,4-triazole

Epoxiconazole é um fungicida do grupo triazol desenvolvido para controle da ferrugem no café (*Hamileia vastatrix*), dentre outras culturas. A substância age como um inibidor da biosíntese de ergosterol, interferindo na síntese da membrana celular do fungo (UKEA, 1999).

- *Destino e comportamento ambiental (UKEA,1999; IUPAC, 2010)*

Estudos acerca do epoxiconazole, em condições aeróbias e de laboratório, realizados em diversos tipos de solos, classificaram o composto como muito persistente (meia-vida de 224 a 1.386 dias, a 20 °C, e 950 a 2.256 dias, a 5 °C)⁹.

O epoxiconazole sorveu fortemente nos solos estudados (K_{oc} de 1.073 mL.g⁻¹). Foram avaliados três solos e, segundo a classificação do SSLRC (UK) – *Soil Survey and Land Research Centre*, o contaminante foi ligeiramente móvel. Houve dessorção parcial (até 39,7% daquele adsorvido). Em experimentos realizados em um conjunto de colunas de solos (de 30 cm e para 6 solos distintos), menos de 2,8 % do total aplicado (em termos de carbono ¹⁴C) foi detectado no lixiviado, sendo menos de 0,8% referente ao epoxiconazole.

Modelos computacionais, utilizados para se conhecer a lixiviação do epoxiconazole, não indicaram potencial representativo de contaminação da água subterrânea e somente um

⁹ Os valores de meia-vida foram extrapolados, vez que os estudos tiveram duração de 168-343 dias.

movimento muito lento para as camadas mais profundas do solo. Os resultados dos estudos, apresentados por UKEA (1999), sugerem que a contaminação de águas subterrâneas por epoxiconazole não constitui preocupação. Contudo, o epoxiconazole pode alcançar águas superficiais, via partículas de solo contendo contaminante sorvido e proveniente de campos onde houve aplicação do produto.

Em sistemas naturais água/sedimento, o epoxiconazole degradou lentamente com meia-vida de 267 a 389 dias em todos os sistemas avaliados. Esses resultados indicaram que epoxiconazole, sorvido à matéria orgânica e alcançando água natural, pode persistir por longos períodos nos sedimentos. A proporção máxima do epoxiconazole detectada no sedimento foi 64% em 90 dias e 92% em 60 dias, em sistema estático de rios e lagos, respectivamente.

Um dos metabólitos do epoxiconazole é o 1,2,4-triazole que apresenta elevada solubilidade em água a 20 °C (730.000 mg L⁻¹) e baixa pressão de vapor a 25 °C (0,022 mPa), segundo dados apresentados pela IUPAC (2010). Ainda de acordo com a IUPAC, a meia-vida típica do composto no solo é de 10 dias, considerado não persistente. Já a meia-vida na fase aquosa é de 300 dias. O composto é estável para hidrólise e fotólise aquosa (DT₅₀), em pH 7 e a 20 °C. Essa última variável expressa a taxa de decomposição química no ambiente aquático, induzida pela luz. Trata-se de composto considerado moderadamente móvel no ambiente (IUPAC, op. cit.)

A Figura 6.7 ilustra as vias de degradação do epoxiconazole, bem como a formação dos metabólitos (1,2,4-triazole e outros).

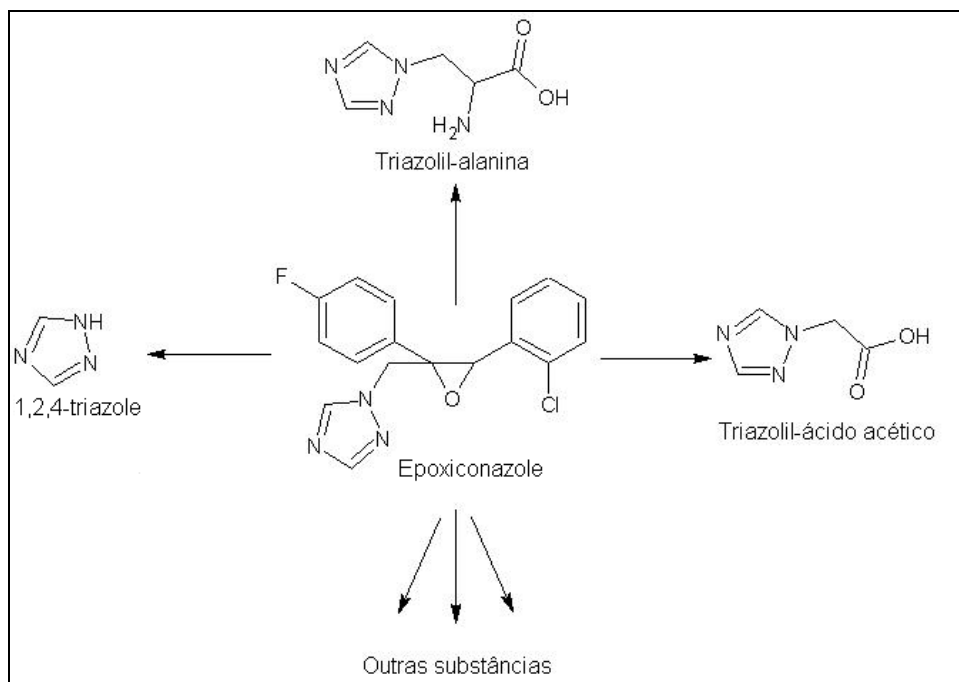


Figura 6.7 - Vias de degradação do Epoxiconazole.

Fonte: Elaborado a partir de IUPAC (2010).

6.3.3 Endosulfan

Endosulfan é um inseticida e acaricida clorado do subgrupo do ciclodieno que age, ao contato, como veneno para uma ampla variedade de insetos e ácaros. Embora também seja utilizado na preservação de madeira, o composto é empregado primariamente em uma ampla variedade de culturas incluindo café, chá, frutas e vegetais, assim como em arroz, cereais, milho, sorgo e outros grãos. Esse composto é compatível com muitos outros agrotóxicos e pode ser encontrado em formulações de dimethoate, malathion, methomil, monocrotophos, pirimicarb, triazophos, fenoprop, parathion e óxido de cobre. O endosulfan técnico é composto por uma mistura de duas formas moleculares (isômeros) de endosulfan alfa e beta (EXTONET, 2010).

O endosulfan grau técnico contém pelo menos 94% de dois isômeros (alfa e beta). O endosulfan sulfato é um produto de reação encontrado no endosulfan técnico. Esse metabólito é também encontrado no ambiente devido à fotólise e em organismos como um resultado de oxidação pela biotransformação, conforme demonstra a Figura 6.8.

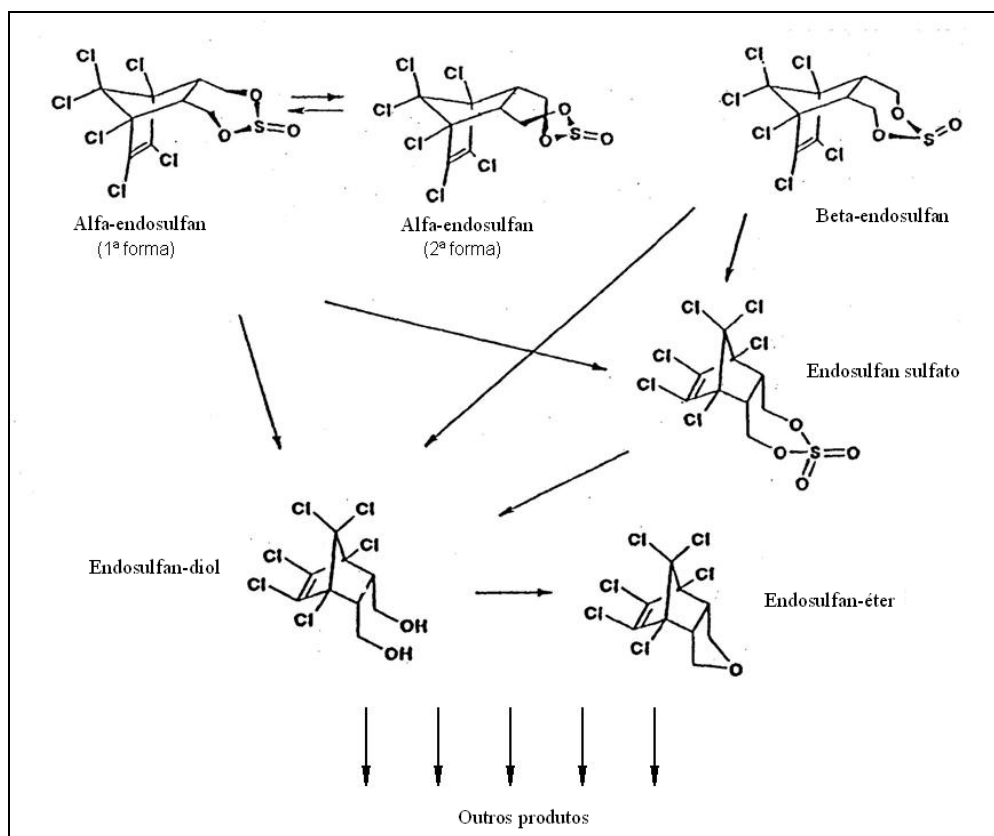


Figura 6.8 - Vias de degradação do Endosulfan.

Fonte: Califórnia Environmental Protection Agency (2008).

- *Degradação no solo, em águas e na vegetação (EXTONET, 2010; IUPAC, 2010)*

Endosulfan é moderadamente persistente no solo, com uma meia-vida média de campo (DT_{50}) igual a 50 dias. Os dois isômeros (alfa e beta) possuem diferentes tempos de degradação no solo. O isômero alfa possui uma meia-vida de 35 dias e o beta de 150 dias, em condições neutras. Esses dois isômeros persistirão mais tempo em condições ácidas e é degradado por fungos e bactérias no solo.

O endosulfan apresenta baixa solubilidade em água ($0,32 \text{ mg.L}^{-1}$) e alta capacidade para sorver no solo ($K_{oc} 11.500 \text{ mL.g}^{-1}$). O transporte desse agrotóxico é mais propenso a ocorrer por meio do escoamento superficial, se for sorvido em partículas de solo. Geralmente, não é passível de contaminação de águas subterrâneas. No entanto, já foi detectado em águas de poços da Califórnia. Em águas superficiais, a temperatura ambiente e expostos à luz, ambos isômeros do endosulfan desapareceram em quatro semanas, sendo relatada a ocorrência de um produto de degradação na primeira semana.

A degradação na água é mais rápida (5 semanas), em condições neutras, do que em condições ácidas ou básicas (5 meses). Sob fortes condições alcalinas, a meia-vida do composto foi de um dia. Extonet (2010) revela que o endosulfan tem sido encontrado em águas de superfície da Califórnia, próximas a áreas agrícolas, em baixas concentrações.

Nas plantas, o endosulfan é rapidamente degradado para endosulfan sulfato. Na maioria das frutas e vegetais, 50% do resíduo inicial perdeu-se no período de 3 a 7 dias. Endosulfan e os produtos de sua degradação têm sido detectados em vegetais (0,0005 – 0,013 ppm), em tabaco, em vários frutos do mar (0,2 ppt-1,7 ppb) e em leite.

6.4 Índices e modelos utilizados para prever a dispersão dos agrotóxicos no ambiente

A melhor forma de avaliação do potencial de impacto dos agrotóxicos no meio ambiente consiste na condução de estudos de monitoramento em campo, com coletas frequentes e regulares, durante longo período de tempo. Entretanto, esse processo requer prazos extensos e recursos financeiros elevados para geração de dados consistentes. Dessa forma, a adoção de modelos preditivos da estimativa ou avaliação do risco de contaminação do ecossistema aquático pode minimizar as dificuldades de um monitoramento, vez que permite compreender o comportamento dos agrotóxicos no ambiente e, assim, selecionar compartimentos mais vulneráveis e os princípios ativos com maior potencial de contaminar as águas.

Os modelos matemáticos, que de acordo com Ribeiro e Vieira (2010), constituem conjuntos de conceitos, sob a forma de equações, que retratam a compreensão dos fenômenos naturais, podem ser instrumentos úteis na predição do comportamento dos agrotóxicos no ambiente. No entanto, essas equações devem ser criteriosamente aplicadas.

Diversos modelos de simulação têm sido propostos para descrever o movimento dos agrotóxicos no ambiente. Entretanto, nenhum desses modelos considera simultaneamente o comportamento do composto no solo e os processos de volatilização, lixiviação, escoamento superficial e degradação (BROOKS; ROBERTS, 1999).

Como uma alternativa para avaliar o potencial teórico de lixiviação e o risco de poluição das águas, podem ser usados o índice *Groundwater Ubiquity Score* (GUS, 1989) de

vulnerabilidade de águas subterrâneas; o método de Goss, entre outros. Esses são procedimentos que levam em consideração as propriedades físico-químicas dos compostos. Esses índices de GUS e algoritmos de Goss não consideram as condições ambientais. Assim, constituem estimativa do risco de contaminação ambiental.

6.4.1 Índices de GUS

Os índices de GUS (*Groundwater Ubiquity Score*) foram originalmente desenvolvidos por Gustafson (1989) e confirmados por modelos desenvolvidos por GLEAMS (*Groundwater Loading Effects of Agricultural Management Systems*). Esses índices são indicadores do potencial dos agrotóxicos serem carregados por lixiviação e eventualmente atingirem as águas subterrâneas e são obtidos a partir dos valores de DT_{50} (dias) e K_{oc} ($mL \cdot g^{-1}$). Nessa avaliação, os agrotóxicos são categorizados em termos de seus potenciais de lixiviação para águas subterrâneas, segundo as faixas de valores do índice de GUS, destacadas na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 - Algoritmo para determinação dos índices de GUS.

Equação	Classificação do potencial de lixiviação			
	Alto	Baixo	Muito Baixo	Médio
$GUS = \log(DT_{50}) \times (4 - \log(K_{oc}))$	$\geq 2,8$	$\leq 1,8$	< 0 ou solubilidade < 1 e $DT_{50} \leq 1$	Todos os outros

Fonte: Gustafson, 1989 *apud* Goss, 1992.

A equação para determinação do índice de GUS, segundo Prata (2002), considera a persistência da molécula do agrotóxico no solo e a força motriz envolvida no impedimento da lixiviação do composto. Quanto maior a meia-vida e menor a sorção da molécula, maior será o valor de GUS (maior o potencial de lixiviação no perfil). No entanto, cabe salientar que não são consideradas, no cálculo dos índices de GUS, propriedades físico-químicas da molécula que são importantes na avaliação do potencial de lixiviação, como a solubilidade em água e coeficiente de partição octanol-água, K_{ow} . Além disso, é utilizado K_{oc} e não o coeficiente de sorção K_d , que representa a relação entre a concentração do agrotóxico que permanece sorvido no solo e a concentração encontrada na solução do solo em equilíbrio. O modelo não considera também parâmetros ambientais e do solo, tais como: taxa de recarga, porosidade do solo, condutividade hidráulica, dentre outros.

Ainda de acordo com Prata (2002), Gustafson (1989) justifica algumas dessas características pelo fato do carbono orgânico ser o principal fator determinante na sorção da maioria das moléculas para solos dos EUA. Também é apresentada a argumentação de que o K_{ow} não apresenta boa correlação com a lixiviação potencial e que a solubilidade em água dos agrotóxicos pode ser desconsiderada no solo, devida às baixíssimas concentrações desses compostos na solução do soluto, que é muito abaixo de suas respectivas solubilidades.

A aplicação do algoritmo de GUS, nesta pesquisa, fez-se interessante para complementar a avaliação do comportamento ambiental dos produtos utilizados. Esses índices permitem analisar, de forma geral, os potenciais de contaminação das águas subterrâneas, apresentados pelos produtos comercializados em Manhuaçu e, assim, propiciar uma comparação com os resultados da aplicação dos algoritmos de Goss (1992).

6.4.2 Método de Goss

O método desenvolvido por Goss (1992) propõe critérios para avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais por meio da classificação dos compostos, segundo a forma de transporte (dissolvidos em água ou associados ao solo/sedimento). Os algoritmos de Goss consideram o coeficiente de adsorção à matéria orgânica (K_{oc}), meia-vida no solo (DT_{50}) e solubilidade em água a 20 °C (TABELA 6.2).

Tabela 6.2 - Algoritmos de Goss para estimativa do potencial de contaminação das águas superficiais.

Transporte	Potencial de contaminação		
	Alto	Baixo	Médio
Associado ao solo/sedimento (AD – adsorbed surface)	$DT_{50} \geq 40$ e $K_{oc} \geq 1000$ ou $DT_{50} \geq 40$ e $K_{oc} \geq 500$ e Solubilidade $\leq 0,5$	se $DT_{50} \leq 1$ ou se $DT_{50} \leq 2$ e $K_{oc} \leq 500$ ou se $DT_{50} \leq 4$ e $K_{oc} \leq 900$ e solubilidade $\geq 0,5$ ou se $DT_{50} \leq 40$ e $K_{oc} \leq 500$ e solubilidade $\geq 0,5$ ou se $DT_{50} \leq 40$ e $K_{oc} \leq 900$ e solubilidade ≥ 2	Todos os outros
		Se $K_{oc} \geq 100.000$ ou se $K_{oc} \geq 1.000$ e $DT_{50} \leq 1$ ou se solubilidade $< 0,5$ e $DT_{50} < 35$	
Dissolvido em água (SL – solution surface)	Se solubilidade ≥ 1 e $DT_{50} > 35$ e $K_{oc} < 100.000$ ou Se solubilidade ≥ 10 e solubilidade < 100 e $K_{oc} \leq 700$		Todos os outros

Fonte: Goss (1992).

Estudo realizado por Cabrera *et al.* (2008), aplicando os algoritmos de Goss e índices de GUS, indicaram que dos 27 agrotóxicos – utilizados em culturas de arroz da região sul do estado do RS – pelo menos 19 apresentam risco de contaminação para águas. O solo predominante na região avaliada é o neossolo litorâneo eutrófico, vertissolo e chernossolo, sendo que esse último apresenta razoáveis teores de matéria orgânica; portanto, nesse tipo de solo o agrotóxico tende a ficar sorvido.

Os autores apresentaram, ao final do trabalho, relação de agrotóxicos que devem ser prioritariamente analisados nas águas. Concluíram que atrazine, carbofuran, clomazone, linuron, metsulfuron-methyl, molinate e glyphosate necessitam de um estudo para avaliar sua ocorrência, tanto na água superficial, como na subterrânea; pois esses compostos apresentam grande potencial de poluição nesses dois compartimentos. Esse estudo ilustra a aplicação dos critérios mencionados para estimar o potencial de contaminação das águas.

6.4.3 Modelo aplicando os conceitos de fugacidade

Os agrotóxicos apresentam distintas propriedades físico-químicas e, quando aplicados na planta ou solo, destinam-se aos compartimentos de maior afinidade. Plese *et al.* (2009) relatam que para estudos de avaliação de risco ambiental, torna-se necessário o desenvolvimento de experimentos de campo ou mesmo em condições de laboratório para compreender o comportamento e/ou o destino ambiental das moléculas dos agrotóxicos. Os autores ainda mencionam que, no Brasil, é restrito o número de trabalhos que tratam desse tema, sendo a maioria das informações provenientes do exterior, e muitas vezes não refletem as condições ambientais do país.

A modelagem é interessante para evitar gastos desnecessários com análise de resíduos em compartimentos pouco vulneráveis, vez que as análises de resíduos de agrotóxicos são onerosas e esses modelos matemáticos possibilitam conhecer os locais onde as substâncias tendem a se concentrar, antes da sua aplicação. Dessa forma, esses estudos podem contribuir para prever a destinação ambiental dos agrotóxicos e sugerir os poluentes e compartimentos que devem ser preferencialmente investigados em programas de monitoramento.

Diversos países, como os Estados Unidos, já vêm utilizando modelos matemáticos para predição dos destinos dessas substâncias no ambiente e, dessa forma, auxiliar na tomada de

decisões no que concerne a novos registros de produtos que apresentam características de risco ambiental, além de produtos que necessitam de novos estudos para receber o registro (PLESE *et al.*, 2009).

Mackay (2001) propôs uma metodologia para prever o destino ambiental dos agrotóxicos, utilizando os conceitos de fugacidade. Para o autor, a fugacidade pode ser o melhor meio de quantificar o transporte, a bioacumulação e a transferência entre compartimentos (ar, água, solo, sedimento, biota, sólido suspenso e outros).

Diante do exposto, o modelo é proposto como uma estratégia de análise da exposição ambiental às substâncias químicas, aplicadas nas lavouras de café da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa em Manhuaçu-MG. Com base na fugacidade, o modelo estima a concentração e partição em cada compartimento no meio ambiente (ar, solo, água e sedimento).

A aplicação dos conceitos de fugacidade é conveniente no equilíbrio químico e nos cálculos de partição que têm se tornado usuais somente nas duas últimas década, segundo PLESE *et al.* (2009). A fugacidade é também útil para descrever matematicamente as taxas (quantidades de poluente) nas quais ocorre a difusão química ou transporte entre fases, por exemplo, volatilização de agrotóxico do solo para o ar. A taxa de transferência pode ser expressa como sendo proporcional a diferença de fugacidade que existe entre a fonte (origem) e a fase final (destino). Os procedimentos matemáticos aplicados nessa metodologia foram desenvolvidos a partir dos conceitos termodinâmicos, fenômenos de transporte e reações cinéticas (MACKAY, 2001).

O modelo de fugacidade é dividido em quatro níveis de complexidade e aplicado em sistema ambiental previamente selecionado. O nível I calcula a distribuição do agrotóxico entre os compartimentos, assumindo equilíbrio termodinâmico dos coeficientes de partição em estado estacionário. O modelo de fugacidade nível II, considera a advecção e degradação da substância nos compartimentos. O nível III supõe que as fugacidades estão em estado estacionário não equilibrado, podendo ter diferentes valores, os quais são determinados por um sistema linear de equações algébricas, representando um sistema ambiental compartimental, onde há advecções, degradações, emissões e transferência de substância entre os compartimentos. Já o nível IV de fugacidade, é descrito por um sistema linear de equações diferenciais ordinárias ou por sistema dinâmico de controle (MACKAY, 2001). Este trabalho utilizará o modelo de fugacidade nível I, tendo em vista a disponibilidade de dados para

proceder aos cálculos. Assim, quaisquer reações de degradação ou efeitos advectivos serão desprezados na metodologia deste estudo.

Os primeiros passos para realizar os cálculos do nível I compreendem (Mackay, 2001):

- definição do ambiente (compartimentos a serem considerados), seus respectivos volumes e composições (densidade e percentual de carbono orgânico);*
- entrada das propriedades físico-químicas relevantes dos agrotóxicos: massa molar (M), pressão de vapor (PV), solubilidade aquosa (S), constante de Henry (K_H), coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}), coeficiente de partição carbono orgânico/água (K_{oc}), constante de partição ar/água (K_{AW}), constante de partição solo/água (K_{SoW}), constante de partição sedimento/água (K_{SeW});*
- cálculo dos valores Z (capacidade de fugacidade) para cada meio (TABELA 6.3);*
- entrada da quantidade de substância química (neste estudo, considerou-se 1 mol);*
- cálculo de fugacidade e das concentrações, quantidades e percentagens de distribuição.*

Tabela 6.3 - Definição dos valores de Z e equações utilizadas nos cálculos do nível I.

Definições dos valores de “Z”

$$Z_A = 1/RT$$

$$Z_w = 1/H = C^S/P^S = Z_A/K_{AW}$$

$$Z_o = Z_w K_{ow} \text{ (octanol)}$$

$$Z_P = 1/v_P P^S \text{ (fase pura)}$$

$$Z_S = y_{oc} K_{oc} Z_w (\rho_S/1000) \text{ (solos, sedimentos)}$$

$$K_{oc} = 0,41 K_{ow} \text{ (há variações nessa equação, conforme será apresentado)}$$

Onde:

R: constante do gás (8,314 Pa.m³/mol K)

T: temperatura absoluta (K)

H: constante da Lei de Henry (Pa.m³.mol⁻¹)

C^S: solubilidade na água (mol.m⁻³)

P^S: pressão de vapor (Pa)

K_{AW}: coeficiente de partição ar-água

K_{ow}: coeficiente de partição octanol-água

K_{oc}: coeficiente de partição carbono orgânico-água

v_P: volume molar da substância química pura (m³.mol⁻¹)

y_{oc}: fração da massa de carbono orgânico

Nota-se que o valor Z é expresso por: $Z_T = \sum v_i Z_i$; onde v_i é a fração de volume na fase i.

Equação de fugacidade

$$f = M/\sum V_i Z_i$$

Onde: f: é a fugacidade (Pa); M: é a quantidade total de agrotóxico (mol); V: é o volume (m³)

$$C_i = Z_i f \quad m_i = C_i V_i = V_i Z_i f \quad \therefore m_i \text{ é a quantidade na fase i (mol)}$$

Fonte: Mackay (2001).

Mackay (2001) utiliza dados físico-químicos das substâncias estudadas para conhecer como o composto se particiona no ambiente. O autor alerta que informações acerca da partição ar-água-octanol podem ser usadas diretamente no caso dos compartimentos: ar e água, mas o desafio permanece no tratamento de outros meios, tais como solo, sedimento, vegetação, animais e peixes. A estratégia geral é relacionar os coeficientes de partição entre si, envolvendo esses meios, para a partição referente ao octanol e obter os respectivos coeficientes de partição desconhecidos. Dessa forma, procura-se, por exemplo, relações entre K_{ow} e as partições solo-água ou peixe-água.

6.5 Agrotóxicos e águas

6.5.1 Ocorrência em mananciais

Em 2001 a União Européia elegeu 33 compostos orgânicos como prioritários no controle de poluição das águas, sendo 16 agrotóxicos. Desde então, vários projetos vêm sendo desenvolvidos buscando alternativas para o atendimento aos padrões de qualidade de água para esses compostos, cada vez mais restritivos (EUROPEAN UNION, 2001).

Sabe-se que mais de 100.000 compostos químicos sintéticos são utilizados em uma grande variedade de produtos de uso doméstico, industrial e agrícola, e atingem as águas superficiais por lançamento de águas residuárias ou carreamento. Para substâncias lipofílicas, as rotas possíveis são: (a) a substância é mineralizada a dióxido de carbono e água; (b) a substância lipofílica é pouco ou lentamente degradável; assim parte da substância é retida no lodo das estações de tratamento; (c) a substância é metabolizada a uma forma hidrofílica, mas ainda persistente, atingindo o ambiente aquático (HALLING-SORENSEN *et al.*, 1998). Geralmente, substâncias hidrofóbicas (caracterizadas por baixa solubilidade em água e alto coeficiente de partição octanol-água – K_{ow}) são detectadas em teores elevados em amostras de sólidos (base seca) e compostos hidrofílicos (alta solubilidade e baixo K_{ow}) apresentam baixa concentração em sólidos e teores mais elevados após o tratamento (STACKELBERG *et al.* 2007).

A bibliografia sobre a ocorrência de compostos orgânicos persistentes em ambientes aquáticos é vasta, mas poucos estudos foram publicados sobre a detecção destes compostos em águas tratadas e servidas à população (água potável). Entre as publicações disponíveis, a maioria se

refere à ocorrência de fármacos (HEBERER, 2002; BOYD *et al.*, 2003; SCHWAB *et al.*, 2003; GIBS *et al.*, 2007; HEBERER, 2007; KIM *et al.*, 2007) e disruptores endócrinos (BOYD *et al.*, 2003; RODRIGUEZ-MOZAZ *et al.*, 2004; CHEN *et al.*, 2007; KIM *et al.*, 2007). No entanto, o assunto tem sido objeto de estudos, com crescente ascensão nos últimos anos.

De acordo com Cerejeira *et al.* (2003), agrotóxicos utilizados em áreas agrícolas portuguesas têm sido detectados em águas superficiais e subterrâneas. Em águas superficiais coletadas em bacias hidrográficas (Rio Tejo), no período de 1983 a 1999, inseticidas e herbicidas foram detectados. Os autores relataram a constatação de atrazine, chlorfenvinphos, endosulfan- α , endosulfan- β , lindane, molinate e simazine, alcançando, respectivamente, os valores máximos de 0,63; 31,6; 0,18; 0,18; 0,24; 48 e 0,3 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Já nas águas subterrâneas, coletadas de sete poços situados em áreas agrícolas no período de 1991 a 1998, os herbicidas detectados e suas concentrações máximas, em $\mu\text{g.L}^{-1}$, foram: alachlor (13), atrazine (30), metolachlor (56), metribuzin (1,4) e simazine (0,4). Os herbicidas mais frequentemente detectados foram atrazine (64%), simazine (45%) e alachlor (25%). Cerejeira *et al.* (2003) destacam que outros agrotóxicos, além dos monitorados, podem estar presentes nas águas superficiais e subterrâneas e que a melhoria das condições analíticas, aliada ao uso de métodos de multiresíduos, bem como técnicas automatizadas (SPME) são desejáveis em um trabalho futuro, para fins de um diagnóstico mais preciso.

Claver *et al.* (2006) estudaram a ocorrência de agrotóxicos em águas da bacia do rio Ebro, na Espanha. Os autores selecionaram 44 agrotóxicos contendo alguma substância perigosa, relacionada na legislação adotada pela Espanha¹⁰, e com alto grau de uso na bacia. Os pontos de monitoramento foram localizados em trechos dos corpos d'água com aporte de escoamento superficial, proveniente de áreas agrícolas. As amostras de águas foram extraídas pelo processo de micro extração em fase sólida e analisadas por CG/EM (cromatografia gasosa com espectrometria de massa).

Cabe esclarecer que o espectrômetro de massas (EM) é um instrumento de análise que determina a massa molecular de compostos químicos, de acordo com sua razão massa/carga

¹⁰ List Dir. 2000/60/EC; List I Dir. 76/464/EEC; List RD 995/2000; List of Chemicals for Priority Action (OSPAR).

(m/z). Para isso, os átomos e moléculas são ionizados e os íons resultantes podem ser controlados por campos magnéticos e/ou elétricos, os quais podem ser variados ou mantidos constantes. Os íons gerados são acelerados e selecionados por sua razão m/z, por meio de um campo elétrico-magnético, sob vácuo, e detectados. O objetivo desse instrumento consiste em obter a massa molecular exata dos compostos, para identificar, caracterizar e quantificar essas substâncias. Dessa forma, a espectrometria de massa, aliada à cromatografia líquida ou gasosa, permite a detecção e quantificação de várias substâncias, existentes em uma amostra, em apenas uma análise, com precisão e sensibilidade. Marques (2005) relata que atualmente os instrumentos que associam CL-EM e técnicas de ionização vêm aumentando a capacidade de detecção da cromatografia líquida, em termos de seletividade e sensibilidade, e ampliando o campo da cromatografia em análises ambientais. Essa constatação é mais evidente quando esses instrumentos estão associados com “*tandem mass spectrometry*” – espectrometria de massas em tandem (EM-EM), pois a fragmentação do composto aumenta a confiabilidade na determinação, além de diminuir a razão sinal ruído (SN) no cromatograma, reduzindo o Limite de Detecção (LD).

Os agrotóxicos mais frequentemente encontrados e com maiores concentrações, na pesquisa de Claver *et al.* (2006), foram: 3,4-dichloroaniline, molinate, desethylatrazine, dimetoate, simazine, atrazine, metolachlor e chlorpyrifos. Constataram-se, ainda, alguns compostos cujas concentrações estiveram abaixo do limite de quantificação, tais como: 4-isopropylaniline, ametryn, β -HCH, δ -HCH, aldrin, isodrin, dieldrin, heptachlor epoxide, endosulfan e endosulfan-sulfato.

No cenário brasileiro, levantamento recente, realizado por Fernandes Neto (2010), apresenta alguns estudos que investigaram a presença de agrotóxicos em mananciais de água utilizada para consumo humano. Os trabalhos analisados foram publicados entre os anos de 2001 e 2009 e indicam uma diversidade considerável de substâncias identificadas, além de relativa abrangência espacial.

O estudo realizado por Gomes *et al.* (2001) constatou a possibilidade do herbicida tebuthiuron em contaminar águas subterrâneas e sugeriu a substituição do agrotóxico por outro, com menor mobilidade no perfil do solo. Na pesquisa, o referido herbicida foi monitorado entre 1995 e 1999 e foram analisadas amostras de água de poço semi-artesiano, com 53 metros de

profundidade, localizado na microbacia do Córrego Espreado, município de Ribeirão Preto-SP.

Filizola *et al.* (2002) estudaram os níveis de ocorrência de agrotóxicos em águas da região de Guairá – SP e os resultados analíticos indicaram que não houve contaminação da água subterrânea, mas que ocasionalmente houve contaminação direta das águas de superfície. Os autores associaram a não contaminação da água subterrânea, principalmente, às características dos latossolos, como sua grande espessura, textura argilosa e grande capacidade de armazenamento de água.

Marchesan *et al.* (2007) monitoraram, no período entre 2000 e 2003, três herbicidas (clomazone, propanil e quinclorac, utilizados na cultura de arroz) em dois rios (Vacaí e Vacaí-Mirim), situados no Rio Grande do Sul. Detectaram a presença, de pelo menos um herbicida, em 41% das amostras coletadas no rio Vacaí e 33% nas amostras do outro rio, sendo o clomazone detectado com maior frequência. Observaram que a quantidade de herbicida detectada nas águas foi dependente do regime de chuvas e que a contaminação, provavelmente, decorre do manejo adotado nas culturas de arroz da região. Os autores concluíram que a manutenção de áreas inundadas propicia a contaminação do ambiente por herbicida e que, para reduzir risco de contaminação ambiental, faz-se necessária a adoção de medidas que evitem a saída da água com resíduo das áreas de cultivo. Segundo os autores, essas águas devem ser mantidas na lavoura (no caso de arroz), durante um período, para a redução da concentração do contaminante.

Bortoluzzi *et al.* (2006) apontaram a interferência positiva da existência de matas ciliares na qualidade das águas. Corbi *et al.* (2006) ratificaram a importância da preservação dessas matas ciliares para a promoção da qualidade das águas superficiais.

O estudo conduzido por Bortoluzzi *et al.* (2006), em áreas agrícolas para produção de fumo no Rio Grande do Sul, comparou resultados de análise de água, no que tange à contaminação por agrotóxicos, de amostras coletadas em unidades paisagísticas semelhantes, em termos de extensão de cultivo, e com as seguintes particularidades:

- a) Unidade A - com uso intensivo do solo, relevo bastante ondulado, lavouras próximas aos corpos de água, sem proteção de nascentes e cursos d'água;

- b) Unidade B - uso do solo com floresta nativa, nascente protegida com vegetação permanente, cursos d'água pouco protegidos por matas ciliares;
- c) Unidade C - uso intensivo do solo, proteção dos cursos d'água com vegetação permanente, lavouras distantes dos corpos de água.

Os autores indicaram que, embora as áreas de estudos apresentassem extensões de cultivo semelhantes, os resultados de análises de água indicaram ausência de agrotóxicos nas amostras coletadas na Unidade C. Isso foi atribuído a distribuição espacial das lavouras, geralmente em áreas menos declivosas e a abundância de matas ciliares nas margens dos cursos d'água dessa unidade de estudo.

A pesquisa desenvolvida por Corbi *et al.* (2006) indicou que as maiores concentrações e frequência de ocorrência de metais e organoclorados nos sedimentos e águas de córregos, do estado de São Paulo, evidenciaram a necessidade, em curto prazo, de um manejo adequado dos recursos hídricos da região, com envolvimento dos diferentes setores da sociedade e com o intuito de garantir boa qualidade de água para a população. Apontam, ainda, a necessidade do monitoramento de agrotóxicos e metais no sedimento de ambientes aquáticos, tendo em vista a importância desses compartimentos no ambiente. A relevância da preservação das matas ciliares, para a promoção da qualidade das águas superficiais, foi ratificada na pesquisa conduzida por Bortoluzzi *et al.* (2006).

A preocupação com a contaminação de ambientes aquáticos aumenta principalmente quando a água é fornecida para o consumo humano. No Brasil, a Portaria nº 518, de 25 de março de 2004, do Ministério da Saúde estabelece os limites máximos permitidos para agrotóxicos em água potável, porém, apenas 23 ingredientes ativos estão listados nessa norma. A Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) também estabeleceu limites máximos dos contaminantes em águas por meio de uma lista taxativa de ingredientes ativos. Os Estados Unidos, por meio da Agência de Proteção Ambiental (USEPA), estabeleceram limites máximos para cada agrotóxico individualmente. Os países da Comunidade Econômica Européia possuem como orientação a *Drinking Water Directive* 98/83/EEC, onde é estabelecido que a concentração máxima individual dos ingredientes ativos de agrotóxicos deve ser inferior a $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ – exceto para: aldrin, dieldrin, heptachlor e heptachlor hepóxido, cujo Valor Máximo Permitido (VMP) é $0,03 \mu\text{g.L}^{-1}$ – e a

soma de todos os ingredientes ativos desses compostos não pode exceder $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ em águas destinadas ao consumo humano.

6.5.2 Remoção de agrotóxicos em tratamento convencional para potabilização

No tratamento convencional de águas para potabilização, também denominado tratamento em ciclo completo, a água bruta é coagulada geralmente com um sal de alumínio ou de ferro. O processo de desestabilização dos colóides pode ocorrer por adsorção e neutralização; varredura e por combinação da adsorção e varredura (VIANNA; VIANNA NETO, 2010).

Di Bernardo e Dantas (2005) relatam que a coagulação realizada pelo mecanismo da *varredura* é a recomendada, quando se tem tratamento de ciclo completo, com as etapas de coagulação, floculação e sedimentação antes da filtração, já que os flocos obtidos são facilmente removidos nos decantadores. A faixa de pH correspondente a essa região é bastante ampla, variando entre 5,5 e 9,0 e as dosagens de coagulante (sulfato de alumínio) são elevadas, superiores a 25mg.L^{-1} , conforme diagramas propostos por Amirtharajah e Mills (1982).

Pesquisa desenvolvida por Thuy *et al.* (2008) avaliou a remoção de quatro agrotóxicos (aldrin, dieldrin, atrazine, bentazone) em água, por meio dos processos de coagulação e floculação, com diferentes dosagens de sulfato de alumínio ($0\text{-}300 \text{mg.L}^{-1}$ de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ e de contaminante ($0,1\text{-}100 \mu\text{g.L}^{-1}$), em água destilada e água do rio Dijle, na Bélgica. Os resultados desse estudo indicaram remoções inferiores a 50%, para todos os compostos e em todas as condições avaliadas, e demonstraram que o aumento nas concentrações do coagulante apresentou efeito baixo ou insignificante na eficiência das remoções dos contaminantes. Ademais, os estudos apresentaram uma eficiência pior para os experimentos conduzidos com água destilada, indicando que a remoção dos micropoluentes, nesses tratamentos, ocorre mais devido ao processo de sorção à matéria orgânica, do que devido à desestabilização dos colóides, propiciada pela adição do coagulante. Os estudos indicaram ainda que compostos mais hidrofóbicos apresentaram maior remoção no tratamento com coagulação-floculação, indicando que a hidrofobicidade dos compostos constitui um fator importante a ser considerado na remoção dos agrotóxicos das águas.

Ormad *et al.* (2008) estudaram a eficiência de tratamentos de água para potabilização, comumente utilizados na Espanha. O estudo avaliou a remoção de 44 agrotóxicos, comumente detectados na bacia do rio Ebro. Avaliou-se a aplicação das seguintes técnicas, isoladamente e combinadas: pré-oxidação com cloro ou ozônio, coagulação com sulfato de alumínio e adsorção em carvão ativado. A pré-oxidação com cloro degradou eficientemente alguns agrotóxicos, sendo que a combinação com os processos de coagulação, floculação e decantação melhora a remoção da maioria dos compostos. O estudo indicou remoção para 60% dos compostos estudados. No entanto, esse tratamento apresenta a desvantagem da geração de trihalometanos. Já a pré-oxidação com ozônio removeu 70% dos agrotóxicos estudados e os autores mencionaram que a combinação dessa pré oxidação com a coagulação, floculação e decantação não melhorou a eficiência do tratamento. De acordo com a pesquisa, a técnica de tratamento por adsorção em carvão ativado foi eficiente para a maioria dos compostos estudados, principalmente se combinada com pré-oxidação por ozônio. Os autores mencionam que a coagulação consistiu no tratamento menos eficiente, dentre os processos avaliados, sendo praticamente indiferente a dosagem de coagulante utilizada no tratamento.

A presença de agrotóxicos em águas potabilizáveis, submetidas ao tratamento convencional, também é apontada nas pesquisas de (Kruawal *et al.*, 2005) e (Stackelberg *et al.*, 2007), sendo que, nesta última, a remoção desses produtos é avaliada após cada etapa do tratamento, composto de coagulação com cloreto férrico, desinfecção com hipoclorito de sódio, filtração com areia e carvão ativado granulado e uma segunda desinfecção com hipoclorito de sódio, mantendo cloro residual em torno de $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$. Os resultados mostraram que a remoção média de orgânicos foi da ordem de 15% na clarificação, 32% na desinfecção e 53% na filtração em carvão ativado. Estudo publicado pela USEPA (2001), sobre a eficiência de remoção de agrotóxicos em estações de tratamento de água para potabilização, já indicava baixa eficiência obtida nos processos de coagulação com sulfato de alumínio, de abrandamento seguido de clarificação, de oxidação química com cloro, dióxido de cloro, permanganato de potássio ou peróxido de hidrogênio.

A Tabela 6.4 apresenta resultados de pesquisas, realizadas no Brasil, para investigação da ocorrência de agrotóxicos em mananciais e águas de abastecimento.

Tabela 6.4 - Pesquisas realizadas no Brasil sobre a detecção de agrotóxicos em mananciais e águas de abastecimento.

Substâncias detectadas	Método analítico	Manancial	Concentrações obtidas na água de abastecimento ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)*		Região de estudo	Período de estudo	Fonte/Publicação	
			Bruta	Tratada				
Herbicida tebuthiuron	CLAE/UV	Subterrâneo	0,03 a 0,09 (tebuthiuron)	-	Microbacia do córrego Espreado, Ribeirão Preto (SP)	1995 a 1999	Gomes <i>et al.</i> (2001)	
Endosulfan (α , β , sulfato); 2,4 D; glyphosate, tetradifon, tricolorfon	-	Superficial e subterrâneo	x	-	Nordeste brasileiro	Não Referenciado	Brito <i>et al.</i> (2001)	
Organoclorados	-	Superficial	0,03 (BHC) a 0,81 (endosulfan)	< 0,05	Bauru/SP	10/2002 a 06/2003	Rissato <i>et al.</i> (2004)	
Aldicarbe; carbofuran; carbaril; simazine; atrazine; trifluralin	CLAE/EM-EM	Superficial e subterrâneo	0,08 a 16,90 (carbofuran); 0,13 a 2,87 (carbaril); atrazine; trifluralin	0,27 a 8,38 (carbofuran); 0,67 a 2,33 (carbaril); 1,31 a 3,64 (simazine); atrazine; trifluralin	Municípios pertencentes à bacia hidrográfica do Ribeira de Iguape (SP)	03/2002 a 02/2003	Marques (2005)	
Organoclorados; organofosforados e piretróides	n.i.	Superficial	x	0,22 (MG), < 0,1 (SC, MS) (methamidophos)	Principais bacias hidrográficas de MG, PR, SC, RS, MS, MT e RJ	01/2005 a 02/2005	Sarcinelli <i>et al.</i> (2005)	
Captan, chlorothalonil; chlorpyrifos, dicofol; endosulfan, lambda-cyhalothrin; methamidophos, parathion-methyl; trifluraline	CG/DCE	Superficial e subterrâneo	Detecção somente em água superficial: 0,7 a 1,29 (captan); 0,22 a 0,63 (4,4 dichlorbenzophenone), 0,2 (endosulfan-sulfate); 0,2 (endosulfan β); 0,2 a 5,66 (lambda-cyhalothrin); 0,27 (chlorothalonil)		-	Guaíra (SP)	Não Referenciado	Filizola <i>et al.</i> (2005)
Imidacloprid; atrazine; simazine; clomazone	CLAE/UV e CG/DCE	Superficial	0,19 a 0,63 (atrazine), 0,38 a 2,18 (imidacloprid), 1,72 (clomazone)	-	Agudos (RS)	10/2003 a 12/2003	Bortoluzzi <i>et al.</i> (2006)	

Substâncias detectadas	Método analítico	Manancial	Concentrações obtidas na água de abastecimento ($\mu\text{g.L}^{-1}$)*		Região de estudo	Período de estudo	Fonte/Publicação	
			Bruta	Tratada				
BHC (α , β , δ); heptachlor; aldrin; heptachlor epóxido; endosulfan (α , β , sulfato); 4,4 DDT; 4,4, DDD; 4,4, DDE; dieldrin; endrin aldeído e metais (Cu, Fe, Cd, Zn, Mn, Cr e Ni)	CG/DCE (organoclorados) Espectrometria de absorção atômica (metais)	Superficial**	Organoclorados e metais (cromo, níquel, cobre e zinco)		-	Região central do Estado de SP	03/2003 a 06/2003	Corbi <i>et al.</i> (2006)
			1,75 a 93,8 (BHC)					
			6,57 a 24,9 (heptachlor)					
			1,16 a 31,7 (endrin)					
			8,51 a 57,7 (endrin aldeído)					
			7,14 a 1787 (aldrin)					
			0,41 a 31,9 (heptachlor epóxido)					
			3,39 a 27,4 (endosulfan α)					
			1,92 a 74,8 (endosulfan β)					
			6,06 a 144,1 (endosulfan sulfato)					
0,97 a 110 (4,4 DDT)								
22,9 (4,4 DDE)								
0,53 a 7,05 (4,4 DDD)								
Organofosforados e carbamatos	-	Superficial e subterrâneo	x Determinação pelo método de inibição da acetilcolinesterase (%)		-	Paty do Alferes (RJ)	03/2004 a 09/2004	Veiga <i>et al.</i> (2006)
Clomazone, propanil e quinclorac	CLAE/UV	Superficial	0,62 a 8,85 (clomazone) 0,58 a 12,9 (propanil) 0,48 a 6,60 (quinclorac)		-	RS	2000 a 2003	Marchesan <i>et al.</i> (2007)

Notas:

*a exceção dos resultados apresentados por Marques (2005) que estão expressos em ng.L^{-1} .

**O meio de investigação desta pesquisa (matriz analisada) foi o sedimento e água de mananciais.

“x” indica que a água foi estudada, mas a concentração encontrada não foi indicada.

“-” não há referência no trabalho.

Fonte: Adaptado de Fernandes Neto (2010).

6.6 Geoprocessamento para caracterização da área de estudo

No Brasil, a introdução do geoprocessamento iniciou-se nos anos 80. De acordo com Xavier-da-Silva (2001), o geoprocessamento pode ser definido como uma tecnologia – conjunto de conceitos, métodos e técnicas – construída em torno de um instrumental disponibilizado pela engenhosidade humana. O autor relaciona o geoprocessamento e a pesquisa ambiental em diversos campos como a geografia, biologia (ecologia) e agronomia e ressalta a viabilidade da ampliação da aplicação dessa ferramenta nos campos do planejamento territorial e da gestão ambiental:

Se o geoprocessamento é um conjunto de técnicas computacionais que opera sobre bases de dados (que são registros de ocorrências) georreferenciados, para os transformar em informação (que é um acréscimo de conhecimento) relevante, deve necessariamente apoiar-se em estruturas de percepção ambiental que proporcionem o máximo de eficiência nesta transformação. Uma destas estruturas é a visão sistêmica, na qual a realidade é percebida como composta por entidades físicas ou virtuais, os sistemas identificáveis, que se organizam segundo diversos tipos de relacionamentos, entre os quais ressaltam, para as investigações ambientais, as relações de inserção (hierarquias), justaposição (proximidade/contiguidade) e funcionalidade (causalidade). Segundo esta perspectiva, a realidade ambiental pode ser, portanto, percebida como um agregado de sistemas relacionados entre si (XAVIER-DA-SILVA, 2001, p. 12-13)

Moura (2003) relata que o termo *geoprocessamento*, que surgiu do sentido de processamento de dados georreferenciados, significa implantar um processo que traga um progresso, um “andar avante”, na grafia ou representação da Terra. A autora destaca que não se trata somente de representar, mas associar ao ato um novo olhar sobre o espaço, um incremento de conhecimento: a informação. Trata-se, portanto, de ferramenta importante na organização dos dados e sistematização da interpretação dos fenômenos que se manifestam espacialmente, destinado ao apoio no processo de tomada de decisões que necessitem da espacialização da informação.

Moura (op. cit.) explica que atualmente a ciência está diante do desafio de trabalhar com sistemas complexos – variáveis que interagem e estão em constantes mutações – refletindo o caso dos sistemas ambientais. Nesse contexto, o geoprocessamento consiste em um importante aliado, já que permite o gerenciamento de significativo banco de dados, bem como a aplicação de algoritmos na análise. Para a autora, o sentido dos estudos geográficos está em caracterizar uma realidade espacial de modo a gerar subsídios para estudos e previsões – as alterações e as implicações dessas intervenções. Assim, uma metodologia para a realização desses estudos,

seria a construção de modelos, devidamente calibrados, para alcançar resultados bastante próximos da realidade. Para isso, o desafio é a construção desses modelos que refletem a dinâmica das mudanças, as relações sistêmicas e o papel dos diferentes componentes da rede de interrelações.

A aplicação dos recursos de geoprocessamento tornou possível investigar sistematicamente as propriedades e relações posicionais de eventos e entidades representados em uma base de dados georreferenciados. Dessa forma, a ferramenta em questão transforma dados em informação destinada ao apoio para a tomada de decisão. Para Xavier-da-Silva (2004) essa ferramenta consiste na atividade precípua do geoprocessamento, a qual permite distingui-lo do sensoriamento remoto e da cartografia. Destaca-se que a cartografia volta-se, primordialmente, para a correta representação da realidade ambiental de acordo com referências que permitam a identificação confiável do posicionamento de eventos e entidades, bem como medições de suas extensões e direções espaciais. Já o sensoriamento remoto destina, principalmente, a identificar e classificar entidades e eventos, registrados a distância por diversos detectores.

Segundo Câmara e Medeiros (1998), os instrumentos computacionais do geoprocessamento são denominados Sistemas de Informações Geográficas (SIG) e permitem a realização de análises complexas ao integrar dados de diversas fontes e ao criar um banco de dados georreferenciados.

O SIG permite que os mapas sejam representados nas formas matricial e vetorial, podendo essas formas se associar a diferentes tipos de dados. Nota-se uma representativa difusão do SIG na produção de inventário e apoio à prática do planejamento, vez que permite a definição física e a análise quantitativa dos componentes sócio-econômicos, mesmo análises qualitativas, atribuindo pesos às características identificadas dentro de uma escala de valores estabelecida. O SIG permite, além de descrever simplesmente elementos ou fatos, traçar cenários, simulações de fenômenos, com base em tendências observadas ou julgamentos de condições estabelecidas. Dessa forma, esses sistemas informativos tendem a evoluir do descritivo para o prognóstico (MOURA, 2003).

Moreira (2003) explica que qualquer sistema de informação geográfica apresenta duas características principais:

- a) permite inserir e integrar, em uma única base de dados – banco de dados – informações espaciais advindas de diversas fontes: cartografia, imagens de satélites, dados censitários, dados de redes e de modelo numérico de terreno.
- b) oferece mecanismos para combinar diversas informações por meio da aplicação de algoritmos de manipulação e análise, bem como de consulta, recuperação, visualização e plotagem do conteúdo dessa base de dados georreferenciados.

De acordo com Moreira (op. cit.), de maneira geral, qualquer SIG é capaz de:

- a) representar graficamente informações de natureza espacial, associando aos gráficos informações alfanuméricas tradicionais.
- b) representar informações gráficas sob a forma de vetores (pontos, linhas e polígonos) e/ou imagens digitais (matrizes de *pixels*).
- c) recuperar informações com base em critérios alfanuméricos, semelhante a um sistema de gerenciamento de banco de dados tradicional e com base em relações espaciais topológicas, como contingência, adjacência e interceptação.
- d) realizar operações aritméticas de polígonos, como união, interseção e diferença, bem como gerar polígonos paralelos (*buffers*) ao redor de elementos ponto, linha e polígono.
- e) limitar o acesso e controlar a entrada de dados por meio de um modelo de dados previamente construído.
- f) oferecer recursos para a visualização dos dados geográficos na tela do computador, utilizando uma variedade de cores.
- g) interagir com o usuário por meio de uma interface amigável, geralmente gráfica.
- h) recuperar as informações geográficas de forma ágil, usando algoritmos de indexação espacial.
- i) possibilitar a importação e exportação de dados de/para outros sistemas semelhantes, ou para outros *softwares* gráficos.
- j) oferecer recursos para a entrada e manutenção de dados, utilizando equipamentos como mouse, mesa digitalizadora e *scanner*.

- k) oferecer recursos para a composição de saídas de geração de resultados, sob a forma de mapas, gráficos e tabelas, a serem empregados em impressoras *plotters* etc.
- l) oferecer recursos para o desenvolvimento de aplicativos específicos, de acordo com as necessidades do usuário, utilizando para isso alguma linguagem de programação, inclusive possibilitando a customização da interface do SIG com o usuário.

6.6.1 Configuração e aplicações de um SIG na tomada de decisões

Em uma visão abrangente acerca do tema, pode-se dizer que um SIG é composto por cinco componentes independentes, porém interligados uns aos outros por meio de funções específicas (CÂMARA, 1995). Esses componentes incluem: interface, entrada e integração de dados, funções de consulta e análise espacial, visualização, plotagem e banco de dados geográficos (FIGURA 6.9).

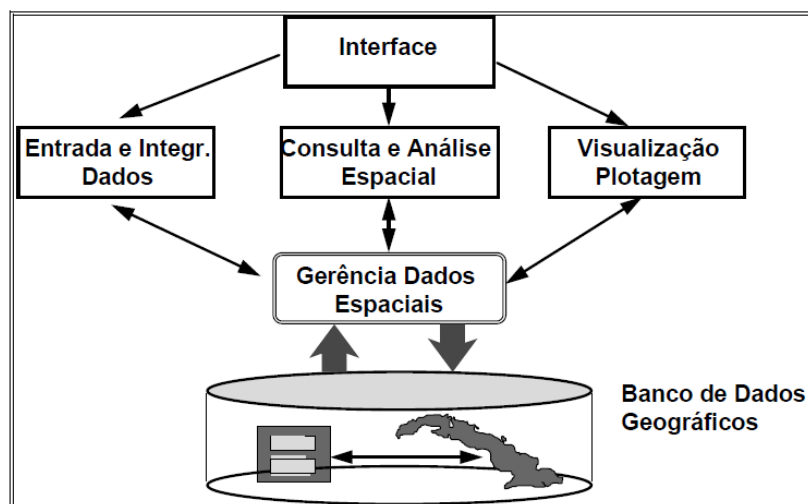


Figura 6.9 - Estrutura geral de um sistema de informações geográficas.
Fonte: Câmara (1995).

Moreira (2003) apresenta a descrição dos componentes do SIG:

- a) *Interface* - constitui-se de um conjunto de funções que serve como suporte de entrada e integração dos dados.
- b) *Entrada e Integração de dados* - contempla todos os aspectos de aquisição de dados espaciais contidos em mapas, fotografias aéreas, imagens de satélite, dados levantados

em campo, digitalizados etc. A conversão de formato e identificação do local do objeto nos dados originais constituem as duas principais tarefas de integração dos dados. Para ser introduzidos no SIG, os dados de satélite precisam ser transformados/processados, como, por exemplo, gravados em formato “tiff”. Para que esses dados sejam analisados e manipulados em alguns *softwares* eles devem ser convertidos em seus formatos de trabalho.

- c) *Consulta e análise espacial* - este componente do SIG possibilita a manipulação do conjunto de dados pelos operadores analíticos, de forma a gerar novas informações. Envolve todos os programas de tratamento de dados e consiste de algoritmos que realizam operações de pré-processamento, classificação e pós-processamento.
- d) *Banco de dados geográficos* - trata-se de um conjunto de arquivos estruturados, de forma a facilitar o acesso a algumas informações que descrevem determinadas entidades do mundo real. O banco de dados geográficos difere do banco de dados convencional por armazenar, além de dados alfanuméricos, dados referentes à localização das entidades. Para se obter a estruturação dos dados, dentro desse banco de dados, é necessário realizar a modelagem de dados, que especifica o conjunto de aplicações requeridas para estruturar corretamente os dados armazenados.

O reflexo da falta de planejamento territorial é apresentado de diversas maneiras, tais como a ocupação irregular de lavouras em áreas destinadas à preservação ambiental. As tecnologias, relativamente recentes, de coleta e manuseio da informação espacial podem subsidiar o processo de tomada de decisão com informações sobre o território. Moreira (2003) salienta que o *mix* das tecnologias de Sensoriamento Remoto, *Global Positioning System* (GPS), Videografia Multiespectral Aérea, Levantamento Aerofotográficos e Geoprocessamento, permite a criação de Sistemas de Informação Espaciais, ambiente de respostas a perguntas que envolvem o fator localização da variável primordial. O autor ressalta que a característica básica desses sistemas consiste na sua capacidade de associar as representações do mundo real, organizadas em planos sobreponíveis de informação, a bancos de dados alfanuméricos com seus atributos.

Há que se destacar que a adequada utilização dos sistemas exige acesso a dados atualizados, com boa resolução e adequados aos objetivos da análise. No que se refere a informações

oriundas de imagens de satélite, além da escolha da imagem que responda pelas informações de interesse, e da melhor época de obtenção dessas imagens, outros fatores contribuem para o êxito da análise de dados de satélite. Dentre esses fatores, Moreira (2003) cita as bandas espectrais (escolha de imagens que apresentem bandas que favoreçam a identificação da cobertura do solo de interesse para a pesquisa), escala das imagens (escolha de imagens cuja resolução seja suficiente para a identificação das ocorrências de interesse) e a experiência do intérprete (para reconhecimento de padrões de cobertura do solo na imagem escolhida para trabalho).

Escolhas de imagens no infravermelho próximo (banda TM4 do LandSat) são interessantes para delimitar, por exemplo, lagos, em função da absorção quase total desta radiação pela água. Com a água absorvendo energia, o sinal de retorno será próximo a zero e é representado na imagem por cinza escuro, enquanto os alvos vizinhos, por refletirem a radiação em maior quantidade do que a água, serão representados por tons de cinza mais claros, distinguindo-os e facilitando as identificações dos objetos (MOREIRA, op. cit).

Para mapeamento de áreas vegetadas, o autor explica que são utilizadas composições coloridas, vez que o olho humano tem maior facilidade em diferenciar cores do que níveis de cinza. O produto colorido resulta da combinação de bandas espectrais, sendo cada uma dessas bandas associadas a um das cores primárias (azul, verde e vermelha). No caso dos produtos do sensor *Thematic Mapper* (TM) do LandSat, pode-se realizar uma série de composições combinando com quaisquer das três bandas espectrais. A escolha das bandas espectrais constitui outro fator importante para o resultado de uma interpretação de imagens de satélite. A Tabela 6.5 apresenta as principais características e aplicações da radiação eletromagnética correspondente às bandas do sensor TM do LandSat-5.

O autor ressalta, ainda, que a escala de trabalho deve estar muito clara para o fotointérprete, principalmente quando se trata de dados coletados por sensores orbitais. A resolução espacial refere-se à área mínima que é representada por um único sinal da imagem, sinal resultante da média de todas as respostas espectrais provenientes dos diferentes alvos na área, dentro do *pixel*. Nesse contexto, dentro desta área mínima não é possível distinguir os diferentes alvos de ocupação do solo, por estarem representados por uma única resposta espectral média. O tamanho da área é função do sensor utilizado. Por exemplo, o sensor TM do LandSat-5 tem

uma resolução espacial de 28,5 x 28,5 m (812 m²), para as bandas TM 1, 2, 3, 4, 5, e 7 e de 120 x 120 m (14.400 m²) para a banda TM 6. A resolução espacial relaciona-se com a escala no sentido de que em uma escala maior o intérprete terá maior facilidade para delimitar os diferentes alvos contidos na cena, havendo menor chance de erro.

Tabela 6.5 - Principais características e aplicações da radiação eletromagnética correspondente às bandas do sensor TM do LandSat-5.

Banda	Faixa espectral (µm)	Principais aplicações das bandas TM do LandSat
1	(0,45 – 0,52)	Apresenta grande penetração em corpos d'água, com elevada transparência, permitindo estudos batimétricos. Sofre absorção pela clorofila e outros pigmentos da planta. Apresenta sensibilidade às plumas de fumaça oriundas de queimadas ou outra atividade industrial. Pode apresentar atenuação atmosférica. Aplicação: oceanografia, agricultura etc.
2	(0,52 a 0,60)	Apresenta grande sensibilidade à presença de sedimentos em suspensão, possibilitando sua análise quanto à quantidade e qualidade de água. Boa penetração em corpos de água.
3	(0,63 – 0,69)	Região de forte absorção pela vegetação verde. Permite bom contraste entre áreas ocupadas com vegetação e aquelas sem vegetação (solo exposto, estradas e áreas urbanas). Permite análise da variação litológica em locais com pouca vegetação. Apresenta bom contraste entre diferentes tipos de cobertura vegetal (campo, cerrado e floresta). Permite o mapeamento da rede de drenagem por meio da visualização da mata de galeria e entalhamento dos cursos dos rios em regiões com pouca cobertura vegetal. Representa a banda mais utilizada para delimitar a mancha urbana.
4	(0,76 – 0,90)	Permite o mapeamento de corpos de água pela forte absorção da energia nesta região pela água. A vegetação verde, densa e uniforme reflete muito a energia, aparecendo em tom de cinza claro nas imagens. Apresenta sensibilidade à morfologia do terreno, permitindo a obtenção de informações sobre a geomorfologia, solos e geologia. Esta banda é utilizada para separar áreas ocupadas com vegetação que foram queimadas.
5	(1,55 – 1,75)	Apresenta sensibilidade ao teor de umidade das plantas, servindo para observar estresse na vegetação, causado por deficiência hídrica. Esta banda sofre perturbações em caso de ocorrência de chuvas antes da obtenção da imagem pelo satélite.
6	(10,4 a 12,5)	Apresenta sensibilidade aos fenômenos relativos aos contrastes térmicos, servindo para detectar propriedades termais de rochas, solo, vegetação e água.
7	(2,08 – 2,35)	Apresenta sensibilidade à morfologia do terreno, permitindo obter informações sobre geomorfologia, solos e geologia. Esta banda serve para identificar minerais com íons hidroxilas. É potencialmente favorável à discriminação de produtos de alteração hidromineral.

Fonte: Moreira, 2003.

6.6.2 A análise multicritérios nos diagnósticos ambientais

Todo o procedimento descrito anteriormente, no emprego do geoprocessamento para o mapeamento ambiental, destina-se à organização de coleção de variáveis que representem retratos de uma realidade, segundo vários aspectos. No caso do interesse de identificação de áreas suscetíveis à contaminação, por exemplo, cabe refletir sobre quais seriam as variáveis a serem mapeadas da paisagem, decompondo a realidade em diferentes temas que responderiam, individualmente, por um aspecto do fenômeno de interesse. Podem ser de interesse as características topográficas, a presença de recursos hídricos, o tipo de cobertura vegetal, entre outros. No entanto, a análise ambiental é necessariamente sistêmica, e exige que a decomposição da paisagem - que inicialmente foi realizada para favorecer a análise por suas partes componentes - seja seguida pela síntese das variáveis, com o objetivo de apresentar um retrato complexo e mais próximo da realidade de interesse. Para a promoção dessa síntese de variáveis tem sido muito empregada a Análise Multicritérios, procedimento amplamente citado na literatura atual de análise ambiental apoiada por geoprocessamento.

A técnica de Multicritérios foi definida por Moura (2007) como um procedimento metodológico de cruzamento de variáveis, também conhecido como Álgebra de Mapas e que segue um roteiro estabelecido em esquema conhecido como Árvore de Decisões ou Análise Hierárquica de Pesos. Ela combina variáveis por pesos e notas segundo a importância de cada uma na conformação do fenômeno espacial investigado e, por sua vez, as variáveis são organizadas na forma de mapas que representam superfícies potenciais de ocorrência dos fatores. Essa técnica de avaliação baseia-se no mapeamento de variáveis em planos de informação e componentes de legenda, onde cada plano e cada componente possui seu grau de pertinência e o resultado é construído a partir de média ponderada dos valores.

A Figura 6.10 é um exemplo de Árvore de Decisões que estrutura a lógica de uma Análise Multicritérios. O objetivo, no exemplo, é a identificação de áreas de interesse de preservação ambiental. Para o pesquisador que a organizou, a coleção de variáveis indicadas são as mais representativas da realidade investigada, de modo que ele deve elaborar mapas temáticos relativos a cada aspecto. Elaborados os mapas, eles são combinados por álgebra de mapas, cuja matemática é a média ponderada, atribuindo pesos a cada variável, segundo o grau de importância para a investigação - no exemplo, a variável mais importante foi a "hidrografia" e

a menos importante foi a “declividades”. O resultado é um mapa qualitativo, que indica os graus de interesse na preservação ambiental para cada posição do território, em escala hierárquica, que apresenta as áreas de maior ao menor interesse relativo no conjunto.

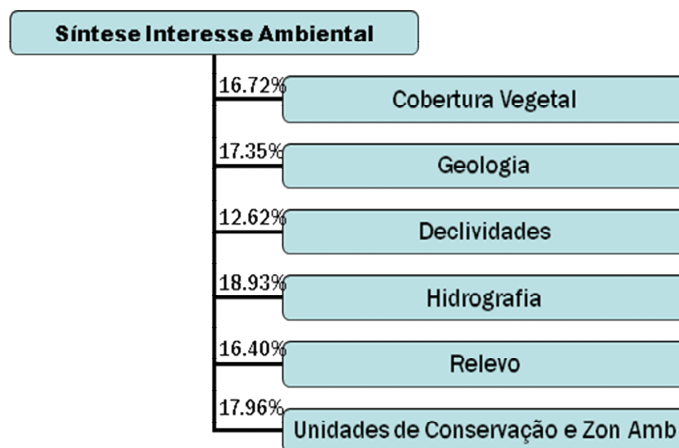


Figura 6.10 – Exemplo de Árvore de Decisões para Análise Multicritérios.

O procedimento, segundo Leite *et al.* (2010), baseia-se no mapeamento de variáveis por plano de informação e na definição do grau de pertinência de cada plano e de seus componentes de legenda para a construção do resultado final. A ponderação deve ser realizada por especialistas da área estudada, ou pelo conhecimento prévio de situações semelhantes. Nesse processo, a possibilidade de se ponderar de modo inadequado uma situação é o inverso do número de ponderações atribuídas. O emprego da média ponderada cria um espaço classificatório, ordinal.

Para a atribuição de pesos e notas para a álgebra de mapas existem, segundo Bonham-Carter (1994), dois caminhos possíveis: o *knowledge driven evaluation* e o *data driven evaluation*. O primeiro, estudo guiado pela visão dos especialistas, se pauta na busca de maximização de consenso entre os profissionais participantes, de modo a atribuir pesos e notas para as variáveis que sejam o retrato do que se conhece como o estado da arte do fenômeno, objeto de investigação nas condições em que ele se insere culturalmente, temporalmente e regionalmente. Os profissionais envolvidos na consulta devem ser conhecedores dos fenômenos em estudo, das variáveis escolhidas e da situação avaliada. Indica-se o procedimento Delphi de maximização de consenso para se chegar à escolha final de pesos e notas.

O segundo procedimento, relacionado aos estudos das características dos dados em situações controladas, de modo a identificar seus padrões, se propõe a realizar abordagem heurística de investigação do comportamento dos dados no território, de modo a extrair da realidade, a partir dos comportamentos padrões identificados, as respostas mais prováveis para a sua investigação. Em ambos os processos, o *knowledge driven evaluation* e o *data driven evaluation*, a possibilidade de se ponderar de modo inadequado uma situação é o inverso do número de ponderações atribuídas.

Uma vez definidos os valores para a participação das variáveis no cruzamento, é finalmente realizada a Análise de Multicritérios com o uso de *software* de geoprocessamento. No presente estudo o objetivo é a seleção do manancial mais suscetível à contaminação por agrotóxicos, bem como a identificação das áreas de preservação permanente ocupadas irregularmente por lavouras, a partir da combinação das variáveis definidas como de maior relevância para o objetivo de investigação.

Optou-se pelo emprego do *software* gratuito SAGA-UFRJ, desenvolvido pelo Prof. Jorge Xavier da Silva do Lageop – UFRJ. Não obstante, poderiam ter sido adotados outros aplicativos para o mesmo procedimento. O aplicativo SAGA-UFRJ possibilita analisar dados georreferenciados e convencionais, fornecendo como resultados mapas e relatórios para apoiar o processo de tomada de decisão. Através de seu módulo de “Avaliação” é realizado o processo de cruzamento de mapas, por meio de atribuição de pesos e notas e aplicação de álgebra de mapas em média ponderada, para a geração de estimativas de riscos e potenciais. Inúmeras combinações de dados podem ser realizadas por esse esquema (Xavier-da-Silva, 2004).

Marino (2005) explica que a função “Avaliação Ambiental” consiste em se fazer estimativas sobre possíveis ocorrências de alterações ambientais, segundo diversas intensidades, definindo-se a extensão dessas estimativas e suas relações de proximidade e conexão, de forma a prever o que ocorreria em determinado cenário, em que intensidade, em que extensão e próximo a que.

As etapas para elaboração da Análise Multicritérios são as seguintes:

a) Etapa 1 - Entrada de dados

Para a realização do estudo de uma região é necessário, a princípio, criar a base de dados, que constitui o conjunto de mapas temáticos básicos, que representam a região de interesse do pesquisador. Esse procedimento é conhecido como “criação de um modelo digital do ambiente”, formado por coleção de mapas básicos. Constituem exemplos de mapas básicos: mapa de solos, uso da terra, hipsometria/altimetria, declividade, geomorfologia, geologia, proximidade de rios, proximidade de estradas, proximidade de cidades, curvas de nível, entre outros.

A escolha de variáveis deve atender aos objetivos da análise. Escolhidos e organizados os mapas básicos, com as variáveis que respondam pelo fenômeno, eles devem ser transformados em formatos matriciais ou raster (matrizes com controle do número de linhas, número de colunas e tamanho da célula, denominada *pixel*). Todas as matrizes das variáveis envolvidas na análise devem possuir o mesmo número de linhas e colunas e a mesma resolução (dimensão do *pixel*), para permitir a combinação matricial denominada “álgebra de mapas”, conforme ilustrado na Figura 6.11.

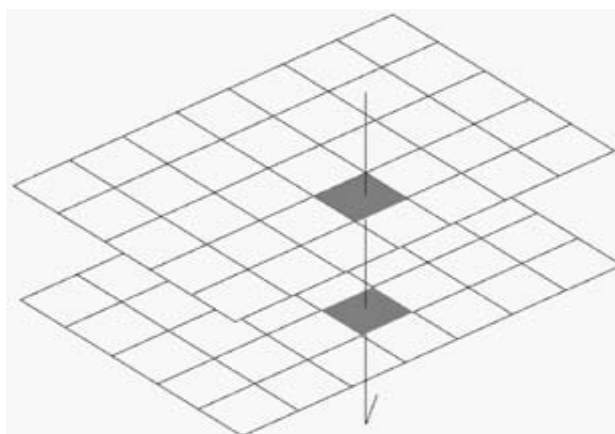


Figura 6.11 - Coincidência espacial - sobreposição de planos de informação de mesma resolução.

Fonte: Moura (2003).

Assim, quando a variável é representada em tabela ou em mapa vetorial (estrutura de dados para armazenamento de informações por meio de coordenadas, sob a forma de pontos, linhas e

polígonos) o usuário deve promover a sua espacialização e representação em formato raster ou matricial (estrutura de dados celular composta por linhas e colunas para o armazenamento de imagens), com controle do tamanho do *pixel* (resolução).

A escolha da dimensão do *pixel*, que irá corresponder à resolução de integração dos dados e de saída do mapa final, deve ser realizada seguindo dois parâmetros: a precisão cartográfica (que responde pela definição do *pixel* mínimo) e os objetivos da análise (que responde pela definição do *pixel* máximo).

Sobre o *pixel* mínimo, qualquer mapa apresenta erros admissíveis, definidos como PEC (Padrão de Exatidão Cartográfica). Nos mapas de qualidade “A” o PEC é de 0,5 mm na escala da fonte. Assim, um plano de informação cuja origem é um mapa na escala 1:10.000 pode apresentar erros de até 5 metros, do que resulta que este é o valor do *pixel* mínimo aceitável. Forçar a construção de uma matriz com *pixel* ou célula de valor inferior ao permitido pelo PEC é trabalhar com uma resolução espacial que a cartografia disponível não consegue apoiar.

O valor do *pixel* máximo irá depender dos objetivos da análise. Exemplo: se o objetivo é indicar uma área ótima para a expansão urbana em um município, é desnecessário trabalhar com *pixel* de 5 metros, uma vez que interessam áreas mais agrupadas, maiores, e não pequenas posições no território; pois o excesso de detalhes pode dificultar a formação de sínteses de interpretação pelo usuário e consequente tomada de decisões.

O equilíbrio está em escolher um valor de *pixel* que não seja menor que o aceitável pelo Padrão de Exatidão Cartográfico (*pixel* mínimo), mas cuja resposta espacial produzida seja adequada para o objetivo da análise promovida.

No presente trabalho foi escolhida a resolução de 25 metros para as análises, tendo em vista que ela atendia ao *pixel* mínimo das imagens adotadas (Landsat com inspeção visual pela Google Earth e bem acima dos valores da RapidEye) e era adequado para os objetivos de localização de áreas-alvo de atuação, uma vez que a resposta a cada 25 por 25 metros é mais do que suficiente para a escolha de sub-bacia, caracterização de suas condições e localização de pontos de amostragem.

b) Etapa 2 – Combinação das camadas de variáveis

Na fase de análise de dados, o pesquisador combinará os mapas iniciais para realizar as sínteses criando, então, os mapas derivados. Como exemplos de mapas derivados citam-se: mapas de vulnerabilidade de contaminação e inundação, potencial de urbanização, potencial turístico, risco de propagação epidemiológica, áreas de insegurança, potencial agrícola, etc.

Os temas dos mapas derivados criados são inúmeros e dependem do foco de trabalho do pesquisador. Uma observação importante é que erros cometidos na fase de criação da base de dados propagam-se para os mapas gerados a partir de análises, uma vez que estes mapas gerados, conhecidos como “mapas derivados” são elaborados a partir da combinação dos mapas básicos.

A combinação dos mapas é realizada no módulo de “Avaliação”. Ela aplica a essência da Análise Multicritérios, que é apresentada pela Equação 6.8.

$$A_{ij} = \sum_{k=1}^n (P_k \times N_k) \quad \text{(Equação 6.8)}$$

Onde:

- A_{ij} = *pixel* da base georreferenciada sob análise;
- n = número de cartogramas ou mapas digitais utilizados;
- P_k = pontos percentuais atribuídos ao cartograma digital “k”, dividido por 100;
- N_k = possibilidade (nas escalas de “0 a 10” ou “0 a 100”) da ocorrência conjunta da classe “k”, com a alteração ambiental sob análise (uma única classe, para cada cartograma digital, pode ocorrer em cada *pixel*).

A Figura 6.12 ilustra o procedimento de atribuição de pesos e notas. Ela combina três matrizes, que representam três mapas temáticos de interesse para um estudo em específico, sendo que o primeiro mapa recebeu “peso” de 20%, o segundo de 30% e o terceiro de 50%, sendo que esses valores são relativos em função do conjunto e, portanto, devem somar 100%. Além de se atribuir pesos para as variáveis, devem ser atribuídas “notas” para seus componentes de legenda, em escala de 0 a 10 (ou outra escala desejada, vez que a avaliação é qualitativa). Observa-se que no primeiro mapa, o seu componente “verde” recebeu nota 10, o

seu componente “vermelho” recebeu nota 0, e o seu componente “magenta” recebeu nota 5. Supondo que o objetivo da avaliação é a classificação da área segundo a adequabilidade à ocupação urbana, o componente “verde” é bastante adequado, o componente vermelho é bastante inadequado e o componente “magenta” tem média adequabilidade para a ocupação urbana. Ainda no exemplo, cabe apresentar como ficará o resultado final em uma das posições da matriz ou do território investigado: a posição linha 1/coluna 1 receberá o seguinte valor final, de acordo com os pesos e notas propostos: $(10 \times 0.20) + (0 \times 0.30) + (0 \times 0.50) = 2 + 0 + 0 = 2$ (ou seja, baixa adequação para a ocupação urbana).

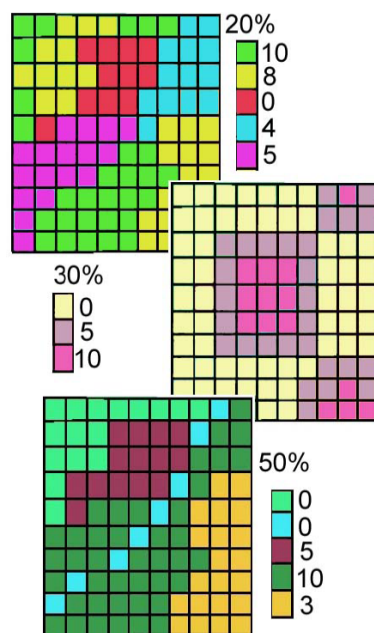


Figura 6.12 – Exemplo de combinação de variáveis com atribuição de pesos e notas.
Fonte: Moura *et al.* (2011).

Assim, para cada classe encontrada em um mapa é atribuída uma “nota”, devendo essas notas ser atribuídas em resposta à seguinte questão: “qual é o grau de pertinência de determinado atributo para os objetivos da análise? Exemplo: diante do objetivo de identificar uma área ótima para a expansão da ocupação urbana, qual é o grau de pertinência ou adequabilidade de uma declividade de 0 a 30%? E de 30 a 47%? E acima de 47%?”. Além disso, em relação a “pesos”, eles só podem ser definidos por comparação ao conjunto de variáveis escolhidas, uma vez que são valores relativos, e nesse exemplo a pergunta seria: “qual é a importância relativa da variável *declividades*, em relação às demais variáveis que irão compor a síntese?”

c) Etapa 3 - saída de dados

Esta é a fase final dos trabalhos, onde os mapas gerados ao longo do projeto são exportados para o formato de arquivo Bitmap (bmp). A partir da conversão para o formato Bitmap, trabalhos de acabamento dos mapas gerados poderão ser realizados em aplicativos da preferência do usuário, para posterior impressão. São então escolhidas representações para as legendas referente a cada cor, malhas de coordenadas, além de informações de autor, título, resolução, escala, etc.

6.6.3 Exemplos de geoprocessamento aplicado na avaliação de vulnerabilidade por dispersão de agrotóxicos

Neves *et al.* (1998) utilizaram o SIG para espacializar informações presentes nas receitas agronômicas e avaliar o uso de cada produto nas culturas agrícolas do estado de São Paulo. O trabalho apresentou uma alternativa para melhorar o nível das informações acerca da utilização de agrotóxicos em São Paulo, para fins de estudo de impacto ambiental. O uso do SIG nesse trabalho objetivou a visualização espacial do mercado de agrotóxicos no estado, para fornecer indicações sobre áreas mais vulneráveis a contaminação e empreender estudos mais complexos sobre os agroecossistemas, por meio do cruzamento desses dados com informações que descrevem as características ambientais e climáticas do estado de São Paulo. Dessa forma, as informações processadas, a partir dos dados básicos retirados das receitas agronômicas, foram espacializadas, permitindo uma visão abrangente de como ocorre a distribuição geográfica do consumo de agrotóxicos. Ademais, essas informações permitiram a identificação de regiões que recebem as maiores cargas de um produto ou de um conjunto deles, apresentando a distribuição espacial do uso dos produtos, a evolução temporal e o cruzamento com outras informações geográficas, objetivando identificar áreas de estudo de impactos ambientais mais graves, causados pelo uso de agrotóxicos e priorizar seu estudo e monitoramento.

Neves *et al.* (1998a) também utilizaram o SIG na avaliação do impacto ambiental provenientes de agrotóxicos. Foi apresentada uma alternativa baseada na utilização do SIG com um modelo empírico, baseado na coexistência espacial de fatores relevantes. Trata-se de método desenvolvido pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Centro Nacional de Pesquisa de Monitoramento e Avaliação de Impacto Ambiental (EMBRAPA-CNPMA) como

ferramenta de auxílio na avaliação de impactos ambientais provocados por agrotóxicos. A idéia básica desse método é a utilização das informações ambientais para determinar a tendência do comportamento da água em toda a área de estudo.

A relevância atribuída à água deve-se, segundo Neves *et al.* (op. cit.), ao fato dela ser o principal veículo de transporte desses contaminantes no ambiente. Para aplicação do método, a área de estudo foi dividida em pequenas células e, para cada uma delas, estabelecido um potencial de infiltração e escoamento superficial. Esses potenciais são determinados a partir de uma matriz de relacionamento lógico, envolvendo informações de solo, como: condutividade hidráulica e declividade do terreno. Também são verificados, para cada célula da área, os produtos aplicados e a oferta de água no ambiente, que é realizado pelo regime pluviométrico da região de estudo.

Assim, para a aplicação do método, o primeiro passo foi a definição do compartimento ambiental (solo, água superficial ou subterrânea), vez que as relações entre os fatores variam de acordo com o compartimento a ser analisado.

Para a determinação qualitativa da condutividade hidráulica, foram consideradas as variáveis: textura, estrutura, estabilidade de agregados e profundidade do solo. Por meio da combinação dessas variáveis, foram obtidos os grupos de condutividade, classificados como alta, média e baixa. As declividades de terreno também foram agrupadas em três categorias: baixa, suave e alta, abrangendo, respectivamente, as declividades: < 3%, 3 a 8% e >8%.

O cruzamento dos dois planos de informação originou o potencial de infiltração/escoamento superficial. O resultado prático, desse cruzamento de informações, foi a definição, para cada célula, da tendência relativa do comportamento da água: escoar superficialmente ou infiltrar-se no solo. Definida e classificada a área, em função dos parâmetros ambientais, verificou-se as características próprias dos produtos e a variação da oferta de água.

A análise final foi realizada considerando os locais onde ocorrem simultaneamente fatores que agravam o risco, com elaboração do mapa final indicando as áreas que exigem maior atenção, ou seja, áreas mais suscetíveis à contaminação por agrotóxicos.

6.7 Aspectos jurídicos

6.7.1 Bacia hidrográfica como unidade de planejamento

O estudo e o planejamento do meio físico podem ser realizados em unidades de planejamento. Dessa forma, a bacia hidrográfica, unidade de planejamento natural e não político-administrativa, é considerada ideal para esse estudo e planejamento dos recursos naturais.

De encontro a esse raciocínio, a Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997, que instituiu a Política Nacional dos Recursos Hídricos, atribuiu, como um de seus fundamentos, que a bacia hidrográfica é a unidade territorial para a implementação dessa Política Nacional de Recursos Hídricos e a atuação do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos.

Dessa forma, neste estudo, optou-se por estudar uma sub-bacia hidrográfica para a análise da interferência do uso do solo, por lavoura de café que utilizam agrotóxicos, na qualidade das águas de manancial de abastecimento público.

6.7.2 Legislação ambiental correlacionada aos agrotóxicos e à preservação da qualidade das águas

a) Lei nº 10.793, de 2 de julho de 1992 (Proteção de mananciais)

No que tange à proteção de mananciais destinados ao abastecimento público, em Minas Gerais, a Lei nº 10.793, de 2 de julho de 1992 veda a instalação, nas bacias de mananciais (enquadradas na Classe Especial e na Classe 1), de determinados empreendimentos que comprometam os padrões mínimos de qualidade das águas. Dentre esses empreendimentos, destaca-se o desenvolvimento de atividade agropecuária intensiva ou hortifrutigranjeira que envolva a necessidade de aplicação de agrotóxicos e fertilizantes químicos. Essa lei visa justamente preservar as áreas dos mananciais de abastecimento público.

b) Lei nº 4.771, de 15 de setembro de 1965 (Código Florestal)

Outra legislação que merece destaque, na proteção dos mananciais, é o Código Florestal (Lei 4.771/65). Esse dispositivo jurídico estabelece, em seu artigo 2º, faixas marginais mínimas ao longo dos cursos d'água, preservação da vegetação em encostas e topos de morros, dentre

outras áreas, que são consideradas de preservação permanente. Segundo o Código Florestal, as faixas de mata ciliar variam de 30 a 500 metros em função da largura dos cursos de água. Destaca-se que o Código Florestal¹¹ em seu artigo 1º, § 2º, inciso II, define a área de preservação permanente como “área coberta ou não por vegetação nativa, *com a função ambiental de preservar os recursos hídricos, a paisagem, a estabilidade geológica, a biodiversidade, o fluxo gênico de fauna e flora, proteger o solo e assegurar o bem-estar das populações humanas*” [destaque nosso]. Isso se justifica porque a vegetação ciliar, dentre outras funções, auxilia na retenção do solo, bem como nutrientes e poluentes que seriam carreados para as águas superficiais.

c) Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989 (Agrotóxicos)

Quanto à produção, utilização, comercialização, exportação e importação dos agrotóxicos e seus afins – o tema é disciplinado pela Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, que foi regulamentada pelo Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002. Segundo essa lei, considera-se agrotóxicos e afins:

- a) os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos destinados ao uso nos setores de produção, armazenamento, beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na produção de florestas nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora e da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos;
- b) substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimulantes e inibidores de crescimento.

Já a classificação dos agrotóxicos é definida pelo Decreto 98.816/90 como: “*a diferenciação de um agrotóxico ou afim em classes, em função de sua utilização, modo de ação e potencial ecotoxicológico ao homem, aos seres vivos e ao meio ambiente*”. O referido decreto contempla, no Parágrafo Único do art. 2º, a classificação dos produtos agrotóxicos em quatro classes toxicológicas:

¹¹ Incluído pela Medida Provisória nº 2.166, de 2001.

- a) Classe I – extremamente tóxico (tarja vermelha);
- b) Classe II – altamente tóxico (tarja amarela);
- c) Classe III – medianamente tóxico (tarja azul);
- d) Classe IV – pouco tóxico (tarja verde).

Há, ainda, a classificação quanto ao potencial de periculosidade ambiental estabelecida pela Portaria Normativa do IBAMA nº 84, de 15 de outubro de 1996. Essa classificação baseia-se nos parâmetros de bioacumulação, persistência e transporte, toxicidade a diversos organismos, potencial mutagênico, teratogênico, carcinogênico, obedecendo a seguinte graduação:

- a) Classe I – produto altamente perigoso;
- b) Classe II – produto muito perigoso;
- c) Classe III – produto perigoso;
- d) Classe IV – produto pouco perigoso.

Salienta-se que o Instituto Nacional de Embalagens Vazias - inpEV foi criado para gerir a destinação final de embalagens vazias de agrotóxicos. O instituto foi fundado em 14 de dezembro de 2001, entrou em funcionamento em março de 2002 e representa a indústria fabricante de produtos fitossanitários em sua responsabilidade de conferir, às embalagens vazias desses produtos utilizados na agricultura, a correta destinação final. Esse instituto consiste em uma entidade, sem fins lucrativos. O inpEV foi criado após a instauração da Lei 9.974/00 que disciplina o recolhimento e destinação final das embalagens dos produtos fitossanitários. A referida legislação atribui responsabilidades a todos os agentes atuantes na produção agrícola do Brasil, ou seja, agricultores, canais de distribuição, indústria e poder público.

Assim, esses produtos, potencialmente tóxicos, dispõem de regras jurídicas para controle de seus usos, de forma a preservar a saúde humana e a qualidade ambiental.

d) Portaria, Deliberações Normativas e Resoluções

No que concerne ao controle da qualidade da água para consumo humano, ressalta-se que deverá obedecer ao padrão de potabilidade (Portaria 518, de 25 de março de 2004, do Ministério da Saúde) e está sujeito à vigilância da qualidade da água. As águas, para serem

distribuídas à população, devem estar, dentre outros fatores, em conformidade com os padrões microbiológicos e atender aos padrões de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde (inorgânicas, orgânicas e agrotóxicos). Cabe destacar, ainda, a importância do desenvolvimento de mecanismos e instrumentos para divulgação de informações ao consumidor acerca da qualidade da água para consumo humano, conforme estabelecido no Decreto 5.440, de 4 de maio de 2005. Tendo em vista que essa portaria encontra-se em processo de revisão, os resultados obtidos na pesquisa foram comparados também com padrões de potabilidade preconizados por legislações estrangeiras.

Este trabalho contemplou, ainda, os padrões preconizados na DN COPAM/CERH nº 1/2008 e Resolução CONAMA nº 357/2005, ambas estabelecem diretrizes para a qualidade das águas superficiais.

7 METODOLOGIA

A pesquisa desenvolveu-se em seis etapas, conforme detalhado a seguir.

7.1 Etapa 1 - Seleção dos agrotóxicos

Esta etapa objetivou identificar e caracterizar os agrotóxicos utilizados nas lavouras de Manhuaçu, bem como selecionar três para estudos de bancada. A seleção foi realizada por meio de levantamento dos produtos comercializados na região de estudo, pesquisa bibliográfica sobre a formulação e ingredientes ativos desses agrotóxicos, características físico-químicas, potencial em causar câncer e comportamento ambiental.

A Figura 7.1 apresenta o resumo dos trabalhos desenvolvidos nesta Etapa 1 da pesquisa.

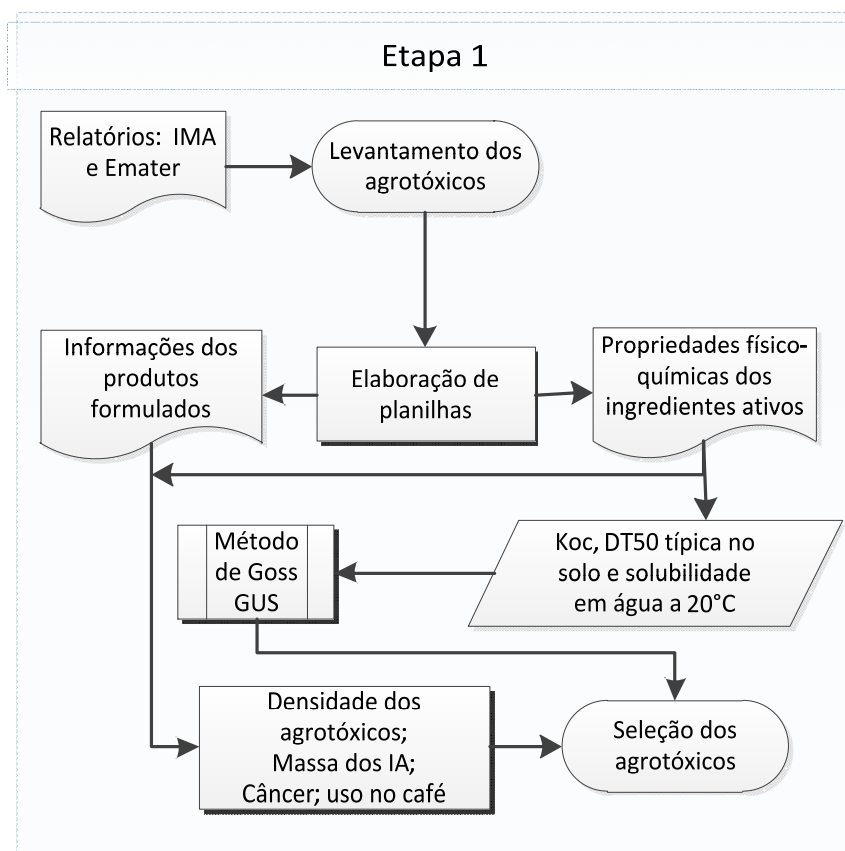


Figura 7.1 - Resumo dos trabalhos desenvolvidos na Etapa 1 da pesquisa.

Foram estudadas as características dos produtos formulados, tais como: massa total de produto formulado (agrotóxico) consumido por semestre/ano, composição/formulação (massa/volume dos ingredientes ativos e respectivas concentrações e densidades), modo de aplicação

(terrestre ou aéreo), tipo de formulação (concentrado solúvel, concentrado emulsionável, pó molhável, granulado dispersível, solução aquosa concentrada, solúvel concentrado, granulado, etc), mecanismo de aplicação do produto (pulverização ou incorporado ao solo).

Dentre as características dos ingredientes ativos que foram levantadas, cita-se: solubilidade em água a 20 °C; coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}); coeficiente de sorção normalizado para a matéria orgânica (K_{oc}); meia-vida no solo (típica, de laboratório a 20°C e de campo) e meia-vida em fase aquosa; constante de Henry (K_H); pressão de vapor (25 °C), constante de dissociação (pK_a) e carcinogenicidade.

A partir da relação dos produtos e respectivas massas comercializadas na região, apresentada pela Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural – EMATER (2007) e pelo Instituto Mineiro de Agropecuária – IMA (2008 e 2011), foram elaboradas duas planilhas, sendo uma com propriedades dos agrotóxicos (produtos formulados) e outra com propriedades físico-químicas dos ingredientes ativos que formulam esses produtos.

De posse dos nomes comerciais dos agrotóxicos comercializados na região de estudo, levantaram-se os ingredientes ativos, as empresas registrantes, o número do registro, a periculosidade ambiental, a toxicidade e o uso em lavouras de café (AGROLINK, 2010). Os valores das densidades de cada agrotóxico, necessários para converter todos os ingredientes ativos para uma mesma unidade e obter as massas comercializadas desses ingredientes, foram obtidos das respectivas FISPQ (Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico). O modo de aplicação, o tipo de formulação e o mecanismo de aplicação foram obtidos do “Relatório do Agrotóxico” (ANVISA, 2010).

As propriedades físico-químicas dos ingredientes ativos foram obtidas do *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC, 2010). Foram avaliadas as características de cada princípio ativo, de modo a prever o comportamento dessas substâncias no ambiente.

Para estimar o potencial de contaminação das águas superficiais, por cada ingrediente ativo comercializado, aplicou-se o método desenvolvido por Goss (1992). Já para estimar o risco de contaminação das águas subterrâneas, e complementar a estimativa de contaminação das águas, determinou-se o índice de GUS, a partir das propriedades físico-químicas dos ingredientes ativos comercializados em Manhuaçu.

Além disso, para seleção dos ingredientes ativos mais passíveis de contaminação dos mananciais, foram consideradas as quantidades comercializadas no período, o potencial carcinogênico da substância e o uso em lavouras de café. Dessa forma, considerou-se a concentração de ingrediente ativo em cada produto formulado. Notou-se que muitos agrotóxicos são formulados a partir de mais de um ingrediente ativo. Nesses casos, foram considerados, separadamente, cada ingrediente para a quantificação da massa total correspondente.

Ao final desta etapa, foram escolhidos três ingredientes ativos para os estudos desenvolvidos em escala de bancada, para conhecer a eficiência de remoção obtida pelo método convencional de tratamento de água, simulado por meio de ensaios de *Jar Test*.

Realizou-se uma análise dos agrotóxicos comercializados em Manhuaçu no período de 2007 até o primeiro semestre de 2010 e seus respectivos ingredientes ativos. Para isso, foram elaborados os seguintes gráficos:

a) Agrotóxicos (produtos formulados):

- Massa de agrotóxicos comercializados por ano/semestre;
- Classes de agrotóxicos mais consumidos por ano/semestre;
- Classe toxicológica dos agrotóxicos comercializados;
- Periculosidade ambiental dos agrotóxicos comercializados;
- Tipo de formulação dos agrotóxicos comercializados;
- Número de produtos comercializados por doenças/pragas controladas.

b) Ingredientes Ativos (análise das propriedades físico-químicas):

- Solubilidade em água a 20 °C;
- Volatilidade (Pressão de Vapor a 25 °C);
- DT₅₀ típica no solo;
- DT₅₀ na fase aquosa;
- Coeficiente de sorção, normalizado conforme o teor de carbono orgânico do solo (K_{oc});
- Carcinogenicidade.

c) Análise da avaliação do potencial de contaminação das águas pelos agrotóxicos comercializados no período de estudo:

- Goss (AD);
- Goss (SL);
- GUS.

7.2 Etapa 2 - Seleção e caracterização da sub-bacia

Esta etapa da pesquisa objetivou realizar uma caracterização geral do município de Manhuaçu e selecionar a sub-bacia do manancial superficial que se apresenta mais suscetível à contaminação por agrotóxicos, aplicados nas lavouras de café. Também constituiu objetivo desta etapa realizar uma caracterização da sub-bacia selecionada para auxiliar no estabelecimento dos pontos de coletas de amostras de águas, uma vez que esses pontos foram definidos em campo.

A Figura 7.2 apresenta os resumos dos trabalhos desenvolvidos nesta etapa dos trabalhos.

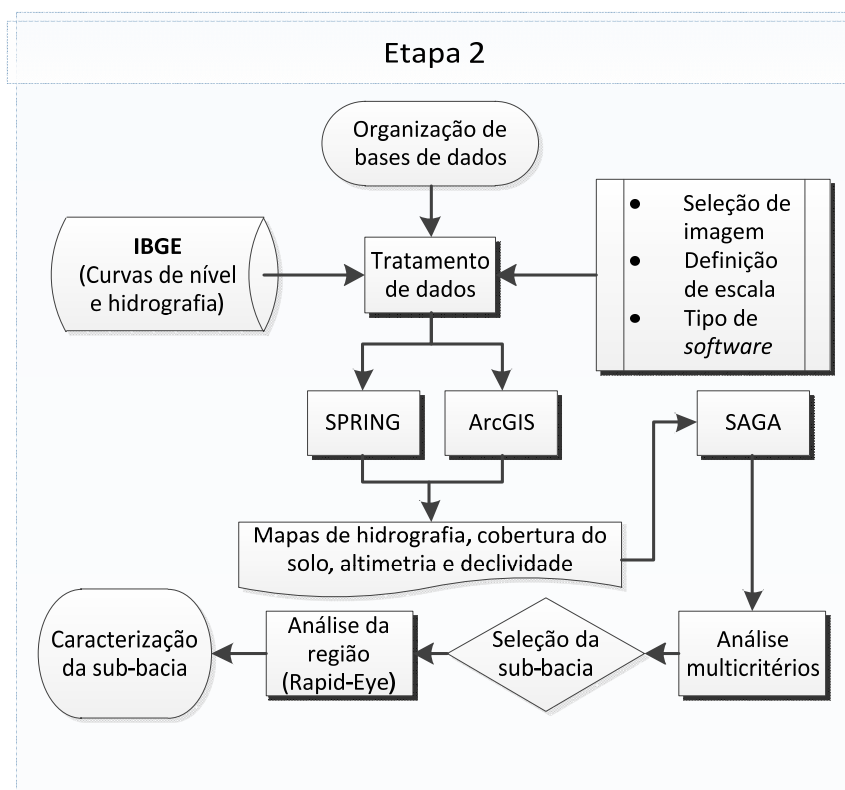


Figura 7.2 - Resumo dos trabalhos desenvolvidos na Etapa 2 da pesquisa.

Para a seleção da sub-bacia hidrográfica do manancial, foram utilizados recursos de geoprocessamento – Sistema de Informação Geográfica (SIG) na elaboração dos mapas de cobertura do solo, proximidade das áreas de lavouras, hidrografia, altimetria e declividade da região de estudo.

O roteiro metodológico, proposto para a aplicação do geoprocessamento na análise espacial do município de Manhuaçu, com objetivo de selecionar o manancial mais suscetível à contaminação por agrotóxicos, foi realizado de acordo com as seguintes etapas de trabalho:

1. definição dos objetivos e aplicações do uso do sistema de análise apoiada por geoprocessamento.
2. organização da base de dados cartográfica, que inclui dados vetoriais e imagens de satélite, para montagem do SIG, conforme segue:
 - a) *organização da base cartográfica*: foram utilizadas imagens LandSat ETM de 2009, com resolução de 28,5 metros para a classificação de cobertura do município. Para o mapeamento detalhado, utilizou-se de imagens RapidEye, com resolução espacial de 5 metros e data de captura de 2009, além do apoio visual para identificação de ocorrências do mosaico de imagens do Google Earth Pro.
 - b) *conversão de dados vetoriais em matriciais (raster)*: escolha de resolução espacial de 25 por 25 metros. A resolução atendeu às condições de qualidade cartográfica das bases existentes e aos objetivos de análise espacial para localização de áreas-alvo de atuação, caracterização de suas condições e localização de pontos de amostragem.
 - c) *definição dos modos de representação espacial dos dados*: todas as representações de cobertura do solo foram zonais.

3. uso do SIG nas análises ambientais:

- a) estruturação da metodologia de análise espacial por meio da Árvore de Decisões e aplicação dos modelos de Análise Multicritérios (Avaliação Ambiental) e Análise Combinatória (Assinatura Ambiental) – uso do SAGA-UFRJ;
- b) verificação frente à realidade – calibração do sistema – retorno às etapas de análise.

Inicialmente elencaram-se os questionamentos de interesse, com o objetivo de promover subsídios para a caracterização da área de estudo e seleção do manancial, com maior vulnerabilidade de contaminação por agrotóxicos:

- a) como é a distribuição da população com diagnóstico de câncer no município, sobretudo em termos de manancial serviente (endereço), faixa etária, nível de escolaridade, profissão e sexo?
- b) qual é a localização dos cursos d'água e mananciais de captação de água para abastecimento público do município de estudo? Quais mananciais são superficiais/subterrâneos e quais são as sub-bacias inseridas no município?
- c) qual é a distribuição das áreas de vulnerabilidade ambiental (hipsometria/altitude, declividade e uso do solo – cobertura de matas e lavouras de café) da região?
- d) qual é a proximidade das lavouras em relação aos cursos d'água e às nascentes?
- e) há unidade de conservação (Federal, Estadual ou Municipal) em Manhuaçu? Quais são as delimitações dessas áreas?

A metodologia seguida para responder aos questionamentos levantados está apresentada na sequência:

a) Distribuição da população com diagnóstico de câncer para identificação dos mananciais que servem às populações com maior incidência de câncer

O primeiro levantamento, para se conhecer a distribuição da ocorrência de câncer na região de estudo, de forma a considerar tal resultado na avaliação de multicritérios, foi realizado junto à Secretaria Municipal de Saúde de Manhuaçu – SUS – Sistema Único de Saúde de Manhuaçu, Vigilância do Câncer do Estado de Minas Gerais – PAV-MG e Centro de Estudos e Pesquisas Oncológicas de Minas Gerais – CEOMG (CEOMG, 2009; SVSM, 2009).

Foi informado pelo CEOMG (2009), que o referido Centro de Estudos dispõe dos dados estatísticos dos pacientes, portadores de câncer, somente em nível de serviço. O Centro informou, ainda, que os dados não são separados por município e que os mesmos são repassados para a Secretaria de Estado da Saúde de Minas Gerais, a qual possui atribuição para realizar o registro de base populacional por município. Por outro lado, a Vigilância do Câncer do Estado de Minas Gerais (SVSM, 2009), órgão integrante da Secretaria de Estado da Saúde, apresentou informações pertinentes aos principais tipos de mortalidade por câncer no Brasil, Minas Gerais e Manhuaçu, bem como a evolução e o perfil da mortalidade no município, dentre outros levantamentos dos dados disponíveis e gerados pelo sistema de mortalidade do banco de dados do Sistema Único de Saúde – DATASUS. No entanto, a Secretaria informou que não dispõe de informações de incidência de câncer, conforme solicitado, e relatou que tais informações estão disponíveis nos municípios, que possuem Registro de Câncer de Base Populacional (RCBP) implantado, e que esse não é o caso de Manhuaçu. Diante disso, não foi possível contemplar a variável “distribuição da população com maior incidência de câncer” na análise de multicritérios, para fins de seleção do manancial a ser estudado, conforme previsão inicial dos estudos.

b) Localização dos cursos d'água, dos mananciais públicos de abastecimento de água e delimitação das sub-bacias hidrográficas

A rede hidrográfica da área de estudo foi obtida utilizando os dados do IBGE em escala de 1:50.000, curvas de nível de 20 em 20 metros em ambiente digital, extraídas das folhas SF-23-X-B-III-4 e SF-23-X-B-III-2 de Manhuaçu, SF-24-V-A-I-1 de Santana do Manhuaçu e SF-24-V-A-I-3 de Manhumirim. O Datum de referência dessas bases é o Córrego Alegre Zona 23, o que exigiu a conversão para SAD69 (*South American Datum*). Essa coleção cartográfica do IBGE constituiu a base de registro ou de georreferenciamento dos demais planos de

informação. A base cartográfica produzida registrou entidades que foram utilizadas em todos os outros mapas, como, por exemplo, corpos d'água.

Os mananciais (subterrâneos e superficiais) foram georreferenciados em campo com o uso do GPS Garmin Map 60csx e localizados sobre a rede hidrográfica, que foi dividida, em seis sub-bacias, por meio do *software* ArcGis® a partir da interpretação das curvas de nível e hidrografia acima citada.

c) Distribuição das áreas de vulnerabilidade ambiental da região

A base planialtimétrica foi constituída pelas cartas topográficas do IBGE. A base topográfica foi gerada por meio do Modelo Digital de Elevação a partir do DEM (*Digital Elevation Model*) da imagem ASTER, com resolução de 30 metros.

A modelagem topográfica utilizou-se do módulo 3D Analyst do ArcGis®, *software* desenvolvido pela empresa americana *Environmental Systems Research Institute* (ESRI), especializada na produção de soluções para a área de informações geográficas. Esse módulo permite a interpolação de dados topográficos e a geração de um modelo digital de terreno. A partir desse modelo, os dados referentes a aspectos da topografia podem ser extraídos, tais como classes de declividade e níveis altimétricos.

Para diagnosticar o uso do solo (cobertura por mata e por lavoura de café), discutiu-se acerca das imagens que seriam utilizadas para propiciar este estudo.

Inicialmente, optou-se por utilizar a imagem ASTER, que apresenta as seguintes características motivadoras para sua utilização em escala municipal: resolução espacial de 15 metros; intervalos de datas aceitáveis, no que concerne à resolução temporal e, por se tratar de um sensor hiperspectral, possui uma grande quantidade de informações pelo número de bandas espectrais, com destaque para bandas que favorecem o mapeamento de cobertura vegetal. No entanto, devido à expressiva cobertura por nuvens da região de estudo, bem como a danos no sensor de captura da imagem na época da solicitação de compra, não foi possível utilizar essa imagem neste estudo. Destaca-se que foram realizadas duas tentativas de aquisição da referida imagem e, conforme já mencionado por Machado (2002), acerca das características da região de Manhuaçu, mais de um terço do município encontrou-se recoberto

por nuvens, inviabilizando a adoção dessa imagem. Entre todas as imagens, cujas características foram pesquisadas em nossa investigação, a ASTER seria a mais indicada para o mapeamento específico da cobertura vegetal, mas os problemas de avariação do satélite não foram solucionados, o que impeliu a busca por outras fontes de dados.

As Figuras 7.3 a 7.5 ilustram as cenas das duas imagens Aster de 2008, que recobrem Manhuaçu, com presença de nuvens. Além das cenas estarem recobertas por nuvens, há ainda a impossibilidade de se extrair o DEM, para geração de mapas de declividade e altimetria, na mesma resolução da imagem, que é de 15 metros. Dessa forma, analisou-se a possibilidade de nova captura pelo satélite com a expectativa de não haver tantas nuvens nas cenas de interesse e ser possível extrair o DEM da área com melhor resolução. No entanto, foi informado pelo fornecedor das imagens que a revisita do satélite Aster não segue uma órbita ponto ou data estimada e que, geralmente, é realizada uma captura a cada 180 dias. Essas dificuldades inviabilizaram a utilização da referida imagem na pesquisa.

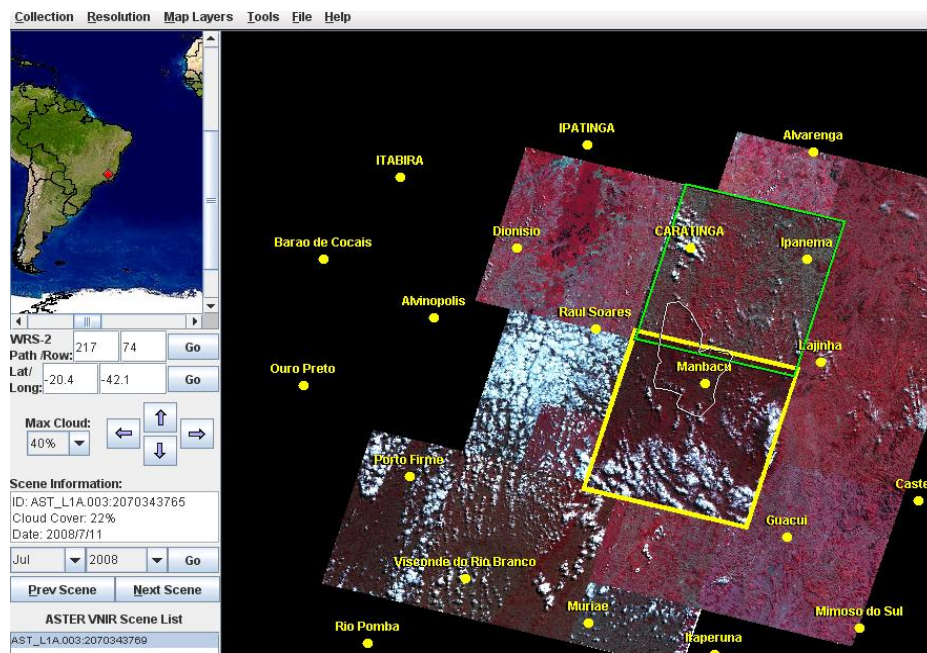


Figura 7.3 - Vistas das cenas das duas imagens Aster (2008), que recobrem Manhuaçu, com 30% de nuvens.

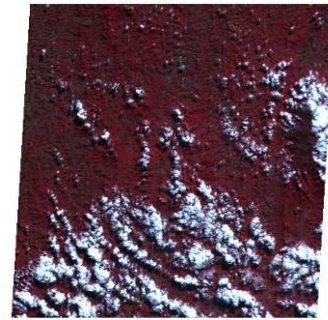
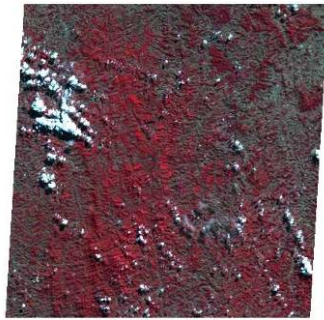


Figura 7.4 - Detalhe da imagem Aster (superior). Figura 7.5 – Detalhe da outra cena (inferior).

A segunda opção foi a utilização da imagem CBERS, que apresenta resolução espacial de 20 metros no seu principal sensor e resolução temporal de 26 dias (tempo decorrido na órbita de imageamento do satélite, o que garante séries temporais e escolha da melhor época para a aquisição). Ademais, trata-se de imagem livre, resultante de um acordo entre China e Brasil - pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), e as datas existentes atendiam aos objetivos do projeto. Uma vez testada a referida imagem, mais uma vez, observou-se a impossibilidade de uso da fonte de dados, pelo fato de terem sido constatados problemas na faixa de imageamento, justamente sobre a área de interesse, que inviabilizaram o uso também dessa imagem.

Dessa forma, optou-se por utilizar a imagem do satélite LANDSAT-7/ETM (*Enhancement Thematic Mapper Plus*). Essa imagem apresenta uma resolução espacial de 28,5 metros, compatível com o objetivo da primeira etapa do trabalho, que foi o diagnóstico em escala municipal para escolha de uma sub-bacia no conjunto da área. Observa-se, contudo, que em virtude da limitação do número de bandas, esse tipo de imagem apresenta algumas restrições no mapeamento automatizado, vez que compromete as tipologias passíveis de identificação (não é possível separar com acurácia, por exemplo, a cultura do café de outras culturas de cobertura vegetal, mas apenas classificar diferentes portes de cobertura vegetal). As imagens LandSat possuem características que permitem entender a dinâmica de cobertura do solo, em escala municipal, de maneira mais generalista, em função da sua resolução espacial. Porém, diante das dificuldades expostas, na obtenção de imagens e em comparação com outras imagens, ela não apresentou problemas na qualidade dos dados, seus custos foram mais acessíveis e permitiram o procedimento de classificação semi-automática.

A referência topográfica para geração dos mapas de altimetria e declividade – apresentados nas Figuras 8.19 e 8.20 da pág. 175 e 176 – foi o *Digital Elevation Model* (DEM) ou Modelo Digital de Elevação (MDE) disponível na imagem ASTER, com resolução espacial de 30 metros.

Todo o processo de classificação da LandSat, por processamento digital de imagens de satélite, foi realizado no SPRING (Sistema para Processamento de Informações Georeferenciadas), *software* livre, desenvolvido no INPE. Essa ferramenta permite classificar a imagem a partir do valor de refletância da composição *Red, Green e Blue* (RGB) e atribui, a *pixels* semelhantes, uma classe dentro de um grupo de tipologias de cobertura do solo pré-definidas.

Ao se elaborar os testes, para a realização do mapeamento automatizado e supervisionado, a partir da imagem LandSat, foram obtidos resultados que comprometeram a identificação das tipologias passíveis de reconhecimento – Figura 8.21 da pág. 178. O resultado indicou predomínio de mata densa por toda a área estudada e quase não identificou as áreas de lavouras, pois as tipologias foram confundidas. Dessa forma, os dados de cobertura do solo, mais precisamente das áreas destinadas ao cultivo do café, foram extraídos, tendo como apoio visual o mosaico de imagens disponíveis no Google Earth.

As imagens consultadas no Google Earth conformam um conjunto de imagens mosaicadas de alta resolução e que apresentam boa atualização, mesmo sendo referentes a diferentes datas. Elas são colocadas para consultas no sistema quando algum usuário realiza investimentos de aquisição e torna a cena disponível em catálogo; e no caso de Manhuaçu já existia uma aquisição de imagens de alta resolução para a área, o que tornou possível a visualização no Google Earth. Essas imagens permitiram identificar as tipologias de interesse na área de estudo, ou seja: a identificação do cultivo de café. Destaca-se que o objetivo desta etapa do trabalho foi entender a distribuição espacial das áreas de cultivos no município. As Figuras 7.6 e 7.7 apresentam as imagens utilizadas nos trabalhos.



Figura 7.6 - Imagem do município de Manhuaçu.
Fonte: Google Earth

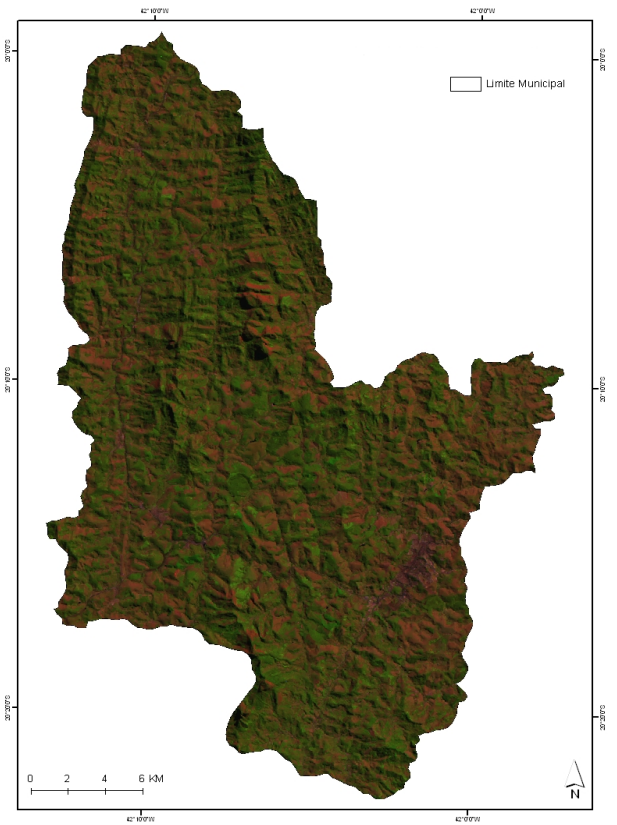


Figura 7.7 - Imagem do município de Manhuaçu (LandSat).
Fonte: INPE

As lavouras identificadas foram digitalizadas no Google Earth, ferramenta que permite o processo de vetorização sobre imagens de melhor resolução – Figura 8.23 da pág.179.

A Figura 7.8 apresenta exemplo do processo de vetorização das lavouras a partir da imagem.

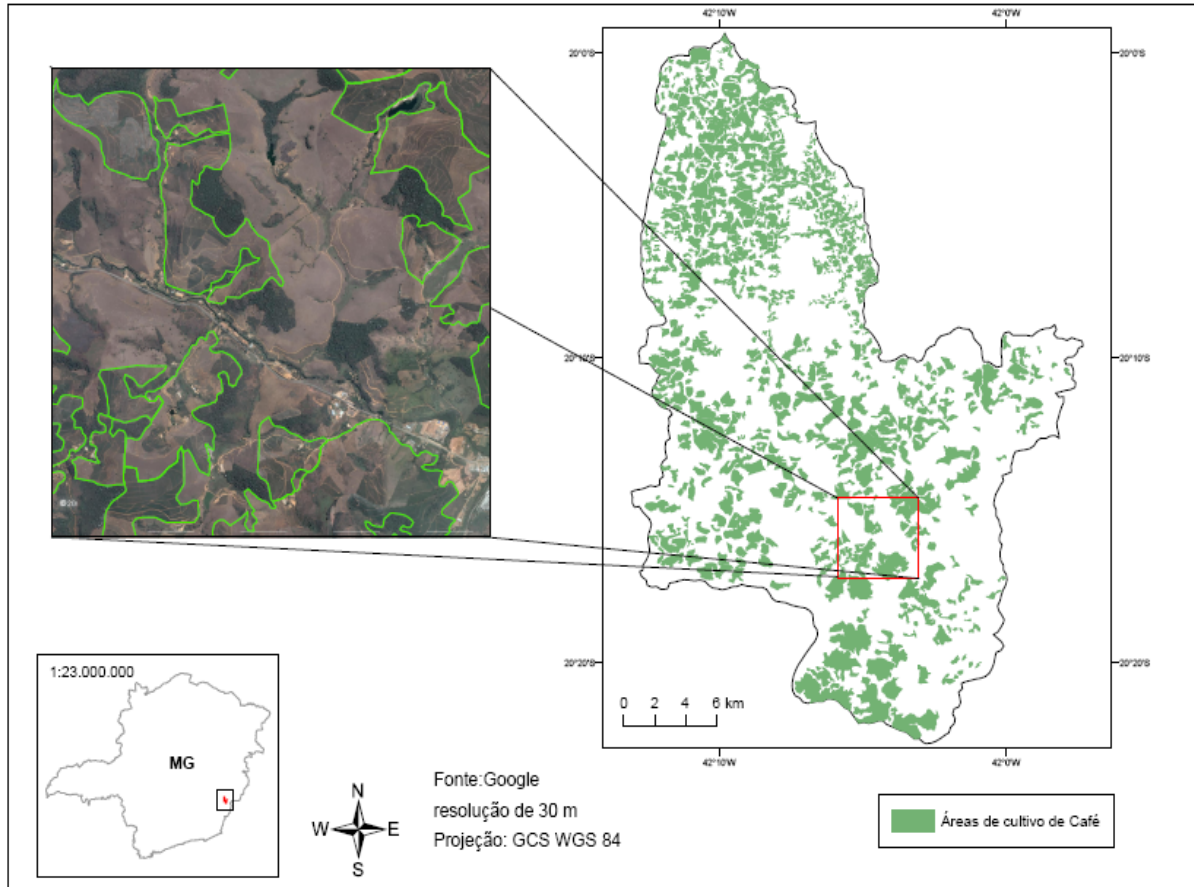


Figura 7.8 - Detalhe do processo de vetorização das lavouras por meio da imagem Google Earth.

As imagens foram utilizadas, como consultas, sobre a ocorrência de lavouras em escala de detalhe. Contudo, para construir uma cartografia de melhor qualidade, com controle do padrão de exatidão cartográfica e do modelo de representação espacial, logo após os polígonos de áreas de cultivo serem vetorizados no Google, eles foram localizados na classificação da imagem Landsat, uma vez que nessa imagem havia sido obtido o mapeamento da cobertura vegetal de modo geral, mas não a identificação das áreas de cultivo de café. Considerou-se que a escala de mapeamento obtida foi aceitável, tendo em vista os objetivos do trabalho, que consistiu na contextualização da cobertura do solo da área de estudo, em escala municipal, e a seleção da sub-bacia do manancial mais suscetível à contaminação por agrotóxicos, para detalhamento do estudo.

Além das dificuldades relativas à separação da cobertura vegetal, caracterizada por cultivo de café, a utilização das imagens Landsat ainda exigiu outro processo de tratamento dos dados:

para a cobertura de todo o município foram necessárias duas imagens, vez que a área está entre duas faixas de imageamento da órbita do satélite. Foram obtidas duas imagens da mesma data (2009), mas por se tratarem de órbitas diferentes, elas foram capturadas em momentos diversos e com condições atmosféricas também distintas, o que tornou necessária a correção radiométrica dos valores de refletância. Esse procedimento foi realizado levando-se em consideração o valor médio de refletância de uma das imagens: o *software* indica o mencionado valor médio da primeira imagem e aplica sobre a segunda imagem essa média de referência, de modo a deixar as imagens com o mesmo comportamento espectral, ou o mais semelhante possível. Esse procedimento permite que seja construído um mosaico das imagens para identificação de tipologias de cobertura do solo.

No processo de classificação semi-automática, o *software* Spring emprega segmentos de referência para classificar toda a imagem, ou seja: o pesquisador deve compor amostras selecionadas do território representadas na imagem para informar ao *software* exemplos do que seja cada tipologia de uso do solo. Para ter certeza de que os segmentos selecionados na imagem, de fato, tratavam-se das tipologias correspondentes, realizou-se inspeção visual nas imagens do Google Earth, reconhecendo visualmente as ocupações e as identificando por coordenadas na imagem LandSat. Uma vez composta esta chave de classificação, o *software* realiza busca na imagem para localizar e separar os segmentos territoriais que apresentam padrões semelhantes, o que significa a classificação supervisionada e semi-automática. O processo utilizado está esquematizado na Figura 7.9.

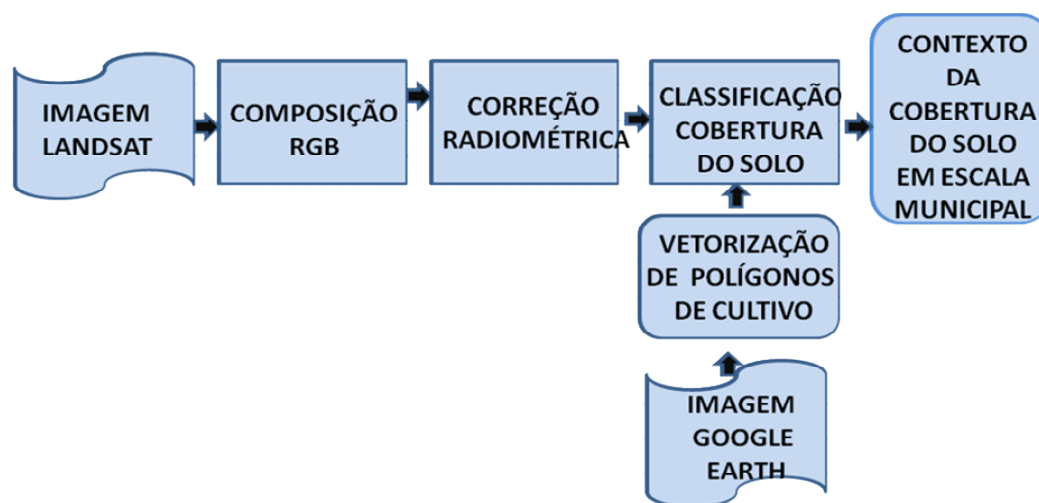


Figura 7.9 - Etapas do processamento das imagens.

Além do SPRING, os outros *softwares* usados na edição das bases e tratamento dos dados foram o ARCVIEW® e ARCGis®. Trata-se de *softwares* especializados na composição das bases cartográficas e alfanuméricas, assim como para a elaboração de análises espaciais. O *software* SPRING processou as imagens, o ARCVIEW® e ARCGis® trataram os dados topográficos e foram utilizados na estruturação da coleção de dados, na forma de SIG.

Uma vez concluída a etapa de preparo da coleção de dados cartográficos, para a etapa de análise espacial para fins de caracterização do conjunto municipal e escolha da sub-bacia para detalhamento, foi utilizado o *software* SAGA-UFRJ® na análise dos dados, a partir do modelo de multicritérios e de combinação de variáveis (módulo Avaliação Ambiental).

Para possibilitar a caracterização dos territórios do município, foi necessária a definição de um conjunto de variáveis que melhor representassem a dinâmica da área de estudo, no que concerne à contaminação por agrotóxicos. Dessa forma, foram selecionadas as seguintes variáveis: concentração de lavoura de café, proximidades das lavouras com curso d'água/nascente, altimetria e as taxas de declividade. Uma vez compostas as camadas de informação, com o mapeamento das mencionadas variáveis, elas foram combinadas pelos modelos de Análise Multicritérios através dos módulos “Análise Ambiental” no SAGA-UFRJ, conforme esquematizado na Figura 7.10.

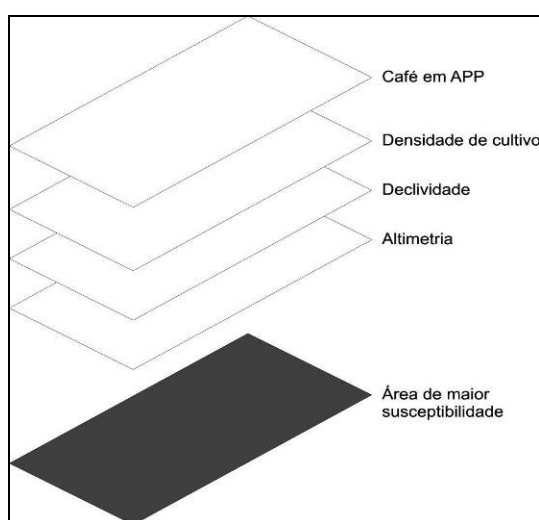


Figura 7.10 - Combinações das camadas de informação para obtenção da área mais suscetível.

As variáveis selecionadas objetivaram definir as camadas de informação, que compuseram mapas temáticos individuais. Para a combinação das camadas foram atribuídos “pesos” relativos para cada variável e “notas” para seus componentes de legendas, sendo que os pesos de todas as variáveis somam 100% e as notas das legendas são atribuídas de 0 a 10, segundo o grau de interferência da variável na suscetibilidade ambiental, ou seja, o seu nível de pertinência. A Figura 7.11 ilustra a Árvore de Decisões, com os pesos e notas definidos para se obter a síntese de vulnerabilidade ambiental dos mananciais de Manhuaçu.

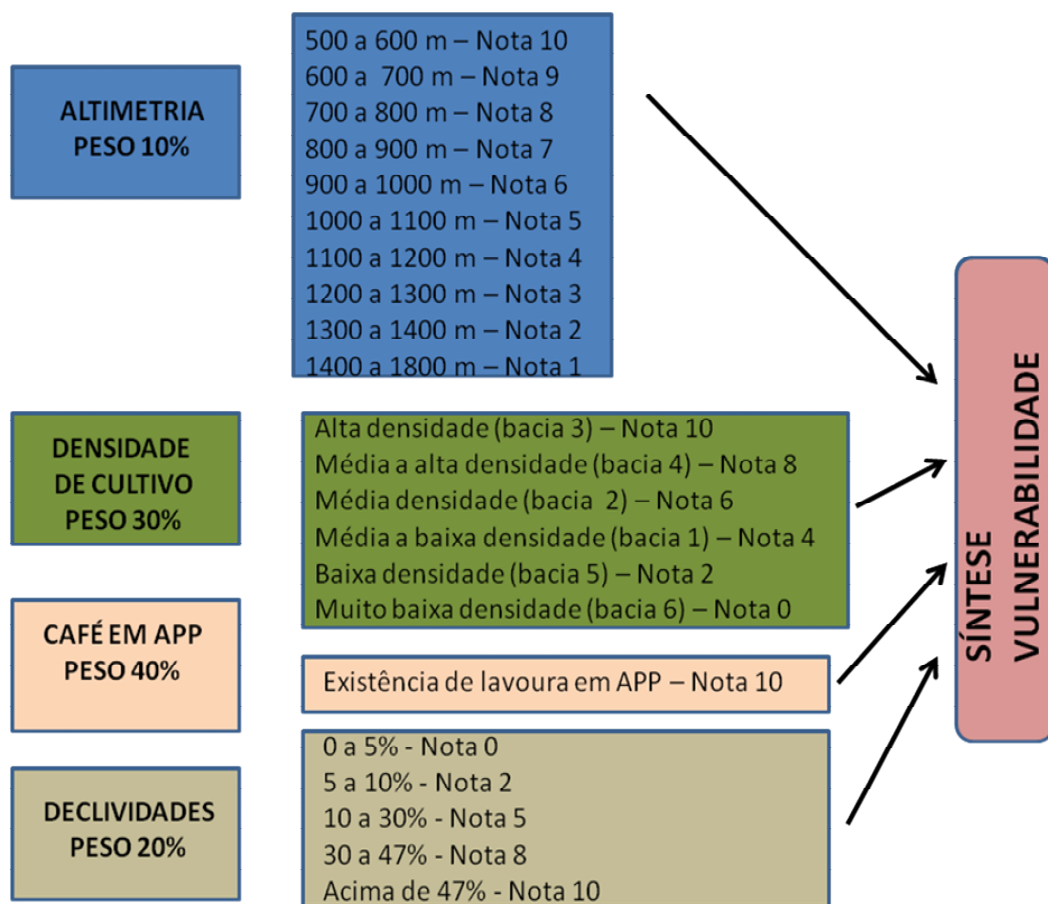


Figura 7.11 - Árvore de Decisões empregada – Análise de Multicritérios.

Conforme apresentado no item 6.6.2 deste trabalho, a atribuição de pesos e notas pode ser definida por *Data Driven Evaluation* ou por *Knowledge Driven Evaluation*. Na primeira situação, o *Data Driven Evaluation*, seria necessário ter uma situação-referência na região onde se fosse comprovada a expressiva suscetibilidade ambiental e então o procedimento seria o de identificar as variáveis, que indicassem o fenômeno e a importância relativa dessas variáveis para que o fenômeno acontecesse – seria a busca de respostas a partir de exemplos

de situações semelhantes comprovadas. Esse primeiro procedimento não se adequava à investigação, por falta de trabalhos anteriores que servissem de referência. O indicado foi então o processo de *Knowledge Driven Evaluation*, no qual especialistas apresentam suas opiniões, sobre a importância das variáveis para o fenômeno, a partir de suas observações e seus conhecimentos específicos sobre as questões ambientais envolvidas. Quando um especialista não se sente seguro para a tomada de decisões, ele pode realizar uma pesquisa de opiniões na forma de método Delphi, ou outro processo de busca de maximização de consenso, e aplicar a média das opiniões obtidas. No presente estudo, foi aplicado o procedimento de *Knowledge Driven Evaluation*.

As variáveis, pesos e notas, atribuídas para cada componente de legenda, justificam-se da seguinte forma:

- a) *Proximidade das lavouras de café e cursos de água/nascente (café em APP)* – foram consideradas as lavouras de café inseridas em área de preservação permanente (APP) de cursos d'água e entorno de nascente. Para tanto, aplicou-se os critérios estabelecidos no art. 2º do Código Florestal:

- ao longo de cursos d'água: lavouras situadas na faixa de 30 metros de cada margem, considerando o centro das linhas da hidrografia;
- entorno de nascentes: lavouras inseridas em um raio de 50 metros.

Ressalta-se que para essa variável atribuiu-se nota apenas quando constatada a ocupação indevida de APP, com existência de lavoura na faixa destinada à preservação ambiental. Essa foi a variável considerada mais importante, tendo obtido peso de 40% no conjunto das quatro. Como componente de legenda, a simples presença da mancha de cultivo em APP já significou nota 10, indicando alta relevância.

- b) *Densidade de lavoura de café por bacia hidrográfica (densidade de cultivo)* – a partir da delimitação das sub-bacias hidrográficas, inseridas no município de Manhuaçu, e da localização das áreas de lavouras, identificou-se as sub-bacias que apresentavam a maior densidade de lavouras, as quais foram consideradas mais vulneráveis para contaminação e atribuídas as maiores notas. Essa foi considerada a segunda variável de maior importância, tendo obtido peso de 30% no conjunto das quatro variáveis.

- c) *Declividade* – estudo das faixas de declividade no terreno, com o objetivo de determinar áreas mais íngremes ou mais suscetíveis ao escoamento superficial (*runoff*) e, portanto, à dispersão de agrotóxicos por carreamento do produto solubilizado à água de chuva ou adsorvido ao solo. Assim, optou-se por determinar como “baixo risco” à faixa de declividade entre 0 e 5%, aumentando a declividade gradativamente até valores superiores a 47%, faixa que foi atribuída a nota máxima, vez que representa o cenário de “alto risco”. A variável foi considerada a terceira mais importante no conjunto, tendo obtido peso de 20% no conjunto das variáveis, e seus componentes de legenda receberam notas de 1 a 10, sendo os maiores valores atribuídos para as maiores declividades.
- d) *Hipsometria (altimetria)* – estudo das faixas altimétricas, visando à melhor compreensão da morfologia do terreno. Nesse estudo, considerou as áreas mais baixas como as mais propensas à acumulação de contaminante. Dessa forma, as notas mais altas foram atribuídas às regiões com menores altitudes ou maiores probabilidades de acúmulo de contaminantes. Essa variável foi considerada a de menos importância no conjunto das quatro e recebeu peso de 10%. As altitudes receberam notas que atribuem valor baixo para os pontos mais altos da topografia e valores mais altos para pontos mais baixos da topografia.

Assim, foram atribuídos os pesos para cada mapa, segundo o seu grau de importância no conjunto. Nesse contexto, observou-se que a variável mais importante para a análise seria a proximidade das lavouras de café, seguida da concentração dessas lavouras na sub-bacia, da declividade do terreno e da altimetria ou cota altimétrica do terreno, respectivamente. Os pesos atribuídos para as variáveis foram:

- a) Proximidade das lavouras de café em relação aos cursos de água/nascente (café em APP) – 40%;
- b) Densidade de lavoura de café por bacia hidrográfica – 30%;
- c) Declividade – 20%;
- d) Hipsometria/Altimetria – 10%.

Em “Proximidade das lavouras de café em relação aos cursos de água/nascente” e “Densidade de lavoura de café por bacia hidrográfica”, foi considerado que a ocupação ilegal de áreas de

interesse ambiental – matas ciliares – constitui cenário de maior vulnerabilidade para contaminação das águas, vez que uma das funções das matas ciliares é a retenção do solo das margens dos corpos d'água. No que concerne à variável “densidade de lavouras de café por bacia hidrográfica”, considerou-se que sub-bacias hidrográficas com maior ocupação por lavouras, apresentariam maior aplicação/dispersão dos agrotóxicos no ambiente. O peso atribuído à variável “declividade” foi devido à sua interferência no escoamento superficial e no espalhamento dos poluentes. Já a altimetria relaciona as faixas de alturas topográficas e as regiões mais baixas, que estão mais propensas à acumulação dos contaminantes.

Definidos os pesos e notas das variáveis para a composição da síntese de vulnerabilidade ambiental dos mananciais superficiais, representados na Árvore de Decisões (esquema que descreve o modo como as variáveis serão combinadas), foi utilizado o módulo “Avaliação”, do SAGA-UFRJ, para elaborar o mapa “Grau de suscetibilidade de contaminação das águas”. A bacia escolhida no processo final seria aquela em que predominassem combinações de situações de maior ocorrência de lavouras em APP, maior concentração de áreas de cultivo, maiores declividades e menores altitudes.

Com o objetivo de esquematizar o roteiro metodológico empregado nesta etapa dos trabalhos, que visou à caracterização geral do município e seleção da sub-bacia de análise, segue a síntese:

- a) estudo das condições e adequabilidade de emprego de diferentes tipos de imagens de satélite em função dos objetivos do trabalho;
- b) correção radiométrica nas imagens LandSat, através do *software* Spring, e composição do mosaico;
- c) ajuste do histograma da composição RGB, nas imagens LandSat;
- d) processamento digital das imagens para produção do mapa de uso do solo por processo supervisionado, através do *software* Spring;
- e) apoio visual para separação das áreas de cultivo do conjunto da cobertura vegetal, através de consultas as imagens do Google Earth. Correção do georreferenciamento das informações no ArcGis®;
- f) elaboração dos mapas do conjunto de variáveis escolhidas – declividade, altimetria, uso do solo mais detalhado – procedimentos realizados utilizando o *software* ArcGis®;

- g) conversão de mapas em formato vetorial para raster ou matricial – realizado no *software* ArcGis®;
- h) aplicação do modelo de Análise de Multicritérios no *software* SAGA-UFRJ - atribuição de pesos e notas para as variáveis que representam a importância de cada variável e de suas diferentes condições para a análise espacial de síntese de suscetibilidade ao impacto por poluentes ambientais;
- i) avaliação dos resultados;
- j) seleção da sub-bacia para desenvolvimento de estudos detalhados.

Para a caracterização detalhada do uso do solo da sub-bacia do manancial selecionado, previu-se, inicialmente, a aquisição da imagem Ikonos, que apresenta uma resolução espacial de 1 metro. No entanto, na data de aquisição da referida imagem, a área também se encontrava recoberta por nuvens e as imagens referiam-se aos anos de 2001/2003, fatores que inviabilizaram o uso dessas imagens. Dessa forma, adotou-se a imagem de satélite RapidEye, que apresenta resolução espacial de 5 metros, compatível com nível de detalhamento previsto para a análise da área, composição colorida, sem cobertura por nuvens e captura de 18 de junho de 2010.

Por meio da imagem RapidEye foi realizado o levantamento das lavouras e da mata densa da área compreendida no polígono delimitado pelas coordenadas: Canto superior esquerdo: X1=-42,17; Y1=-20,03 e Canto inferior direito: X2=-42,10; Y2=-20,08 em coordenadas geográficas e em sistema WGS84 de representação da Terra. As imagens foram convertidas para SAD69 e coordenadas UTM.

A Figura 7.12 apresenta a imagem RapidEye da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa, bem como detalha a rede hidrográfica e o processo de vetorização do uso do solo: mata densa e lavouras a montante do ponto de captação de água para abastecimento público.

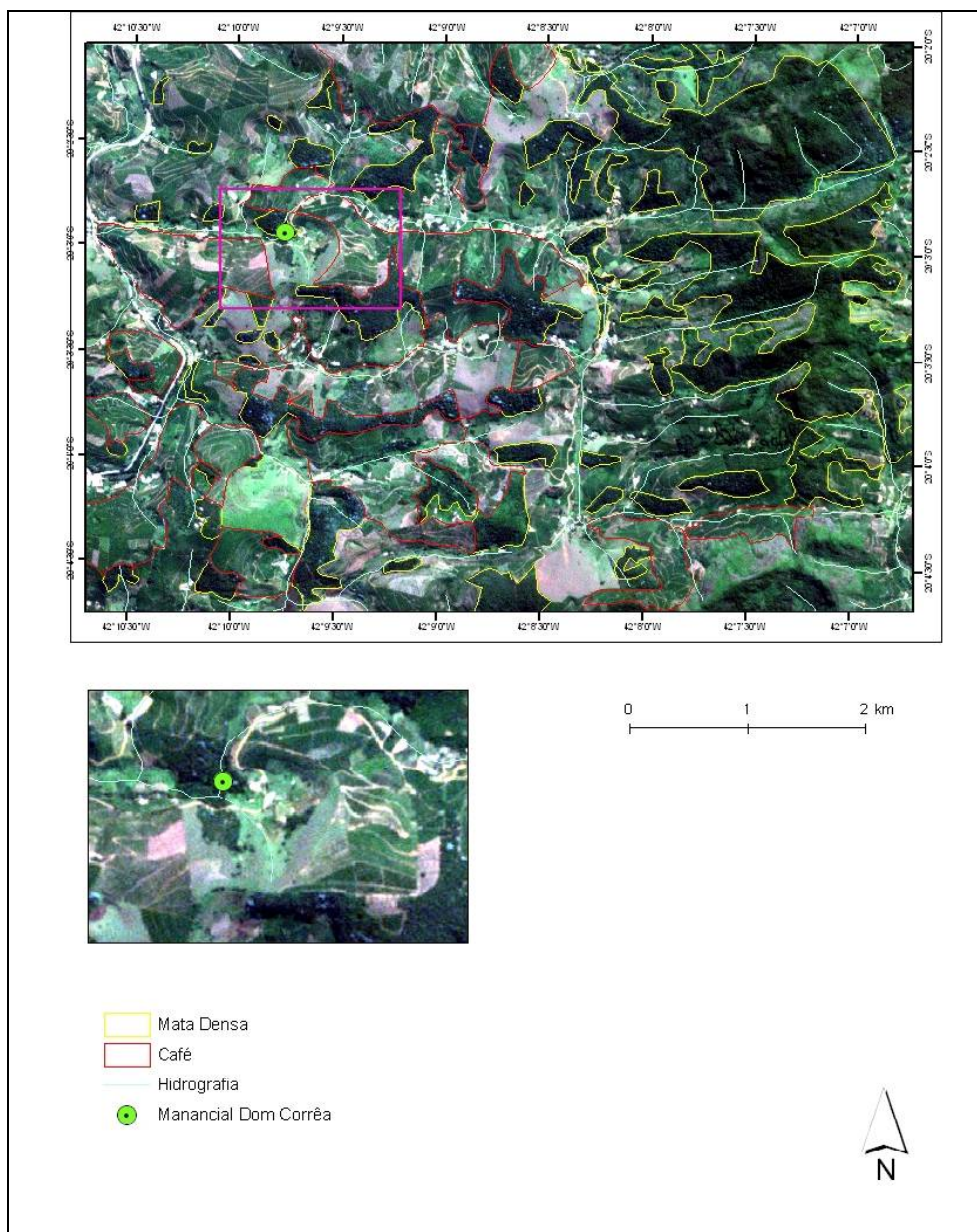


Figura 7.12 - Processo de vetorização das lavouras de café em Dom Corrêa.

d) Determinação da proximidade das lavouras em relação aos cursos de água e às nascentes

A partir do mapa de hidrografia, obtido do IBGE, foram traçadas faixas de influência no entorno de cada elemento da rede hidrográfica (*buffers*), protegido legalmente, com as distâncias preconizadas para as matas ciliares, de acordo com as alíneas “a” e “c” do artigo 2º da Lei 4.771, de 15 de setembro de 1965 (Código Florestal Brasileiro) e utilizando o *software* ArcGis®.

Ao longo dos rios ou de qualquer curso d'água, considerou-se faixas marginais com larguras de 30 metros. Essa largura foi considerada para toda a sub-bacia, considerando que os cursos d'água possuem menos de dez metros de largura, em toda a sub-bacia. No entorno das nascentes, foram traçados círculos com raios de 50 metros de largura, para delimitação da área de preservação permanente.

O mapa de uso do solo (ocupação por lavoura de café) foi sobreposto ao mapa das áreas que deveriam ser destinadas à preservação, por serem APP de cursos d'água. O resultado dessa análise permitiu identificar áreas de lavouras que ocupavam, irregularmente, as áreas destinadas à preservação permanente (APP).

e) Levantamento das unidades de conservação (Federal, Estadual e Municipal) em Manhuaçu

Para este diagnóstico levantaram-se informações junto ao Instituto Estadual de Florestas – IEF, Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA e INCRA - Instituto Nacional de Colonização e Reforma Agrária.

7.3 Etapa 3 - Remoção dos contaminantes

Esta etapa objetivou analisar a eficiência do tratamento convencional de águas para potabilização na remoção dos ingredientes ativos selecionados na Etapa 1. Para isso, foram realizados estudos de forma a analisar: 1) a viabilidade da utilização da água sintética, preparada com caulim para simular a turbidez das águas, nos ensaios de bancada, por meio da análise de eventual interferência desse caulim nos contaminantes e avaliação da variação da alcalinidade total na água sintética; 2) as melhores condições para realização dos testes.

A Figura 7.13 apresenta o resumo dos trabalhos desenvolvidos nesta Etapa 3 da pesquisa.

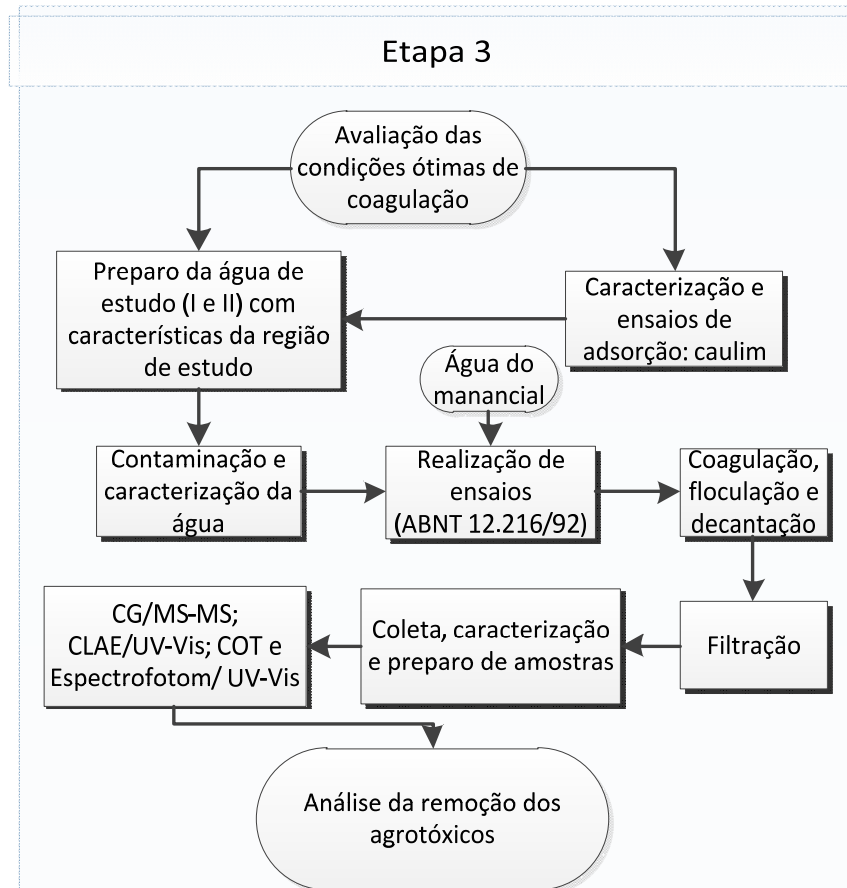


Figura 7.13 - Resumo dos trabalhos desenvolvidos na Etapa 3 da pesquisa.

7.3.1 Procedimentos analíticos

a) Espectrofotometria UV/Visível

Esta técnica analítica foi utilizada nas amostras contaminadas com ETU.

Foram preparadas soluções padrões de ETU, em água ultra pura, com concentrações variando entre 0,1 a 10 mg.L⁻¹ para obter a curva de calibração de absorbância *versus* concentração, a partir da qual foi calculada a concentração de ETU em cada amostra com os resultados de absorbância no comprimento de onda de 232 nm¹².

¹² O comprimento de onda de 232 nm foi obtido por meio de testes de varredura para a substância, que selecionou o pico de maior absorção.

A Figura 7.14 apresenta curva de calibração obtida para as análises das amostras por espectrofotometria UV/Vis ($\lambda_{\text{máx}} = 232 \text{ nm}$), indicando boa linearidade para o composto na faixa de estudo.

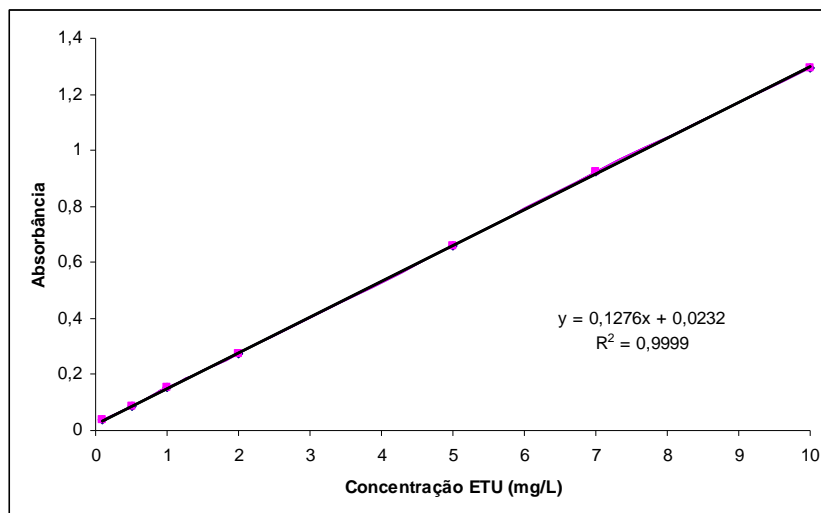


Figura 7.14 - Curva de calibração obtida para as análises das amostras contaminadas com ETU e analisadas por espectrofotometria (UV/Vis).

As amostras submetidas às análises de espectrofotometria UV/Visível foram previamente filtradas, utilizando membrana de nitrocelulose $0,45 \mu\text{m}$ de 25 mm , Marca: Sartorius Biotec[®] e seringa de 10 mL .

b) Carbono Orgânico Total (COT)

Esta técnica analítica foi utilizada nas amostras contaminadas com ETU e 1,2,4-triazole.

As Figuras 7.15 a 7.18 ilustram as curvas de calibração utilizadas nas análises de carbono total e carbono inorgânico. Vale ressaltar que a concentração de Carbono Orgânico Total (COT) foi obtida pela diferença entre os resultados obtidos para Carbono Total (CT) e Carbono Inorgânico (CI). Observa-se nessas figuras as boas linearidades para as faixas de estudo.

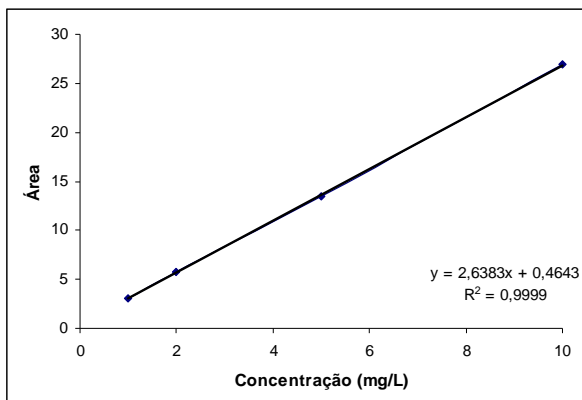


Figura 7.15 - Curva de calibração para análise de ETU e 1,2,4-triazole (1 a 10 mg.L⁻¹) – CT (carbono total).

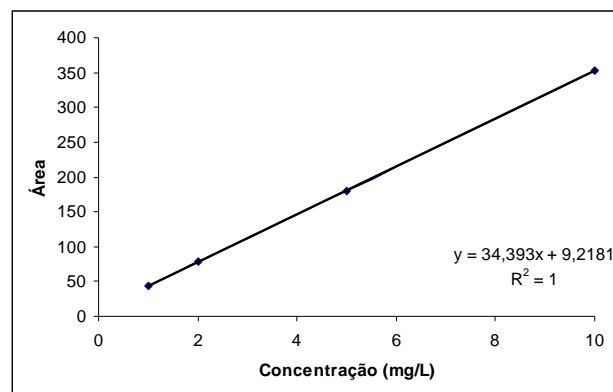


Figura 7.16 - Curva de calibração para análise de ETU e 1,2,4-triazole (1 a 10 mg.L⁻¹) – CI (carbono inorgânico).

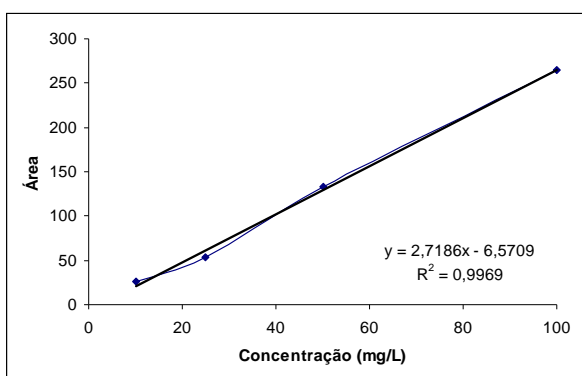


Figura 7.17 - Curva de calibração para análise de ETU e 1,2,4-triazole (10 a 100 mg.L⁻¹) – CT (carbono total).

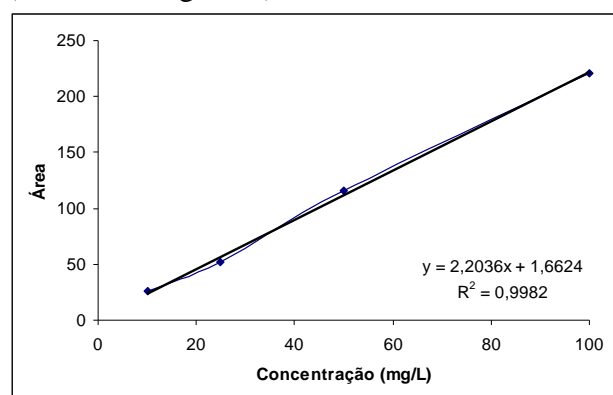


Figura 7.18 - Curva de calibração para análise de ETU e 1,2,4-triazole (10 a 100 mg.L⁻¹) – CI (carbono inorgânico).

c) Cromatografia

- ETU

Para o contaminante ETU foram realizados, ainda, ensaios de bancada com concentrações de 100 µg.L⁻¹ e amostras analisadas por CLAE-UV/Visível no Laboratório de Instrumental do DESA/UFMG. Os parâmetros de injeção (fluxo, tempo de retenção, comprimento de onda do detector, coluna e solução do eluente), utilizados na análise cromatográfica, foram definidos de acordo com Hongendoorn *et al.* (1991). Adotou-se o método de injeção direta das amostras, sem o procedimento de extração.

O Quadro 7.1 apresenta as condições de operação utilizadas nessa análise para separação dos compostos no cromatógrafo a líquido e detecção por UV/Visível.

Quadro 7.1 - Condições de operação do CLAE – UV/Visível.

Equipamento:	Marca: Perkin Elmer; Modelo: Series 200
Coluna:	C18 marca: Perkin Elmer Comprimento: 250 mm; Diâmetro: 4,6 mm Tamanho das partículas: 5 µm
Pressão na coluna:	2.000 psi
Detector (UV/Visível):	Perkin Elmer séries 200 Comprimento de onda: 233 nm, conforme proposto por Hogendoorn <i>et al.</i> (1991)
Vazão da fase móvel:	1,0 mL.min ⁻¹ (solução: 1% acetonitrila P.A. Carlo Erba e 0,2% de amônia ¹³ em água ultrapura)
Volume de injeção da amostra:	20 µL
Tempo de retenção do composto:	4,5 min

Para a quantificação das amostras, foi preparada uma curva analítica com as concentrações variando entre 50 e 300 µg.L⁻¹, com a qual se obteve uma equação para relacionar a área do pico de absorbância (obtida no comprimento de onda de 233 nm) e a concentração de ETU. As concentrações das amostras foram calculadas a partir dos resultados das áreas, utilizando a equação apresentada na Figura 7.19.

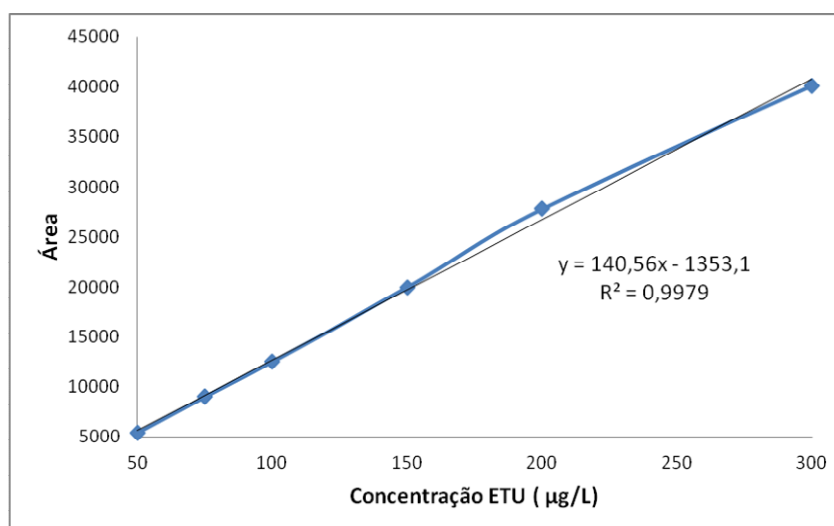


Figura 7.19 - Curva analítica ETU (CLAE/UV-Visível).

¹³ Utilizou-se NH₃(OH) P.A. Synth®

O Limite de Quantificação (LQ) foi determinado como sendo a menor concentração que o equipamento detectou. Esse procedimento foi adotado considerando a diretriz da Orientação DOQ-CGCRE-008¹⁴: “Para a análise em nível de traços, é recomendado adotar o LQ como a concentração mais baixa da curva analítica” (pág. 10/20).

Foram analisadas amostras de água bruta, decantada e filtrada. Como brancos das análises, foram utilizadas amostras de água destilada e água com caulim.

- Endosulfan α e β

As amostras de águas, previamente contaminadas com endosulfan (grau téc. 95%), foram extraídas e analisadas na FUNED, conforme procedimento do Laboratório de Resíduos de Pesticidas da instituição.

A extração das amostras foi realizada pela metodologia líquido-líquido, proposta por (APHA, 2005) – Pesticidas Organoclorados (Capítulo 6630), adaptado, vez que se extraiu metade do volume da amostra proposta (500 mL).

Após as extrações, as amostras foram submetidas às análises de cromatografia (CG/EM-EM). A descrição do processo de extração das amostras, bem como do equipamento e das condições analíticas estão apresentadas no item 7.4.

d) Outras análises

Foram conduzidas análises laboratoriais para caracterização das amostras provenientes dos ensaios de *Jar Test* (água bruta e tratada). As variáveis monitoradas foram: temperatura, pH, turbidez, cor aparente e alcalinidade total¹⁵. Destaca-se que os equipamentos utilizados para medição de pH, cor aparente e turbidez nos ensaios foram, respectivamente, peagâmetro da marca Quimis[®]; espectrofotômetro modelo DR/2800, marca HACH[®] e turbidímetro modelo 2100AN, marca HACH[®]. Todos os métodos analíticos foram realizados conforme APHA

¹⁴ DOQ-CGCRE-008. Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos. Documento de Caráter Orientativo. Coordenação Geral de Acreditação. Revisão 03 – fev/2010.

¹⁵ A análise de alcalinidade total foi realizada por meio do método titulométrico (2320-B – Titration Method), conforme APHA (2005).

(2005). As leituras de cor aparente foram realizadas no comprimento de onda (λ) igual a 455 nm (águas naturais).

Cabe esclarecer que além das amostras de águas brutas e tratadas (decantadas e filtradas), analisou-se também a água destilada e a água com caulim para avaliação de eventual interferência nos resultados.

A Tabela 7.1 apresenta os procedimentos analíticos adotados para cada ingrediente ativo estudado em escala de bancada.

Tabela 7.1 - Procedimentos analíticos adotados para cada ingrediente ativo (IA) estudado em escala de bancada.

IA (CAS)*	Preparo da solução	COT	Espectrofotometria	Cromatografia
ETU (96-45-7)	<p>- Concentrações de 2,0 a 10,2 g.L⁻¹ em água ultrapura de baixa condutividade (inferior a 1µS.cm⁻¹)</p> <p>- Solubilidade do IA em água a 20° C: 20.000 mg.L⁻¹</p>	<p>Equipamento: TOC-V-CPN Total Organic Carbon Analyzer. Marca Shimadzu®</p> <ul style="list-style-type: none"> Concentrações: 25 e 50 mg.L⁻¹ Coletas de amostras: <ul style="list-style-type: none"> - água destilada; água com caulim; água bruta; água decantada e água filtrada 	<p>Equipamento: Espectrofotômetro de bancada UV-Visível (λ = 232 nm) Marca Perkin Elmer®. Modelo Lambda XLS</p> <ul style="list-style-type: none"> Concentrações: 2, 5, 25 e 50 mg.L⁻¹ Coletas de amostras: <ul style="list-style-type: none"> - água destilada; água com caulim; água bruta; água decantada e água filtrada 	<p>Equipamento (vide Quadro 7.1): CLAE-UV/Visível - Perkin Elmer®; Modelo: Series 200 (λ = 233 nm)</p> <p>Metodologia implantada no DESA/UFGM, conforme Hongendoorn <i>et al.</i> (1991).</p> <ul style="list-style-type: none"> Concentração: 100 µg.L⁻¹ Coletas de amostras: <ul style="list-style-type: none"> - água destilada; água bruta; água decantada e água filtrada <p>Amostras injetadas diretamente, sem extração.</p>
1,2,4-triazole (288-88-0)	<p>- Concentrações de 0,5 a 10,1 g.L⁻¹ em água ultrapura de baixa condutividade (inferior a 1µS.cm⁻¹)</p> <p>- Solubilidade do IA em água a 20° C: 730.000 mg.L⁻¹</p>	<p>Equipamento: TOC-V-CPN Total Organic Carbon Analyzer. Marca Shimadzu®</p> <ul style="list-style-type: none"> Concentrações: 25 e 50 mg.L⁻¹ Coletas de amostras: <ul style="list-style-type: none"> - água destilada; água com caulim; água bruta; decantada e filtrada 	-	-
Endosulfan** (115-29-7)	<p>- Concentrações de 0,80.10⁻⁴ a 2,10.10⁻² g.L⁻¹ em acetona p.a.r. J.T.Baker®</p> <p>-Solubilidade do IA em acetona: 262.000 mg.L⁻¹ a 20°C</p>	-	-	<p>Equipamento: CG/EM-EM – Trace GC Ultra Modelo: TSQ Quantum GC (vide item 7.4.2)</p> <ul style="list-style-type: none"> Concentrações: 0,5 e 20 µg.L⁻¹ Coletas de amostras: <ul style="list-style-type: none"> - água destilada; água bruta; água decantada e água filtrada <p>Extração LL e análises realizadas na FUNED.</p>

(*) CAS é o número de referência das substâncias químicas adotado pelo Chemical Abstract Service. (**) Somatório dos dois isômeros α e β.

7.3.2 Determinação das condições ótimas de realização do *Jar Test*

No que concerne aos ensaios preliminares, para avaliar as melhores condições de tratabilidade da água, preparou-se uma suspensão de caulim, conforme metodologia proposta por Silva (2008). Após essa etapa, adicionou-se um volume da suspensão à água destilada até obter turbidez de 10 ± 1 uT e de 100 ± 5 uT (água Tipo I ou Tipo II) e, a essa água, adicionou-se uma massa de bicarbonato de sódio P.A. Merck ($25,2 \text{ mg.L}^{-1}$) para se obter uma alcalinidade de $15 \pm 3 \text{ mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$, simulando as características das águas da região de estudo. Para tanto, preparou-se solução a 1% de concentração.

Após essa etapa, o pH das amostras (nos jarros) variou entre 8,0 e 12,0 por meio da adição de solução Ca(OH)_2 a $(0,87 \text{ g.L}^{-1})^{16}$. Optou-se por iniciar os testes com uma dosagem de coagulante ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) de 30 mg.L^{-1} – região ótima (*varredura*) do diagrama teórico apresentado Amirtharajah e Mills (1982), que foi utilizado como referência.

A adição do sulfato de alumínio e alcalinidade (NaHCO_3) realizou-se por meio de solução preparada a 1%. O pacote estatístico Minitab[®] 15 foi utilizado na elaboração dos diagramas de coagulação, de forma a conhecer a melhor dosagem de coagulante e pH para propiciar o tratamento das águas.

7.3.3 Avaliação da variação da alcalinidade total na água sintética

Realizou-se avaliação da variação da alcalinidade total na água sintética. À água Tipo II, com turbidez simulada por meio da adição do caulim, foi adicionada alcalinidade de $15 \pm 3 \text{ mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ e durante um período de 3 horas e 30 minutos, monitorou-se, a cada 15 minutos, a alcalinidade total da mistura, por meio do método titulométrico. Os ensaios, neste caso, foram realizados em duplicata.

7.3.4 Caracterização do caulim e ensaios de adsorção

Para analisar a viabilidade da utilização do caulim na adição de turbidez à água de estudo, realizou-se, no Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG, a caracterização do

¹⁶ Foi preparada uma solução saturada de Ca(OH)_2 . A concentração dessa solução foi obtida da seguinte forma: $\text{Ca(OH)}_2 \leftrightarrow \text{Ca}^{+2} + 2\text{OH}^-$, sendo $K_{ps} = X(2X)^2 = 4X^3$; $X = (\text{kps}/4)^{1/3}$, sendo $\text{kps} = 6,5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Logo, considerando a MM $\text{Ca(OH)}_2 = 74 \text{ g.mol}^{-1}$; $X = 0,87 \text{ g.L}^{-1}$.

material, por meio da determinação de sua área superficial BET (Brunauer, Emmet e Teller) e porosidade.

Os ensaios para analisar a adsorção dos contaminantes (ETU, 1,2,4-triazole e endosulfan) pelo caulim foram conduzidos com a massa de caulim constante e variando a massa (concentração) de contaminante.

a) Preparo do adsorvente (caulim)

Para preparo do caulim utilizado nos ensaios de adsorção, o material foi previamente lavado, para simular as condições do *Jar Test* no tratamento de água. Para isso, filtrou-se, utilizando filtro analítico em microfibras de vidro¹⁷, a solução suspensa preparada para ser utilizada nos experimentos de bancada. Os filtros, com o caulim retido, permaneceram no dessecador por 48 horas e o material seco foi retirado e armazenado.

Foram preparados volumes de 200 mL de soluções em suspensão de caulim lavado e água destilada em diferentes concentrações. Essas soluções foram filtradas e os filtros, com material retido, permaneceram no dessecador por 48 horas. Em seguida, as massas de caulim seco, retidas nos filtros, foram pesadas. Constatou-se que a massa de $(0,10 \pm 0,01)\text{g}$, proveniente da amostra de concentração de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, correspondeu a turbidez de $100 \pm 5 \text{ uT}$ (água Tipo II). Dessa forma, a massa de $0,10 \pm 0,01\text{g}$ de caulim foi utilizada nos ensaios de adsorção.

b) Adsorção (ETU e 1,2,4-triazole)

Os ensaios de adsorção foram realizados utilizando massa de caulim igual a $0,10 \pm 0,01\text{g}$ e variando as concentrações de contaminante (ETU e 1,2,4-triazole), conforme ensaios de *Jar Test* (concentrações: 2, 5, 25 e 50 mg.L^{-1}) e utilizando tempos de coletas iguais a 0; 0,5; 1; 2; 6; 24; 48 e 72 horas.

As amostras de 100 mL de solução suspensa de caulim lavado e contaminantes foram transferidas para erlenmeyers de 200 mL, fechadas com Parafilm[®] e os ensaios realizados no

¹⁷ Filtro analítico Millipore AP 40, sem resina, 47 mm e porosidade de $0,7 \mu\text{m}$.

agitador de bancada Shaker. Marca QUIMIS, modelo Q816M20, 220V a temperatura ambiente: $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ¹⁸.

Cabe esclarecer que as concentrações do contaminante “1,2,4-triazole” foram acompanhadas por análise do Carbono Orgânico Total (COT) das amostras. Já as concentrações do Ethylenethiourea (ETU) por análise de COT e espectrofotometria UV-Vis ($\lambda = 232 \text{ nm}$).

c) Adsorção (Endosulfan)

Os ensaios para analisar a adsorção do caulim pelo contaminante “endosulfan” foram conduzidos no *Jar Test*, vez que as análises foram realizadas por CG/EM-EM no Laboratório de Resíduos de Pesticidas da FUNED. Assim, foi necessário coletar um litro de amostra em cada concentração/tempo.

Para esse contaminante, preparou-se, em acetona p.a.r., 100 mL de uma solução 2 g.L^{-1} (massa¹⁹ = 0,2105 g). Foi retirada uma alíquota de 1 mL dessa solução estoque e transferida para um balão de 100 mL, posteriormente completou-se o volume com água deionizada, resultando em um concentração final de $0,02 \text{ g.L}^{-1}$. Em seguida, as massas de caulim lavado foram pesadas ($1,0 \pm 0,1$ e $10,0 \pm 0,1 \text{ g}$). As soluções de caulim lavado foram preparadas com água destilada e transferidas para os béqueres de 2 L de vidro, onde as concentrações finais de caulim foram de 0,5 e $5,0 \text{ g.L}^{-1}$. Adicionou-se um volume de 2 mL da solução de contaminante à solução de caulim, obtendo uma concentração final de contaminante (Endosulfan α e β) igual a $20 \mu\text{g.L}^{-1}$. Dessa forma, foram preparadas duas concentrações distintas de caulim a serem coletadas em três tempos diferentes, no início do ensaio ($t = 0 \text{ h}$), após 1 hora e após 48 horas.

Após esse procedimento, os béqueres foram dispostos no equipamento de *Jar Test*, ajustando a rotação para 200 s^{-1} , iniciando o funcionamento e a cronometragem do tempo. O ensaio foi realizado a temperatura média de 25°C .

As amostras coletadas nos tempos pré-estabelecidos foram acondicionadas em vidros âmbar preparados, conforme já mencionado, e transportadas a 4°C para o Laboratório de Pesticidas da FUNED para análise por CG/EM-EM.

¹⁸ Temperatura do laboratório controlada por meio do ar condicionado.

¹⁹ Massa considerando o grau de pureza do reagente (95%).

7.3.5 Ensaios de tratamento de água (*Jar Test* e filtração)

a) Preparo da água de estudo

Optou-se por preparar uma água sintética, adicionando-se uma suspensão de caulim micronizado²⁰ à água destilada, conforme metodologia apresentada por Silva (2008) para conferir turbidez e cor, e bicarbonato de sódio para conferir alcalinidade.

Como as águas da região de Manhuaçu apresentam uma alcalinidade total em torno de 15 mg.L⁻¹ de CaCO₃ (SAAE, 2004), a água de estudo foi preparada de forma a simular essa característica, por meio da adição de NaHCO₃ P.A. Merck^{®21}.

Dessa forma, todos os ensaios foram conduzidos, em triplicata, com dois tipos de água, simulando estações seca (água Tipo I) e chuvosa (água Tipo II) com turbidez de 10 ± 1 uT e 100 ± 5 uT, respectivamente, e com alcalinidade total semelhante à da água da região de estudo (15,0 ± 3 mg.L⁻¹ de CaCO₃)²².

De acordo com a metodologia proposta por Silva (op. cit.), utilizou-se o equipamento de *Jar Test* para preparar a suspensão de caulim, conforme a sequência:

- adicionou-se, em cada béquer de 2,0 L, água destilada e 40,0 g de caulim micronizado, o qual foi submetido a uma agitação por um gradiente de velocidade de 200 s⁻¹ por 2 horas. Após este tempo, desligou-se o equipamento e a solução permaneceu em repouso por 21 h. Em seguida, coletou-se o sobrenadante de maneira que não houvesse a ressuspensão do material sedimentado.

Para definir a quantidade de suspensão de caulim, necessária para produzir turbidez de 10 ± 1 uT e de 100 ± 5 uT, foram realizados experimentos em escala de bancada, variando a concentração da solução de caulim em um volume fixo de água destilada (12 L). Após cada adição da suspensão, realizou-se leitura da turbidez e da cor aparente.

²⁰ Caulim micronizado: mineral, pó fino branco, peso específico = 2,60 ± 0,05 g.cm⁻³, densidade aparente solta = 0,47 ± 0,02 g.cm⁻³, pH em solução 5% = 7,70 ± 1,0, utilizados na fabricação de tintas, papel, cerâmicas, dentre outros.

²¹ Para conferir a alcalinidade de 15 mg.L⁻¹ de CaCO₃ à água de estudo adicionou-se uma massa de 25,20 ± 0,01 mg de bicarbonato de sódio P.A. Merck[®] em um litro de água.

²² Para obter uma alcalinidade de 15 mg.L⁻¹ CaCO₃, realizou-se o seguinte cálculo: [(15 mg CaCO₃)/L]. [1Eq/50.000)]. Sendo 50.000 mg igual a MM/2 de CaCO₃. Logo: 3 x 10⁻⁴ Eq.L⁻¹. Utilizando NaHCO₃, tem-se MM = 84.000 mg corresponde a 1 Eq. Assim, 3 x 10⁻⁴ Eq correspondem a uma massa de 25,2 mg.

Diante dos valores obtidos (Figuras 7.20 a 7.23), foi definido adicionar aproximadamente um volume de 65 a 70 mL de suspensão de caulim a um volume de 12 L de água destilada para conferir uma turbidez de $10,0 \pm 1,0$ uT. Da mesma forma, determinou-se que a adição de um volume entre 700 e 750 mL de solução caulim a um volume de aproximadamente de 12 L de água destilada, confere uma turbidez aproximada de $100 \text{ uT} \pm 5 \text{ uT}$. No entanto, os volumes anteriormente citados foram utilizados como referência, sendo a turbidez e cor aparente conferidas após cada preparo da água de estudo.

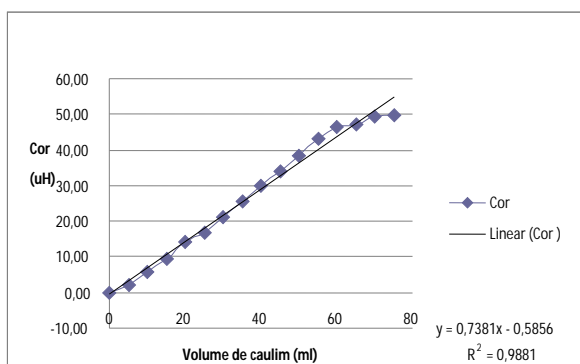


Figura 7.20 - Cor *versus* volume de caulim (Água Tipo I – período de estiagem).

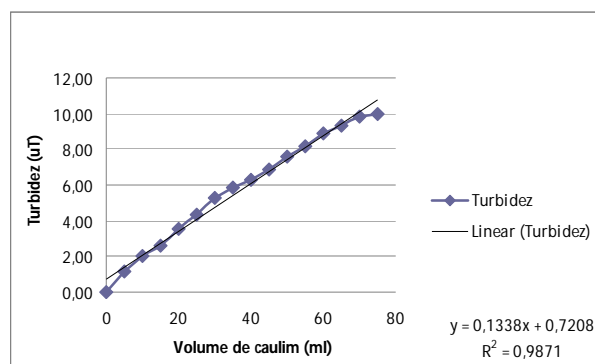


Figura 7.21 - Turbidez *versus* volume de caulim (Água Tipo I – período de estiagem).

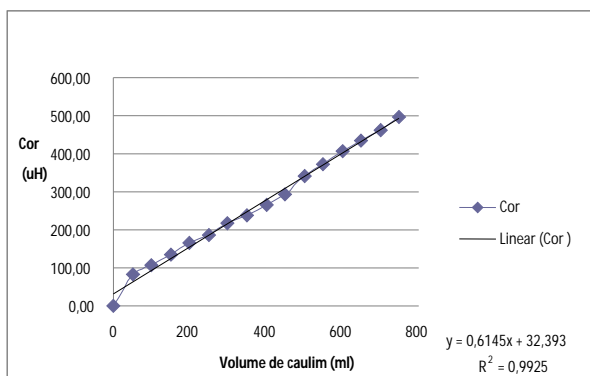


Figura 7.22 - Cor *versus* volume de caulim (Água Tipo II – período chuvoso).

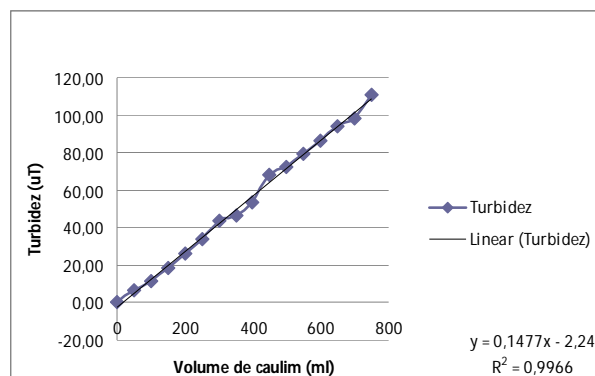


Figura 7.23 - Turbidez *versus* volume de caulim (Água Tipo II – período chuvoso).

As suspensões de caulim foram preparadas com antecedência e armazenadas em recipientes plásticos até o dia do experimento²³, sendo homogeneizadas antes de serem adicionadas aos jarros de 2 L (béqueres de vidro) do equipamento *Jar Test*.

²³ As suspensões foram utilizadas no prazo máximo de 15 dias.

b) Condições para a realização dos ensaios

Foram realizados ensaios de bancada, utilizando a metodologia do teste do jarro (*Jar Test*), para reproduzir os sistemas de tratamento convencional utilizados para produção de água potável.

Utilizou-se equipamento de *Jar Test* da marca Nova Ética Modelo 218/LDB06, adaptado com béqueres de vidro, 2 L (forma alta). Essa adaptação foi utilizada para minimizar eventual adsorção dos contaminantes pelos jarros e pelo sistema de coleta de amostras originais do equipamento, que são de acrílico e borracha, respectivamente. As coletas das amostras de água decantada foram realizadas por pipetas volumétricas de vidro (200 mL), adaptadas na ponta²⁴.

Os ensaios de *Jar Test* foram realizados de acordo com critérios estabelecidos na NBR 12.216:1992 da ABNT, de forma a melhor representar a operação das estações de tratamento de água, como segue:

- a) *mistura rápida*: dispersão do sulfato de alumínio, realizada por meio de gradiente de velocidade de 800 s^{-1} e tempo de mistura de 5 s;
- b) *floculação mecanizada*: tempo total de 35 minutos, sendo a velocidade reduzida gradualmente, de 70 s^{-1} (inicial) a 10 s^{-1} (final);
- c) *decantação*: adotou-se uma taxa de sedimentação de $1,74 \text{ cm.min}^{-1}$ (estações com capacidade de até $1.000 \text{ m}^3.\text{dia}^{-1}$).

Para propiciar a coagulação da água, utilizou-se solução a 1% de sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ P.A. Merck[®]), preparada minutos antes da aplicação, e solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ P.A. Isofar[®], preparada na concentração²⁵ de $0,87 \text{ g.L}^{-1}$ de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Um volume de 37 mL de solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, preparada a $0,87 \text{ g.L}^{-1}$, foi adicionado a cada jarro de água bruta preparada com caulim. Esse volume foi obtido por meio de ensaios previamente realizados, onde se avaliou a turbidez remanescente nas águas, dosando diferentes volumes de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, na concentração mencionada, conforme apresentado na Figura 7.24 .

²⁴ Essa adaptação consistiu na abertura das pontas das pipetas, que foram cerradas para permitir a entrada, inclusive, de material suspenso.

²⁵ Vide item 7.3.2 deste trabalho.

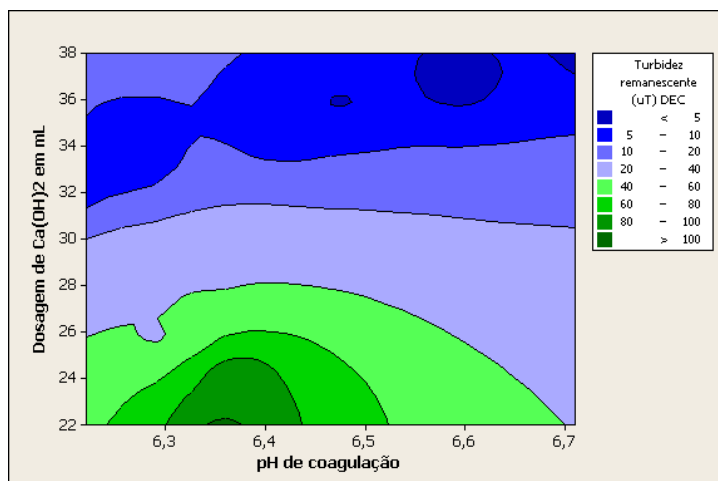


Figura 7.24 - Dosagem de coagulante *versus* pH de coagulação e turbidez remanescente.

Para permitir a taxa de sedimentação prevista na norma da ABNT igual a $1,74 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$, após a floculação, aguardava-se um período de 4 minutos e realizavam-se, simultaneamente, as coletas de amostras decantadas, a uma profundidade de 7 cm a partir da lâmina d'água.

A filtração das amostras ocorreu sempre por gravidade, utilizando filtros Whatman[®] 40, diâmetro 125 mm, conforme apresentado por Di Bernardo e Dantas (2005).

A Figura 7.25 ilustra os procedimentos de bancada – coagulação, floculação, sedimentação e filtração – realizados, com água sintética, nos ensaios desta Etapa 3 da pesquisa.

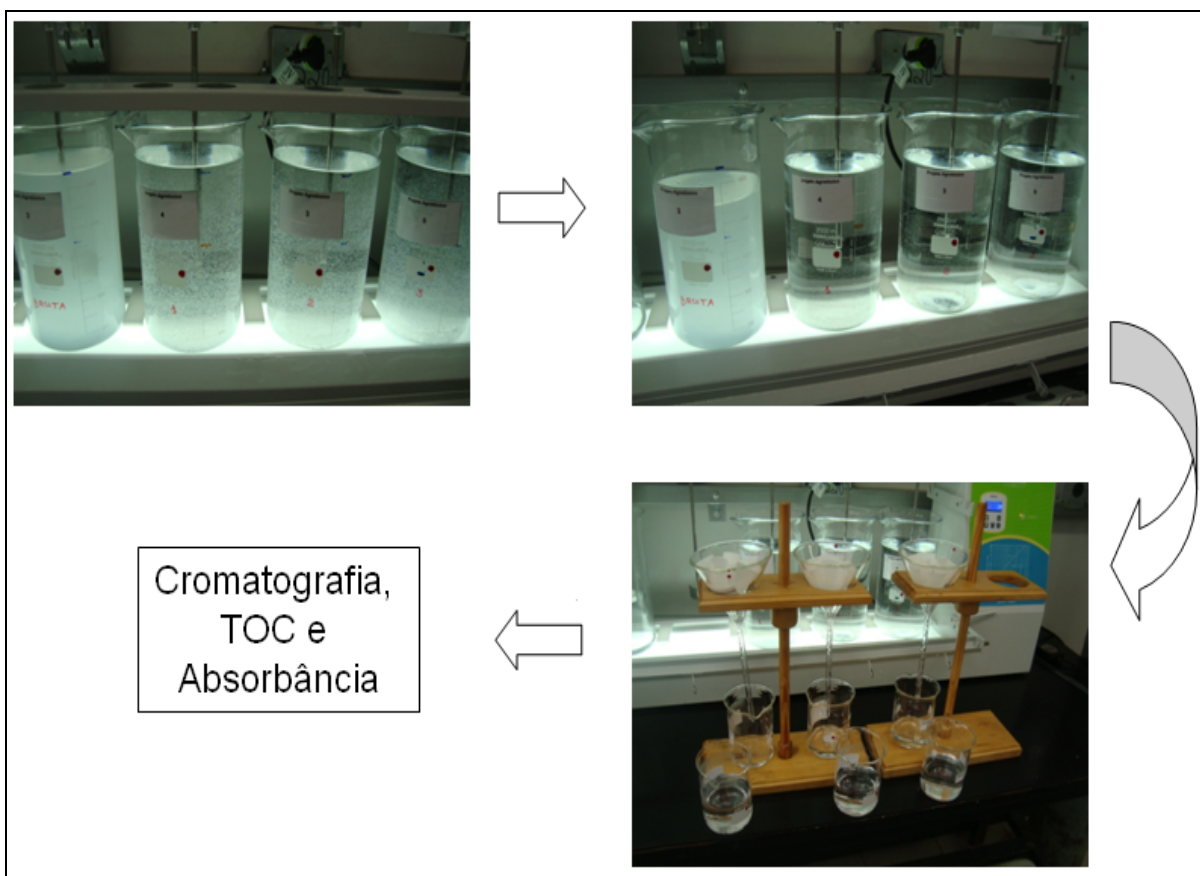


Figura 7.25 - Ensaio de bancada (*Jar Test* e filtração).

As vidrarias utilizadas nos experimentos foram previamente lavadas com detergente Extran Neutro Merck® e enxaguadas com água potável de torneira. Após essa etapa, as vidrarias foram lavadas no ultrassom (3 lavagens de 15 minutos cada uma), enxaguadas com água deionizada e secas em estufa (temperatura de 150 °C por 2 h).

Os frascos utilizados para armazenamento das amostras, a serem analisadas por cromatografia, foram, após o procedimento descrito, ambientados com n-hexano Merck® e rotulados. Os frascos preparados para os ensaios de adsorção e acompanhados por cromatografia, foram ambientados com acetona p.a.r. J.T.Baker®.

c) Contaminação das águas dos experimentos de bancada (Jar Test com água sintética)

Os agrotóxicos ETU e 1,2,4-triazole (ambos com grau de pureza de 98%) foram adicionados à água de estudo, em duas concentrações distintas (25 e 50 mg.L⁻¹), para análise por COT.

Nos ensaios contaminados com ETU e acompanhados por Espectrofotometria UV/Vis, adicionou-se à água as concentrações de 2, 5, 25 e 50 mg.L⁻¹. Já ETU analisado por CLAE/UV, a contaminação foi de 100 µg.L⁻¹.

Os ensaios para analisar a remoção do endossulfan (P.A. e grau de pureza de 95%) foram conduzidos com duas concentrações do contaminante (0,5 e 20,0 µg.L⁻¹).

d) Jar Test realizado com água do manancial

Procedeu-se, ainda, ensaios de bancada (*Jar Test*) utilizando águas do manancial do distrito de Dom Corrêa (Córrego João Bento), com características similares à água Tipo I. Esses testes foram realizados para fins de comparação com os ensaios conduzidos com águas sintéticas, no que concerne à remoção da turbidez, cor e agrotóxico (ETU) – Figuras 7.26 e 7.27.



Figura 7.26 - Ensaio de *Jar Test* com água do manancial do distrito de Dom Corrêa (Córrego João Bento).



Figura 7.27 - Detalhe da floculação da água do manancial do distrito de Dom Corrêa.

Essas águas foram caracterizadas (pH, alcalinidade total, temperatura, turbidez e cor aparente), previamente contaminadas com ETU e realizado o ensaio de *Jar Test*, conforme metodologia anterior. O acompanhamento da remoção do contaminante foi realizado por Espectrofotometria (UV/Visível) no comprimento de onda de máxima absorvância igual a 232 nm.

A Tabela 7.2 apresenta a relação dos principais insumos e produtos químicos que foram utilizados nos experimentos de bancada desta etapa da pesquisa.

Tabela 7.2 - Relação dos principais produtos químicos e insumos utilizados nos experimentos de bancada.

Etapa*	Produto	Descrição	Função
Preparo da água de estudo	Bicarbonato de sódio	NaHCO ₃ P.A. Merck®	Alcalinizante
	Caulim micronizado	Caulim micronizado: mineral, pó fino branco, peso específico = 2,60 ± 0,05 g.cm ⁻³ , densidade aparente solta = 0,47 ± 0,02 g.cm ⁻³ , pH em solução 5% = 7,70 ± 1,0, utilizados na fabricação de tintas, papel, cerâmicas, dentre outros	Conferir turbidez e cor
	ETU (Ethylenethiourea)	CAS 2-imidazolidinethione; IUPAC ethylenethiourea; C ₃ H ₆ N ₂ S Marca Fluka. P.A. Pureza: 98%	Contaminante estudado
	Endosulfan ²⁶	Endosulfan Téc. P.A. Pureza: 95% C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S. Nufarm.	
	1,2,4 - triazole	1,2,4-triazole. C ₂ H ₃ N ₃ . Marca Aldrich. P.A. Pureza: 98%	
Ensaio de coagulação	Sulfato de alumínio	Al ₂ (SO ₄) ₃ .18 H ₂ O P.A. Merck®	Coagulante
	Hidróxido de cálcio	(Ca(OH) ₂) P.A. Isofar®	Ajuste do pH para coagulação
Filtração	Papel Filtro	Whatman® 40; diam. 125 mm	Etapa de filtração do ensaio de bancada (<i>Jar Test</i>)
Ensaio de adsorção do caulim	ETU, Endosulfan, 1,2,4-triazole	Idem anterior	Contaminante estudado
	Caulim lavado	Solução suspensa, preparada a partir do caulim micronizado, conforme metodologia apresentada por Silva (2008), filtrada e seca em dessecador.	Adsorvente
	Filtros 0,45 µm (apenas para ETU e 1,2,4-triazole)	Membrana celulósica regenerada; 0,45 µm Sartorius Stedim Biotech GmbH. Alemanha.	Etapa de filtração (preparo de amostra para leitura de absorbância)

Nota: (*) A descrição da extração das amostras contaminadas com endosulfan e analisadas por CG/EM-EM na FUNED estão apresentadas na Etapa 4.

7.3.6 Tratamento dos dados obtidos nesta etapa 3

a) Ensaios de adsorção

Para análise estatística dos resultados obtidos nos ensaios de adsorção, utilizou-se o *software* Minitab® 16. Neste caso, aplicou-se o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis, utilizado para comparar dois ou mais grupos amostrais (populações) independentes quanto à tendência central dos dados.

Assim, todas as concentrações obtidas nos diferentes tempos de coleta de amostras, inclusive o tempo de 0 h, foram comparados entre si, ao nível de significância de 5%.

²⁶ Produto fornecido pela Nufarm Indústria Química e Farmacêutica S.A. Lote: 22072010.

b) Ensaios de Tratamento de água (Jar Test e filtração)

Cabe salientar que como não foi possível verificar se os dados são oriundos de uma distribuição normal, todos os testes realizados foram não paramétricos. Vale ressaltar também que os resultados obtidos não devem ser generalizados, vez que o tamanho amostral é relativamente pequeno ($n < 30$), conforme será demonstrado. Dessa forma, os resultados foram considerados como indícios.

Para toda a análise estatística, utilizou-se o *software* Minitab – versão 16 e foi considerado um nível de significância de 5%. Todo o tratamento estatístico foi realizado com os dados de remoção percentual, obtidos para cada água (Tipo I e II), concentrações de contaminantes e para as diferentes técnicas analíticas.

Para conhecer a distribuição dos contaminantes estudados, em escala de bancada, nas fases – água bruta, decantada, filtrada (quando for o caso) e lodo – calculou-se as respectivas massas existentes em cada fase e para cada concentração e técnica analítica. Para isso, as concentrações obtidas foram multiplicadas por 2 L (volume utilizado nos ensaios de *Jar Test*). Para melhor visualização da distribuição dos contaminantes, foi realizado o cálculo da massa presente no lodo, considerando que o contaminante não removido na amostra decantada ficou retido no lodo. Dessa forma, a massa de lodo foi obtida pela diferença entre a massa de contaminante na amostra de água bruta e de água decantada.

Na análise da sazonalidade, ou seja, para verificar se existe diferença entre a remoção percentual do contaminante na água com turbidez $10,0 \pm 1,0$ uT (Tipo I) em relação à água com turbidez $100,0 \pm 5,0$ uT (Tipo II), foi utilizado o teste de Mann-Whitney. O objetivo desse teste não paramétrico para amostras pareadas é verificar se existe diferença significativa entre a mediana de dois grupos independentes. O teste foi aplicado para cada concentração e contaminante.

Para verificar se a concentração inicial dos ensaios influencia no percentual de contaminante removido, os dados para ambos os tipos de água foram agrupados e tratados como uma única amostra para cada concentração dos diferentes contaminantes. No entanto, nos casos onde o p-valor foi menor que 5%, os dados não puderam ser agrupados. Já para verificar diferença no percentual de remoção do endosulfan, em relação à concentração inicial, também foi utilizado o teste de Mann-Whitney, já que nesse caso havia apenas dois valores possíveis de

concentração inicial. O teste de Kruskal-Wallis foi aplicado para os demais contaminantes/métodos analíticos, casos onde havia mais de dois valores possíveis de concentração inicial.

Aplicou também os testes de Mann-Whitney para verificar diferença, em relação ao percentual de remoção do ETU, analisado por Espectrofotometria/UV-Visível, entre a água do manancial e a água do laboratório (Tipo I). Nesse teste, fixou-se o nível de concentração e comparou se houve diferença entre os percentuais de remoção obtidos nas águas.

O teste estatístico de Kruskal-Wallis foi aplicado para verificar diferença nos percentuais de remoção de contaminante, em relação à concentração inicial, para os ensaios realizados com água do córrego João Bento (manancial do distrito de Dom Corrêa).

7.3.7 Efluentes líquidos gerados no laboratório do DESA/UFMG

Os efluentes líquidos gerados em etapa de bancada do laboratório do DESA/UFMG foram devidamente coletados e acondicionados em bombonas, previamente rotuladas, e encaminhados para o Departamento de Gestão Ambiental da UFMG – Figuras 7.28 e 7.29.

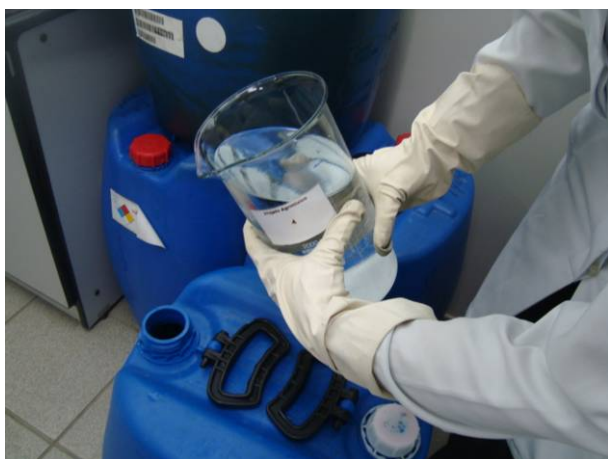


Figura 7.28 - Acondicionamento dos efluentes contaminados com agrotóxicos.



Figura 7.29 - Bombonas, devidamente rotuladas, para acondicionamento dos efluentes.

7.4 Etapa 4 - Ocorrência de agrotóxicos nas águas

Esta etapa da pesquisa é dividida em duas partes. A primeira consiste no levantamento criterioso do uso do solo, na sub-bacia do manancial selecionado na Etapa 2, para definição dos pontos de coleta de amostras de água para condução das análises laboratoriais, bem como

realização de campanhas de campo para conhecer as práticas agrícolas adotadas na região (principais pragas e doenças do cafeeiro; época de aplicação dos produtos formulados; técnicas de manejo da lavoura e do solo; dentre outros aspectos).

A segunda parte desta etapa, refere-se à determinação dos teores dos agrotóxicos encontrados nos cursos d'água inseridos na sub-bacia do manancial selecionado na Etapa 2, bem como nas águas (montante e jusante) da Estação de Tratamento – ETA de Dom Corrêa.

A Figura 7.30 apresenta o resumo dos trabalhos desenvolvidos nesta Etapa 4 da pesquisa.

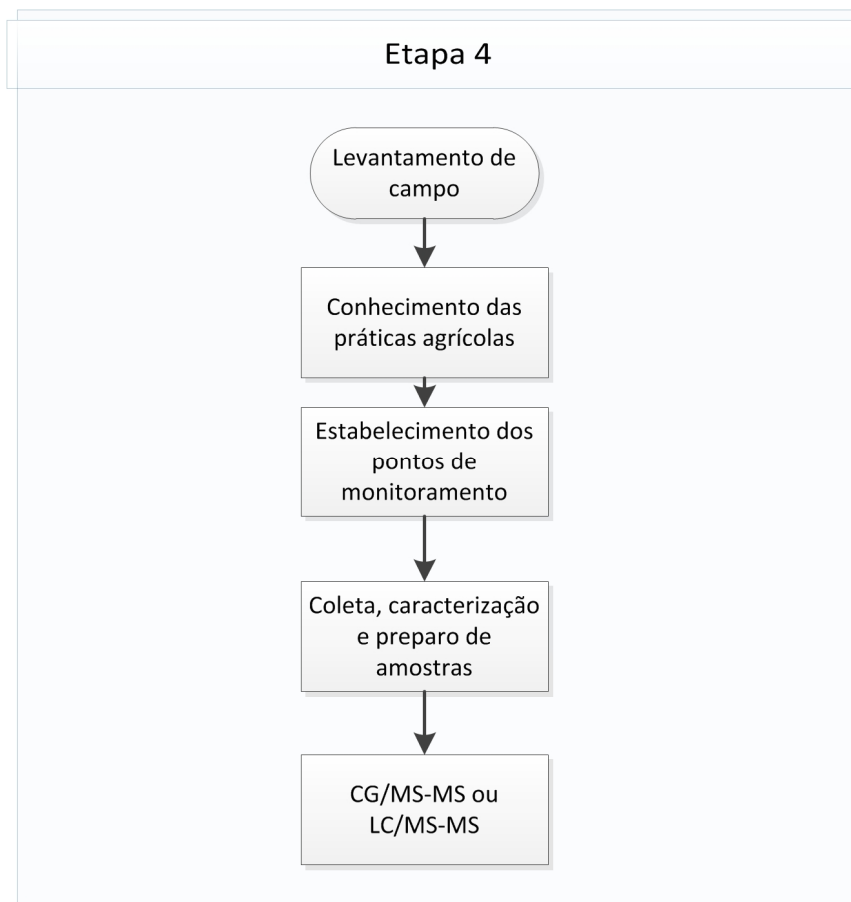


Figura 7.30 - Resumo dos trabalhos desenvolvidos na Etapa 4 da pesquisa.

7.4.1 Levantamento de campo e definição dos pontos de coleta de amostras

Foram realizadas visitas na sub-bacia do distrito de Dom Corrêa nos meses de dezembro de 2010, março e agosto de 2011, de forma a conhecer as práticas agrícolas adotadas na região de estudo (sub-bacia do distrito de Dom Corrêa) e a levantar os seguintes aspectos: principais doenças do cafeeiro e formas de controle; época de aplicação dos agrotóxicos; técnicas de

manejo solo; tipo de solo; época de ocorrência das precipitações; localização das lavouras (em área de mata ciliar, em encosta ou em topo de morro), entre outros.

Para tanto, entrevistou-se alguns agricultores, contemplando as questões de interesse, e realizou-se levantamento dos aspectos relacionados em três campanhas de campo, sendo que a primeira contou com o apoio de engenheiro agrônomo da EMATER Regional, que diagnosticou *in loco* algumas doenças/pragas do cafeeiro, bem como as formas/épocas de controle recomendadas para a região. A Emater Regional, também nos apresentou dados sobre as principais doenças/ pragas de ocorrência nas lavouras de café da região, bem como formas de combate recomendadas.

Para complementar as informações, acerca dos produtos que foram aplicados na região, buscou-se informações acerca da recepção das embalagens vazias de agrotóxicos, provenientes da região de Manhuaçu. Dessa forma, realizou-se visita na Central de Recebimento de Embalagens de Manhuaçu em março de 2011 e solicitou-se, na referida Central/inpEV – Instituto Nacional de Processamento de Embalagens Vazias, informações acerca das variáveis de controle de recebimento dessas embalagens.

Foram obtidas, no INPE, informações relativas à direção e velocidade média dos ventos da região de estudo. Essas informações são importantes na avaliação da dispersão dos contaminantes no ambiente, bem como para selecionar a época de aplicação dos produtos nas lavouras.

Para se conhecer o tipo de solo da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa, foram realizadas três coletas em julho de 2011, as quais foram submetidas para caracterização físico-química na Universidade Federal de Viçosa. A coleta de solos foi realizada até o 2º nível categórico, com profundidades de 0-20 e 20-40 cm em três perfis distintos, todos sob cultivo de café.

As análises de solo contemplaram os seguintes parâmetros: pH, matéria orgânica, densidade do solo, densidade de partículas, umidade, porosidade e análise granulométrica para classificação textural. Já a coleta de sedimentos dos cursos d'água da bacia de Dom Corrêa foi realizada a uma profundidade média de 3 cm, conforme recomendado por Mackay (2001), em setembro de 2011 e submetidas para caracterização físico-química na Universidade Federal de Viçosa. Nesse compartimento ambiental, analisou-se o teor de matéria orgânica, pH e densidade.

Além disso, foi realizada uma classificação dos solos da sub-bacia pelo engenheiro agrônomo Bruno Gomes Cunha, conforme EMBRAPA (2006) e EMBRAPA (2007).

A Tabela 7.3 apresenta os pontos de coletas de amostras de água, solo e sedimento na sub-bacia do distrito de Dom Corrêa.

Tabela 7.3 - Pontos de coletas de amostras de água, solo e sedimento.

	Ponto de coleta	Campanha	Coordenadas Geográficas ²⁷	Descrição ²⁸
Água	JB 1*	março/2011; agosto/2011	0796789; 7780588	Córrego João Bento Vazão média (agosto): 0,28 m ³ .s ⁻¹ e velocidade média: 1,10 m.s ⁻¹
	JB 2	março/2011; agosto/2011	0797132; 7780916	
	JB 3	março/2011; agosto/2011	0798726; 7780510	
	BJ1	dezembro/2010; março/2011; agosto/2011	0799060; 7780563	Córrego Bom Jardim Vazão média (agosto): 0,16 m ³ .s ⁻¹ e velocidade média: 0,78 m.s ⁻¹
	ETA	dezembro/2010; março/2011; agosto/2011	0795273; 7780744	Estação de tratamento de água. Coletas: antes do tratamento (água bruta) e após a filtração
	Rede	março/2011; agosto/2011	0795236; 7780626	Rede de distribuição
Solo	Perfil 1	julho/2011	0798228; 7780534	Sob cultivo de café
	Perfil 2	julho/2011	0799646; 7780426	Altitude: 920 m
	Perfil 3	julho/2011	0799839; 7778527	Sob cultivo de café Altitude: 950 m
Sedimento	Sed 1	setembro/2011	796811; 7780716	Córrego João Bento
	Sed 2	setembro/2011	797127; 7780925	
	Sed 3	setembro/2011	798312; 7780730	
	Sed 4	setembro/2011	798966; 7780626	
	Sed 5	setembro/2011	799121; 7780858	Tributário do Córrego João Bento
	Sed 6	setembro/2011	799399; 7779540	Córrego Bom Jardim
	Sed 7	setembro/2011	799269; 7778794	

*Ponto de captação de água (manancial do distrito de Dom Corrêa).

As Figuras 7.31 e 7.32 apresentam as localizações dos pontos de coleta de amostras de água, para pesquisa da presença e quantidade de agrotóxicos (CG/EM-EM e CL/EM-EM) e as localizações dos pontos de coleta de amostras de solo/sedimento, para caracterização da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa e estudo da destinação ambiental dos agrotóxicos (Etapa 5).

²⁷ Datum SAD69

²⁸ Vazão e velocidade referentes ao período de seca (dados obtidos em campo na campanha de agosto de 2011).

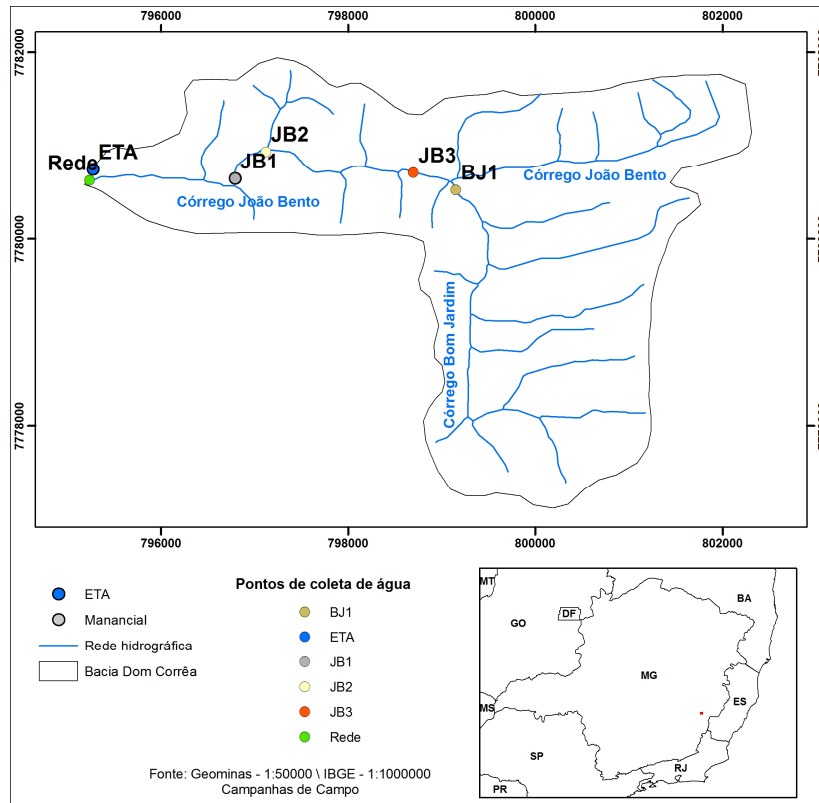


Figura 7.31 - Localização dos pontos de coleta de amostras de água.

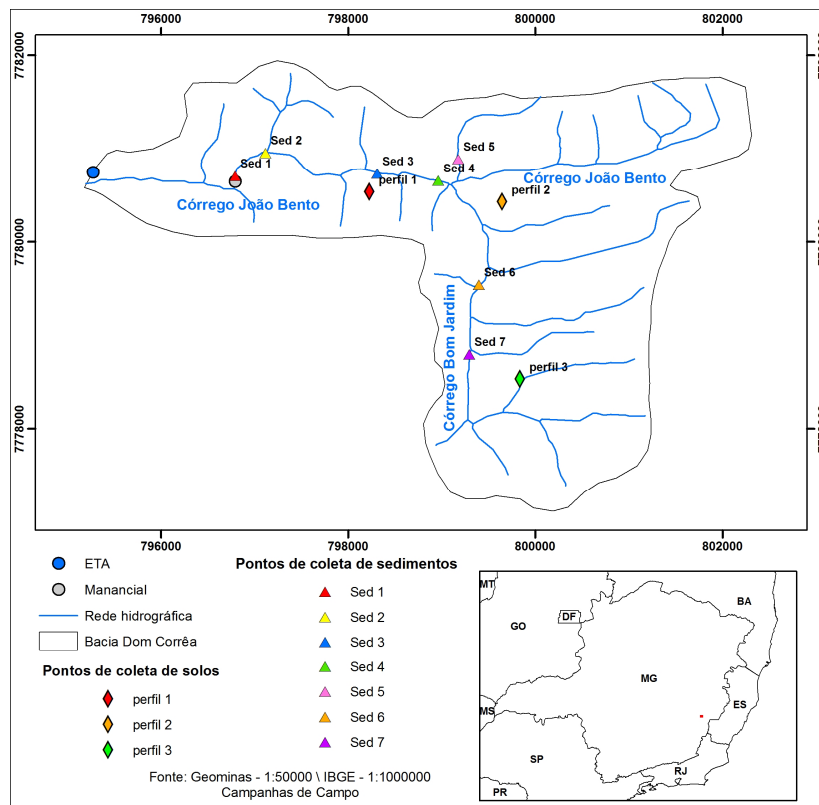


Figura 7.32 - Localização dos pontos de coleta de amostras de solo e sedimento.

A partir da coleta de amostras de solos, foi determinada a densidade de partículas (D_p), pelo método do balão volumétrico, e a análise da composição granulométrica (areia, silte e argila) da fração mineral (EMBRAPA, 1997).

O teor de carbono orgânico (CO) foi determinado pelo método proposto por Walkley & Black²⁹, onde a matéria orgânica é oxidada com uma mistura de $K_2Cr_2O_7$ ($0,167 \text{ mol.L}^{-1}$) e H_2SO_4 concentrado, sendo o excesso de dicromato titulado com sulfato ferroso amoniacal. Assume-se que o dicromato reduzido, durante a reação com o solo, equivale ao carbono orgânico da amostra. No entanto, no método proposto por Walkley & Black, faz-se necessária a aplicação de um fator de correção, vez que, por esse procedimento de análise, não ocorre oxidação completa do carbono orgânico contido na amostra de solo.

As Figuras 7.33 a 7.35 apresentam a localização dos pontos de coleta de amostra de solo, para os três perfis, na sub-bacia do distrito de Dom Corrêa.



Figura 7.33 - Localização do ponto de coleta de amostra do solo - Perfil 1.

²⁹ WALKLEY, A. & BLACK, I.A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.*, 37:29-38, 1934.

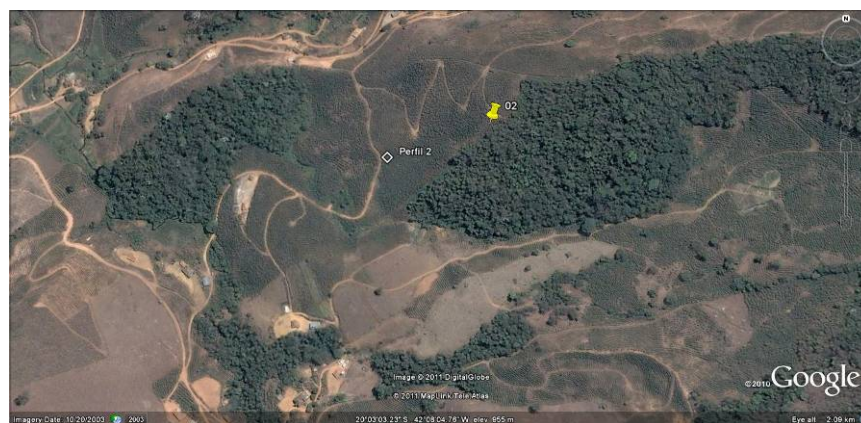


Figura 7.34 - Localização do ponto de coleta de amostra do solo - Perfil 2.



Figura 7.35 - Localização do ponto de coleta de amostra do solo - Perfil 3.

7.4.2 Determinação dos teores de agrotóxicos – cursos d'água e ETA de Dom Corrêa

Para determinação dos teores de agrotóxicos nas águas, foram realizadas três campanhas para coleta de amostras em sete pontos, conforme Tabela 7.3 e Figura 7.31. Duas amostragens foram realizadas no período chuvoso (dezembro/2010 e março/2011), e uma na estiagem (agosto/2011). Em cada campanha foram coletadas três amostras por ponto, exceto na campanha de dezembro, quando foram coletadas amostras apenas nos pontos BJ1 e ETA

bruta, e no ponto da rede de distribuição, onde se coletou apenas uma amostra nas campanhas de março e agosto. Assim, foram coletadas 21 amostras no período das chuvas e 19 no período da estiagem, totalizando 40 amostras. Todas as amostras foram analisadas para pesquisa da presença e quantidade de agrotóxicos (CG/EM-EM e CL/EM-EM).

As análises cromatográficas, incluindo o procedimento de extração, foram realizadas no Laboratório de Resíduos de Pesticidas da Fundação Ezequiel Dias – FUNED. Trata-se de estudo exploratório, vez que não se realizou monitoramento contínuo da qualidade das águas da sub-bacia. A análise dos resultados de amostras coletadas em diferentes estações do ano permite avaliar a interferência da sazonalidade na ocorrência dos compostos na água.

- **Análises cromatográficas**

Para a realização das análises cromatográficas das águas dos córregos da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa, bem como da ETA e rede de distribuição, procedeu-se a uma análise dos diversos padrões existentes no laboratório da FUNED, conforme Quadro 7.2.

Quadro 7.2 - Relação dos padrões analisados no Laboratório de Resíduos de Pesticidas da FUNED.

CG/EM-EM	
Alachlor	Fenvalerate
Aldrin	Phorate
Ametryn	Phosalone
Bifenthrin	HCB (Hexachlorobenzene)
Bromopropylate	HCH (Hexachlorocyclohexane)
Carbophenothion	Heptachlor
Cyfluthrin	Heptachlor epoxide
Cypermethrin	Iprodione
Chlordane	Lambda-cyhalothrin
Chlorfenvinphos	Metolachlor
Chlorpyrifos-ethyl	Methoxychlor
Chlorpyrifos-methyl	Mevinphos
DDT (dichlorodiphenyltrichloroethane)	Mirex
DDE (dichlorodipenyldichloroethylene)	Ovex
p,p'-DDD (tetrachlorodiphenylethane)	Permethrin
Deltamethrin	Pyrimiphos-ethyl
Dicofol	Procymidone
Dieldrin	Profenofos
Endosulfan (alfa, beta e sulfato)	Propoxur
Endrin	Prothiofos
Esfenvalerate	Quintozene
Fenpropathrin	Tetradifon
Fenarimol	Trifluralin
Fenthion	Vinclozolin

Quadro 7.2 - Relação dos padrões analisados no Laboratório de Resíduos de Pesticidas da FUNED (continuação).

CL/EM-EM	
Allethrin	Phosmet
Ametryn	Malathion
Azinphos-ethyl	Methidathion
Azinphos-methyl	Methiocarb
Carbaryl	Metolachlor
Carbofuran	Paraoxon-ethyl
Cyproconazole	Paraoxon-methyl
Chlorfenvinphos	Pyrazophos
Chlorpyrifos-ethyl	Pirimicarb
Diazinon	Pirimiphos-ethyl
Disulfoton	Pirimiphos-methyl
Disulfoton sulfoxide	Propargite
Epoxiconazole*	Propiconazole
Ethion	Propoxur
Ethoprophos	Simazine
Etrimphos	Temephos
Phenthoate	Terbufos
Flutriafol	Triazophos

Nota: (*) Composto analisado apenas nas amostras coletadas em agosto/2011.

No que se refere aos objetivos e procedimentos técnicos, esta Etapa 4 de análise laboratorial pode ser classificada como exploratória, vez que não se tratou de monitoramento contínuo da qualidade das águas da sub-bacia do manancial. Foram realizadas três campanhas para coleta de amostras, sendo duas do período chuvoso (dezembro/2010 e março/2011) e uma na estiagem (agosto/2011).

As amostras de água, provenientes da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa, foram coletadas em vidros âmbar, previamente preparados e rotulados. O preparo da vidraria para coleta de amostras incluiu enxágue com detergente Extran Neutro Merck® e água potável, lavagem no ultrassom (3 vezes de 15 minutos, cada uma), secagem em estufa (150 °C por 2 horas) e ambientação com n-hexano Merck®. Durante o transporte (Manhuaçu-Belo Horizonte), as amostras foram acondicionadas em caixas de isopor com gelo, conforme critério apresentado por APHA (2005) – 1060-B Collection of samples³⁰. A análise dos resultados das amostras, coletadas nas diferentes épocas, propiciou avaliar a interferência da sazonalidade na ocorrência das substâncias na água.

³⁰ Para determinação de “pesticidas” recomenda-se: coleta mínima de 1000 mL de amostra que deverá ser mantida sob refrigeração por até 7 dias antes da extração. Após a extração, recomenda-se o armazenamento por até 40 dias.

As amostras de águas foram extraídas, de acordo com a metodologia proposta pela FUNED para extração líquido-líquido, estabelecida pelo APHA (2005) – 6640 B, adaptado. Após as extrações, as amostras foram injetadas nos equipamentos CG/EM-EM e CL/EM-EM. Todos os reagentes utilizados nas análises foram de grau analítico cromatográfico de procedência: Merck[®], J.T.Backer[®] e Tedia[®]. As substâncias padrões utilizadas nas análises são Dr. Ehrenstorfer[®].

A metodologia de extração dos agrotóxicos está apresentada na Figura 7.36.

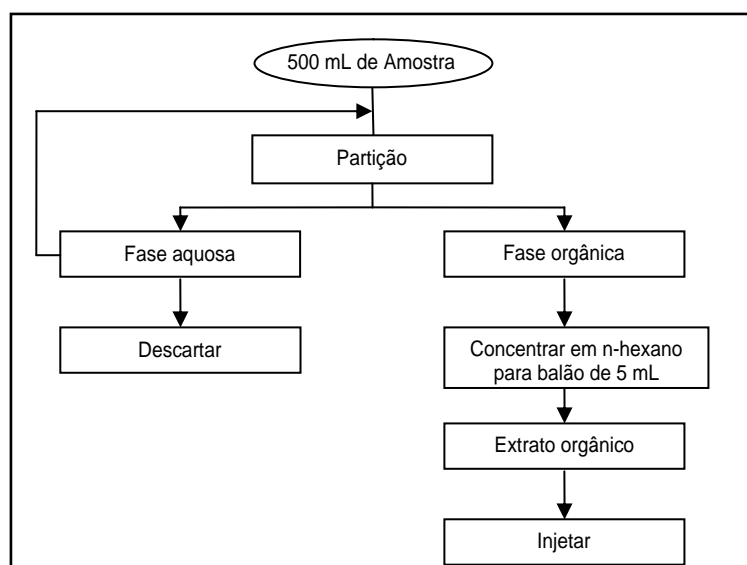


Figura 7.36 - Esquema do procedimento de extração dos agrotóxicos.

Os reagentes utilizados no procedimento de extração foram:

- a) acetona p.a.r. (para análise de resíduo);
- b) diclorometano p.a.r.
- c) n-hexano p.a.r.
- d) gás nitrogênio comum;
- e) sulfato de sódio granulado p.a.r. tratado a 600 °C, por 4 horas;
- f) padrões de pesticidas preparados em acetona, segundo procedimento da FUNED.

Para realização das análises de extração das amostras, inicialmente, transferiu-se 500 mL da amostra de água, a temperatura ambiente e homogeneizada, para um balão de separação (FIGURA 7.37).



Figura 7.37 - Montagem das vidrarias para extração.

Em seguida, mediu-se 30 mL de solução (15% diclorometano/n-hexano) em uma proveta e acrescentou esse volume à proveta da amostra, enxaguando as paredes e transferiu-se o material para um balão de separação (FIGURAS 7.38 e 7.39).



Figura 7.38 - Separação das fases orgânica e aquosa nas amostras menos turvas.



Figura 7.39 - Separação das fases aquosa (fase de maior volume) e orgânica (sobre a fase aquosa) durante período de repouso.

O conteúdo do balão foi misturado de modo suave e breve, abrindo a válvula para aliviar a pressão interna. Após a agitação, a mistura permaneceu em repouso por 10 minutos para a separação das fases. A fase orgânica foi novamente misturada, agitando o balão para garantir a remoção de água nas paredes do recipiente. Filtrou-se a fase orgânica na coluna com placa porosa preenchida com sulfato de sódio (de 8 cm a 10 cm). O procedimento de extração foi repetido por mais duas vezes do mesmo modo, retornando sempre a fase aquosa para a proveta da amostra, totalizando um volume de 90 mL.

Em seguida, adicionou-se 10 mL de hexano (procedimento realizado em duas etapas de 5 mL) para lavar a coluna. A fase orgânica foi concentrada no rotaevaporador, tomando cuidado para não secar totalmente a amostra (FIGURAS 7.40 e 7.41).



Figura 7.40 - Extrato orgânico filtrado sendo coletado em balão.



Figura 7.41 - Extrato orgânico sendo evaporado em banho-maria.

Para assegurar acerca da eliminação de resíduo de diclorometano, com o auxílio de uma pipeta de vidro na mangueira de gás nitrogênio, passou-se esse gás pelo balão, evaporando todo o solvente. Acrescentou-se mais hexano, lavando as paredes do balão. O solvente evaporou-se com o auxílio do nitrogênio. O procedimento foi repetido por três vezes.

Acrescentou-se hexano ($\cong 1$ mL) no balão, agitando-o de modo a enxaguar a parede do recipiente. Recolheu-se a amostra com a pipeta e transferiu para um balão volumétrico, calibrado, de 5 mL. Esse procedimento foi repetido mais três vezes e o volume completado com hexano. Para a injeção da amostra no CG/EM-EM, uma alíquota do balão é transferida para um micro vail ($\cong 300$ μL).

Cabe observar que, na análise cromatográfica, foram utilizados controladores de processo (*surrogate*), que foram acrescentados na amostra antes da extração. A função desses padrões é servir como parâmetro (referência) para verificar se o método de extração foi eficiente para extrair os agrotóxicos da amostra. Tal eficiência é medida pela recuperação desses padrões na cromatografia. Foram utilizados 100 μL de chlorpyrifos-methyl ($3,0$ $\text{ng}\cdot\mu\text{L}^{-1}$) e propoxur ($6,0$ $\text{ng}\cdot\mu\text{L}^{-1}$).

Ademais, os procedimentos foram realizados dentro da capela com exaustão. As vidrarias utilizadas nesta etapa de extração foram previamente lavadas com Extran[®] alcalino 10%,

enxaguadas com água potável, seguida por água ultra pura Milli-Q[®] e, por último, com acetona grau p.a.r.

a) *Equipamentos, materiais e condições cromatográficas utilizadas no Laboratório de Resíduos de Pesticidas da FUNED*

- **CG/EM-EM:**

Equipamento:	Trace GC Ultra
Detector (MS):	Modelo: TSQ Quantum GC Marca: Thermo Scientific Tensão: 220 V. Data da instalação: 04/09/09
Coluna:	Thermo TR-5MS. Espec.: 30 m x 0,25 mm. Diâmetro interno 0,25 μm
Software:	XCalibur
Gases utilizados:	Argônio (gás de colisão), 1,5 mTorr – pressão; Hélio (gás de arraste) fluxo 1,2 mL.min ⁻¹ (fluxo constante)
Injeção:	1 μL , Tipo PTV splitless
Temperatura do injetor:	75 °C (início) a 300 °C (final) com variação de 2,5 °C por segundo, sendo que ao final (quando a temperatura atinge 300 °C) permanece 3 min nessa temperatura e depois abaixa até atingir 75 °C.
Temperatura do detector:	250 °C
Temperatura da linha de transferência (CG–detector):	280 °C
Programação de temperatura da coluna/forno:	* 90 °C por 5 min * 25° C por min até 180 °C * 5° C por min até 280 °C por 9 min. Tempo total: 37,6 min

- **CL/EM-EM:**

Equipamento:	Série: 1.200 – LC
Coluna:	Zorbax SB – C18. Rapid Resolution HT Especificações: 4,6 m x 150 mm. Diâmetro interno 1,8 μm
Detector (MS):	Marca: Agilent Technologies Modelo: 6460. Software: Mass Hunter. Data da instalação: 18/08/09
Vazão da fase móvel:	0,6 mL.min ⁻¹ (metanol e água)
Gradiente de fluxo máximo:	0,1 mL.min ⁻¹
Gradiente de concentração (metanol e água):	Variação de 50% a 100% de metanol durante 20 minutos
Volume de injeção da amostra:	20 μL
Gases utilizados:	Nitrogênio ultrapuro (gás de colisão) Nitrogênio (gás de nebulização). Pressão 45 psi
Temperatura do gás:	300 °C
Vazão do gás:	9 L.min ⁻¹

Os controladores do processo, ambos preparados com acetona p.a.r. e de acordo com os critérios da FUNED, foram: CL/EM-EM: Chlorpyrifos-methyl e Propoxur e CG/EM-EM: Propoxur.

Cabe esclarecer que na metodologia de extração líquido-líquido, adotada pela FUNED, são utilizados solventes pouco polares, hexano e diclorometano. Dessa maneira, a técnica empregada é mais adequada para detecção de compostos apolares.

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para cada um dos padrões analisados foram determinados com a utilização da medida do sinal e do ruído, injetando-se soluções-padrão em triplicata. Por meio da medida da altura dos ruídos e dos picos, relativos à concentração dos compostos, obteve-se a média para calcular o LD e LQ, conforme as Equações 7.1 e 7.2.

$$LD = C \times \frac{3}{S/R} \quad \text{(Equação 7.1)}$$

$$LQ = C \times \frac{10}{S/R} \quad \text{(Equação 7.2)}$$

Onde:

- C: concentração do composto;
- S: sinais obtidos (uAbs);
- R: ruídos (uAbs);
- 3: a razão S/R mínima para um pico ser detectado com segurança;
- 10: a razão S/R mínima para um pico ser quantificado com segurança.

Foram considerados os resultados quantitativos cujas médias das recuperações obtidas situaram-se na faixa de 70 a 120%.

Os resultados obtidos pela FUNED para LD e LQ dos compostos estão apresentados na Tabela 7.4.

Tabela 7.4 - Faixa de trabalho, LD e LQ dos compostos determinados por CG/EM-EM e CL/EM-EM na FUNED.

Composto	Faixa de trabalho (ng.µL ⁻¹)	LD	LQ
Ametryn	0,005 a 0,100	0,005	0,010
Atrazine	0,005 a 0,100	0,005	0,010
Bifentrin	0,010 a 0,200	0,010	0,020
Cyfluthrin	0,020 a 0,400	0,020	0,040
Clorpyrifos ethyl	0,010 a 0,200	0,010	0,020
DDT total	0,005 a 0,100	0,005	0,010
Deltamethrin	0,005 a 0,100	0,005	0,010
Endosulfan*	0,005 a 0,100	0,005	0,010
Epoxiconazole	0,010 a 0,200	0,010	0,020
Ethion	0,005 a 0,100	0,005	0,010
Fenpropathrin	0,030 a 0,600	0,030	0,060
Fenvalerate	0,010 a 0,200	0,010	0,020
Flutriafol	0,005 a 0,100	0,005	0,010
Heptachlor	0,010 a 0,200	0,010	0,020
L-cyathothrin	0,010 a 0,200	0,010	0,020
Metolachlor	0,005 a 0,100	0,005	0,010
Metoxychlor	0,030 a 0,600	0,030	0,060
Mirex	0,010 a 0,100	0,010	0,020
Permethrin	0,020 a 0,800	0,020	0,040
Pirimicarb	0,005 a 0,100	0,005	0,010
Pirimiphos-ethyl	0,005 a 0,100	0,005	0,010
Pirimiphos-methyl	0,005 a 0,100	0,005	0,010
Propargite	0,005 a 0,100	0,005	0,010
Temephos	0,005 a 0,100	0,005	0,010
Terbufos	0,005 a 0,100	0,005	0,010

Nota: (*) O Endosulfan foi analisado nos ensaios de bancada "Jar Test". (LD) Limite de Detecção. (LQ) Limite de Quantificação.

7.5 Etapa 5 - Destinação ambiental dos agrotóxicos

Esta etapa da pesquisa objetiva prever a destinação ambiental dos agrotóxicos, utilizando a metodologia desenvolvida por Mackay (2001). A Figura 7.42 apresenta o resumo dos trabalhos desenvolvidos nesta Etapa 5.

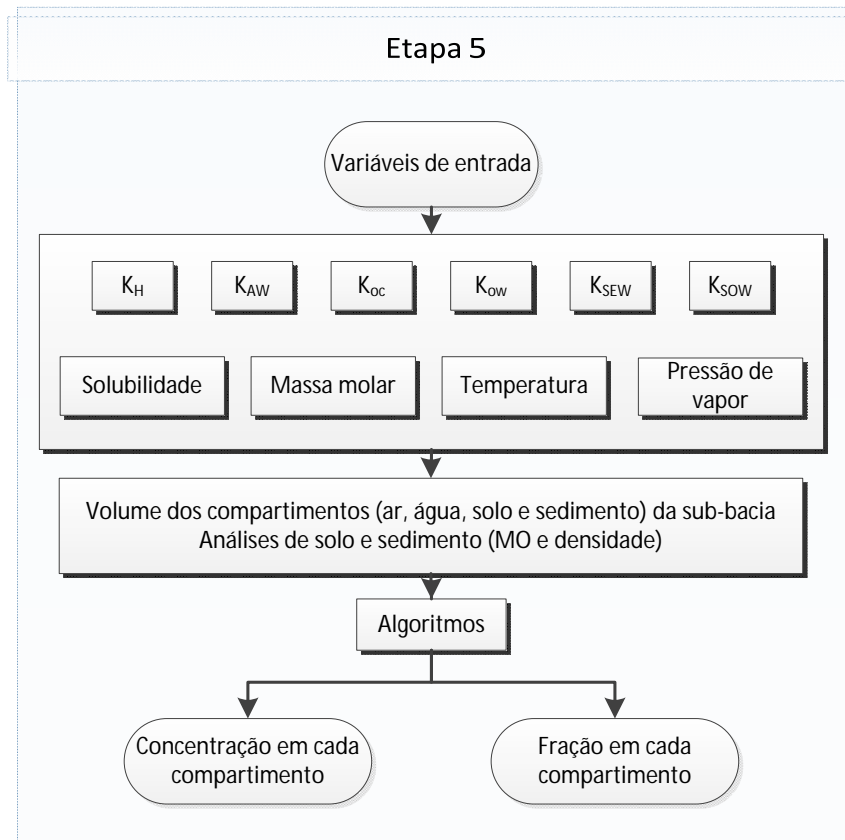


Figura 7.42 - Resumo dos trabalhos desenvolvidos na Etapa 5 da pesquisa.

A partir do levantamento das propriedades físico-químicas dos agrotóxicos, realizado na Etapa 1, bem como das análises para caracterização das amostras de solos e sedimentos, coletadas na sub-bacia do distrito de Dom Corrêa (selecionada na Etapa 4 deste estudo), quanto ao teor de carbono orgânico e densidade, aplicou-se a metodologia, apresentada por Mackay (2001), nível I, que utiliza os conceitos de fugacidade.

A metodologia apresentada por Mackay (op. cit.), para avaliar a destinação dos agrotóxicos no ambiente, foi aplicada para agrotóxicos comercializados em Manhuaçu (2007 a 2010), bem como para os metabólitos estudados em escala de bancada (ETU e 1,2,4-triazole) e os agrotóxicos que foram detectados nas águas da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa.

Nesta pesquisa, utilizou-se o nível I, devido à disponibilidade de dados para a modelagem. As propriedades químicas dos agrotóxicos, necessárias para calcular os potenciais de distribuição no ambiente, foram: a massa molar (M), a pressão de vapor (PV), a solubilidade aquosa (S), constante de Henry (K_H), o coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}), o coeficiente de partição carbono orgânico/água (K_{oc}), constante de partição ar/água (K_{AW}), constante de partição solo/água (K_{SOW}), constante de partição sedimento/água (K_{SEW}). Ressalta-se que as

constantes de partição (K_{SoW} e K_{SeW}) foram estimadas por meio dos valores de K_{oc} , conforme recomendado por MACKAY (2001).

O modelo de fugacidade nível I foi descrito de tal forma que a fugacidade “f” se relaciona com a concentração “C”, em $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$, por meio da capacidade de fugacidade “Z”, dada em $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{Pa}^{-1}$ (MACKAY, 2001). Assim, pode-se calcular a concentração de um composto em um compartimento pela Equação 7.3.

$$C = Z \cdot f \quad \text{(Equação 7.3)}$$

Onde “f” é a fugacidade, dada em unidades de Pascal (Pa).

Para este estudo, faz-se necessário realizar os cálculos dos volumes dos compartimentos considerados no ambiente, onde se deseja conhecer a dispersão dos poluentes. Para o caso em tela, os compartimentos estudados foram: ar, água, solo e sedimento, da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa.

A partir dos resultados de geoprocessamento, obtidos na Etapa 2 desta pesquisa para a sub-bacia do distrito de Dom Corrêa, um volume aproximado de 20 km^3 foi selecionado (FIGURA 7.43).

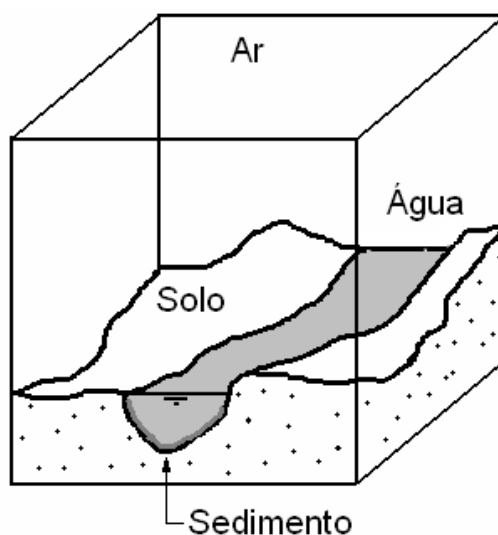


Figura 7.43 - Representação esquemática dos compartimentos ambientais da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa que foram considerados neste estudo.

Foram estimadas, então, as frações desses volumes correspondentes a cada compartimento considerado. Esses volumes foram calculados da seguinte forma:

- a) *volume de ar* - para este cálculo considerou-se a área topográfica da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa ($16.933.086,48 \text{ m}^2$)³¹, bem como o ar situado até uma altitude de 1.000 metros acima da superfície do solo, conforme recomendado por MACKAY (2001). Essa altitude justifica-se pelo fato do autor relatar que é pouco provável que a maioria dos poluentes consiga dispersar em altitudes acima da faixa de 500 e 2.000 m, durante o período de tempo que o ar permanece sobre a região³². Dessa forma, o volume de ar obtido foi de $1,69.10^{10} \text{ m}^3$.
- b) *volume de água* - a extensão dos cursos de água, situados na sub-bacia do distrito de Dom Corrêa, é de 37.015 metros³³, a largura média considerada, para os cursos d'água, foi de 3,0 metros e a profundidade máxima média de 1,0 metro. Considerando a seção dos córregos como parabólica, essas medidas resultam em um volume de água superficial na sub-bacia de 74.030 m^3 .
- c) *volume de sedimento* - a extensão dos cursos de água, situados na sub-bacia do distrito de Dom Corrêa, é de 37.015 metros; considerando a largura média das calhas dos córregos de 3,0 metros, profundidade máxima média de 1,0 metro, camada de sedimento de 3 cm, conforme sugerido por Mackay (2001), tem-se um volume de sedimento³⁴ igual a $3.331,35 \text{ m}^3$, ao longo de toda a seção dos cursos de água. Para este cálculo, considerou-se o sedimento delimitado entre duas parábolas sendo a primeira a que simula a seção do córrego e a segunda, com o vértice deslocado 3 cm para cima, a superfície da camada de sedimentos (FIGURA 7.44). Assim, o volume de sedimento, na sub-bacia, é de $3.331,35 \text{ m}^3$.

³¹ Área obtida utilizando o banco de dados georreferenciado da Etapa 2, por meio do *software* ArcGis®.

³² Na região de Manhauçu, a velocidade média dos ventos (set/10 a out/11) foi de 2,1 m/s (INMET, 2011).

³³ Cálculo realizado a partir da medida do vetor da rede hidrográfica (plano), para o recorte da bacia de Dom Corrêa em UTM WGS84 (metros quadrados): extensão medida: 33.650 m. Realizando um ajuste de 10%, na extensão obtida, para considerar a declividade do terreno, a extensão dos cursos de água é de 37.015 m.

³⁴ Considerando a seção dos córregos como parabólica.

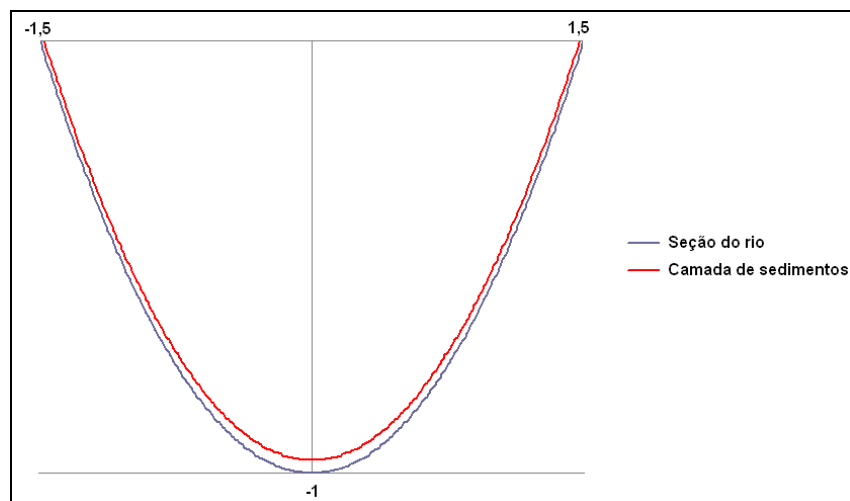


Figura 7.44 - Seção parabólica que simula a calha dos córregos.

- d) *volume de solo*: considerando a área topográfica da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa (16.933.086,48 m²) e o solo situado a 10 cm de profundidade, conforme sugerido por Mackay (2001), o volume de solo considerado na sub-bacia é de 1.693.308,65 m³.

Calculou-se a média aritmética das concentrações de carbono orgânico obtidas para três perfis distintos de solo e sete locais de coleta de sedimento, distribuídos ao longo da sub-bacia, conforme Figura 7.32. Dessa forma, os valores utilizados nos cálculos foram as médias aritméticas apresentadas na Tabela 7.5.

Tabela 7.5 - Teores de carbono orgânico e densidades obtidos para os pontos de coleta de amostras de solo e sedimento em Dom Corrêa.

	Ponto	MO* (dag.kg ⁻¹)	CO (dag kg ⁻¹)	Ds (g.cm ⁻³)
Solo	Perfil 1	3,45	2,00	1,36
	Perfil 2	1,97	1,14	1,33
	Perfil 3	2,34	1,36	1,11
	Média	2,59	1,50	1,27
Sedimento	Sed 1	2,84	1,65	1,40
	Sed 2	1,47	0,85	1,60
	Sed 3	2,19	1,27	1,70
	Sed 4	2,31	1,34	1,50
	Sed 5	4,33	2,51	-
	Sed 6	3,67	2,13	1,45
	Sed 7	4,76	2,76	-
	Média	3,08	1,79	1,53

Nota: Matéria Orgânica (MO) = Carbono orgânico (CO) x 1,724 – Walkley-Black.

Fonte: Cunha (2011)

Os cálculos foram realizados para 54 agrotóxicos e os três metabólitos dos ingredientes ativos selecionados na Etapa 1 deste trabalho (ETU; 1,2,4-triazole e endosulfan sulfato), totalizando 57 substâncias. Utilizou-se a metodologia apresentada por MACKAY (2001) e o *software* Excel[®] para aplicação dos algoritmos e geração dos gráficos correspondentes a cada substância analisada.

Em estado de equifugacidade, Plese *et al.* (2009) explicam que os compartimentos com alta capacidade de fugacidade terão altas concentrações do composto. Dessa forma, os autores relatam que a capacidade de fugacidade consiste em uma medida da “solubilidade” do composto no compartimento considerado. Assim, cada compartimento requer que seja definida sua capacidade de fugacidade, que depende das características físico-químicas do composto e da natureza do compartimento estudado. As capacidades de fugacidade foram calculadas, para cada compartimento, por meio da Equação 7.4.

$$C_i = Z_{ij} \cdot f_i \quad (\text{Equação 7.4})$$

Sendo: $i = ar$ (1); $água$ (2); $solo$ (3) e $sedimento$ (4). Logo, $i = 1;4$ compartimentos;
 $j = 1$; 57 agrotóxicos/metabólitos

No ar, a fugacidade de um composto (f_{ar}) é igual à sua pressão de vapor que, expressa em termos de concentração, é obtida pela Equação 7.5:

$$f_{ar} = C_{ar}RT \quad (\text{Equação 7.5})$$

Onde C_{ar} , em $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, é a concentração do composto no ar; $R = 8,314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ e T é a temperatura absoluta em graus Kelvin (K). Assim, a capacidade de fugacidade a partir do ar (Z_{ar}) será dada pela Equação 7.6.

$$Z_{ar} = \frac{1}{RT} \quad (\text{Equação 7.6})$$

Na água, a fugacidade de um agrotóxico dissolvido é aproximadamente equivalente à sua pressão parcial de vapor, descrita pela Lei de Henry, conforme Equação 7.7.

$$f_{água} = HC_{água} \quad (\text{Equação 7.7})$$

Onde $f_{\text{água}}$ é a fugacidade do agrotóxico na água, expressa em Pa; H é a constante de Henry ($\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$) e $C_{\text{água}}$, em mol m^{-3} é a concentração na água. Assim, a capacidade de fugacidade da água ($Z_{\text{água}}$) é dada pela Equação 7.8.

$$Z_{\text{água}} = \frac{1}{H} \quad \text{(Equação 7.8)}$$

Para os compartimentos solo e sedimento, a fugacidade não possui relação direta com os parâmetros físico-químicos dos compostos. Dessa forma, a capacidade de fugacidade “Z”, para esses compartimentos, é obtida utilizando a expressão apresentada por Mackay (2001), conforme Equação 7.9.

$$Z_{\text{solo e sedimento}} = y_{\text{oc}} K_{\text{oc}} Z_{\text{água}} (\rho_s / 1000) \quad \text{(Equação 7.9)}$$

Onde: y_{oc} é a fração de carbono orgânico (% CO); ρ_s é a densidade do solo ou sedimento (kg.m^{-3}).

Sendo o valor “Z” de uma fase obtido pela Equação 7.10:

$$Z_T = \sum V_i Z_i \quad \text{(Equação 7.10)}$$

V_i : é a fração de volume na fase “i”, expresso em m^3 , a fugacidade “f”, em Pa, será dada pela Equação 7.11.

$$f = \frac{M}{\sum V_i Z_i} \quad \text{(Equação 7.11)}$$

Onde M é a quantidade total de agrotóxicos (mol).

A concentração em cada fase (C_i) será calculada pela Equação 7.12:

$$C_i = Z_i f \quad \text{(Equação 7.12)}$$

E a quantidade em cada compartimento (m_i) obtida por meio da Equação 7.13

$$m_i = C_i V_i = V_i Z_i f \quad \text{(Equação 7.13)}$$

As Figuras 7.45 a 7.47 ilustram a entrada e saída de dados para realização dos cálculos de fugacidade – nível I (exemplo do 1,2,4-triazole) e os gráficos de distribuição quantitativa nos compartimentos (solo, água, sedimento e ar) e a concentração do agrotóxico no ambiente. Essas planilhas e gráficos foram realizados para todos os agrotóxicos estudados.

Fugacidade - Nível 1		
Composto:	1,2,4-triazole	
Propriedade	Valor	Unidade
Temperatura	25	°C
Massa molar	69,03	g/mol
Pressão de vapor	2,20E-05	Pa
Solubilidade	730000	g/m ³
Solubilidade	10575,1123	mol/m ³
Const. De Henry	1,55E-01	Pa.m ³ /mol
log Kow	-1,00E+00	-
Kow	1,00E-01	-
Koc	8,90E+01	-
KAW	6,253E-05	-
KSoW	1,34E+00	-
KSeW	1,59E+00	-
Quantidade	1	mol
Somatório VZ	2,59E+07	...

Fase	Ar	Água	Solo	Sedimento
Volume (m ³)	1,69E+10	74030	1693309	3331,35
Densidade (kg/m ³)	1,175	1000	1270	1530
% CO	0	0	0,015	0,0179
Z (mol/m ³ Pa)	0,000404	6,451613	1,09E+01	1,57E+01
VZ	6,83E+06	4,78E+05	1,85E+07	5,24E+04
Fugacidade (Pa)	3,86E-08	-	-	-
Concentração (mol/m ³)	1,56E-11	2,49E-07	4,23E-07	6,07E-07
Concentração (g/m ³)	2,26E-13	3,61E-09	6,12E-09	8,80E-09
Concentração (ug/m ³)	2,26E-07	3,61E-03	6,12E-03	8,80E-03
Quantidade em mol	2,64E-01	1,85E-02	7,16E-01	2,02E-03
Quantidade %	2,64E+01	1,85E+00	7,16E+01	2,02E-01

Figura 7.45 - Exemplo de planilha de cálculos, construída no Excel[®] e utilizada para realizar a modelagem, conforme proposto por MACKAY (2001).

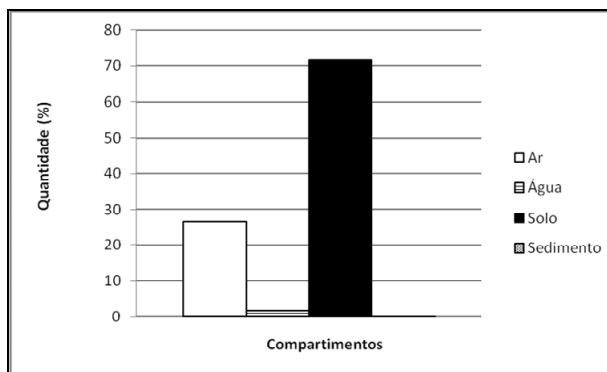


Figura 7.46 - Exemplo da saída dos dados: distribuição quantitativa do 1,2,4-triazole entre os compartimentos.

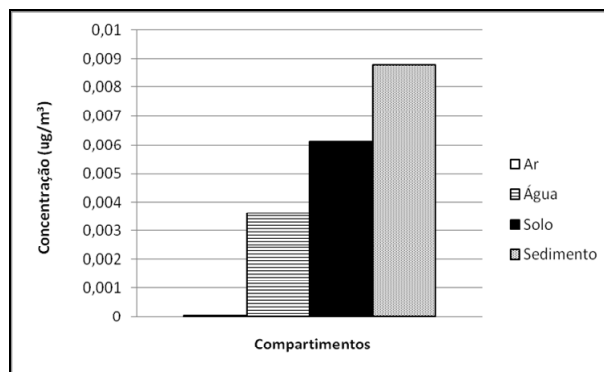


Figura 7.47 - Outro exemplo de saída de dados: concentração do 1,2,4-triazole nos compartimentos.

7.6 Etapa 6 - Legislação

Esta etapa contempla a análise do cumprimento da legislação de potabilidade e ambiental pertinente. Realizou-se também uma compilação de legislações estrangeiras de potabilidade. A Figura 7.48 apresenta o fluxograma desta Etapa 6.

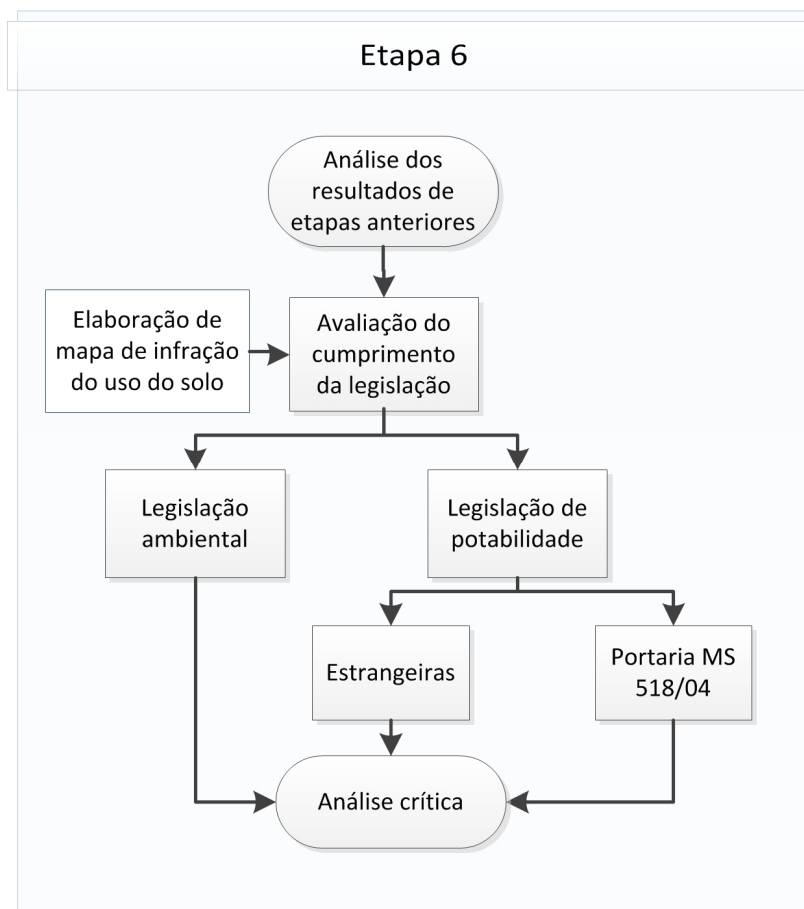


Figura 7.48 - Resumo dos trabalhos desenvolvidos na Etapa 6 da pesquisa.

Os resultados obtidos no trabalho foram analisados para produção de documento final, avaliando o atendimento à legislação ambiental vigente, no que concerne à preservação da qualidade das águas dos mananciais à luz da legislação nacional (Código Florestal, Resolução CONAMA nº 357/2005, Resolução CONAMA nº 396/2008, Portaria MS nº 518/04) e legislação estrangeira, no que concerne aos padrões de potabilidade.

7.6.1 Determinação da área de conflito ambiental

As áreas da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa em conflito com o disposto nas alíneas “a”, “c”, “d” e “e” do art. 2º da Lei 4.771, de 15 de setembro de 1965 (Código Florestal), que estabelece as áreas de preservação permanente, ao longo de cursos de água e entorno de nascente, foram obtidas pela aplicação dos recursos de geoprocessamento (SIG).

Para isso, a metodologia aplicada caracterizou-se pela estratificação das informações de cobertura do solo (lavoura de café, mata densa e áreas de preservação permanente) em níveis ou camadas distintas, denominadas de planos de informação. Isso permitiu flexibilidade de

combinações e eficiência no acesso a qualquer localização geográfica da base de dados. Relações das entidades contidas nos planos de informação também podem ser inferidas a partir da investigação da ocorrência conjunta de condições ou locais representados no modelo digital do ambiente.

Dessa forma, esta etapa de trabalho identificou as áreas com infração de uso do solo, por meio da identificação de lavouras em áreas destinadas à proteção legal. A metodologia baseou-se na aplicação da tecnologia de geoprocessamento por meio do programa desenvolvido por Jorge Xavier da Silva na UFRJ, Sistema de Análise Geo-Ambiental (SAGA). O tratamento dos dados e das informações espaciais como um todo está apresentado na Figura 7.49.

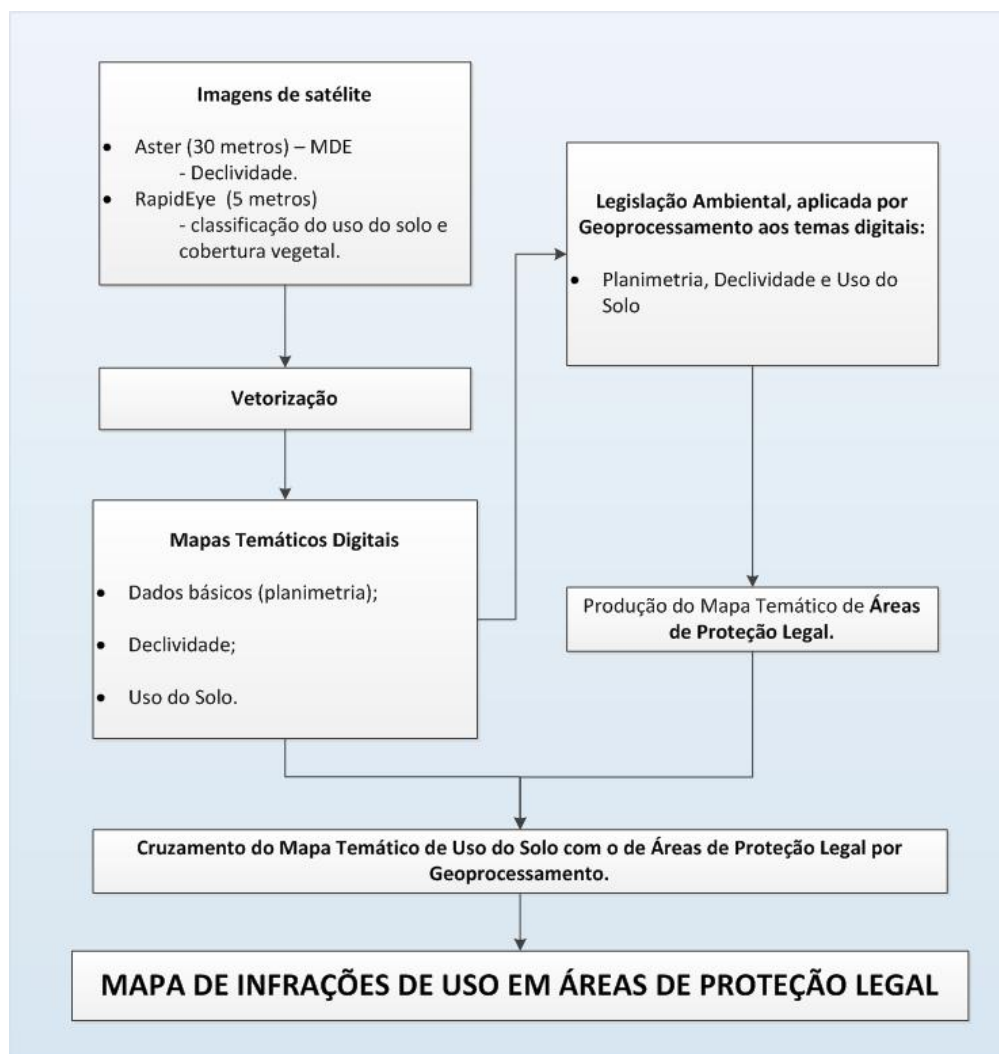


Figura 7.49 - Tratamento dos dados e informações espaciais para obtenção do mapa de infração.

Os planos de informação e suas entidades foram levantados considerando as necessidades dos objetivos propostos.

O Sistema de Projeção e Datum utilizados foram o Universal Transverso de Mercator (UTM) e WGS84, respectivamente.

Os mapas de cobertura do solo foram realizados utilizando a imagem RapidEye, com resolução espacial de 5 metros, como fonte de interpretação. As categorias levantadas foram área agrícola (lavoura de café) e mata densa.

Para construção do mapa de áreas de preservação permanente, considerou-se:

- a) ao longo dos rios ou de qualquer curso d'água - faixa marginal com largura mínima de 30 (trinta) metros para os cursos d'água. Essa largura foi considerada para toda a sub-bacia, considerando que os cursos d'água apresentam menos de 10 (dez) metros de largura;
- b) nas nascentes - em um raio mínimo de 50 (cinquenta) metros de largura;
- c) no topo de morros, montes, montanhas e serras: essas áreas foram determinadas considerando o terço superior da diferença de altitude entre o exutório da bacia (ponto mais baixo – 788 m) e a maior altitude da bacia (1.510 m). Assim, foram consideradas áreas de preservação permanente aquelas situadas nas altitudes superiores a 1.269 m. Esse mapa foi construído a partir do MDE obtido da imagem Aster, com resolução de 30 m.
- d) nas encostas ou partes dessas - com declividade superior a 45°, equivalente a 100% na linha de maior declive.

A partir do mapa de hidrografia, obtido pelas cartas topográficas do IBGE, 1979, escala 1:50.000, foram traçadas faixas de influência em torno de cada elemento (*buffers*) protegido, com as distâncias legalmente preconizadas para as APP.

Uma vez elaborada a base de dados digital, procedeu-se às análises espaciais dos dados, utilizando para isso o terceiro módulo do SAGA, denominado Análise Ambiental.

Esse módulo utiliza técnicas de apoio à decisão. O apoio utilizado neste estudo referiu-se à agregação de características de temas diferentes, localizados em uma mesma área, denominada de interseção entre temas.

A operação de interseção foi realizada por meio do cruzamento entre temas. Assim, cruzou-se o tema “área de preservação ambiental” com “uso do solo (lavouras de café)”. O produto dessa operação resultou nas áreas onde ocorreram infrações de uso do solo, em relação às áreas de preservação permanente (FIGURA 8.68, pág. 231).

7.6.2 Comparação entre a legislação brasileira de potabilidade e legislações/diretrizes internacionais

Realizou-se um estudo comparativo entre a legislação brasileira, no que concerne aos agrotóxicos, e as diretrizes (guias) apresentadas pela Organização Mundial da Saúde – OMS e algumas legislações estrangeiras: Austrália, Canadá, Estados Unidos e Nova Zelândia. Comparou-se, ainda, a norma brasileira com as normas estabelecidas para países da América do Sul: Argentina, Chile, Uruguai e Venezuela.

Para fins de visualização de toda metodologia desta pesquisa, a Figura 7.50 apresenta o fluxograma das seis etapas desenvolvidas.

Esses fluxogramas foram realizados no *software* Microsoft Visio® 2010.

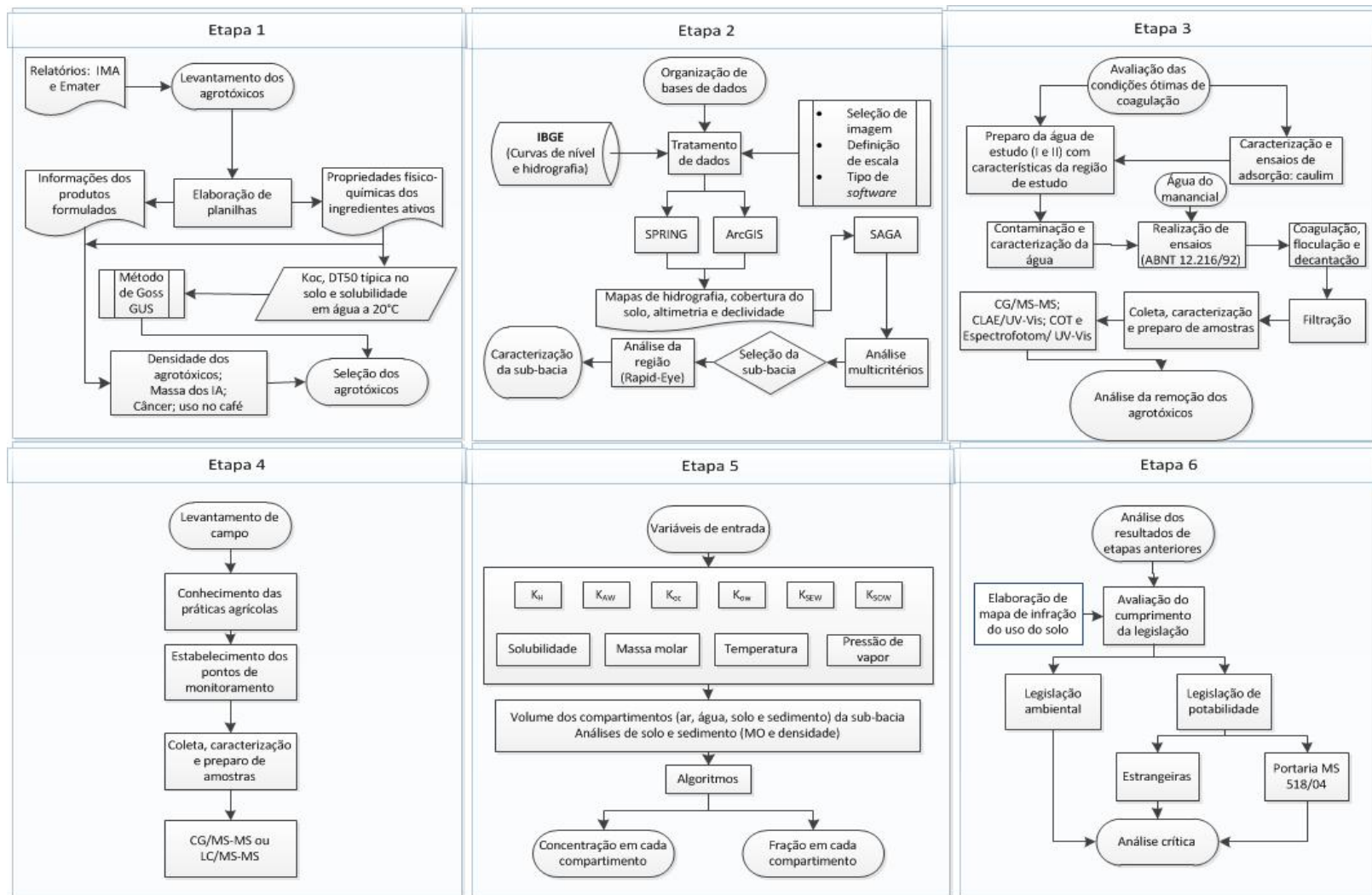


Figura 7.50 - Apresentação esquemática da metodologia das seis etapas da pesquisa.

8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

8.1 Etapa 1 - Seleção dos agrotóxicos

8.1.1 Análise dos agrotóxicos comercializados

Muitos agrotóxicos são aplicados na agricultura de café do município de Manhuaçu. No primeiro semestre de 2007, foram utilizados 208 produtos distintos, formulados a partir de 119 diferentes ingredientes ativos (IA). Já no segundo semestre, do mesmo ano, foram 131 agrotóxicos (83 IA).

Dentre os agrotóxicos comercializados de 2007 a 2010/1, os inseticidas, fungicidas e herbicidas foram os mais utilizados, conforme Figura 8.1. Importante esclarecer que, muitas vezes, o mesmo produto apresenta mais de uma classificação e na figura abaixo foram consideradas todas as classes do agrotóxico estudado.

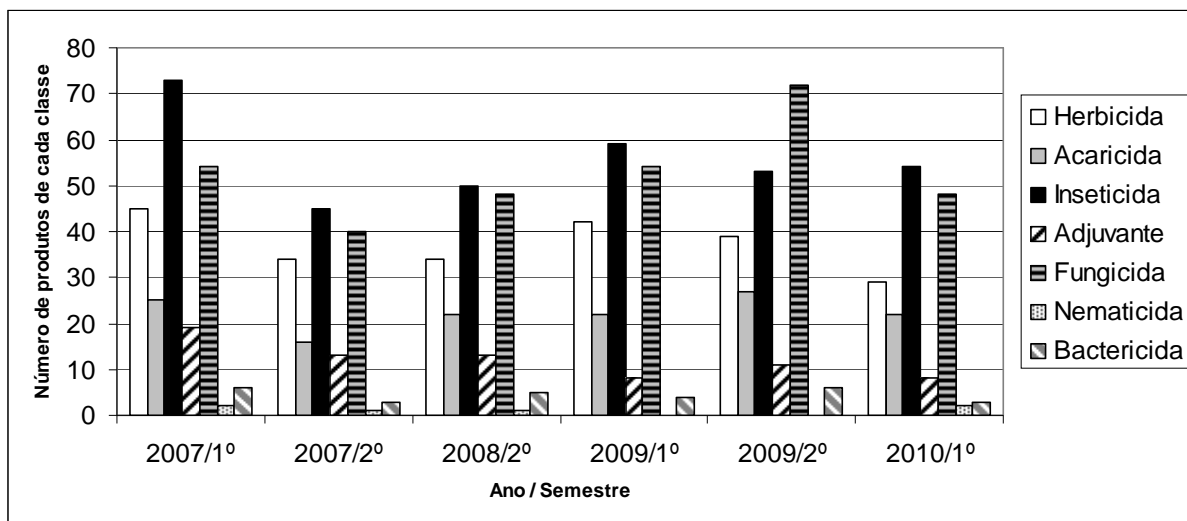


Figura 8.1 - Número de agrotóxicos comercializados em Manhuaçu-MG (2007 a 2010).
Fonte: Elaborado a partir de dados do IMA (2011)

As Figuras 8.2 e 8.3 apresentam as massas dos agrotóxicos e respectivos ingredientes ativos que foram comercializados no período de estudo.

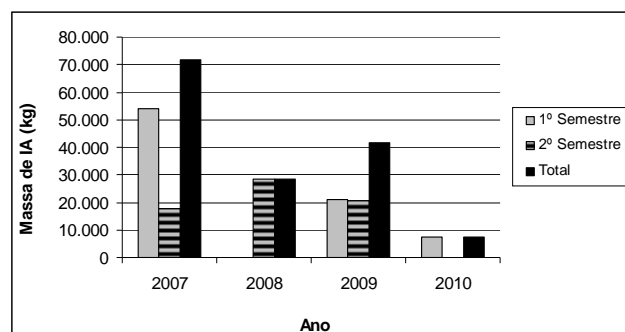
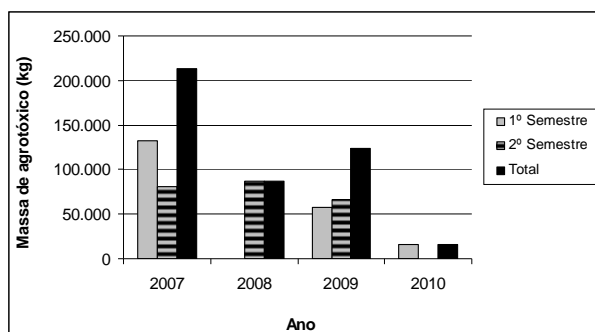


Figura 8.2 - Massa de agrotóxicos comercializados em Manhuaçu-MG (2007 a 2010).

Figura 8.3 - Massa de ingredientes ativos comercializados em Manhuaçu-MG (2007 a 2010).

Fonte: Elaborado a partir de dados do IMA (2011) e FISPQ dos ingredientes ativos.

No período analisado (2007 a 2010/1) foram comercializados diversos agrotóxicos, formulados com distintos ingredientes ativos. No entanto, cabe esclarecer que nos cálculos das massas de produtos e respectivos ingredientes ativos, não foram obtidas as densidades para todos agrotóxicos comercializados na região. Dessa forma, não foi possível obter a massa de todos os produtos, conforme apresentado na Tabela 8.1.

Tabela 8.1 - Número de agrotóxicos e ingredientes ativos comercializados em Manhuaçu.

Ano/semestre	Agrotóxicos – Produtos formulados (unidades)	Ingredientes Ativos - IA (unidades)	Agrotóxicos considerados nos cálculos de massa* (%)
2007/1	208	119	93
2007/2	131	83	92
2008/2	145	97	94
2009/1	161	106	91
2009/2	172	94	90
2010/1	137	91	90

Nota: (*) Agrotóxicos comercializados em kg ou cujas densidades foram encontradas nas FISPQ para conversão da unidade para kg e obtenção das massas.

Fonte: Elaborado a partir de dados do IMA (2011)

Também é grande a diversidade de grupos químicos dos produtos aplicados, sendo que os mais utilizados foram os organofosforados, seguidos dos piretróides e triazol, respectivamente. No entanto, a maioria dos componentes aplicados (37,50% no primeiro semestre de 2007 e 65,52% no segundo do mesmo ano) pertence a outras classes menos usuais ou registradas recentemente.

No que concerne à classificação toxicológica dos agrotóxicos comercializados no período compreendido entre 2007 e 2010/1, estabelecida no art. 2º do Decreto nº 98.816/1990, nota-se pela Figura 8.4 que o uso de produtos Classe III (medianamente tóxico) predominou na região.

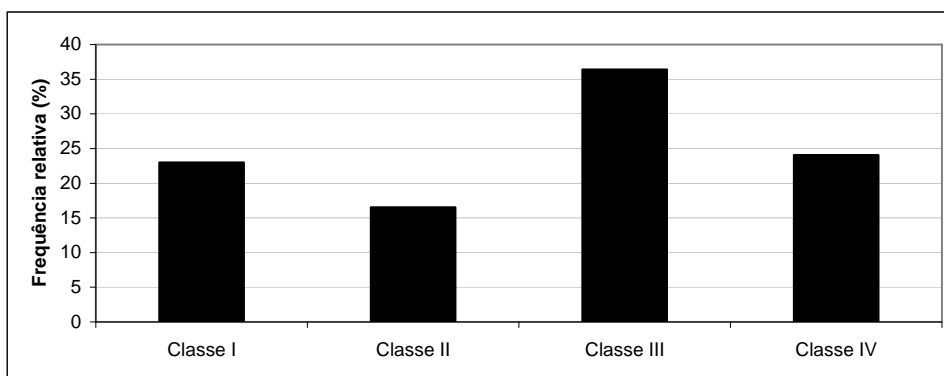


Figura 8.4 - Classe toxicológica dos agrotóxicos comercializados em Manhuaçu-MG no período de 2007 a 2010.

Fonte: Elaborado a partir de dados do IMA (2011)

Quanto à classificação do potencial de periculosidade ambiental – estabelecida na Portaria Normativa do IBAMA nº 84/1996 e que se baseia nos parâmetros de bioacumulação, persistência, transporte, toxicidade a diversos organismos, potencial mutagênico, teratogênico e carcinogênico – a maioria dos produtos comercializados, no período de estudo, situa-se nas Classes II e III, indicando que se trata de substâncias muito perigosas e perigosas, respectivamente (FIGURA 8.5).

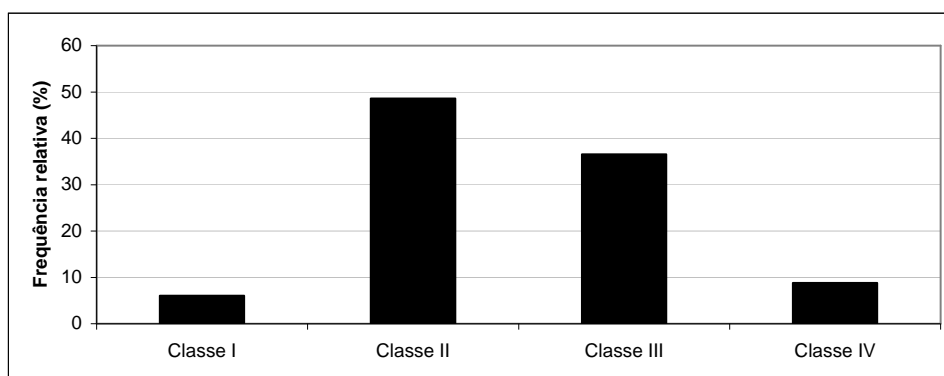


Figura 8.5 - Periculosidade ambiental dos agrotóxicos em Manhuaçu-MG (2007 a 2010).

Fonte: Elaborado a partir de dados do IMA (2011)

Os agrotóxicos comercializados foram principalmente: concentrado emulsionável e solúvel, suspensão concentrada e nas formulações sólidas (granulado e pó molhável) (FIGURA 8.6).

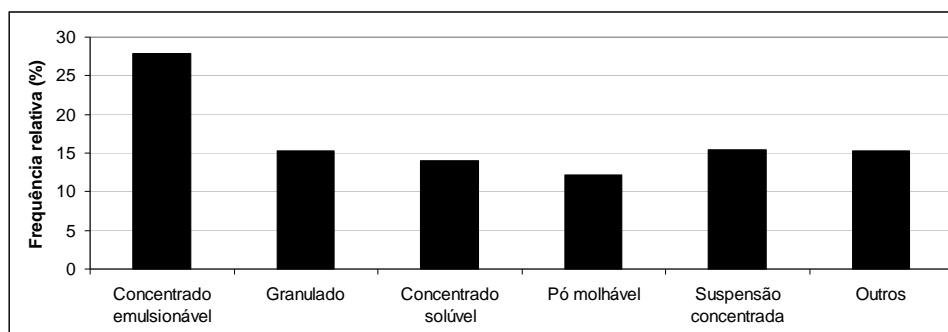


Figura 8.6 - Tipo de formulação dos agrotóxicos comercializados no período de 2007 a 2010. Fonte: Elaborado a partir de dados do IMA (2011)

A Figura 8.7 apresenta as principais doenças/pragas controladas pelo produtos comercializados. Nota-se que o maior número de produtos é utilizado para controle de doenças/pragas que, nesta pesquisa, não foram diagnosticadas/identificadas ou que são menos comuns como, por exemplo, crestamento bacteriano (*Pseudomonas syringae*), cochonilha verde (*Coccus viridis*), cochonilha parda (*Saissetia hemisphaerica*), dentre outras.

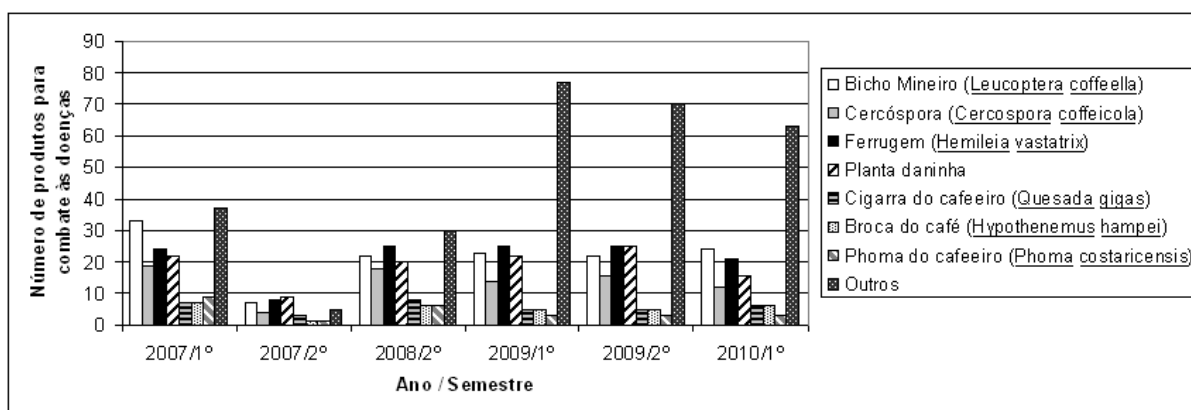


Figura 8.7 - Doenças e pragas controladas pelos agrotóxicos comercializados em Manhuaçu-MG (2007 a 2010).

Fonte: elaborado a partir de dados do IMA (2011) e Emater (2007).

8.1.2 Análise das propriedades físico-químicas dos ingredientes ativos

A maioria dos produtos analisados (> 50%) apresentou baixa solubilidade em água a 20 °C (com valores $\leq 50 \text{ mg.L}^{-1}$), seguidos dos que possuem alta solubilidade (> 500 mg.L^{-1}), que representaram mais 25% para todos os anos do período de 2007 a 2010 (FIGURA 8.8).

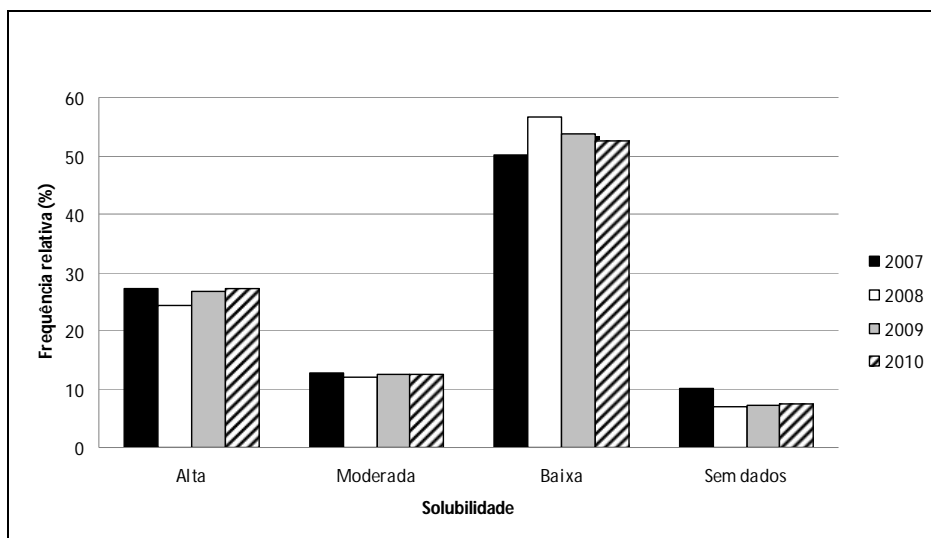


Figura 8.8 - Solubilidade dos ingredientes ativos em água a 20 °C comercializados em Manhuaçu-MG (2007 a 2010).

Fonte: Elaborado a partir de dados do IMA (2011); IUPAC (2010)

A análise geral dos agrotóxicos demonstrou que 73% do total anual médio (2007 a 2010/1) é volátil, isto é, apresentam pressão de vapor, a 25 °C, superior a 1×10^{-4} mPa. Dessa forma, uma vez aplicados, a maior parte destina-se para a atmosfera (FIGURA 8.9).

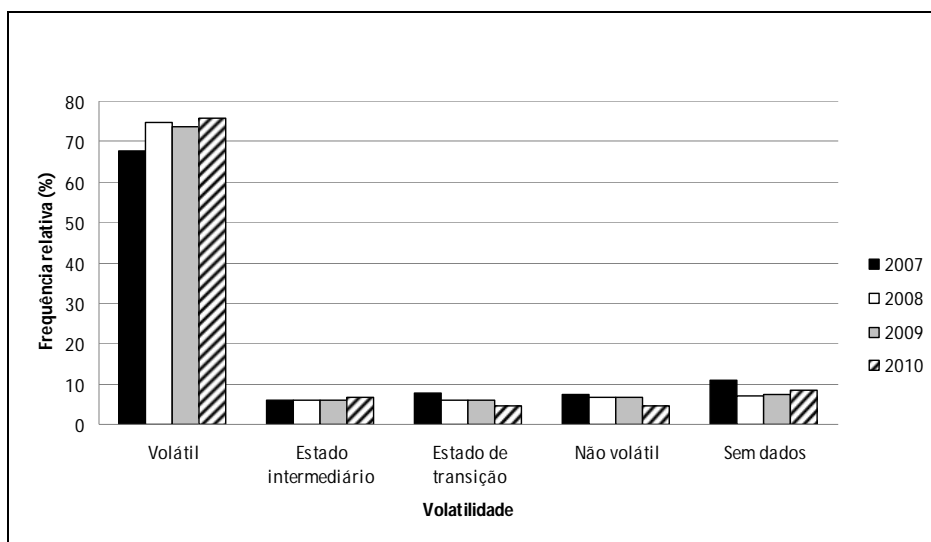


Figura 8.9 - Volatilidade (Pressão de vapor a 25°C) dos ingredientes ativos em água a 20 °C comercializados Manhuaçu-MG (2007 a 2010).

Fonte: Elaborado a partir de dados do IMA (2011); IUPAC (2010)

A análise da meia-vida dos ingredientes ativos foi realizada por meio dos valores típicos, que correspondem aos valores normalmente reportados pela literatura e utilizados em estudos de modelagens, em condições aeróbias (IUPAC, 2011).

Para essa análise, observa-se pela Figura 8.10 que mais de 40% dos ingredientes ativos comercializados, no período de 2007 a 2010, não são persistentes no solo ($DT_{50 \text{ solo}} < 30$ dias) e mais de 28% para todos os anos do período de estudo são moderadamente persistentes ($30 \leq DT_{50 \text{ solo}} \leq 100$ dias). Os produtos persistentes ($100 \leq DT_{50 \text{ solo}} \leq 365$ dias) representaram para todos os anos de estudo um percentual entre 10 e 13% e a fração muito persistente ($DT_{50 \text{ solo}} > 365$ dias), para todo o período, ficou entre 6 e 8%.

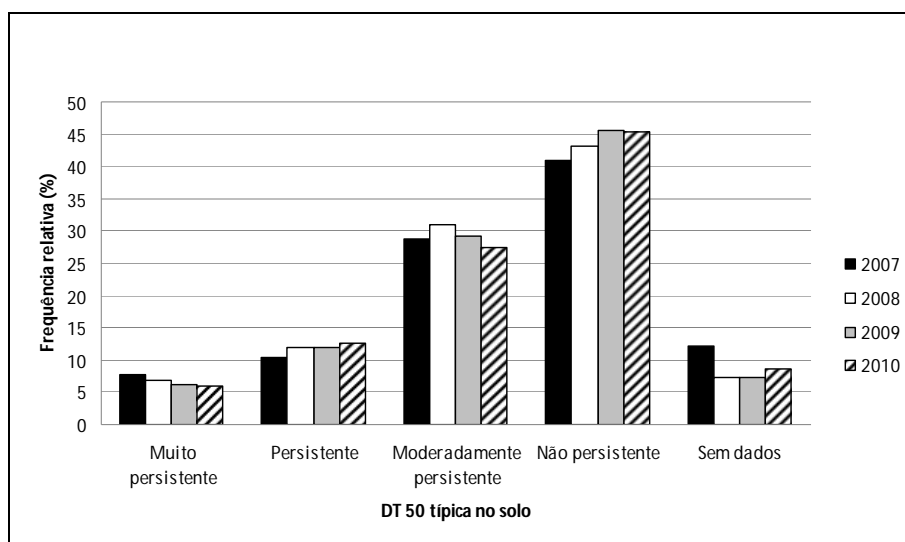


Figura 8.10 - Meia-vida típica no solo ($DT_{50 \text{ solo}}$) dos ingredientes ativos no solo (2007 a 2010).

Fonte: Elaborado a partir de dados do IMA (2011); IUPAC (2010)

No que tange à degradação na fase aquosa, a Figura 8.11 indica que, para muitos ingredientes ativos (25 a 35%), ainda não existem dados a respeito. Dos dados disponíveis, 24 a 32% apresentou-se como tendo uma degradação moderadamente rápida ($1 \leq DT_{50 \text{ fase aquosa}} \leq 14$ dias) e 21 a 24% são estáveis ($DT_{50 \text{ fase aquosa}} > 30$ dias). Apenas 9 a 12% dos dados de 2007 a 2010 apresentaram-se com uma rápida degradação na fase aquosa ($DT_{50 \text{ fase aquosa}} < 1$ dia).

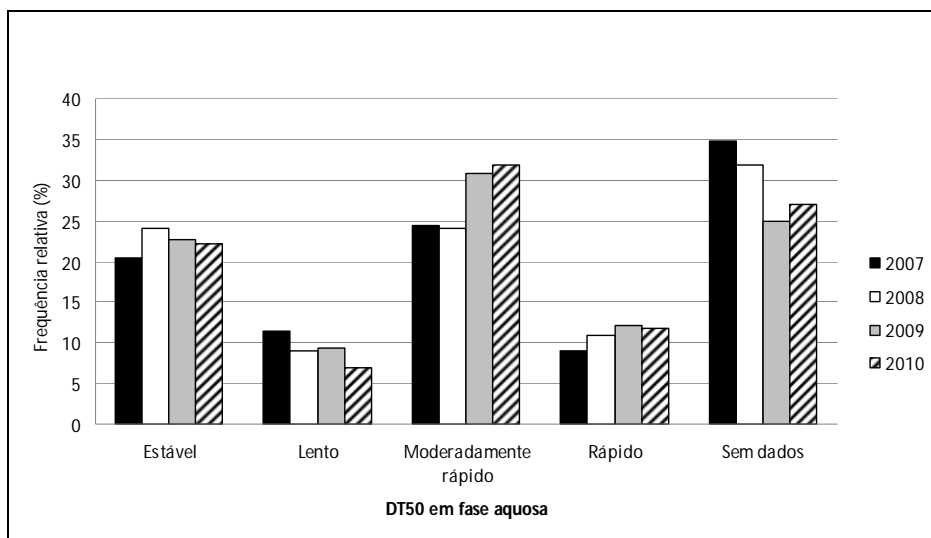


Figura 8.11 - Meia-vida em fase-aquosa (DT_{50} fase aquosa) dos ingredientes ativos (2007 a 2010).
 Fonte: Elaborado a partir de dados do IMA (2011); IUPAC (2010)

A avaliação dos coeficientes de sorção normalizado para matéria orgânica (K_{oc}) indicou que no período compreendido entre 2008 e 2010/1, a maioria dos ingredientes ativos comercializados foram classificados como não móvel ($K_{oc} > 4000 \text{ mL.g}^{-1}$) – FIGURA 8.12. Nesse período, os produtos classificados como não móveis foram: 31% (2008); 34% (2009) e 45% (2010/1). Já em 2007, 54% dos agrotóxicos comercializados apresentaram baixa mobilidade no solo ($500 \text{ mL.g}^{-1} < K_{oc} < 4000 \text{ mL.g}^{-1}$).

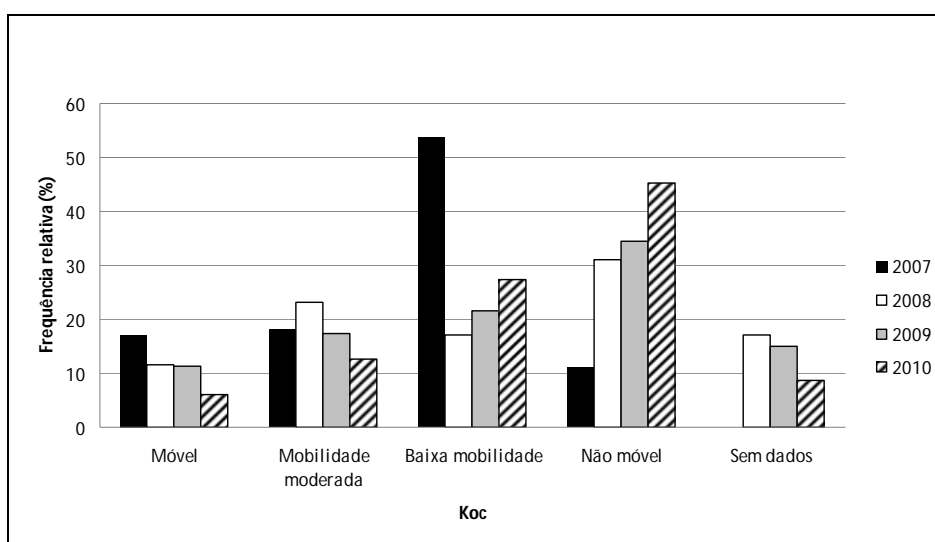


Figura 8.12 - Coeficiente de sorção normalizado para matéria orgânica (K_{oc}) dos ingredientes ativos comercializados em Manhuaçu-MG (2007 a 2010).
 Fonte: Elaborado a partir de dados do IMA (2011); IUPAC (2010)

Do levantamento de carcinogenicidade, para 16% dos ingredientes ativos não houve dado disponível. Um percentual de 42% dos ingredientes ativos analisados indicou não apresentar esse problema e 36% apresentou possibilidade de ser cancerígeno. Apenas para 6,5% dos dados é que houve resposta afirmativa acerca deste quesito, conforme mostra a Figura 8.13. Destaca que o mancozeb encontra-se nesse grupo dos cancerígenos e foi o sexto ingrediente ativo mais comercializado em Manhuaçu-MG no ano de 2007, conforme apresenta a Tabela 8.3.

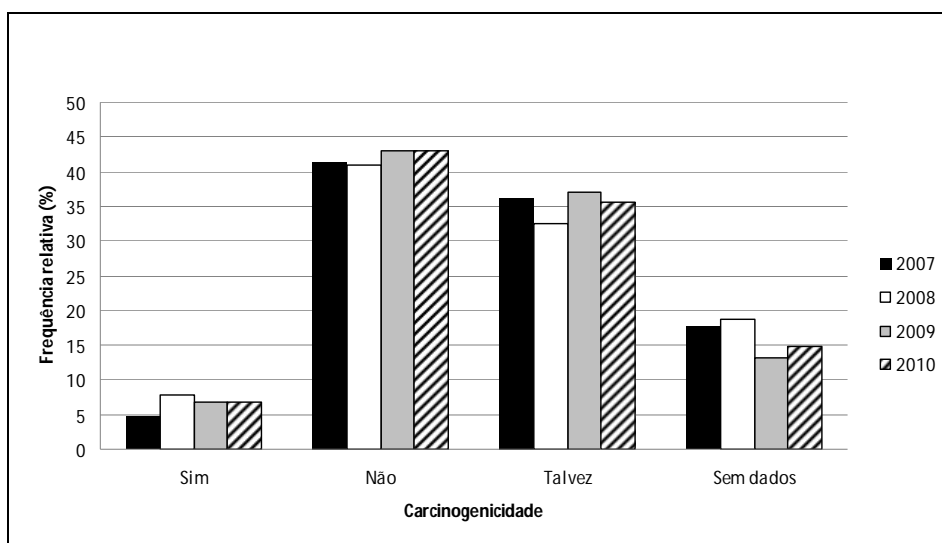


Figura 8.13 - Carcinogenicidade dos ingredientes ativos comercializados em Manhuaçu-MG (2007 a 2010).

Fonte: Elaborado a partir de dados do IMA (2011); IUPAC (2010)

8.1.3 Avaliação do potencial de contaminação das águas superficiais

Os resultados da estimativa de contaminação das águas superficiais, aplicando os algoritmos de Goss (1992), indicaram que mais de 46% dos agrotóxicos comercializados, no período de estudo, apresentaram médio ou moderado potencial de contaminação com transporte associado ao solo/sedimento “AD – adsorbed surface” (FIGURA 8.14).

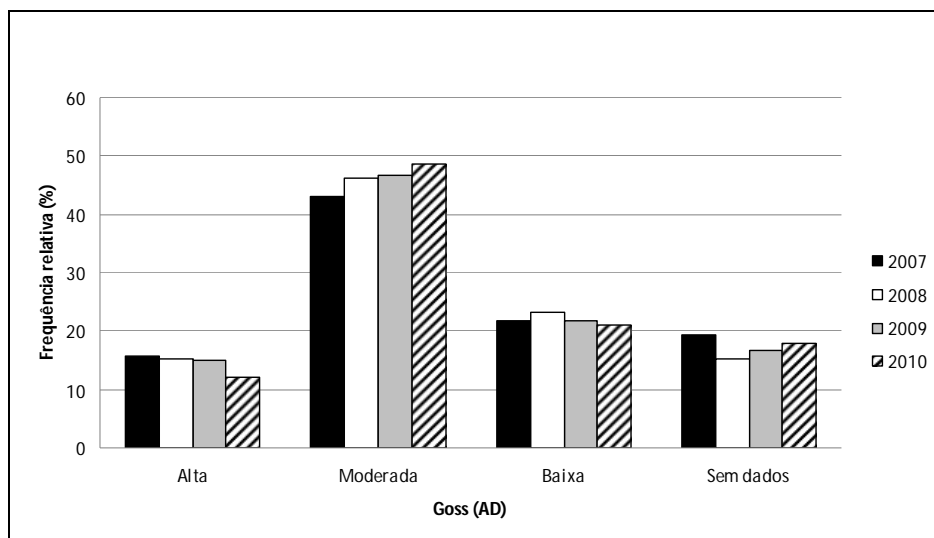


Figura 8.14 - Método de Goss – Potencial de transporte associado ao solo (AD).
Fonte: Elaborado a partir de dados do IMA (2011); GOSS (1992)

Muitos compostos estudados apresentaram médio (40%) e alto (31%) potencial de contaminação das águas superficiais por solubilização em água a 20°C “SL - solution surface” (FIGURA 8.15).

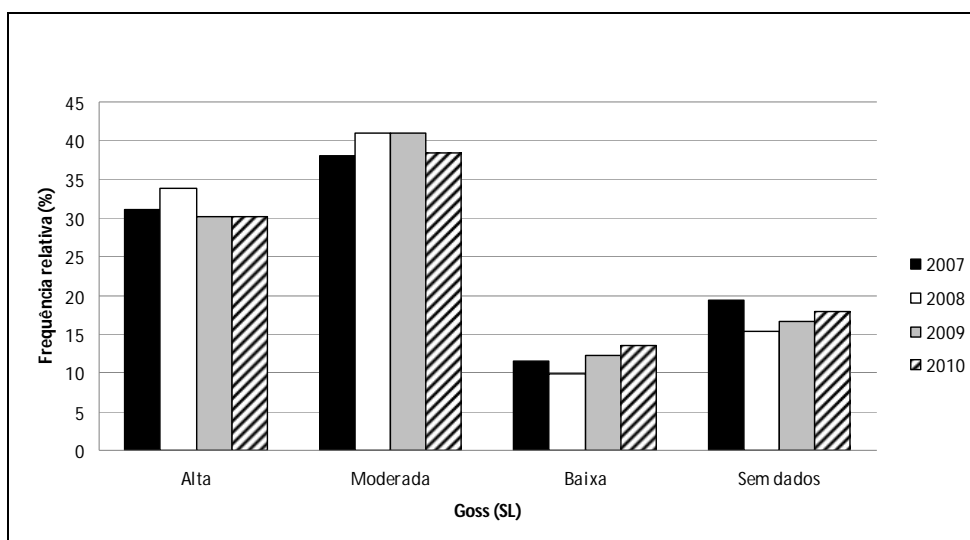


Figura 8.15 - Método de Goss – Potencial de transporte pela solubilização em água (SL).
Fonte: Elaborado a partir de dados do IMA (2011); GOSS (1992)

8.1.4 Avaliação do potencial de contaminação das águas subterrâneas

Mais da metade dos compostos estudados (56%) apresentaram baixo potencial de contaminação das águas subterrâneas por lixiviação (FIGURA 8.16).

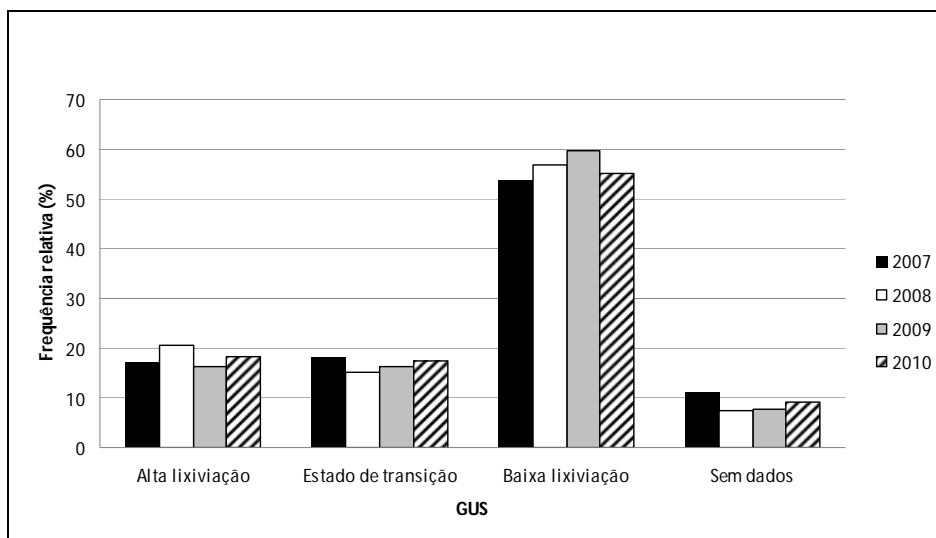


Figura 8.16 - Método GUS – Potencial de contaminação de águas subterrâneas (lixiviação).
 Fonte: Elaborado a partir de dados do IMA (2011); GUS (1989)

8.1.5 Seleção dos agrotóxicos (ingredientes ativos)

A Tabela 8.2 apresenta a relação dos ingredientes ativos mais comercializados (massa acima de 190 kg) em 2007 e que apresentaram grandes potenciais de contaminação das águas superficiais.

Tabela 8.2 - Ingredientes ativos mais comercializados em Manhuaçu no ano 2007 e que apresentaram grandes potenciais de contaminação das águas superficiais.

Método de Goss		Não causam câncer*
AD	SL	
Hidróxido de cobre, endosulfan , chlorpyrifos, epoxiconazole .	Flutriafol, picloram, chlorpyrifos, cyproconazole, tiametoxan, thiophanate-methyl, triadimenol, atrazine, imidacloprid, tebuconazole, epoxiconazole .	Hidróxido de cobre, chlorpyrifos, triadimenol, imidacloprid.

Nota: (*) IUPAC (2010).

A Tabela 8.3 apresenta a relação de vinte e dois ingredientes ativos, classificados por ordem decrescente das maiores quantidades comercializadas no ano de 2007, em Manhuaçu-MG, bem como algumas propriedades físico-químicas e o resultado do índice de Goss (1992).

Diante dos resultados apresentados, foram selecionados os ingredientes ativos que apresentaram maior capacidade de mobilidade dispersa em água (resultados de “SL”), bem como as maiores massas comercializadas, possibilidade de causar câncer e aplicação em

lavouira de café. Dessa forma, foram selecionados – mancozeb, epoxiconazole e endosulfan, destacados na Tabela 8.3.

Cabe esclarecer que o ingrediente ativo mancozeb, embora tenha apresentado médio potencial de contaminação das águas superficiais por solubilização em água (SL), é passível de causar câncer (IUPAC, 2011) e o sexto mais comercializado na região de Manhuaçu (massa total de 1.751,94 kg em 2007).

O epoxiconazole, que ocupou a 21ª posição em termos dos ingredientes ativos mais comercializados em 2007 (191,15 kg), apresenta grande potencial de contaminação de águas superficiais no período das chuvas, tanto por transporte associado à solubilização em água (SL), quanto associado ao solo/sedimento (AD). Ressalta-se que o epoxiconazole e mancozeb não estão contemplados na Portaria MS nº 518/2004.

O endosulfan ocupou a 10ª posição entre os ingredientes ativos mais comercializados em Manhuaçu (Tabela 8.3). Esse ingrediente ativo apresenta grande potencial de contaminação das águas superficiais pelo transporte associado ao solo/sedimento (AD) e médio, por solubilização em água (SL). Trata-se de agrotóxico organoclorado, muito utilizado no controle da Broca do Cafeeiro (*Hypothenemus hampei*). Mesmo assim, atualmente, está em processo de retirada do mercado brasileiro e dos Estados Unidos.

Em 9 de agosto de 2010, a Resolução RDC nº 28 estabeleceu a retirada programada do endosulfan no Brasil. Esse trabalho resultou da reavaliação toxicológica realizada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2010b)³⁵.

Nos Estados Unidos, foi estabelecido um período, subdividido em duas fases, a partir de 18-08-2010 para a retirada do produto no mercado brasileiro. A retirada programada do endosulfan, nesse país, prevê dois anos, para cerca de 30 culturas, incluindo cereais, frutas e outros, e mais 4 anos, até 31-07-2016, para demais culturas (ornamentais etc), resultando no cancelamento geral do uso da substância no país. O cronograma apresenta diversas datas (2012 a 2016) para as diversas culturas (separadas em seis listas) até 2016 (USEPA, 2010a).

³⁵ Decisão na íntegra publicada no Diário Oficial da União nº 156, Seção 1, p. 64, em 16 de agosto de 2010.

Tabela 8.3 - Resultados da avaliação do potencial de contaminação dos mananciais, por agrotóxicos utilizados nas lavouras de Manhuaçu em 2007.

Ingrediente ativo	Grupo químico	Massa Total por IA (kg)			Câncer	Café	Propriedades físico-químicas			Método GOSS		
		1º sem.	2º sem.	Anual			Solubilidade em água 20°C (mg.L ⁻¹)	DT ₅₀ típica no solo (dias)	Koc (mL.g ⁻¹)	LE	AD	SL
Glyphosate	Phosphonoglycine	19856,46	7023,00	26879,46	não	sim	10500	12	21699	MP	M	M
2,4-D	Alkylchlorophenoxy	11683,37	196,04	11879,40	?	sim	23180	10	56	M	P	M
Hidróxido de cobre	Composto inorgânico	5759,07	2165,77	7924,84	não	sim	0,506	10000	12000	MP	G	M
Oxicloreto de cobre	Composto inorgânico	3737,81	2015,89	5753,71	-	sim	1,19	10000	-	DI	DI	DI
Disulfoton	Organofosfato	163,50	1635,00	1798,50	não	sim	25	30	1345	P	M	M
Mancozeb	Ditiocarbamato	826,62	925,32	1751,94	sim	sim	6,2	0,1*	998	MP	P	M
MSMA	Organometal	1631,35	3,95	1635,30	?	não	580000	200	-	DI	DI	DI
Fluriafol	Triazol	143,00	775,00	918,00	-	sim	101	1358	255	G	M	G
Picloram	Composto de piridina	865,87	7,86	873,73	?	não	560	90	35	G	M	G
Endosulfan	Organoclorado	766,85	103,25	870,10	?	sim	0,32	50	11500	MP	G	M
Enxofre	Composto inorgânico	803,20	5,60	808,80	não	não	0,063	30	1950	P	M	P
Chlorpyrifos	Organofosfato	619,68	48,96	668,64	não	sim	1,05	50	8151	P	G	G
Triadimenol	Triazol	51,37	596,72	648,09	não	sim	72	250	273	G	M	G
Cyproconazole	Triazol	65,44	453,75	519,18	?	sim	93	114	390	G	M	G
Tiametoxan	Neonicotinoid	106,45	280,60	387,05	?	sim	4100	50	70	G	M	G
Thiophanate-methyl	Benzimidazol	321,11	32,90	354,01	?	sim	20	0,6	207	MP	P	G
Atrazine	Triazina	224,25	91,80	316,05	?	não	35	75	100	G	M	G
Terbufos	Organofosfato	135,00	157,50	292,50	não	sim	4,5	8	500	P	P	M
Imidacloprid	Neonicotinoid	33,99	221,02	255,02	não	sim	610	191	225	G	M	G
Tebuconazole	Triazol	80,67	153,00	233,67	?	sim	36	62	769	M	M	G
Epoconazole	Triazol	100,12	91,03	191,15	?	sim	7,1	354	1073	M	G	G
Profenofos	Organofosfato	154,72	10,88	165,60	não	sim	28	7	2016	P	M	M

Legenda: (LE) Lixiviação, (AD) Potencial de transporte associado ao sedimento em suspensão; (SL) Potencial de transporte dissolvido em água; (MP) Muito Pequeno; (P) Pequeno; (M) Médio; (G) Grande; (DI) Dados insuficientes; (-) Dados não encontrados; (?) Possivelmente (*)DT₅₀ água-sedimento: 76 dias (IUPAC, 2011).

Fonte: Goss (1992), IMA (2008), Agrolink (2009), ANVISA (2009), IUPAC (2011).

A Figura 8.17 apresenta as estruturas e fórmulas químicas dos ingredientes ativos pré-selecionados para estudo de bancada.

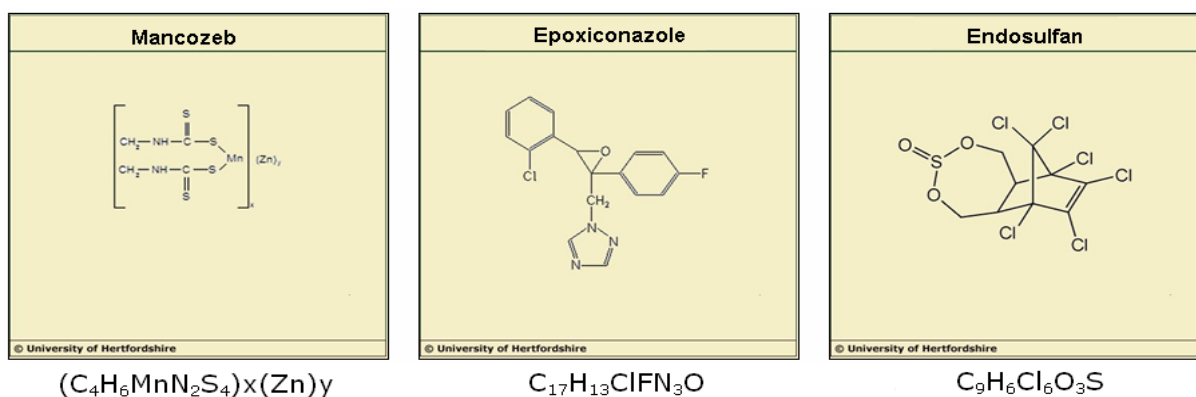


Figura 8.17 - Estrutura e fórmulas químicas dos ingredientes ativos pré-selecionados.
Fonte: IUPAC (2011)

A Tabela 8.4 apresenta os principais produtos da degradação dos agrotóxicos – metabólitos dos ingredientes ativos selecionados – e suas respectivas solubilidades em água a 20 °C, pressão de vapor a 25°C, meia-vida no solo (típica, laboratório e campo), bem como os respectivos potenciais carcinogênicos.

Nota-se a elevada solubilidade, em água a 20°C, apresentada pelos metabólitos Ethylenethiourea (Mancozeb) e 1,2,4-triazole (Epoxiconazole) (TABELA 8.4 e FIGURA 8.18). Há que se destacar também a baixa pressão de vapor do metabólito (1,2,4-triazole) e o potencial em causar câncer apresentado pelo ETU.

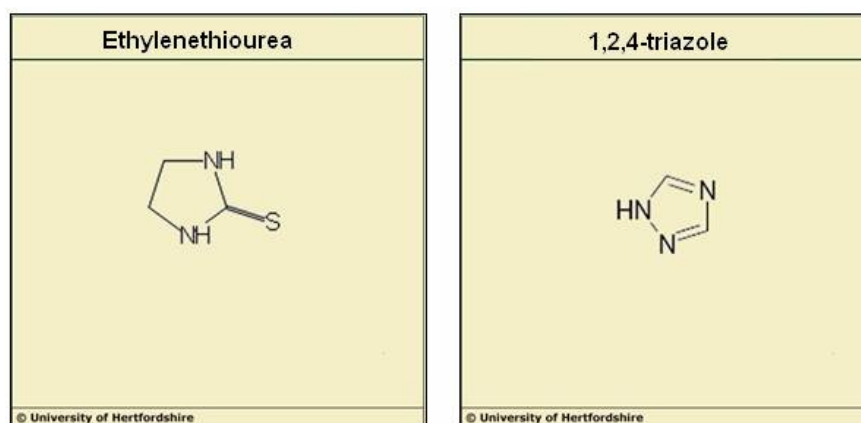


Figura 8.18 - Estrutura e fórmulas químicas dos metabólitos (ETU e 1,2,4-triazole).
Fonte: IUPAC (2010)

Tabela 8.4 - Propriedades dos principais metabólitos dos ingredientes ativos selecionados.

Mancozeb					
Ethylenethiourea (ETU)					
Solubilidade em água a 20 °C (mg.L ⁻¹)	PV (mPa)	DT _{50t} (d)	DT _{50f} (d)	DT _{50l} (d)	Carcinogênico
20.000	13.300	0,5	4	0,3	Sim
Ethyleneurea (EU)					
Solubilidade em água a 20 °C (mg.L ⁻¹)	PV (mPa)	DT _{50t} (d)	DT _{50f} (d)	DT _{50l} (d)	Carcinogênico
-	-	6,2	-	6,2	-
Epoxiconazole					
1,2,4-triazole					
Solubilidade em água a 20 °C (mg.L ⁻¹)	PV (mPa)	DT _{50t} (d)	DT _{50f} (d)	DT _{50l} (d)	Carcinogênico
730.000	0,022	10	-	8,2	-
Endosulfan					
Endosulfan sulfato					
Solubilidade em água a 20 °C (mg.L ⁻¹)	PV (mPa)	DT _{50t} (d)	DT _{50f} (d)	DT _{50l} (d)	Carcinogênico
0,48	-	-	-	-	-

Legenda: (PV) Pressão de vapor a 25°C; (d) dias; (DT_{50t}) Meia-vida no solo típica; (DT_{50f}) Meia-vida no solo medida em campo; (DT_{50l}) Meia-vida no solo em condições de laboratório.

Fonte: IUPAC (2010).

Considerando os fatores mencionados, como massa de ingrediente ativo comercializado, resultados da aplicação do método de Goss (1992) e dos índices GUS, bem como as propriedades físico-químicas dos ingredientes ativos e de seus respectivos metabólitos (solubilidade em água a 20°C, pressão de vapor etc) e as técnicas analíticas disponíveis para analisar cada substância, optou-se por estudar, em escala de bancada, os seguintes ingredientes ativos/metabólitos: Endosulfan (α e β); Ethylenethiourea (ETU), metabólito do mancozeb; e 1,2,4-triazole, metabólito do epoxiconazole.

O Anexo I (Quadro 12.1 – pág. 271 a 274) apresenta os resultados da caracterização dos agrotóxicos por classe dos produtos comercializados no período entre 2007 e 2010/1. O Quadro 12.2, do mesmo anexo (pág. 275 a 277), apresenta os agrotóxicos recomendados pela EMATER regional para controle das principais doenças/problemas da cultura de café em Manhuaçu.

O CD-R em anexo apresenta resultados dos dados brutos desta etapa da pesquisa.

8.2 Etapa 2 - Seleção e caracterização da sub-bacia

8.2.1 Mapas de hipsometria/altimetria e declividade

A partir da interpretação dos mapas de altimetria e declividade, pelo MDE – Modelo Digital de Elevação, foi possível perceber a distribuição das unidades do relevo e do comportamento da declividade na área de estudo. A porção norte do município é caracterizada por baixas elevações, delimita por montanhas muito altas, o que significa um alto potencial, do ponto de vista altimétrico, de acúmulo de material por processo de descida de solo/contaminante das encostas. Além disso, concentram-se nessa região declividades expressivas, que favorecem o processo de *runoff* do material poluente. Nessa porção norte, a região a nordeste é caracterizada por altas declividades, mas são altas cotas altimétricas, e a porção mais a norte do conjunto são altimetrias baixas e as declividades não são as maiores, mas são expressivas. Já a porção sul da área de estudo, possui os menores valores altimétricos e de declividades e representa a região de convergência dos afluentes do principal rio da região (Rio Manhuaçu), conforme apresentado nas Figuras 8.19 e 8.20.

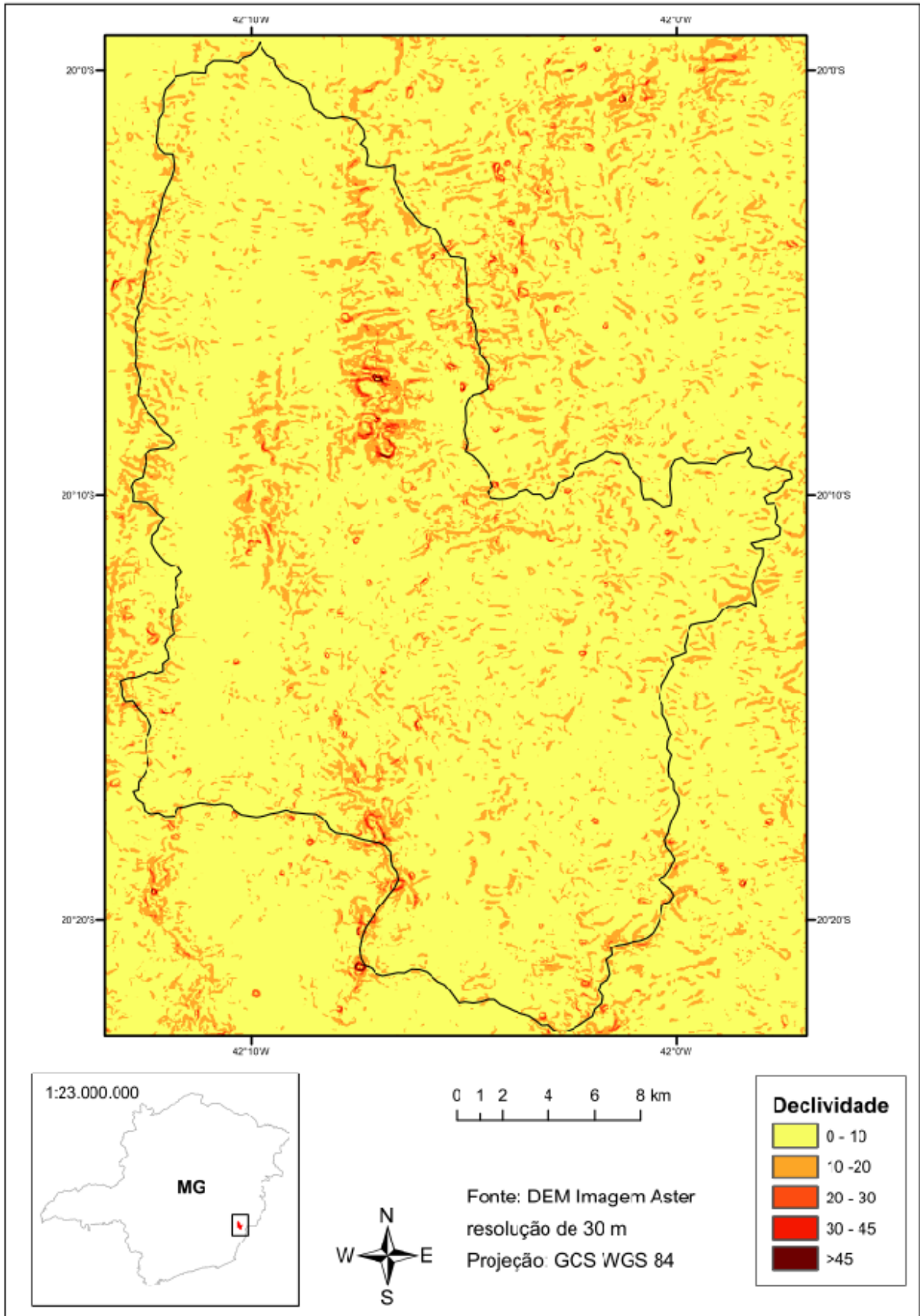


Figura 8.19 - Mapa de declividade para o município de Manhuaçu.

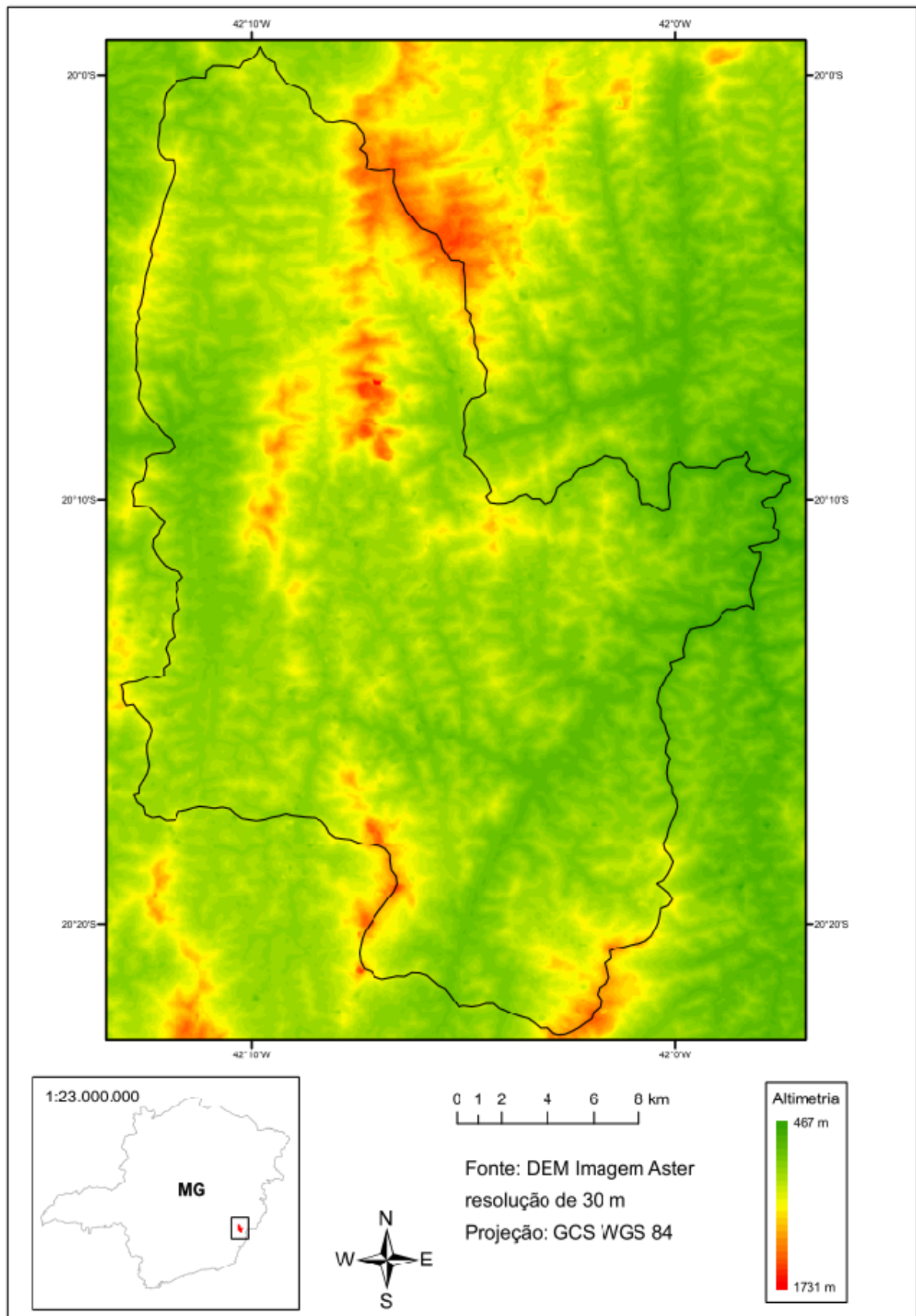


Figura 8.20 - Mapa de altimetria para o município de Manhuaçu.

Dessa forma, a região sul do município de Manhuaçu consiste em grande área de deposição de sedimentos, devido à baixa variação topográfica. Já na porção norte, nota-se um relevo com variações altimétricas e presença de áreas com deposições, além de ser muito acidentado e declivoso, características que favorecem a perda de solos por processos erosivos. É importante lembrar que as variáveis de relevo (declividade e altimetria) foram consideradas na análise com o peso menor, pois atribuiu-se maior importância para a concentração de lavouras e cultivo em APP.

8.2.2 Mapas de hidrografia e cobertura do solo

A partir do georreferenciamento dos pontos dos mananciais de abastecimento público de água (realizado em campo) e da rede hidrográfica extraída do IBGE, elaborou-se o mapa de hidrografia apresentado na Figura 8.22.

O contexto de cobertura do solo, gerado a partir da classificação automatizada de uma imagem LandSat RGB 543 de 2009 com resolução de 28,50 m, indicou grande predominância de vegetação densa e rasteira na região de estudo (FIGURA 8.21).

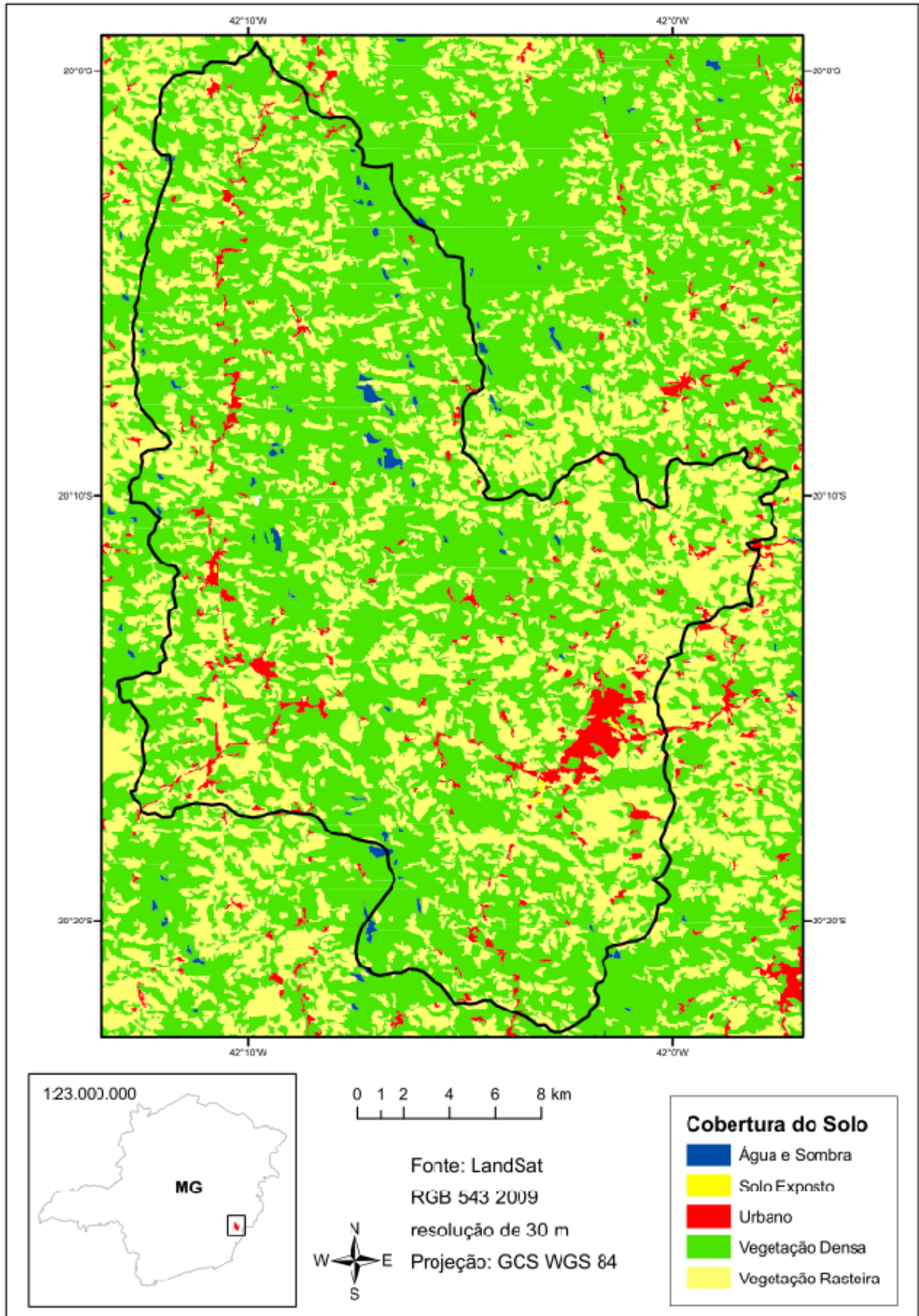


Figura 8.21 - Mapa de uso do solo – Manhuaçu.

Assim, tornou-se necessária a vetorização das lavouras de café. O mapa de uso do solo (localização das áreas de lavouras em relação aos pontos de captação de água para abastecimento) encontra-se na Figura 8.23. Nota-se maior concentração de lavouras na porção norte do município de Manhuaçu.

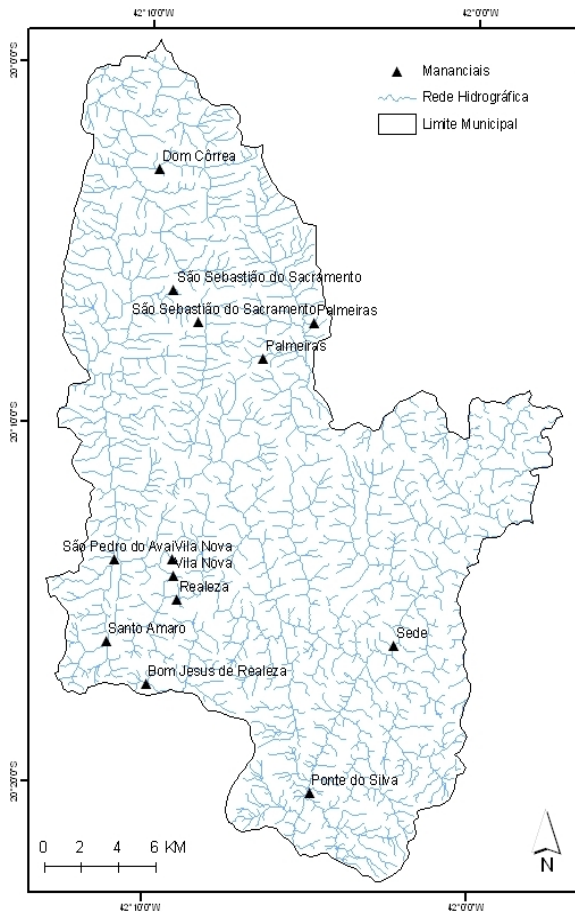


Figura 8.22 - Hidrografia e localização dos mananciais públicos de abastecimento de água.

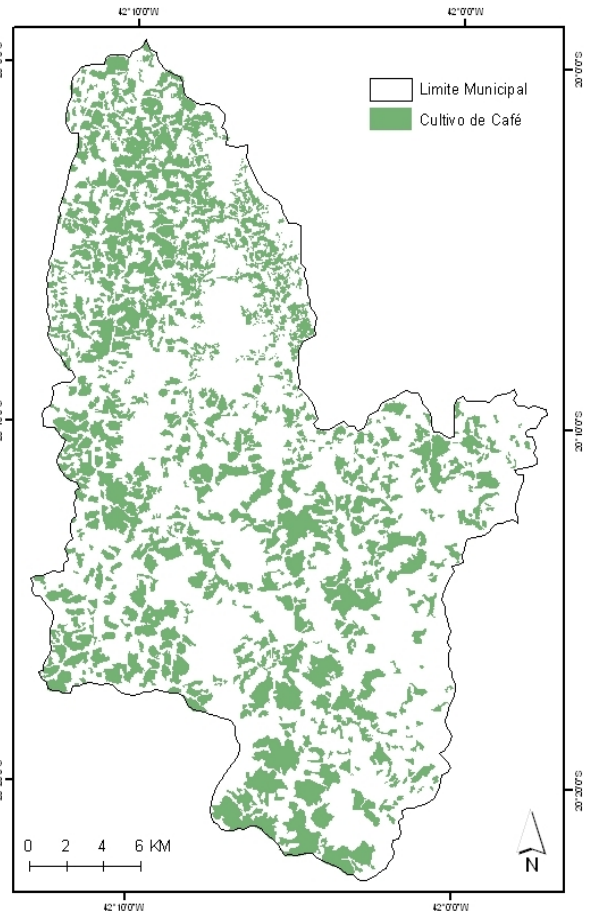


Figura 8.23 - Mapa de uso do solo (lavouras de café).

A Figura 8.24 apresenta o resultado da delimitação das seis bacias hidrográficas do município e localização dos mananciais de abastecimento público do município³⁶.

³⁶ A figura apresenta a localização de todos os mananciais (subterrâneos e superficiais) de abastecimento público de Manhuaçu; a exceção de Vila Formosa e Vila Boa Esperança.

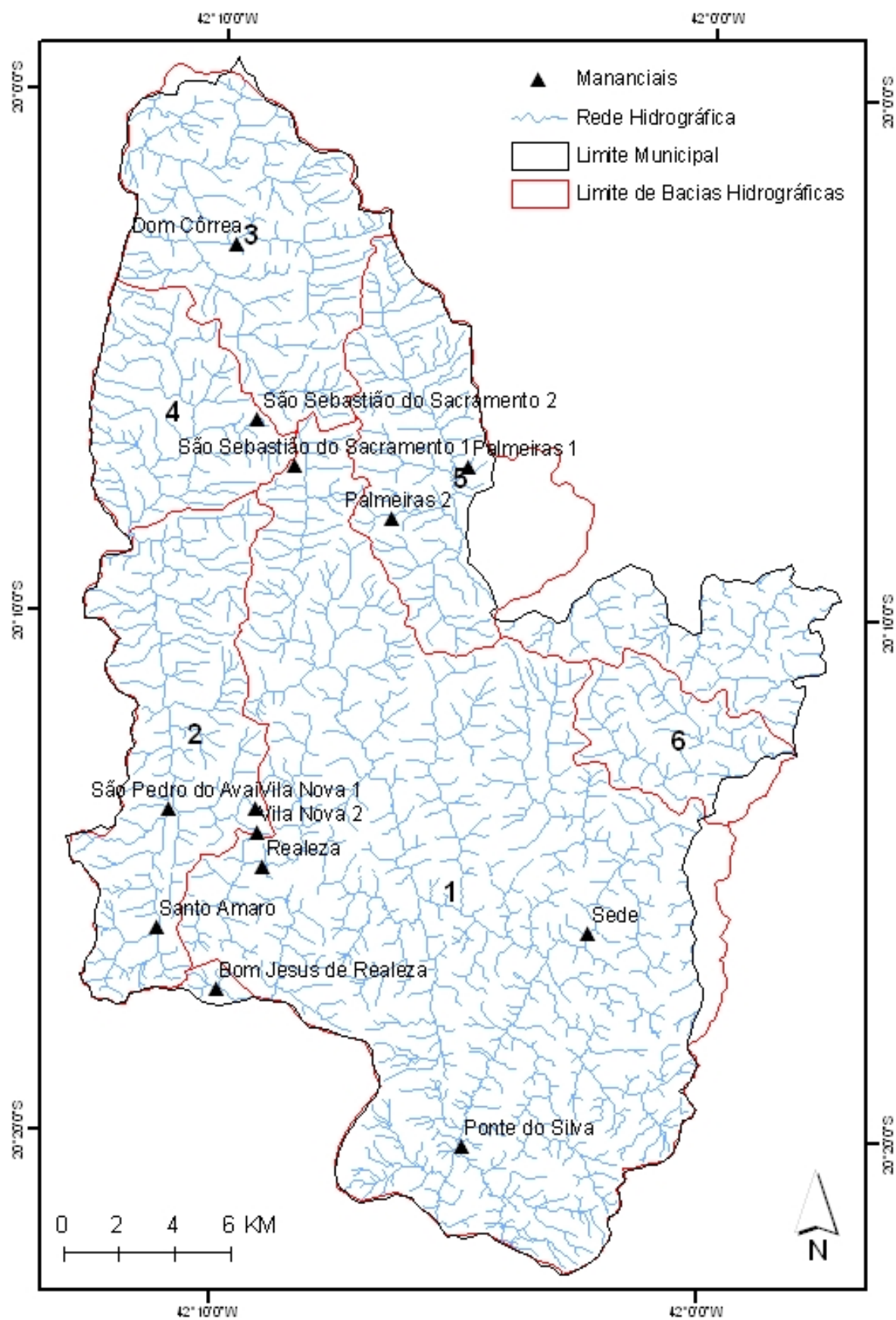


Figura 8.24 - Delimitação das bacias hidrográficas de Manhuaçu.

8.2.3 Análise multicritérios e seleção do manancial mais vulnerável à contaminação

O resultado da análise multicritérios, utilizando o *software* SAGA-UFRJ, está apresentado na Figura 8.25. Observa-se que a porção norte do município apresentou alta suscetibilidade à contaminação por agrotóxicos (Sub-bacia 3 – FIGURA 8.24). O resultado foi bastante influenciado pela presença de áreas de cultivo em APP e concentração de lavouras, pois foi atribuído maior peso a essas variáveis, mas considerou-se também o fato de ser área de variação altimétrica e com presença de regiões de deposição, além de constituir área de declividades acentuadas.

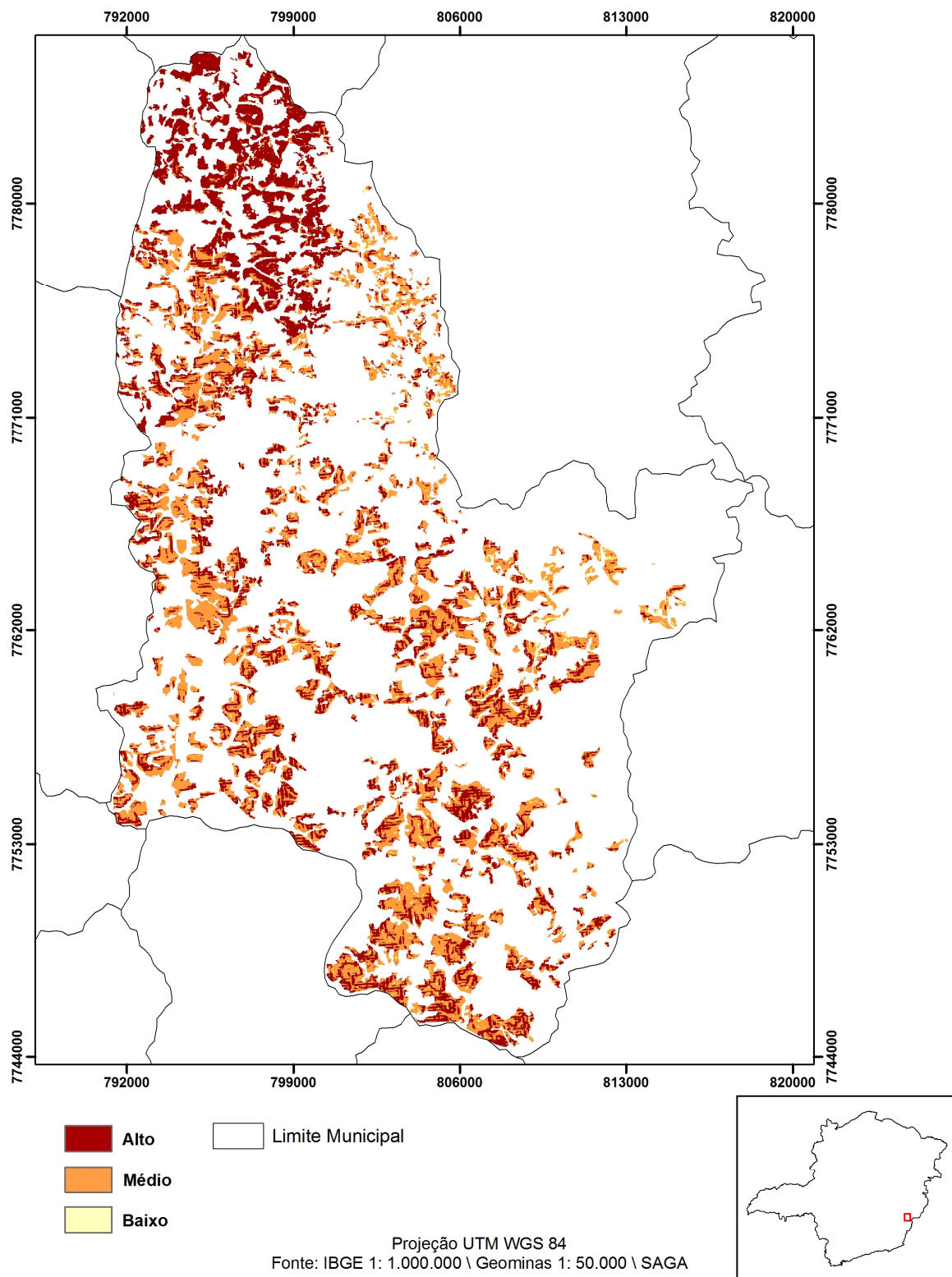


Figura 8.25 - Resultados da avaliação de multicritérios (SAGA-UFRJ).

Tendo em vista os resultados do SAGA-UFRJ e a localização dos mananciais de abastecimento público de água de Manhuaçu, selecionou-se o manancial que abastece a população do distrito de Dom Corrêa e possui uma estação de tratamento de água do tipo convencional, com utilização de sulfato de alumínio e cal (CaO), conforme reprodução em escala de bancada para análise da remoção dos contaminantes (FIGURAS 8.26 a 8.28).



Figura 8.26 - Vista da ETA em Dom Corrêa.



Figura 8.27 - Adição de solução de cal para ajuste de pH.

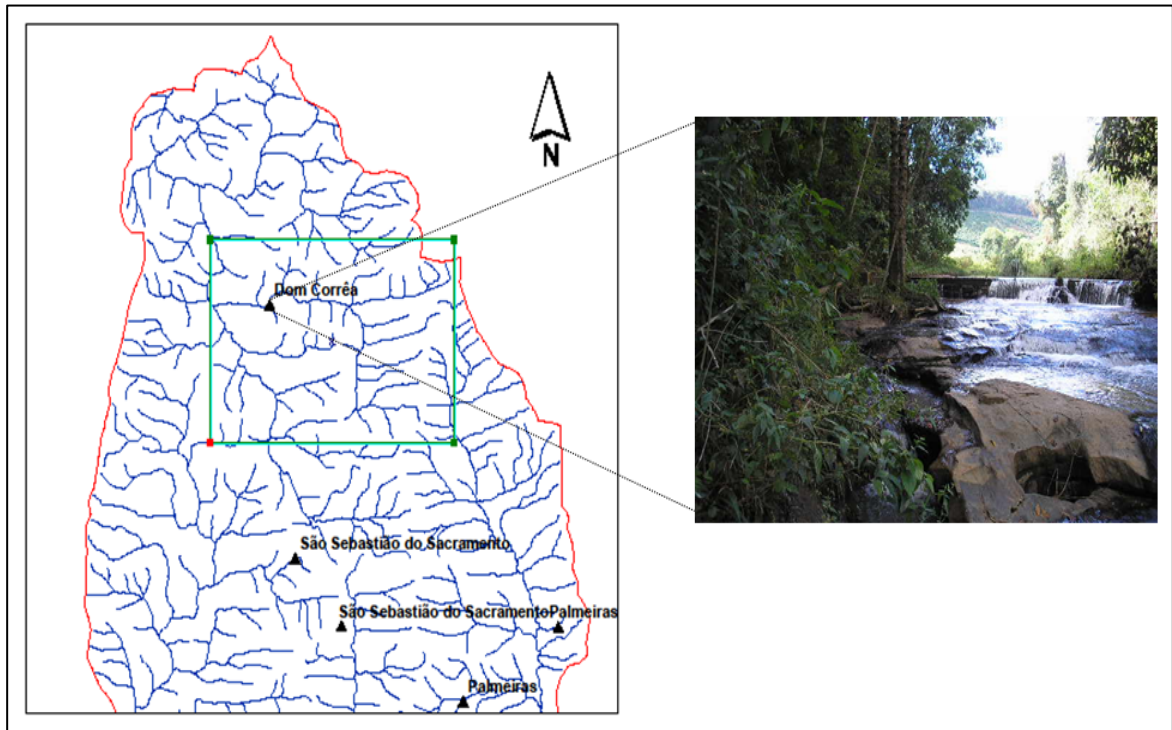


Figura 8.28 - Localização da sub-bacia hidrográfica selecionada (Manancial do distrito de Dom Corrêa).

A partir da modelagem 3D do ArcGis, os cálculos da área da bacia (2D e 3D) e a extensão dos cursos d'água foram realizados.

Para esses cálculos utilizou-se a hidrografia do Geominas e para topografia utilizou-se o SRTM (modelo 3D que fornece o valor de cota).

A sub-bacia do distrito de Dom Corrêa posiciona-se geograficamente no polígono de canto superior esquerdo: X1= -42,17; Y1=-20,03 e canto inferior direito: X2=-42,10; Y2=-20,08 (Coordenadas Lat Long, WGS 84), ao norte do município de Manhuaçu, com altitudes variando de 788 a 1.510 metros. A área topográfica (3 dimensões) total é de 16.933.886,48 m² e plana (2 dimensões) de 15.826.990,26 m². A bacia apresenta uma rede hidrográfica total (medida plana) de 33.650 m, segundo dados extraídos do IBGE.

Na identificação, realizada a partir da imagem RapidEye (resolução espacial de 5 metros), foi possível mapear dois diferentes tipos de classe de uso e ocupação do solo de Dom Corrêa – agricultura (café) e mata densa. As áreas, plana e topográfica, obtidas para esses usos estão apresentadas na Tabela 8.5 e Figura 8.29.

Tabela 8.5 - Áreas das tipologias de uso do solo de Dom Corrêa.

Tipologias mapeadas	Área plana (m²)	Área topográfica (m²)	Percentual em relação à área total (%)
café	4653862,57	4874943,49	32,5
mata	6641483,22	7321022,65	48,9
não mapeada	2666241,93	2779711,05	18,6
TOTAL	13961587,72	14975677,19	100,0

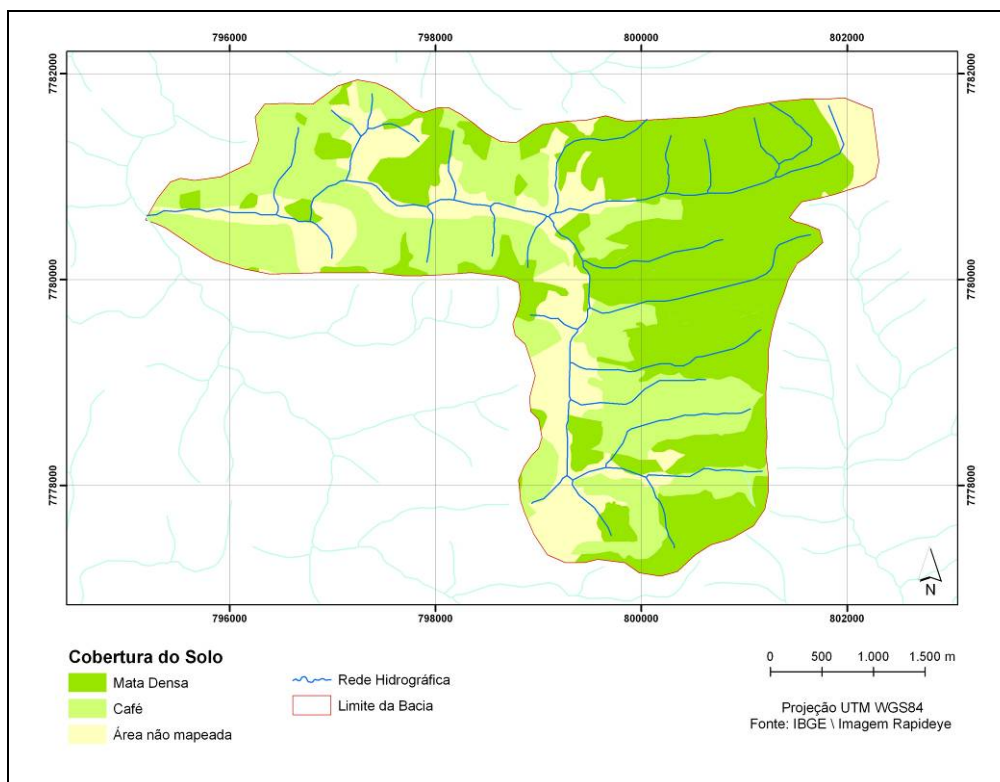


Figura 8.29 - Mapa de uso do solo da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa.

Nota-se que a bacia do distrito de Dom Corrêa situa-se em região de alta variação altimétrica, conformada por áreas baixas e delimitadas por áreas muito altas, composta por encostas íngremes que se apresentam recobertas por mata ou cobertura vegetal, que representa 48,9% da área total da sub-bacia, ou seja, entre todas as bacias foi onde preponderou este tipo de ocorrência.

O levantamento realizado pela Fundação SOS Mata Atlântica (1998) aponta, para o município de Manhuaçu, um percentual de 16% de mata nativa. No entanto, a sub-bacia selecionada apresenta três vezes esse percentual, não sendo, no entanto, apenas mata nativa.

8.3 Etapa 3 - Remoção dos contaminantes

8.3.1 Melhores condições para tratamento da água

Para a realização dos ensaios de bancada foram construídos diagramas de coagulação para conhecer as melhores condições de tratamento das águas (Tipo I e II) – pH de coagulação e dosagem de coagulante. Os diagramas de coagulação obtidos no estudo estão apresentados no Anexo II (diagramas: pág. 278 e 279; resultados dos ensaios: Quadros 12.3 e 12.4 – pág. 280 a 283). Ressalta-se que, nesses ensaios, os colóides foram desestabilizados pelo mecanismo da

varredura. A dosagem de coagulante ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ Merck®), utilizada na concentração 1% e a selecionada para os estudos foi de 40 mg.L^{-1} , com pH de coagulação situado na faixa de 6,5 a 8,0, para as duas águas de estudo.

8.3.2 Estudos e caracterização do caulim utilizado para conferir turbidez e cor à água de estudo

8.3.2.1 Análise do comportamento do caulim e alcalinidade total

Observa-se, pelos valores médios de alcalinidade total da Tabela 8.6, que não houve variação superior a $2,5 \text{ mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$, durante o monitoramento. Esses resultados indicam que o caulim não deve interferir na alcalinidade da água durante o período de realização dos ensaios.

Tabela 8.6 - Resultados da análise do caulim *versus* alcalinidade total.

Tempo	Alcalinidade Total ($\text{mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$)		
	1	2	Média
00:00	15,00	15,00	15,00
00:15	14,00	14,00	14,00
00:30	17,00	18,00	17,50
00:45	16,00	15,00	15,50
01:00	15,00	15,50	15,25
01:15	16,00	15,00	15,50
01:30	15,00	15,00	15,00
01:45	18,00	17,00	17,50
02:00	17,00	17,00	17,00
02:15	16,00	17,00	16,50
02:30	16,00	15,00	15,50
02:45	14,00	14,00	14,00
03:00	16,00	15,00	15,50
03:15	16,00	15,00	15,50
03:30	13,00	13,00	13,00

Nota: Fator de correção do H_2SO_4 , utilizado na titulação: 1,00.

Após 36 horas do início dos testes, a alcalinidade total da amostra foi de $13,0 \text{ mg.L}^{-1} \text{ CaCO}_3$, ratificando a conclusão anterior.

8.3.2.2 Caracterização do caulim (área BET e porosidade)

Os resultados obtidos na caracterização do caulim em pó, utilizado para conferir turbidez à água de estudo, indicaram que o material possui baixa área superficial BET ($5,30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e não é poroso (Anexo III – pág. 284 a 288).

8.3.2.3 Adsorção dos contaminantes estudados em escala de bancada pelo caulim

a) Endosulfan (α e β)

A Tabela 8.7 apresenta os resultados obtidos nos ensaios da adsorção do endosulfan pelo caulim. Nota-se que para o tempo de 1 hora, que é inferior ao período de ensaio, e para a concentração de caulim de $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (Amostra “2A”) – situação mais próxima às condições de ensaio, vez que simula a água de 100 uT, a retenção de contaminante endosulfan (α e β) pelo caulim lavado foi inferior a 3%. Vale esclarecer que o ensaio de *Jar Test* ocorre em um período de cerca de 40 minutos. Após 48 h de ensaio, as retenções de endosulfan foram de 20 e 23%, para as concentrações de caulim de $0,50 \pm 0,01$ e $5,00 \pm 0,01 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente.

Tabela 8.7 - Resultados dos ensaios de adsorção do endosulfan pelo caulim.

Amostra	Propoxur ³⁷		Endosulfan alfa		Endosulfan beta		Endosulfan total	
	Área	Conc. ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Área	Conc. ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Área	Conc. ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Conc. ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Retenção (%)
1A	16.655	0,229	126.097	9,787	46.630	5,04	14,827	-
1B	25.165	0,346	117.800	9,143	36.172	3,91	13,053	-
2A	9.185	0,126	125.220	9,719	43,532	4,71	14,429	2,68
2B	13.273	0,183	86.859	6,741	34.009	3,68	10,421	20,16
3A	11.880	0,163	97.133	7,539	40.508	4,38	11,919	19,61
3B	17.632	0,243	80.093	6,216	36.074	3,9	10,116	22,50
Branco	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Legenda : (ND) Não detectado. Propoxur: controle do processo.

Amostras 1A, 2A, 3A – conc. de caulim $0,50 \pm 0,01 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ com tempos de coleta de 0; 1 e 48 horas, respectivamente.

Amostras 1B, 2B, 3B – conc. de caulim $5,00 \pm 0,01 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ com tempos de coleta de 0; 1 e 48 horas, respectivamente.

b) Ethylenethiourea e 1,2,4-triazole

³⁷ Propoxur é o controle utilizado no CG/EM-EM.

Ao se realizar comparações das diferentes concentrações de contaminantes ao longo dos tempos estudados, inclusive o tempo de zero hora, o teste apresenta um p-valor maior que 5%, indicando que não há diferença nos resultados das medianas, em relação aos tempos de coleta das amostras (TABELA 8.8).

Tabela 8.8 - Resultados de adsorção variando as concentrações de contaminante.

Contaminante	Análise	Tempo (horas)	p-valor
ETU	Espectrofotometria UV/Vis	0; 0,5; 1; 2; 6; 24; 48; 72	0,8140
1,2,4-triazole	COT		0,3780

Assim, nessas condições, o caulim não deverá reter os contaminantes, podendo ser utilizado para simular a turbidez e cor nas águas dos ensaios de bancada.

O CD-R em anexo apresenta os resultados dos dados brutos desses ensaios de adsorção.

8.3.3 Análise da remoção dos contaminantes em ensaios de bancada

Os resultados obtidos nos cálculos de remoção percentual de contaminante, turbidez e cor, utilizando água sintética (água preparada no laboratório utilizando caulim) e água do manancial do distrito de Dom Corrêa (córrego João Bento), estão apresentados nas Tabelas 8.9 a 8.14.

Tabela 8.9 - Resultados de remoção percentual (RP) obtidos para ETU (COT e Espectrofotometria UV/Visível – Absorbância λ - 232 nm).

Conc. inicial (mg.L ⁻¹)	Água	RP ETU			PNR ETU-Lodo		RP Turbidez		RP Cor	
		COT D	Abs D	Abs F	COT	Abs	D	F	D	F
50	I	2,35	1,97	3,65	97,7	98,03	53,28	97,92	66,91	99,71
50	I	0,50	3,29	3,84	99,5	96,71	63,53	98,63	71,39	99,59
50	I	1,88	1,40	2,39	98,1	98,60	78,88	98,90	82,34	99,67
50	II	3,88	7,08	7,83	96,1	92,92	92,53	99,78	94,36	99,72
50	II	1,31	7,21	7,46	98,7	92,79	91,84	99,74	93,93	99,41
50	II	4,40	4,62	5,13	95,6	95,38	95,10	99,91	97,26	99,72
25	I	4,89	6,17	8,85	95,1	93,83	73,86	93,99	79,40	96,79
25	I	3,46	8,24	8,51	96,5	91,76	87,52	96,31	92,34	98,86
25	I	19,91	9,61	12,99	80,1	90,39	83,66	96,31	88,18	97,65
25	II	-	15,00	13,64	-	85,00	85,34	85,34	89,16	98,67
25	II	-	12,39	12,61	-	87,61	89,81	89,81	92,43	99,37
25	II	6,81	10,53	10,76	93,2	89,47	92,61	92,61	94,51	99,61

Legenda: (COT) Carbono Orgânico Total; (ABS) Absorbância; (PNR) Percentual de não Retenção no Lodo (bruto-decantado); (RP) Remoção Percentual; (D) Decantado; (F) Filtrado.

Tabela 8.10 - Resultados de remoção percentual (RP) obtidos para ETU (CLAE/UV-Visível).

Concentração inicial ETU ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Água	RP ETU - CLAE/UV		PNR ETU Lodo	RP Turbidez		RP Cor	
		D	F		D	F	D	F
100	I	0,76	4,12	99,24	76,67	94,27	83,04	98,17
100	I	-	1,30	-	85,20	94,43	89,13	98,31
100	I	0,95	1,22	99,05	75,29	95,22	80,49	99,84
100	I	1,96	3,15	98,04	76,67	94,27	83,04	98,17
100	I	0,87	1,49	99,13	85,20	94,43	89,13	98,31
100	I	1,44	4,39	98,56	75,29	95,22	80,49	99,84
100	I	1,01	2,32	98,99	76,67	94,27	83,04	98,17
100	I	0,32	2,53	99,68	85,20	94,43	89,13	98,31
100	I	0,00	0,19	100,00	75,29	95,22	80,49	99,84
100	I	1,31	5,72	98,69	81,26	92,91	93,53	94,68
100	I	1,71	4,00	98,29	79,03	94,70	84,45	93,80
100	II	0,52	2,93	99,48	99,08	99,08	97,68	99,27
100	II	0,35	0,99	99,65	96,47	99,34	96,56	99,56
100	II	4,13	6,48	95,87	98,31	99,40	99,51	99,58
100	II	1,43	1,54	98,57	95,58	99,23	96,96	99,64
100	II	0,63	2,64	99,37	97,34	99,22	98,17	99,58
100	II	4,43	7,33	95,57	95,49	99,50	96,40	99,76
100	II	6,06	9,28	93,94	95,58	99,23	96,96	99,64
100	II	5,31	-	94,69	97,34	99,22	98,17	99,58
100	II	2,76	5,49	97,24	95,49	99,50	96,40	99,76
100	II	3,12	4,36	96,88	95,58	99,23	96,96	99,64
100	II	3,75	4,28	96,25	97,34	99,22	98,17	99,58
100	II	5,68	6,02	94,32	95,49	99,50	96,40	99,76

Legenda: (PNR) Percentual de não Retenção no Lodo (bruto-decantado); (RP) Remoção Percentual; (D) Decantado; (F) Filtrado.

Tabela 8.11 - Resultados de remoção percentual (RP) obtidos para 1,2,4-triazole (COT).

Conc. inicial (mg.L^{-1})	Água	RP	PNR	RP Turbidez		RP Cor	
		1,2,4-triazole COT D	1,2,4-triazole Lodo*	D	F	D	F
50	I	5,14	94,86	72,37	98,40	76,64	92,66
50	I	8,82	91,18	67,47	98,69	72,78	99,98
50	I	2,38	97,62	68,47	98,99	74,47	97,96
50	II	7,17	92,83	91,82	98,93	93,51	99,64
50	II	16,21	83,79	87,52	98,31	90,20	99,19
50	II	19,80	80,20	94,07	99,04	95,57	99,34
25	I	21,84	78,16	71,79	96,95	70,49	97,66
25	I	11,76	88,24	55,09	96,09	58,85	96,23
25	I	30,73	69,27	70,88	95,42	75,02	97,63
25	II	14,99	85,01	92,45	98,87	93,03	99,16
25	II	24,85	75,15	89,61	98,72	92,24	99,63
25	II	10,46	89,54	90,73	98,38	93,94	98,86

Legenda: (COT) Carbono Orgânico Total; (PNR) Percentual de não Retenção no Lodo (bruto-decantado); (RP) Remoção Percentual; (D) Decantado; (F) Filtrado.

Tabela 8.12 - Resultados de remoção percentual (RP) obtidos para Endosulfan (CG/EM-EM).

Concentração inicial ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Água	RP Endosulfan CG/EM-EM		PNR Endosulfan Lodo*	RP Turbidez		RP Cor	
		D	F		D	F	D	F
20	I	15,63	25,79	84,37	70,40	97,68	78,38	99,59
20	I	-	32,33	-	59,51	97,01	68,19	98,71
20	I	10,74	-	89,26	71,25	97,22	76,42	99,77
20	II	8,90	20,39	91,10	93,71	99,87	95,51	99,82
20	II	7,57	24,56	92,43	93,16	99,83	94,53	99,96
20	II	11,42	25,81	88,58	94,82	99,74	96,25	99,84
0,5	I	68,24	94,43	31,76	70,40	97,68	78,38	99,59
0,5	I	77,21	97,82	22,79	59,51	97,01	68,19	98,71
0,5	I	65,62	97,59	34,38	71,25	97,22	76,42	99,77
0,5	II	54,55	73,52	45,45	93,71	99,87	95,51	99,82
0,5	II	-	-	-	93,16	99,83	94,53	99,96
0,5	II	66,75	56,27	33,25	94,82	99,74	96,25	99,84

Legenda: (PNR) Percentual de não Retenção no Lodo (bruto-decantado); (RP) Remoção Percentual; (D) Decantado; (F) Filtrado.

Tabela 8.13 - Resultados de remoção percentual (RP) obtidos para ETU – Manancial (Espectrofotometria UV/Visível – Absorbância λ - 232 nm).

Conc. (mg.L^{-1})	Água (Manancial)	RP ETU		PNR ETU-Lodo*	RP Turbidez		RP Cor	
		Abs D	Abs F	Abs	D	F	D	F
50	I	1,16	7,85	14,33	85,67	94,61	86,43	90,40
50	I	0,15	0,87	14,09	85,91	95,33	71,14	89,74
50	I	1,45	2,47	12,52	87,48	96,66	84,26	93,72
25	I	0,57	1,14	21,18	78,82	87,09	79,87	82,89
25	I	4,27	9,97	26,69	73,31	93,57	63,40	91,03
25	I	0,57	1,71	19,84	80,16	94,38	74,26	90,35
5	I	2,40	4,80	36,61	63,39	94,70	89,81	98,07
5	I	2,25	4,65	38,27	61,73	93,36	89,95	95,42
5	I	1,80	4,20	36,85	63,15	92,82	89,97	98,07
2	I	16,98	18,57	36,61	63,39	96,99	89,66	99,01
2	I	9,28	18,83	47,09	52,91	94,40	91,39	95,54
2	I	12,20	12,73	21,89	78,11	96,92	93,68	98,96

Legenda: (ABS) Absorbância; (PNR) Percentual de não Retenção no Lodo (bruto-decantado); (RP) Remoção Percentual; (D) Decantado; (F) Filtrado.

8.3.3.1 Eficiência do tratamento de água na remoção da turbidez e cor

Os tratamentos para remoção da turbidez e cor aparente obtiveram eficiências mais elevadas nos ensaios realizados com a água Tipo II (100 uT), onde todas as eficiências médias obtidas para a turbidez foram superiores a 91% na água decantada e superiores a 95% na água filtrada. Para o parâmetro “cor aparente”, o tratamento da água Tipo II apresentou percentuais de remoção médios superiores a 93% (água decantada) e 99% (água filtrada). Já para a água Tipo I (10 uT), as eficiências médias de remoção da turbidez para a água decantada foram superiores a 66% (turbidez) e 71% (cor aparente). No que concerne a água Tipo I filtrada, os percentuais de remoção médios mínimos obtidos foram de: 97% (turbidez) e 98% (cor aparente). Todos os resultados considerados neste estudo atenderam aos padrões estabelecidos na legislação brasileira de potabilidade do Ministério da Saúde³⁸ Portaria nº 518, de 25 de março de 2004, quanto aos parâmetros turbidez e cor aparente, cujos padrões são respectivamente 5 uT e 15 uH, após a etapa de filtração.

8.3.3.2 Eficiência do tratamento de água na remoção dos contaminantes estudados

Os resultados de carbono orgânico total das amostras filtradas (ETU e 1,2,4-triazole) apresentaram valores superiores aos resultados das respectivas amostras decantadas. Tendo em vista que foram filtradas as amostras, após o processo de decantação, conforme ocorre nas Estações de Tratamento de Água, esses resultados de COT, para as amostras filtradas, não foram validados. Atribuiu-se essa inconsistência dos resultados das amostras ao carbono das fibras de celulose do filtro de papel Whatman[®] 40, carregadas para as amostras filtradas, durante a realização dos experimentos.

a) Distribuição dos contaminantes estudados nas fases

Os resultados da distribuição dos contaminantes nas fases – água (bruta, decantada e filtrada) e lodo – estão apresentados nas Figuras 8.30 a 8.40.

³⁸ Tabela 5 - Padrão de aceitação para consumo humano.

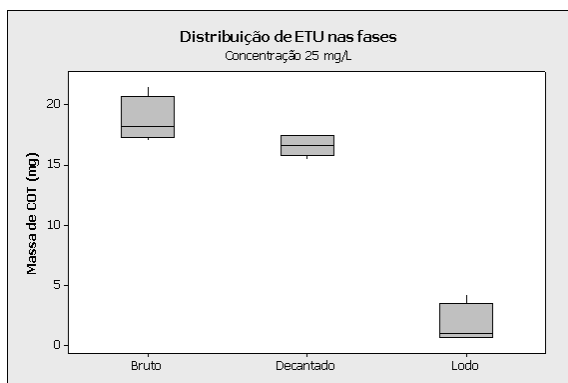


Figura 8.30 - Distribuição do ETU-COT (25 mg.L⁻¹).

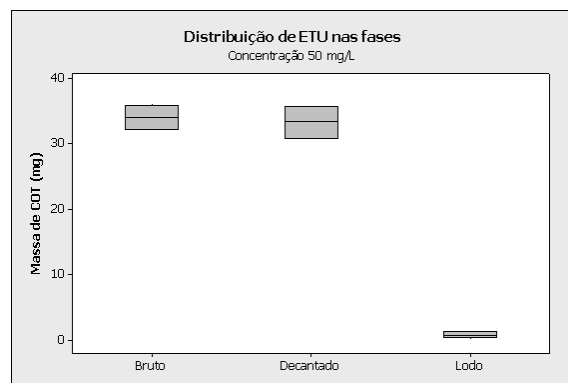


Figura 8.31 - Distribuição do ETU-COT (50 mg.L⁻¹).

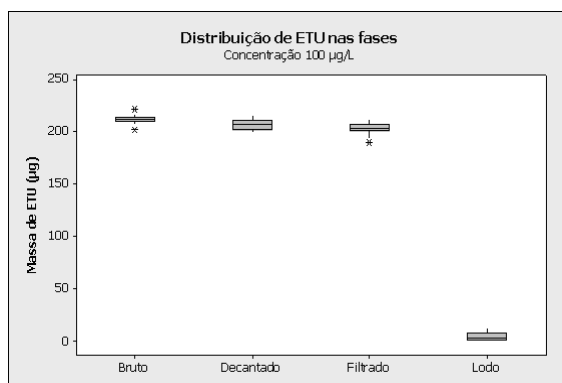


Figura 8.32 - Distribuição do ETU - CLAE/UV-Visível (100 µg.L⁻¹).

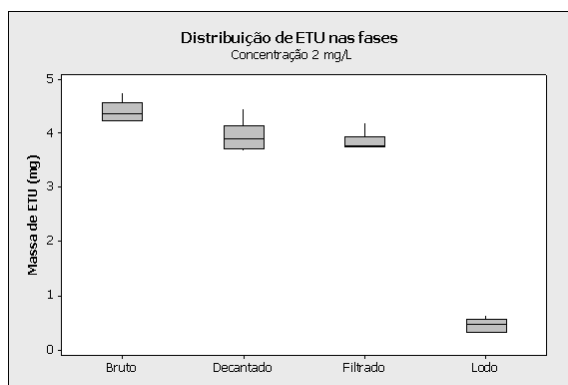


Figura 8.33 - Distribuição do ETU -Abs (2 mg.L⁻¹).

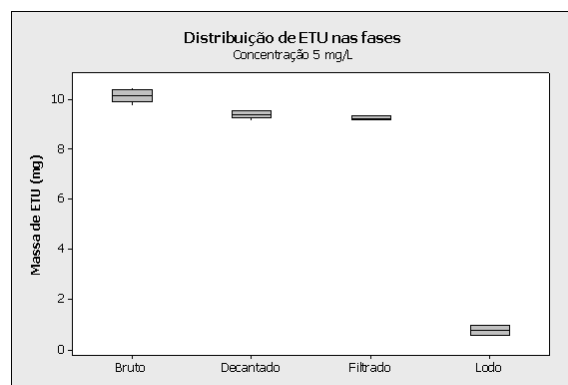


Figura 8.34 - Distribuição do ETU -Abs (5 mg.L⁻¹).

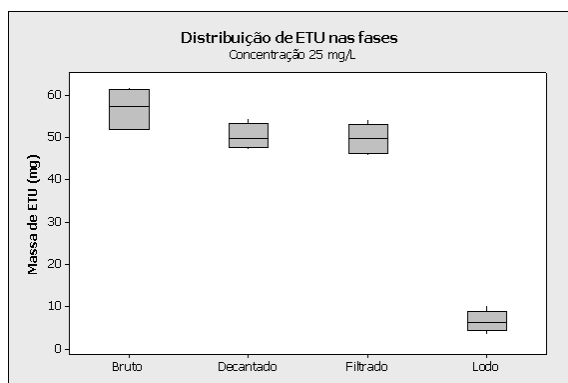


Figura 8.35 - Distribuição do ETU -Abs (25 mg.L⁻¹).

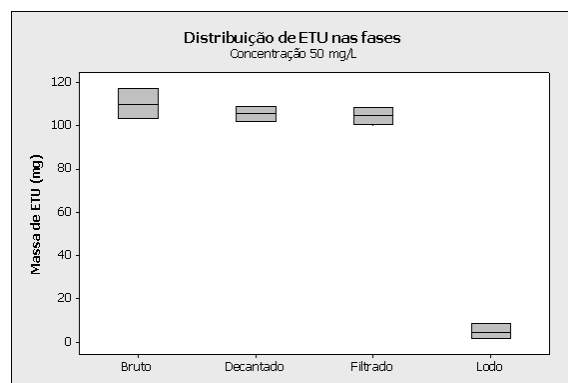


Figura 8.36 - Distribuição do ETU -Abs (50 mg.L⁻¹).

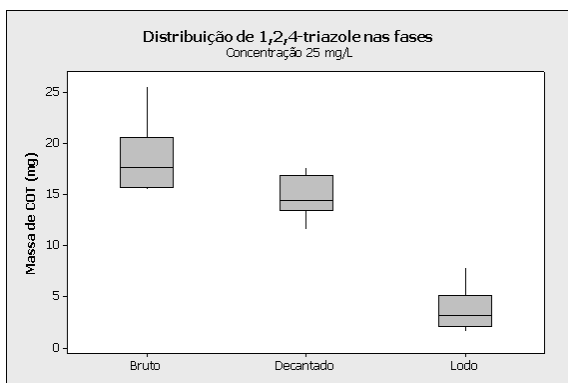


Figura 8.37 - Distribuição do 1,2,4-triazole-COT (25 mg.L^{-1}).

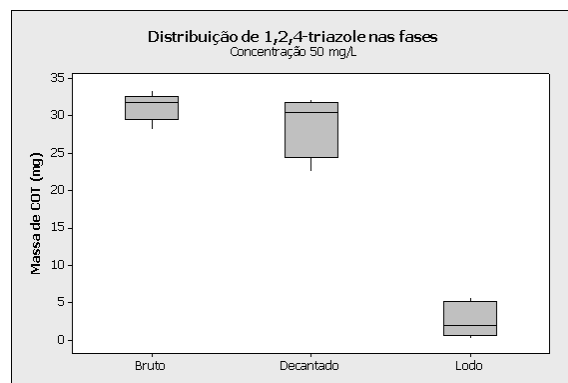


Figura 8.38 - Distribuição do 1,2,4-triazole-COT (50 mg.L^{-1}).

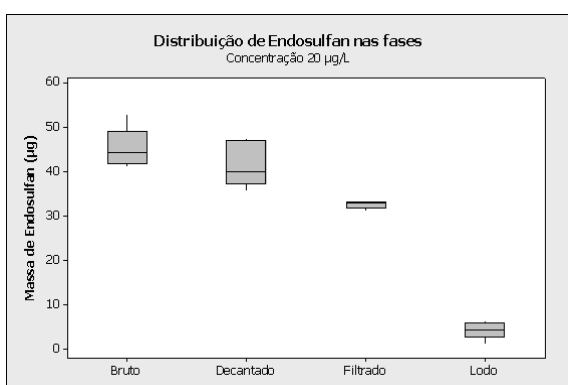


Figura 8.39 - Distribuição do Endosulfan – CG/EM-EM (20 µg.L^{-1}).

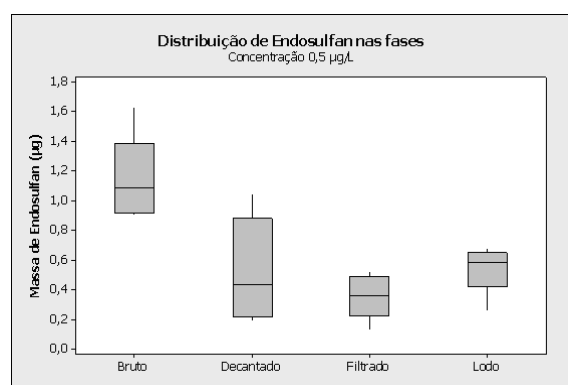


Figura 8.40 - Distribuição do Endosulfan – CG/EM-EM ($0,5 \text{ µg.L}^{-1}$).

b) Análise da interferência do tipo de água estudada na remoção do contaminante (sazonalidade *versus* remoção percentual do contaminante)

Os resultados da análise da sazonalidade estão apresentados no Quadro 8.1.

Quadro 8.1 - Resultados do teste Mann-Whitney para análise da sazonalidade.

Contaminante	Técnica de análise	Concentração inicial (mg.L ⁻¹)	Coleta de amostra	p-valor
ETU	COT	25	Decantado	*
		50	Decantado	0,3827
	Espectrofotometria/ UV-Visível ($\lambda = 232$ nm)	2	Filtrado	0,1904
			Decantado	0,0809
	CLAE/UV-Visível ($\lambda = 233$ nm)	5	Filtrado	0,0809
			Decantado	0,0809
		25	Filtrado	0,3827
			Decantado	0,0809
		50	Filtrado	0,0809
			Decantado	0,0809
0,1	Filtrado	0,0660		
	Decantado	0,0321		
1,2,4-triazole	COT	25	Decantado	0,6625
		50	Decantado	0,1904
Endosulfan (α e β)	CG/EM-EM	0,0005	Filtrado	0,1489
			Decantado	0,1489
		0,002	Filtrado	0,3865
			Decantado	0,3865

(*) Quantidade de dados insuficiente para análise.

Em geral não houve indícios de diferença no percentual de remoção do contaminante em relação ao tipo de água. Somente no caso da remoção percentual de ETU, analisado por CLAE/UV-Visível na amostra decantada, constatou-se indício de diferença no percentual de remoção do contaminante em relação à turbidez da água (p-valor < 0,05).

c) Análise da interferência da concentração inicial dos ensaios na remoção percentual do contaminante

Para o ETU, analisado por CLAE/UV-Visível, como se verificou diferença no percentual de remoção do contaminante em relação ao tipo de água na amostra decantada, a análise para verificar diferença em relação à concentração inicial foi realizada, separadamente, para cada tipo de água de estudo. Nos demais casos (ETU analisado por espectrofotometria e endosulfan analisado por CG/EM-EM), a análise foi realizada com os resultados obtidos para os dois tipos de águas. Os resultados do teste estatístico estão apresentados na Tabela 8.14.

Tabela 8.14 - Resultados dos testes de Mann-Whitney e Kruskal-Wallis para análise da interferência da concentração inicial dos ensaios na remoção percentual de contaminante.

Contaminante	Teste	Análise	Coleta de amostra	p-valor
ETU	Kruskal-Wallis	Espectrofotometria/UV-Visível	Decantado	0,0060
			Filtrado	0,0050
		Espectrofotometria/UV-Visível e CLAE/UV-Vis	Decantado *	0,0000
			Decantado **	0,0000
Endosulfan	Mann-Whitney	CG/EM-EM	Filtrado	0,0122
			Decantado	0,0122

Notas: (*) Com apenas água de 10 uT para cromatografia. (**) Com apenas água de 100 uT para cromatografia.

Para as amostras contaminadas com ETU (25 mg.L⁻¹) e analisadas por COT, como não houve quantidade suficiente de dados para se concluir em relação à interferência da sazonalidade, optou-se por analisar apenas a água Tipo I (10 uT) (TABELA 8.15).

Tabela 8.15 - Resultado do teste Kruskal-Wallis em relação à concentração inicial do contaminante para amostras decantadas e analisadas por COT.

Contaminante	p-valor
1, 2, 4 - triazole	0,0656
ETU*	0,0933

Nota: (*) - somente com a água Tipo I para concentração 25 mg.L⁻¹.

Os resultados obtidos para os p-valores – nos dois casos – foram maiores do que 0,05, indicando que as percentagens de remoção do contaminante não se diferenciam em relação à concentração inicial de 1,2,4-triazole e ETU nas amostras, quando analisadas por COT.

d) Análise da remoção percentual dos contaminantes no tratamento de água

Inicialmente caracterizou a água do manancial do distrito de Dom Corrêa (córrego João Bento) e os resultados estão apresentados na Tabela 8.16. Nota-se que a água apresenta características similares à água de estudo Tipo I, possibilitando uma comparação com essa água.

Tabela 8.16 - Caracterização da água do manancial do distrito de Dom Corrêa.

Parâmetros	Valores médios
Turbidez (uT)	12,7 ± 1,8
Cor (uH)	42,38 ± 2,31
Alcalinidade total (mg.L ⁻¹ CaCO ₃)	17 ± 2
pH	7,07 ± 0,48

Nota: amostras coletadas em agosto de 2011 (n = 18).

Diante disso, a água do manancial do distrito de Dom Corrêa foi utilizada nos ensaios de bancada para fins de comparação com a água sintética (Tipo I). Verificou-se que o “tipo” de água não influencia na remoção do contaminante, vez que todos os p-valores foram superiores a 5% (TABELA 8.17).

Tabela 8.17 - Resultado do teste de Mann-Whitney para análise da diferença entre a água do manancial e água sintética – Tipo I.

Contaminante	Concentração Inicial	Coleta de Amostra	p-valor
ETU	2	Filtrado	0,0809
		Decantado	0,3827
	5	Filtrado	0,0809
		Decantado	0,0809
	25	Filtrado	0,3827
		Decantado	0,0809
	50	Filtrado	1,0000
		Decantado	0,1904

Ressalta-se que esse ensaio foi realizado para água com baixa turbidez (10 ± 3 uT). Acredita-se que, por essa razão, os resultados não tenham indicado diferenças, no nível de significância considerado, entre essas duas águas, discordando de Thuy *et al.* (2008), que em seus experimentos relataram ter constatado diferença entre a água utilizada no laboratório, no caso água destilada, e a água do rio Dijle, na Bélgica, previamente contaminadas com agrotóxicos (aldrin, dieldrin, atrazine, bentazone). Esses autores atribuíram a diferença constatada à adsorção dos contaminantes pela matéria orgânica, argilas e micro-organismos, existentes no ambiente natural, que conferem turbidez à água.

Em relação à concentração inicial, houve diferença significativa para os casos do decantado, utilizando todas as concentrações. Na amostra filtrada, o p-valor foi maior que 5%, revelando não haver diferença no percentual de remoção do contaminante (TABELA 8.18).

Tabela 8.18 - Resultado do teste de Kruskal-Wallis para ETU (Espectrofotometria/UV-Visível) realizado com água do manancial.

Contaminante	Coleta de Amostra	p-valor
ETU	Filtrado	0,0860
(concentrações: 2, 5, 25 e 50 mg.L ⁻¹)	Decantado	0,0490

Para fins de visualização das relações entre percentual de remoção de contaminante e turbidez, das amostras analisadas, são apresentadas as Figura 8.41 a 8.46. Essas figuras demonstram as remoções percentuais obtidas por contaminante e técnica de análise, para as águas Tipo I e Tipo II.

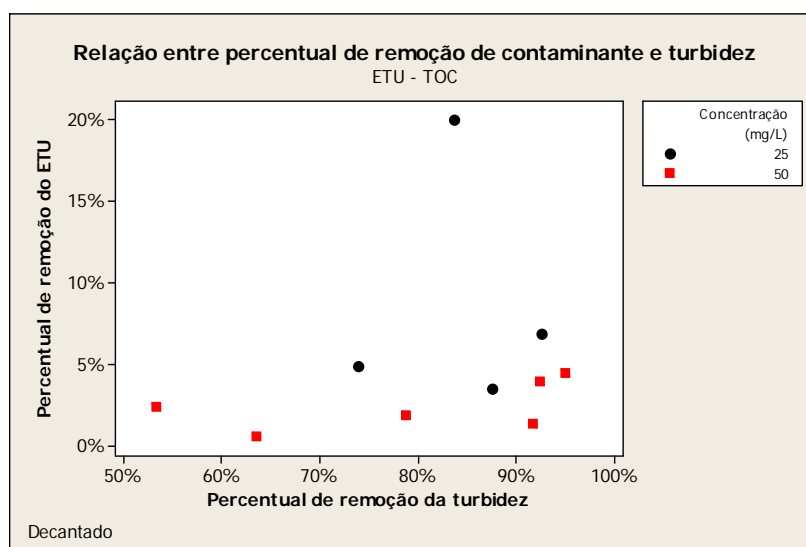


Figura 8.41 - Relação entre percentual de remoção de ETU e turbidez – COT (Águas Tipo I e Tipo II).

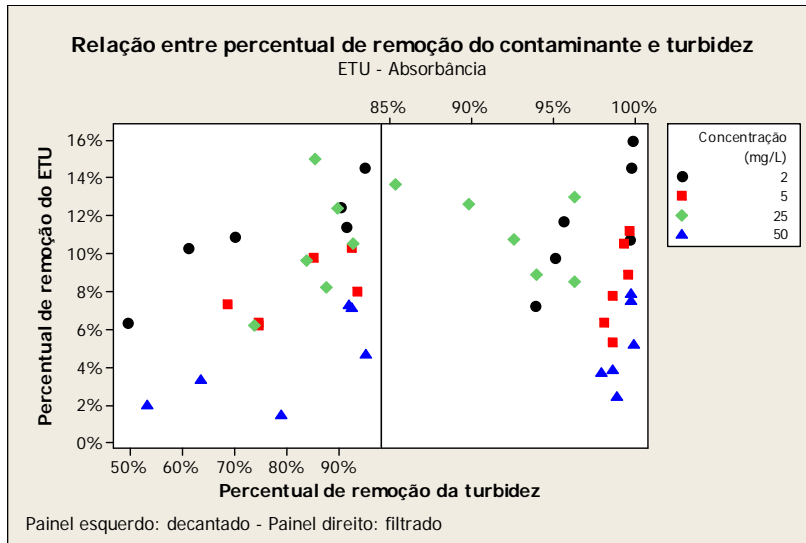


Figura 8.43 - Relação entre percentual de remoção de ETU e turbidez – Abs (Águas Tipo I e Tipo II).

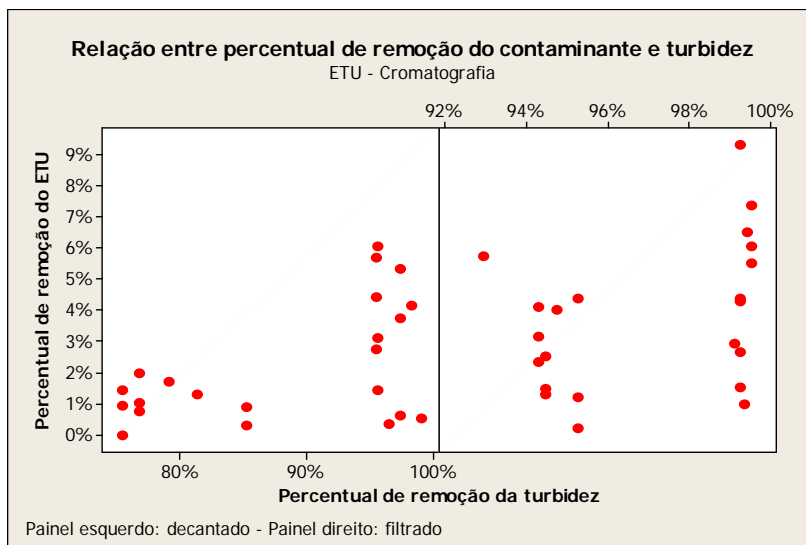


Figura 8.42 - Relação entre percentual de remoção de ETU ($100 \mu\text{g.L}^{-1}$) e turbidez – CLAE/UV (Águas Tipo I e Tipo II).

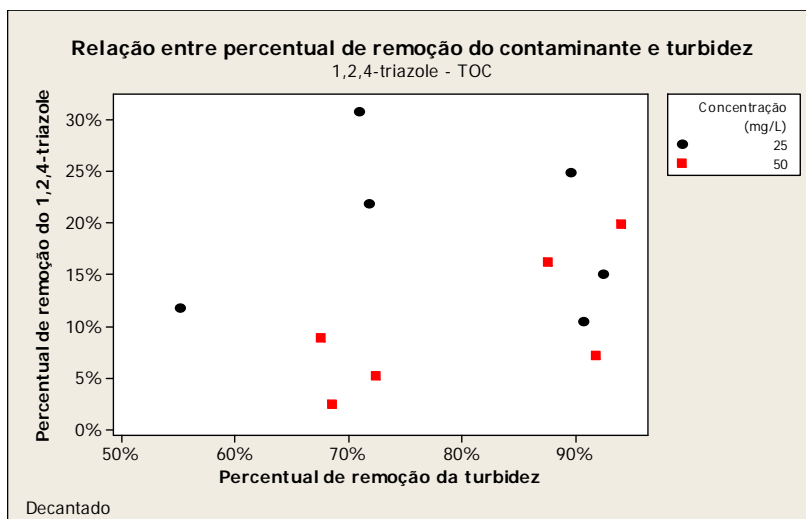


Figura 8.44 - Relação entre percentual de remoção de 1,2,4-triazole e turbidez – COT (Águas Tipo I e Tipo II).

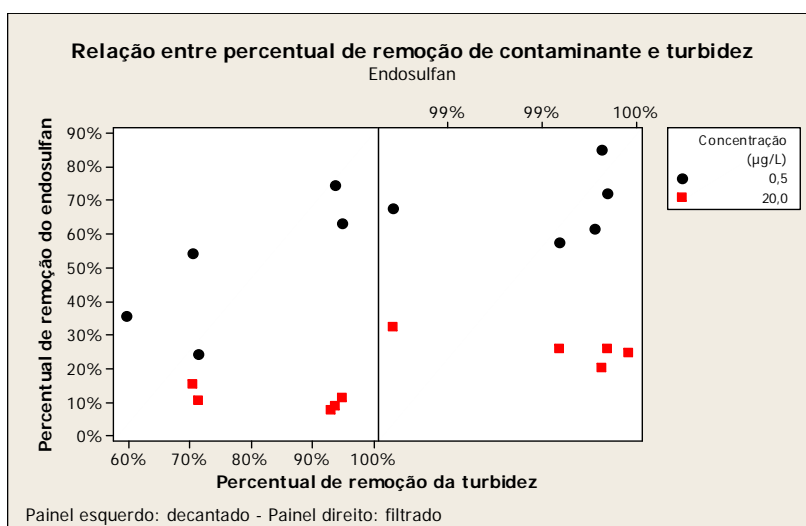


Figura 8.45 - Relação entre percentual de remoção de Endossulfan e turbidez – CG/EM-EM (Águas Tipo I e Tipo II).

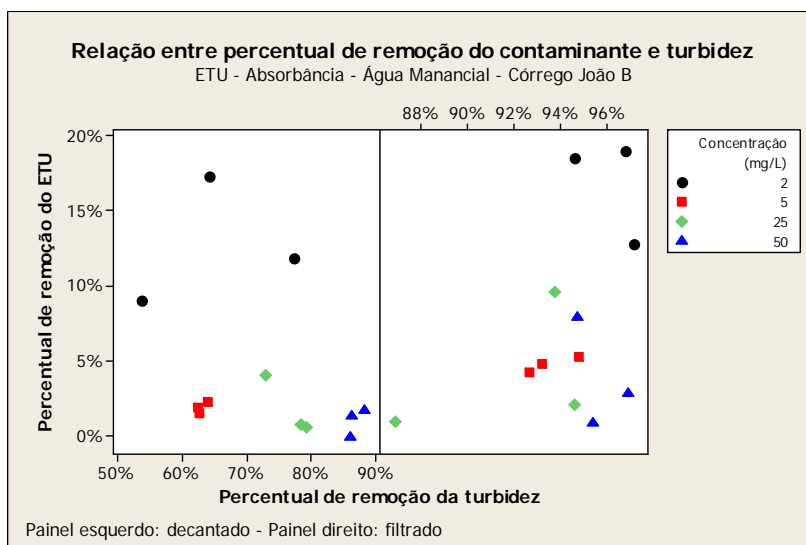


Figura 8.46 - Relação entre percentual de remoção de ETU e turbidez – Espectrofotometria/UV-Visível (Água do Manancial)

A maior eficiência de remoção apresentada pelo endosulfan, em relação ao ETU e 1,2,4-triazole, pode ser atribuída ao maior K_{oc} e menor solubilidade em água dessa substância.

Ressalta-se que os estudos realizados por Ormad *et al.* (2008), em condições similares às desta pesquisa – aplicando tratamento convencional, concentração de coagulante de 40 mg $Al.L^{-1}$, concentração inicial de 0,5 $\mu g.L^{-1}$ de endosulfan, extração LL e análise por CG/MS – apresentou remoção 35% deste contaminante, na água decantada.

A Tabela 8.19 apresenta os resultados da estimativa de risco de contaminação das águas, aplicando os algoritmos de Goss, para os compostos analisados em escala de bancada. Nota-se que o ETU e 1,2,4-triazole apresentam pequeno potencial de contaminação das águas superficiais associado ao solo/sedimento (AD). Já o endosulfan, apresenta grande (AD), indicando sua maior tendência em ser sorvido à matéria orgânica.

Tabela 8.19 - Propriedades físico-químicas e estimativa de risco de contaminação das águas dos agrotóxicos/metabólitos selecionados.

Contaminante	Propriedades físico-químicas			Método de Goss ³⁹		
	Solubilidade em água 20°C (mg.L ⁻¹)	DT ₅₀ solo típica (dias)	K _{oc} (mL.g ⁻¹)	LE	AD	SL
ETU	20.000	0,5	142	Muito Pequeno	Pequeno	Médio
1,2,4-triazole	730.000	10	120	Médio	Pequeno	Médio
Endosulfan	0,32	50	11500	Muito Pequeno	Grande	Médio

Fonte: Elaborado a partir de IUPAC (2010).

Tendo em vista que o tratamento convencional de água para potabilização é eficiente na remoção da turbidez das águas e que esse parâmetro está associado ao material particulado em suspensão, essa técnica de tratamento contribui na remoção dos contaminantes que apresentam grande “AD”, como é o caso do endosulfan, constatado nesta pesquisa e ratificado por Ormad *et. al* (2008) – para concentração de 0,5 $\mu g.L^{-1}$. No entanto, a eficiência desse método de tratamento é menor quando os contaminantes apresentam pequeno “AD” (maior solubilidade e menor K_{oc}), caso dos demais contaminantes analisados (ETU e 1,2,4-triazole), conforme apresentam as Tabelas 8.19 e 8.20. Assim, a hidrofobicidade dos compostos constitui fator importante a ser considerado na remoção dos agrotóxicos das águas pelo

³⁹ Notas: (LE) Lixiviação; (AD) Potencial de transporte associado ao sedimento – “adsorbed surface”; (SL) Potencial de transporte dissolvido em água – “solution surface”.

método convencional de tratamento. Compostos mais hidrofóbicos, como endosulfan, apresentam maior remoção no tratamento com coagulação-floculação.

Tabela 8.20 - Medianas das remoções percentuais de contaminantes obtidas nos estudos de bancada e respectivos “AD” das substâncias.

Contaminante	Técnica analítica	Água	Concentração estudada (mg.L ⁻¹)	Remoção (mediana) %	CV %	AD	
ETU	COT	decantada	25	6	86	Pequeno	
			50	2	63		
				11			
	Espectrofotom. UV/Vis	decantada	2		25		
			5	8	22		
			25	10	30		
		filtrada	50	4	59		
			2	15	27		
			5	11	28		
		CLAE/UV-Vis*	filtrada	25	13		20
				50	8		43
				0,1	1 a 3		58 a 65
1,2,4-triazole	COT	decantada	0,1	3 a 4	55 a 60		
			25	18	42		
Endosulfan	CG/EM-EM	decantada	50	8	68	Grande	
			0,0005	54	40		
			0,0020	11	28		
		filtrada	0,0005	68	16		
			0,0020	46	17		

Nota: (*)Remoções analisadas separadamente para água Tipo I e Tipo II, devido às diferenças estatísticas constatadas (p<0,05). CV: coeficiente de variação.

O CD-R em anexo apresenta os resultados dos dados brutos desses ensaios de bancada.

8.4 Etapa 4 - Ocorrência de agrotóxicos nas águas

8.4.1 Levantamento das práticas agrícolas da região de estudo

8.4.1.1 Levantamento realizado na Emater Regional

De acordo com a EMATER (2010) a floração da cultura de café na região de Manhuaçu acontece, normalmente, com maior intensidade entre os meses de setembro e outubro,

podendo ocorrer ainda floradas no mês de agosto e também no mês de novembro, dependendo das condições climáticas. O período de enchimento dos grãos ocorre, geralmente, a partir de meados de janeiro até março. Já a maturação dos frutos, é função das condições edafoclimáticas⁴⁰, podendo iniciar nos meses de abril até agosto ou setembro, que é também o período de colheita na região. Esse período pode, segundo informado, se estender por mais um mês, em função da altitude da lavoura, condições climáticas, disponibilidade de mão de obra e até financeira do cafeicultor.

A EMATER (2010) relatou ainda que a umidade média relativa do ar na região de estudo⁴¹, no período de 2007 a 2010, variou, sendo que em 2007 foi de 77,8%; em 2008 (78,2%); em 2009 (80,4%) e em 2010 (71,9%) até setembro desse ano. O índice pluviométrico médio no período de 2007 a 2010 (até setembro) foi de 1.571,5 mm, sendo que em 2007 a precipitação média foi de 1.286,6 mm; em 2008 de 1.514,9 mm; em 2009 de 1.913,1 mm e 2010 (até setembro) de 387,5 mm.

A área de lavoura e produtividade média de café do município de Manhuaçu no período de 2007 a 2010 está apresentada na Tabela 8.21.

Tabela 8.21 - Área de lavoura e produtividade média de café do município de Manhuaçu (2007 a 2010).

Ano	Lavoura		Produtividade média	
	em formação (ha)	em produção (ha)	(sacos beneficiados de 60 kg.ha ⁻¹)	(toneladas beneficiadas)
2007	1.100	18.150	18	19.602
2008	1.250	18.150	20	21.780
2009	1.250	18.150	21	22.869
2010	1.500	18.150	24	26.136

Fonte: EMATER (2010).

O nível tecnológico adotado pelos produtores no município de Manhuaçu é bem diversificado, variando de baixa à alta tecnologia, tendo em vista o grande número de cafeicultores existentes e a forma de produção. A maior parte das lavouras de café está plantada em curvas de nível.

⁴⁰ Quanto ao seu significado, a expressão “condições edafoclimáticas” refere às características definidas através de fatores do meio, tais como o clima, o relevo, a litologia, a temperatura, a umidade do ar, a radiação, o tipo de solo, o vento, a composição atmosférica e a precipitação pluviométrica.

⁴¹ Fonte: Estação do Centro de Pesquisas Cafeeira “Eloy Carlos Heringer” – CEPEC, localizada em Martins Soares, próxima a Manhuaçu.

Dentre as principais práticas conservacionistas que vêm sendo adotadas na sub-bacia, segundo informações da Emater (2010), destacam-se o manejo da vegetação espontânea (plantas daninhas), utilizando roçadeiras manuais ou mecanizadas; análise do solo para recomendação técnica de corretivos e fertilizantes; bacias de amortização para controle de erosão e plantio em curvas de nível.

8.4.1.2 Levantamento realizado no INMET

O Instituto Nacional de Meteorologia – INMET implantou, em setembro de 2010, uma estação de superfície automática em Manhuaçu. A referida estação (A556-Manhuaçu) localiza-se nas coordenadas geográficas: Latitude: 20°15'49" S e Longitude: 42°10'58" W e altitude de 836 metros. A Tabela 8.22 e Figuras 8.47 e 8.48 apresentam dados de velocidade e direção dos ventos.

Tabela 8.22 - Dados de velocidade média, rajada e direção dos ventos em Manhuaçu.

Mês	Vento		Direção (graus)
	Velocidade média (m.s ⁻¹)	Rajada	
set/10	2,5	4,8	160,1
out/10	2,6	5,3	151,8
nov/10	2,5	5,1	136,0
dez/10	2,1	4,8	143,1
jan/11	2,5	5,3	125,7
fev/11	2,1	4,8	134,0
mar/11	1,6	3,8	182,0
abr/11	1,5	3,8	156,9
mai/11	1,8	4,2	206,9
jun/11	-	-	-
jul/11	-	-	-
ago/11	1,8	4,3	171,6
set/11	2,3	5,2	143,3
out/11	2,5	5,7	126,6
Média	2,1	4,8	153,2

Fonte: INMET (2011).

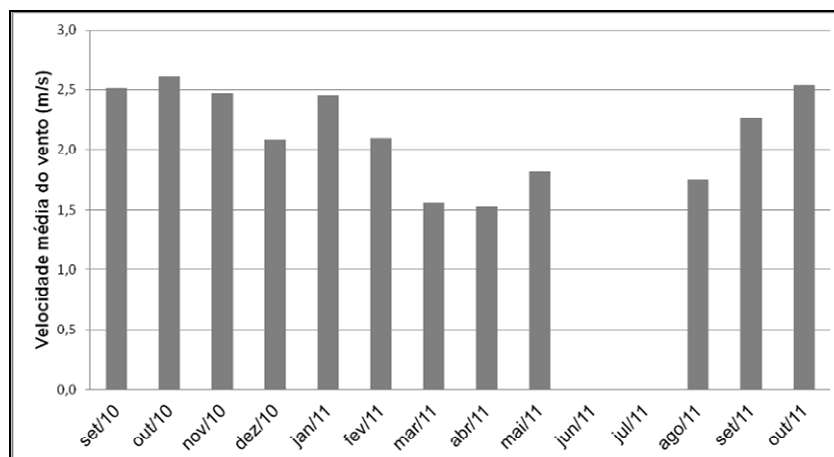


Figura 8.47 - Velocidade média dos ventos em Manhuaçu.
 Fonte: Elaborado a partir dos dados apresentados pelo INMET.

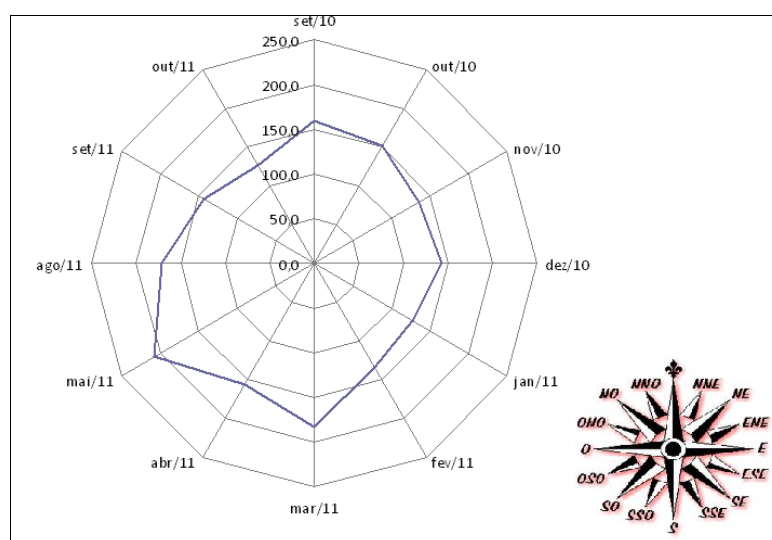


Figura 8.48 - Direção dos ventos em Manhuaçu (2010-2011).
 Fonte: Elaborado a partir dos dados apresentados pelo INMET.

Nota-se pela Figura 8.48 a predominância da direção dos ventos no sentido SE: sudeste e SSE: su-sudeste (~ 150 graus).

A Figura 8.49 apresenta a temperatura e precipitação acumulada mensal em Manhuaçu. Observa-se a expressiva precipitação nos meses em que foram coletadas amostras que caracterizam o período chuvoso (dezembro/2010 e março/2011). Já no mês de agosto, que foram coletadas amostras para caracterização do período de estiagem, não houve precipitações representativas.

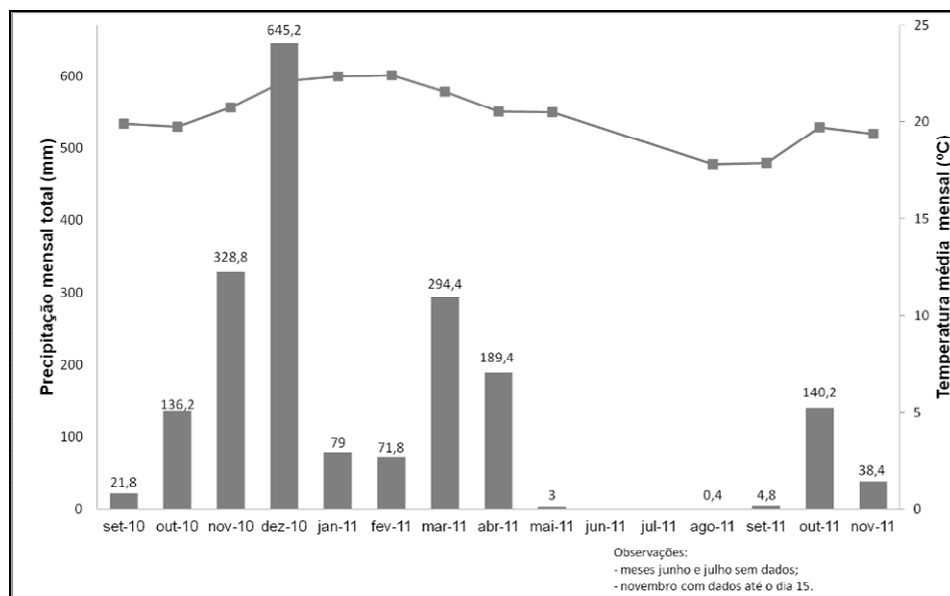


Figura 8.49 - Chuva acumulada e temperatura mensal em Manhuaçu (2011).
 Fonte: Elaborado a partir dos dados apresentados pelo INMET.

8.4.1.3 Campanhas de campo realizadas na sub-bacia do distrito de Dom Corrêa

a) *Lavouras de café*

Foram realizadas três visitas na sub-bacia de estudo (dezembro/2010; março/2011 e agosto/2011) para realizar o levantamento de campo. A primeira visita foi acompanhada pelo engenheiro agrônomo da Emater Regional – Paulo Roberto Vieira Corrêa, que diagnosticou algumas doenças e pragas das lavouras.

Esse levantamento auxiliou na consolidação dos temas utilizados na Etapa 2 deste trabalho, tais como localização da rede hidrográfica, uso do solo e problemas ambientais (ocupação em APP). Essas informações subsidiaram o diagnóstico e a dinâmica do uso do solo na região.

Na sub-bacia do distrito de Dom Corrêa predomina o cultivo de café (arábica), mas há também culturas de milho e tomate, que utilizam agrotóxicos. Todos os cafeicultores entrevistados são pequenos produtores (agricultura familiar), com áreas médias inferiores a 20 ha e adoção de baixa tecnologia no cultivo.

Segundo informado, a maioria dos agricultores são herdeiros das glebas que foram se subdividindo por sucessões hereditárias. O espaçamento médio adotado nas culturas de café da sub-bacia é 2,5 por 1 metro, sendo este último o espaço livre entre as linhas de café.

Foi apresentado certificado para aplicação de agrotóxicos, com carga horária de 16 h e expedido pelo Serviço Nacional de Aprendizado Rural – SENAC/FAEMG, em 1997, por alguns agricultores entrevistados.

O Quadro 8.2 apresenta as características das lavouras de café situadas em Dom Corrêa, bem como época de controle das pragas/doenças e ocorrência de chuvas.

Quadro 8.2 - Características das lavouras de café situadas em Dom Corrêa.

Época	jan	fev	mar	abril	maio	jun	jul	ago	set	out	nov	dez
Florada									X	X	X	
Frutificação	X	X	X									X
Maturação				X	X	X	X	X	X			
Colheita					X	X	X	X	X			
Controle de pragas/doenças*	X	X	X	X						X	X	X
Ocorrência de chuvas*	X	X	X	X						X	X	X

Nota: (*) As chuvas e o controle das doenças/pragas podem iniciar na segunda quinzena de setembro.

Lavouras em área de preservação permanente – às margens de cursos de água; a menos de 5 metros de nascentes e em encostas com inclinação⁴² superior a 45° – foram constatadas na sub-bacia do distrito de Dom Corrêa. Nas margens do córrego João Bento, constatou-se encostas com inclinação maior do que 45° e margens desprovidas de matas ciliares. Foi informado pelos agricultores que em épocas de chuvas intensas, o nível do córrego João Bento eleva até 5 metros, inundando áreas agrícolas.

Durante o levantamento de campo, constatou-se também aplicação de herbicida nas lavouras de café situadas na sub-bacia do distrito de Dom Corrêa. As Figuras 8.50 a 8.55 apresentam alguns desses aspectos constatados na área de estudo.

⁴² A inclinação das encostas foi medida com clinômetro. Esse equipamento consiste em um sistema de pêndulo vertical e/ou de bolha de nivelamento horizontal como referencial e uma escala graduada que mede o ângulo do plano ou linha em graus ou em porcentagem de desnível.



Figura 8.50 - Córrego João Bento, próximo ao ponto de captação, desprovido de mata ciliar (margem esquerda).



Figura 8.51 - Lavoura nas margens do córrego Bom Jardim (montante da captação).



Figura 8.52 - Pulverizador de herbicida em lavoura (alto curso do córrego Bom Jardim).



Figura 8.53 - Lavouras em área íngreme e próxima à nascente (alto curso do córrego Bom Jardim).



Figura 8.54 - Lavoura em encosta e na margem direita de curso d'água (montante da captação).



Figura 8.55 - Lavouras em área íngreme (sub-bacia em Dom Corrêa).

Foi informado pela EMATER que o endossulfan é aplicado entre os meses de dezembro a janeiro para o controle da broca do cafeeiro. Já os agrotóxicos formulados com o ingrediente ativo “mancozeb” são utilizados no controle da cercóspora e também no cultivo de tomates (cultura constatada na sub-bacia do distrito de Dom Corrêa).

No entanto, há revezamento do agrotóxico aplicado para o controle das doenças e pragas. O folicur é muito comercializado na região para controle da cercóspora e ferrugem, sendo mais eficiente para o controle da primeira doença. Foi informado, ainda, que as lavouras bem nutridas são menos suscetíveis ao ataque da cercóspora, dispensando o uso de fitossanitários. Dessa forma, os agrônomos avaliam o caso concreto, antes de recomendar o fitossanitário, e diagnosticado o problema nutricional da cultura, dispensam a aplicação dos agrotóxicos para controlar a cercóspora. A phoma do cafeeiro é típica de ambientes situados em cotas mais elevadas (acima de 800 m), úmidos e sujeitos a ventos frios, a EMATER recomenda, nessas condições, a instalação de vegetação “quebra ventos”.

A Tabela 8.23 apresenta as doenças e pragas que ocorrem, segundo os agricultores, na cultura de café da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa, bem como os respectivos agrotóxicos utilizados para realizar o controle.

Tabela 8.23 - Doenças e pragas que ocorrem na cultura de café da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa e agrotóxicos de controle.

Doença/praga	Agrotóxico utilizado no controle	Ingrediente Ativo
Ferrugem	“óleo de Neem” ⁴³ , Ópera, Opus, Soprano, Impact	Epoxiconazole e flutriafol “Neem”: azadirachtin
Cercóspora	Cercobin	Thiophanate-metyl **
Broca	Endossulfam AG, Endossulfam 350 EC	Endossulfan
Bicho mineiro	Amistar, Verdadero, Sphere, Maneb	Cyproconazole-thiamethoxam, azoxystrobin** e mancozeb
Nematóide	n.i.	-
Cigarra ou berne da raiz	n.i.	-
Plantas daninhas	Aurora, Glifosato, Round up	Carfentrazone-ethyl; glyphosate
Phoma do cafeeiro*	Folicur 250 PM	Tebuconazole
Bicho mineiro	“Kit café” (equivalente ao Baysiston)	Imidacloprid e disulfoton

Notas: (*) Ocorrência em regiões de altitudes elevadas, com maior incidência de ventos e temperaturas mais baixas. (**) De acordo com o Compêndio de Defensivos Agrícolas (1999), o Cercobin 700 PM e Amistar 500 WG não são indicados para culturas de café. (n.i) Não Informado.

⁴³ Óleo de “Neem ou Nim” é um produto natural, cujo extrato é obtido de uma planta denominada “Nim” de origem indiana, trazida para o Brasil em 1982, cujo princípio ativo é azadirachtin. Trata-se de um inseticida natural, utilizado no controle de pragas.

Segundo informações da Polícia Ambiental de Manhuaçu, há registros no município de utilização, com casos de intoxicação, do inseticida/fungicida sistêmico Baysiston GR (grupo químico: organofosforado, triazol e composto pelos ingredientes ativos: disulfoton e triadimenol). Esse produto é utilizado, de acordo com o Compêndio de Defensivos Agrícolas (1999), no controle da ferrugem, bicho mineiro, cigarra do cafeeiro, cochonilha da raiz e mosca das raízes. Os militares informaram também acerca da utilização do agrotóxico Verdadero. Esse produto também consiste em inseticida/fungicida sistêmico, com formulação granulada, e indicado para o controle da ferrugem (*Hemileia vastatrix*), do bicho mineiro (*Perileuoptera coffella*), da cigarra (*Quesada gigas*) e da larva da mosca-das-raízes (*Chiromyza vittata*) de ocorrência na cultura do café. O Verdadero (thiametoxam + cyproconazole) possui classificação toxicológica IV – pouco tóxico, mas sua categorização, em relação à periculosidade ambiental, é II – muito perigoso ao meio ambiente.

Levantamento realizado por Silva (2008a), a partir de entrevistas realizadas com agrônomos da Cooperativa Agropecuária Regional de Andradas e da Emater de Andradas, em junho de 2006, indicou que os agrotóxicos mais utilizados na cultura de café da região sul de Minas Gerais foram o Baysiston, Verdadero, Amistar (azoxystrobin), Manzate (mancozeb), Gramoxone (paraquat) e Round up (glyphosate).

O engenheiro agrônomo da Emater Regional constatou, em dezembro de 2010, diversas pragas/doenças na cultura de café da sub-bacia de estudo. Dentre essas, destacam-se: cercóspera, broca do cafeeiro, bicho mineiro e ferrugem (FIGURAS 8.56 a 8.59).



Figura 8.56 - Cercóspera (*Cercospora coffeicola*).



Figura 8.57 - Broca do cafeeiro (*Hypothenemus hampei*).



Figura 8.58 - Bicho mineiro (*Leucoptera coffeella*). Figura 8.59 - Ferrugem (*Hemileia vastatrix*).

b) ETA – Dom Corrêa

O Distrito de Dom Corrêa dispõe de ETA, com tratamento convencional de águas para potabilização, que opera 16 h.dia^{-1} , com uma vazão máxima⁴⁴ de 6 L.s^{-1} .

Segundo informado, há cerca de 330 residências abastecidas pela referida estação de tratamento, cujo manancial situa-se no córrego João Bento.

No entanto, há residências em Dom Corrêa – muitas delas situadas nas cotas mais elevadas da sub-bacia – cujos sistemas de abastecimento são individuais e a água é captada diretamente das nascentes, sem ser submetida a nenhum tratamento prévio.

8.4.1.4 Análises do solo da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa

A Tabela 8.24 apresenta os resultados das análises de solo da região de estudo.

⁴⁴ Considerando a população abastecida ($P = 330 \text{ residências com } 4 \text{ hab./residência} = 1320 \text{ habitantes}$), o período diário de operação da ETA ($16 \text{ horas/dia ou } 57.600 \text{ s}$) e a vazão máxima tratada por dia ($6 \text{ L/s ou } 345.600$

Tabela 8.24 - Características físicas dos perfis da sub-bacia Dom Côrrea.

Profund cm	pH	MO dag kg ⁻¹	Ds ---g cm ³ -	Dp -----dag kg ⁻¹ -----	Areia		Silte	Argila	U	Pt	Ea	
					AF	AG						
Perfil 1 - Argissolo Vermelho Amarelo; textura argilosa; sob cultivo de café												
0-20	5,61	3,45	1,36	2,35	30	12	17	41	0,4	11,5	42,1	63,0
20-40	5,44	1,60	1,46	2,09	24	12	16	48	0,3	12,7	30,1	58,0
Perfil 2 - Argissolo Vermelho; textura argilosa; sob cultivo de café												
0-20	7,02	1,97	1,33	1,85	30	10	16	44	0,4	23,0	28,1	19,0
20-40	7,66	6,04	1,42	1,80	24	10	20	46	0,4	19,8	21,1	6,0
Perfil 3 - Latossolo Vermelho Amarelo; textura muito argilosa; sob cultivo de café												
0-20	4,83	2,34	1,11	1,91	19	7	9	65	0,1	11,0	41,9	78,0
20-40	4,76	2,59	1,22	1,88	17	9	9	65	0,1	16,0	35,1	54,0

Legenda: (MO) Matéria Orgânica; (Ds) Densidade do Solo; (Dp) Densidade de Partículas; (AF) Areia Fina; (AG) Areia Grossa; (S/A) Relação Silte Argila; (U) Umidade Atual (momento da coleta); (Pt) Porosidade Total; (Ea) Espaço Aéreo.

O pH dos solos da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa variou entre 4,80 e 7,70. Do ponto de vista químico, o pH foi classificado como de acidez média (Perfil 1); alcalinidade fraca (Perfil 2) e acidez elevada no Perfil 3 (CFSEMG, 1999).

O teor de matéria orgânica variou entre os perfis, em especial, no perfil 2. Normalmente, a matéria orgânica (MO) decresce ao longo do perfil, fato que não ocorreu neste caso, inclusive, observou-se um valor elevado da MO. Cunha (2011) atribui esse resultado, à contribuição da matéria orgânica proveniente das raízes do cafeeiro, bem perceptível no momento da coleta da amostra de solo.

A densidade de partículas (Dp) do solo variou na faixa de 1,88 a 2,35 g.cm⁻³, sendo superior na camada de 20-40 cm e no Perfil 1 (Argissolo Vermelho Amarelo). Segundo Klein (2008), em solos tropicais, a densidade do solo (Ds) varia de 2,3 a 2,9 g.cm⁻³, com valor médio de 2,65 g.cm⁻³. No estudo em questão, alguns valores situaram abaixo desta faixa, podendo ser explicado pela matéria orgânica (densidade menor), teor de argila elevado (Perfil 3) e possivelmente pela mineralogia diferenciada dos perfis.

L/dia); tem-se um consumo per capita (cpc) na sub-bacia do distrito de Dom Corrêa igual a 262 L.(hab.dia)⁻¹. Esse cpc é 1,75 vezes superior ao consumo per capita médio, normalmente utilizado, de 150 L.(hab.dia)⁻¹.

A densidade do solo é função da natureza, dimensões, forma e disposição das partículas na pedoforma, e segundo Klein (2008), pode variar de 1,1 a 1,6 g.cm⁻³. Nos perfis estudados, a Ds variou de 1,11 a 1,46 g.cm⁻³, estando dentro desta faixa. Ressalta-se que os maiores valores de Ds foram observados nos perfis argissólicos e nas camadas de 20-40 cm, já que nesses solos, há a iluviação de argila nos poros, corroborando com o preceito de que os solos argilosos de regiões tropicais úmidas apresentam menor densidade do solo (Ds) do que os solos arenosos. Isso ocorre, pois estes solos argilosos usualmente apresentam boa estruturação e maior porosidade total (Pt).

A porosidade total (Pt) é a proporção do volume do solo não ocupado por partículas de solo seco, incluindo todo o espaço poroso ocupado pelo ar e água (RUIZ, 2009). A Pt dos Perfis 1 e 3 foram superiores a 30% e 40%, nas camadas 0-20 cm e 20-40 cm, respectivamente, enquanto a do Perfil 2 foi inferior a 30%.

Com relação à classificação textural – um dos atributos mais estáveis do solo, sendo muito importante na identificação e classificação – todos os três perfis apresentaram predominância de argila, especialmente, o perfil latossólico. Neste Perfil 3, o percentual de argila foi superior a 60%, classificando-se como muito argiloso. No tocante aos perfis argissólicos, percebeu-se a presença significativa de silte, demonstrando menor intemperismo destes perfis, em relação ao perfil latossólico que se situa na porção mais elevada da sub-bacia hidrográfica.

Também o maior percentual da fração areia, constatado nos Perfis 1 e 2, diferem esses solos do Perfil 3. Essa maior percentagem de areia, obtida para esses dois perfis, está associada à diferença textural existente nos Argissolos, onde há maior presença de quartzo.

A umidade do solo ou grau de saturação, à época da coleta do solo, permitiu inferir, a princípio, que os solos tinham saturação diferenciada e reduzida, devido ao período de coleta do solo (época seca), e cabe ressaltar que esta variável é fortemente influenciada pelo local da coleta. O Perfil 2, com maior umidade, foi coletado dentro da lavoura de café, numa face com menor incidência solar, enquanto que os demais perfis foram coletados em pontos abertos, às margens de estradas não pavimentadas e com a face de coleta exposta indiretamente.

Além disso, é interessante perceber que a variável espaço aéreo (Ea), que relaciona o volume de ar e o volume total do solo, ou seja, em um solo completamente seco, o espaço aéreo é igual a 100% (todos os poros são ocupados pelo ar do solo) e, num solo encharcado, o espaço

aéreo será nulo (todos os poros são ocupados pela água). Nos perfis coletados, percebeu-se que o Perfil 2, tem um comportamento diferenciado, com reduzido Ea.

Assim, percebeu-se que solos com textura mais fina (mais argilosos) têm maior capacidade de retenção de água e maior porosidade total. Do mesmo modo, solos mais estruturados (Perfil 3), há maior circulação de água, crescimento de raízes e aeração eficientes.

8.4.1.5 Central de recebimento de embalagens de agrotóxicos vazias de Manhuaçu

A Central de Recebimento de Embalagens de Manhuaçu entrou em operação em maio de 2002 e, em março de 2011, possuía dois funcionários. Segundo informado, os destinos das embalagens são:

- a) Plástico - incineração (cerca de 250 fardos de 50 kg a cada 2 meses)
- b) Papelão - reciclagem (cerca de 150 fardos de 50 kg a cada 2 meses)

Foram apresentados pelo Coordenador da Central de Manhuaçu, dados referentes ao período de 01 de janeiro de 2011 a 29 de março de 2011 (inpEV, 2011).

As variáveis controladas pela Central não incluem a especificação dos produtos comercializados (agrotóxicos). Dessa forma, não há controle dos rótulos das embalagens que são devolvidas. Citam-se algumas variáveis controladas pela Central:

- a) nomes dos agricultores que devolveram embalagens na Central;
- b) CNPJ/CPF do Agricultor e endereço da propriedade;
- c) quantidade e tipo do material das embalagens devolvidas, por agricultor;
- d) quantidade e massa total de material devolvido;
- e) especificação do material da embalagem e situação da mesma (não laváveis e não contaminadas; laváveis e não contaminadas etc);
- f) volume de embalagens devolvidas;
- g) datas de devolução;
- h) município e estado de localização da propriedade;
- i) nota fiscal do comprador do produto;
- j) data de recebimento; dados do funcionário atendente.

Segundo dados do inpEV, no primeiro trimestre de 2011, a Central de Embalagens de Manhuaçu recebeu 1.158 entregas dos agricultores da região, representando 43.463 embalagens vazias de agrotóxicos. Em termos de massa de material, esse número representou 23.970,10 kg de embalagens vazias de agrotóxicos.

Em março de 2011, realizou-se visita na Central de recebimento de Manhuaçu e foram constatadas muitas embalagens de tarjas vermelhas e amarelas (FIGURA 8.60). Dentre os principais produtos destacaram-se o Impact 125 EC (flutriafol) (FIGURA 8.61); Endosulfan AG; Opus SC (epoxiconazole) (FIGURA 8.62); Ópera (epoxiconazole), Goal BR (oxyfluorfen); DMA 806 BR (2,4 D); Rovral SC (iprodione); Trop (glyphosate); Kohinor 200 (imidacloprid).



Figura 8.60 - Embalagem vazias de agrotóxicos (Manhuaçu-MG).



Figura 8.61 - Detalhe das embalagens de Impact 125 EC (flutriafol).



Figura 8.62 - Detalhe das embalagens de Opus SC (epoxiconazole).



Figura 8.63 - Detalhe das embalagens prensadas que serão recicladas.

As variáveis controladas pela Central de Recebimento de Embalagens de Manhuaçu não incluem a especificação dos produtos comercializados (agrotóxicos). Dessa forma, não há controle dos rótulos das embalagens que são devolvidas. É alegado que o Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002, que regulamenta a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, não é mandatário no que consiste no controle da especificação (nome) dos produtos e sim das quantidades e tipos de embalagens devolvidas. O referido instrumento jurídico, apresenta (art. 55) apenas as variáveis mínimas a serem controladas pelas Centrais de recebimento de embalagens.

Art. 55:

Os estabelecimentos comerciais, postos de recebimento e centros de recolhimento de embalagens vazias fornecerão comprovante de recebimento das embalagens onde deverão constar, no mínimo (GRIFO NOSSO, 2011):

I - nome da pessoa física ou jurídica que efetuou a devolução;

II - data do recebimento; e

III - quantidades e tipos de embalagens recebidas.

Parágrafo único. Deverá ser mantido à disposição dos órgãos de fiscalização referidos no art. 71 sistema de controle das quantidades e dos tipos de embalagens recebidas em devolução, com as respectivas datas.

8.4.2 Ocorrência de agrotóxicos nas águas da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa

8.4.2.1 Período chuvoso

Os resultados das análises de resíduos de agrotóxicos nas amostras de água, coletadas na sub-bacia do distrito de Dom Corrêa em dezembro de 2010 e março de 2011, encontram-se nas Tabelas 8.25 e 8.26.

Nota-se que foram detectados inseticidas organoclorados (DDT, heptachlor, methoxychlor e mirex) pelo CG/EM-EM, que embora estejam com os usos legalmente proibidos, devido a suas elevadas persistências, essas substâncias permanecem no ambiente (solo e sedimento, principalmente) e, por ocasião das chuvas, são carreados ou revolvidos do sedimento para a água, contaminando-a. Detectou-se, ainda, piretróides (bifentrin, cyfluthrin, permethrin, fenvalerate, deltamethrin e lambda-cyhalotrin).

Os resultados das análises da cromatografia líquida (CL/EM-EM) indicaram a presença de ametryn, atrazine, chlorpyrifos-ethyl, ethion, flutriafol, primicarb, pirimiphos-ethyl, pirimiphos-methyl propargite, temephos e terbufos.

As Figuras 8.64 e 8.65 apresentam dois cromatogramas obtidos nas análises das águas da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa.

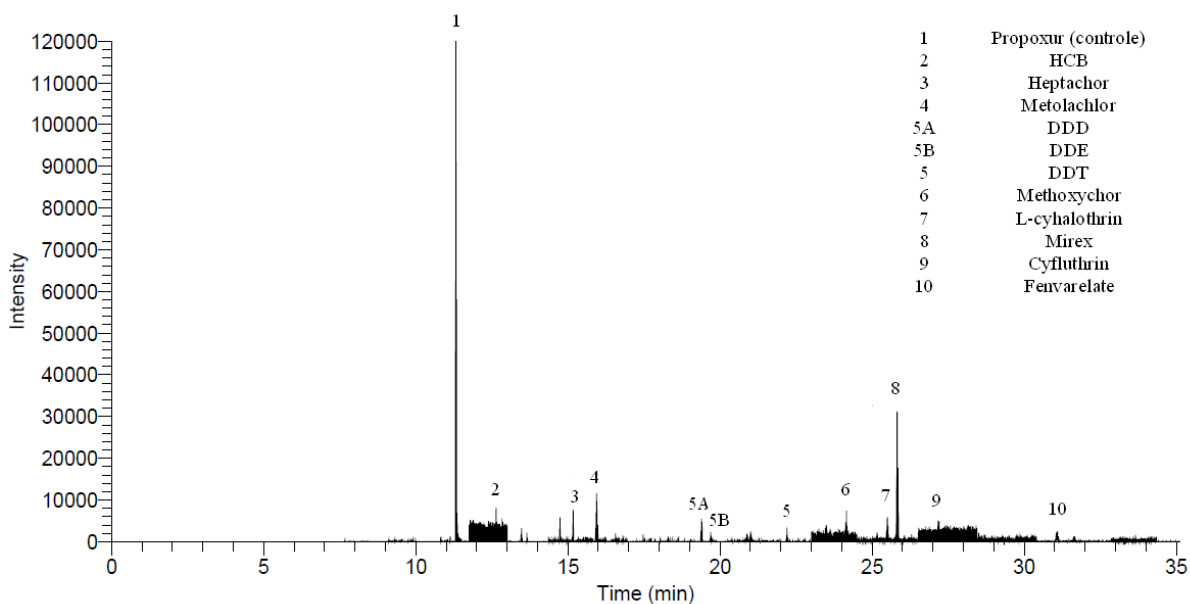


Figura 8.64 - Cromatograma de uma das amostras de água superficial coletada no Córrego João Bento (Ponto: JB2) e de amostra controle (propoxur).

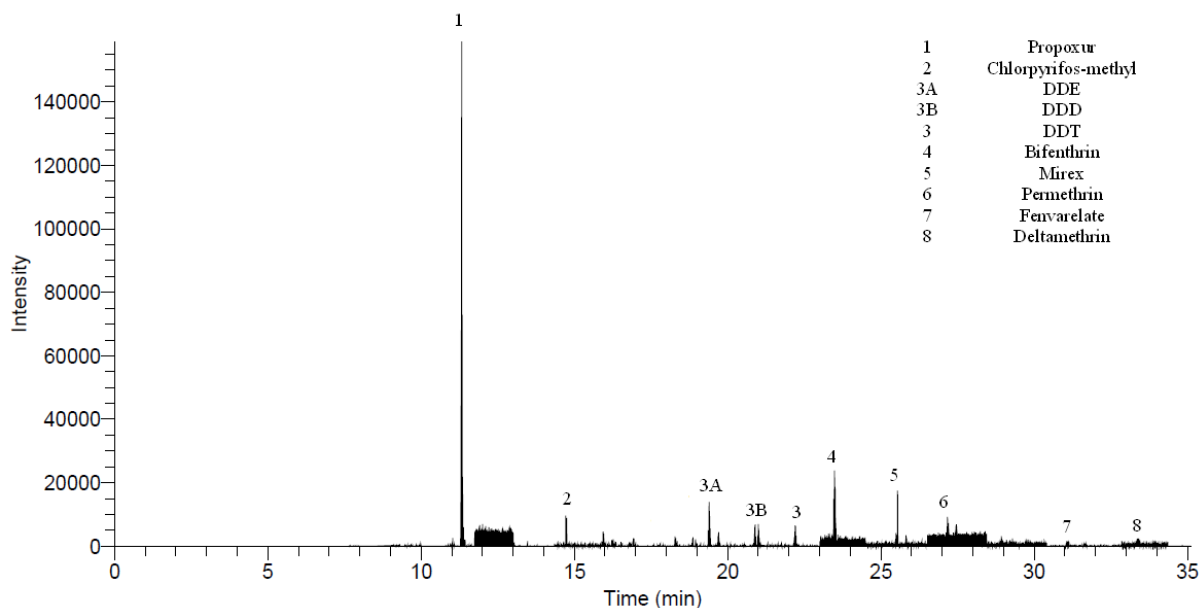


Figura 8.65 - Cromatograma de uma das amostras de água superficial coletada na ETA de Dom Corrêa (água bruta) e de amostras controle (propoxur e chlorpyrifos-methyl).

8.4.2.2 Período de estiagem

No período de estiagem, detectou-se a presença de DDT, por CG/EM-EM, em uma das amostras coletadas após a etapa de filtração da ETA de Dom Corrêa. Já pela cromatografia líquida (CL/EM-EM) foi detectado epoxiconazole. Ressalta-se que o padrão desse ingrediente ativo somente foi pesquisado nas análises de estiagem, o que pode justificar o fato de ter sido encontrado apenas nesse período.

As Tabelas 8.25 e 8.26 apresentam os agrotóxicos constatados nas amostras coletadas no período de estiagem (agosto de 2011).

Os resultados das amostras analisadas por CG/EM-EM foram semi-quantitativos, vez que os resultados foram apresentados quantitativamente para médias das recuperações situadas entre 70 e 120%. Já para as amostras analisadas por CL/EM-EM, os resultados foram qualitativos (presença abaixo do limite de quantificação – LQ). Foram constatadas substâncias relacionadas no Anexo III da Convenção de Roterdã⁴⁵. Trata-se de substâncias consideradas extremamente perigosas e com uso proibido no Brasil. São substâncias persistentes no ambiente e suas ocorrências nas águas, nos períodos de chuvas, podem estar relacionadas ao transporte associado às partículas de solo contaminado.

Cabe esclarecer que a Convenção de Roterdã regula o comércio internacional de produtos químicos perigosos, dentre esses, os agrotóxicos e baseia-se no princípio jurídico da prevenção. Essa convenção objetiva auxiliar os países no controle das importações e exportações de produtos químicos. A referida Convenção foi assinada pelo Brasil em 1998 e ratificada pelo Congresso Nacional em 2004, sendo promulgada pelo presidente em 2005, por meio do Decreto nº 5.360, de 31 de janeiro de 2005.

O Anexo IV (Quadro 12.5 – pág. 289 a 291 e Quadro 12.6 – pág. 292 a 294) apresenta a estrutura química, massa molar, grupo químico, bem como a introdução e situação atual, em relação à Diretiva 91/414/CEE, dos ingredientes ativos detectados nas águas da sub-bacia de Dom Corrêa, por CG/EM-EM e CL/EM-EM. Nota-se que muitos agrotóxicos foram excluídos da referida Diretiva, não tendo o uso permitido na Comunidade Européia e no Brasil.

⁴⁵ Convenio de Rotterdam Sobre El Procedimiento de Consentimiento Fundamentado Prévio Aplicable a Ciertos Plaguicidas y Productos Químicos Peligrosos Objeto de Comercio Internacional. FAO e PNUMA. Revisado em 2008.

Tabela 8.25 - Agrotóxicos detectados (CG/EM-EM) em amostras de águas coletadas na sub-bacia do distrito de Dom Corrêa.

Locais de coleta ⁽¹⁾	Período	Concentrações dos agrotóxicos (µg.L ⁻¹)												
		Bifenthrin	Cyfluthrin	DDT total	Delta methrin	Fenprothrin*	Fenvalerate	Heptachlor	L-cyhalothrin	Metolachlor	Methoxychlor	Mirex	Permethrin	Pirimiphos-ethyl
BJ1	Chuvoso			0,014		0,038								
	Estiagem													
JB1	Chuvoso													x
	Estiagem													
JB2	Chuvoso		x	0,017			x	x	0,022	x	x	x		
	Estiagem													
JB3	Chuvoso													
	Estiagem													
ETA Bruta	Chuvoso	x		0,050	0,015		x							x
	Estiagem													
ETA Tratada	Chuvoso		x	0,019			x							
	Estiagem			x										
Rede	Chuvoso			0,016										
	Estiagem													
Obs.	Rec 01/11**													
	Qnt (%)	69	66	90	83	73	57	64	76	67	93	65	63	66
	LD	0,010	0,020	0,005	0,005	0,030	0,010	0,010	0,010	0,005	0,030	0,010	0,020	0,005
	LQ	0,020	0,040	0,010	0,010	0,060	0,020	0,020	0,020	0,010	0,060	0,020	0,040	0,010

Notas: (1) Descrição dos pontos: vide Tabela 7.3 – pág. 136 e Figura 7.31 – pág. 137. (*) Coleta de dezembro de 2010. (**) Rec: recuperação do método de análise. (x) Indica a presença da substância para recuperações abaixo de 70%. (Qtn): quantitativo. OBS: Foram realizadas três coletas por ponto e por campanha de campo, conforme item 7.4.2. Para fins de elaboração desta tabela, os resultados obtidos das coletas em triplicata foram agrupados por ponto.

Tabela 8.26 - Agrotóxicos detectados (CL/EM-EM) em amostras de águas coletadas na sub-bacia do distrito de Dom Corrêa.

Locais de coleta ⁽¹⁾	Período	Detecção dos agrotóxicos											
		Ametryn	Atrazine*	Chlorpyrifos-ethyl	Epoxiconazole	Ethion	Flutriafol*	Pirimicarb	Pirimiphos-ethyl	Pirimiphos-methyl	Propargite	Temephos	Terbufos
BJ1	Chuvoso		x	x			x						
	Estiagem												
JB1	Chuvoso							x	x	x	x		x
	Estiagem												
JB2	Chuvoso	x		x									
	Estiagem				x								
JB3	Chuvoso			x									
	Estiagem												
ETA Bruta	Chuvoso			x		x						x	
	Estiagem												
ETA Tratada	Chuvoso			x		x							
	Estiagem				x								
Rede	Chuvoso			x		x							
	Estiagem												
Obs.	LD ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0,005	0,005	0,010	0,010	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
	LQ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0,010	0,010	0,020	0,020	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010

Notas: (1) Descrição dos pontos: vide Tabela 7.3 – pág. 136 e Figura 7.31 – pág. 137. (*) Coleta de dezembro de 2010. (x) Indica a presença da substância, recuperações abaixo do LQ. OBS: Foram realizadas três coletas por ponto e por campanha de campo, conforme item 7.4.2. Para fins de elaboração desta tabela, os resultados obtidos das coletas em triplicata foram agrupados por ponto.

8.4.3 Resultados da aplicação dos algoritmos de Goss e índices de GUS para os agrotóxicos detectados nas águas superficiais da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa

As Tabelas 8.27 e 8.28 apresentam algumas características dos ingredientes ativos que foram constatados nas águas da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa, bem como os resultados da aplicação dos algoritmos de Goss e índices de GUS. Esses resultados propiciam a previsão do comportamento de cada agrotóxico no meio ambiente.

Tabela 8.27 - Características dos agrotóxicos detectados por CG/MS em Dom Corrêa.

Ingrediente ativo	Propriedades físico-químicas					Câncer	GUS	Goss		
	S (mg.L ⁻¹)	log K _{ow}	PV (mPa)	DT ₅₀ solo (dias)	K _{oc} (mL.g ⁻¹)			LE	AD	SL
Bifenthrin	0,001	6,6	0,0178	26	236610	?	- 1,94	MP	M	P
Cyfluthrin	0,0066	6	0,0003	33	123930	não	- 1,66	MP	M	P
DDT	0,006	6,91	0,025	6200	151000	?	- 4,47	MP	G	P
Deltamethrin	0,0002	4,6	1,2E-05	13	1E+07	?	- 3,35	MP	M	P
Fenpropathrin	0,33	6,04	0,76	34	5000	não	- 0,85	P	M	P
Fenvalerate	0,001	5,01	0,0192	40	5273	não	0,45	P	G	M
Heptachlor	0,056	5,44	53	285	24000	?	- 0,93	MP	G	M
L-cyhalothrin	0,005	6,9	0,0002	25		-	- 1,67	P*	M*	DI
Metolachlor	530	3,4	1,7	90	200	?	3,49	G	M	G
Methoxychlor	0,1	5,83	0,08	120	80000	?	- 1,88	MP	G	M
Mirex	0,085	5,28		300	5794	sim	0,59	P	G	M
Permethrin	0,2	6,1	0,002	13	100000	?	- 1,11	MP	M	P
Pirimiphos Ethyl	93	4,85	0,68	45	300	não	2,52	M	M	G

Notas: (S) Solubilidade em água a 20 °C; (K_{ow}) Coeficiente de partição octanol-água, pH 7, 20°C; (PV) Pressão de vapor a 25 °C; (DT₅₀) Meia-vida típica; (K_{oc}) Coeficiente de sorção normalizado para matéria orgânica; (?) Possibilidade em causar câncer; (MP) Muito Pequeno; (AD) Transporte associado ao solo; (SL) Transporte dissolvido em água; (*) Resultados obtidos da IUPAC.

Fonte: IUPAC (2011).

Nota-se que todos os agrotóxicos detectados por CG/EM-EM no Laboratório de Resíduos de Pesticidas da FUNED apresentaram valores de log K_{ow} considerados “altos” pela classificação da IUPAC (log K_{ow} > 3,0), indicando o potencial de bioacumulação dessas substâncias. Também todas as substâncias apresentaram baixa solubilidade em água a 20°C, a exceção do

metolachlor e pirimiphos-ethyl, cujas classificações foram alta e moderada, respectivamente. Os agrotóxicos constatados apresentam valores de meia-vida, típica no solo, classificadas como persistentes (mirex – 300 dias; heptachlor – 285 dias e methoxychlor – 120 dias) e muito persistentes (DDT – 17 anos). No que consiste na classificação da mobilidade no solo, indicado pelos valores de K_{oc} , todos os agrotóxicos detectados são “não móveis”, exceto: metolachlor e pirimiphos-ethyl que são moderadamente móveis, com K_{oc} de 200 e 300 mL.g⁻¹ (IUPAC, 2011).

Observa-se, ainda, a ocorrência de substâncias que causam câncer – mirex – e outras com possibilidade em causar a doença – bifenthrin, DDT, deltamethrin, heptachlor, metolachlor, methoxychlor e permethrin (IUPAC, 2011). Nota-se também o baixo potencial de lixiviação das substâncias, expressos por “LE”/“índices GUS” e apresentados por 85% dos compostos, bem como o elevado potencial de contaminação das águas superficiais, especialmente, pelo transporte associado ao solo contaminado, expresso por AD, que obtiveram médio e grande potencial de contaminação, para todos os compostos detectados. Dessa forma, os agrotóxicos constatados nas águas superficiais da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa, pela técnica CG/EM-EM, relacionam-se, principalmente, com a contaminação do solo.

A Tabela 8.28 apresenta a estimativa de contaminação dos mananciais (método de Goss e índices de GUS) para os agrotóxicos detectados por CL/EM-EM. Observa-se que a maioria (83%) dos resultados apresentou grande ou médio potencial de contaminação dos mananciais superficiais (SL). Já os resultados da aplicação dos índices de GUS indicaram que apenas 17% dos agrotóxicos possuem grande potencial de lixiviação (contaminação das águas subterrâneas).

Esses resultados indicam que a metodologia proposta por Goss (1992) e os algoritmos de GUS mostraram-se adequados para estimar o potencial de contaminação das águas, fornecendo resultados coerentes com a realidade; já que os agrotóxicos constatados são, segundo a estimativa de risco, mais propensos a contaminar as águas superficiais do que as subterrâneas.

Tabela 8.28 - Características dos agrotóxicos detectados por CL/EM-EM na sub-bacia do distrito de Dom Corrêa.

Ingrediente ativo	Propriedades físico-químicas					câncer	GUS	Goss		
	S (mg.L ⁻¹)	log K _{ow}	PV (mPa)	DT ₅₀ solo (dias)	K _{oc} (m.g ⁻¹)			LE	AD	SL
Ametryn	200	2,63	0,365	37	316	n.i.	0.46	M	P	G
Atrazine	35	2,7	0,039	75	100	?	3.75	G	M	G
Chlorpyrifos	1,05	4,7	1,43	50	8151	não	0.15	P	G	G
Epoxizonazole	7,1	3,3	0,01	354	1073	?	2,47	M	G	G
Ethion	2	5,07	0,2	90	10000	não	0.00	P	G	G
Flutriafol	95	2,3	4,0E-04	1358	255	não	5.29	G	M	G
Pirimicarb	3100	1,7	0,43	86		?	2.73	M	M*	DI
Pirimiphos-ethyl	93	4,85	0,68	45	300	não	2.52	M	M	G
Pirimiphos-methyl	11	3,9	2,00E-03	39	1100	não	1.53	P	M	G
Propargite	0,215	5,7	0,00404	56	6340	?	-1.23	P	G	M
Temephos	0,001	4,95	9,50E-03	2	100000	não	-0.30	MP	M	P
Terbufos	4,5	4,51	34,6	8	500	não	1.17	P	P	M

Notas: (S) Solubilidade em água a 20 °C; (K_{ow}) Coeficiente de partição octanol-água, pH 7, 20°C; (PV) Pressão de vapor a 25 °C; (DT₅₀) Meia-vida típica; (K_{oc}) Coeficiente de sorção normalizado para matéria orgânica; (?) Possibilidade em causar câncer; (MP) Muito Pequeno; (AD) Transporte associado ao solo; (SL) Transporte dissolvido em água; (*) Resultados obtidos da IUPAC.

Fonte: IUPAC (2011).

8.5 Etapa 5 - Destinação ambiental dos agrotóxicos

8.5.1 Destinação ambiental dos agrotóxicos comercializados em Manhuaçu-MG

A avaliação da destinação ambiental dos agrotóxicos, comercializados/aplicados na região de estudo para controle das doenças e pragas da cultura de café, pode ser realizada de maneira relativamente simples a partir das propriedades físico-químicas dos compostos, das características dos compartimentos ambientais (teor de carbono orgânico e densidade), utilizando-se o modelo de fugacidade - nível I.

Considerando a sub-bacia do distrito de Dom Corrêa, o solo foi o compartimento ambiental que apresentou a maior vulnerabilidade na preferência da distribuição dos agrotóxicos/metabólitos comercializados na região, conforme Tabela 8.29, que apresenta a quantidade percentual de agrotóxico nos compartimentos. Apenas acephate e methamidophos apresentaram predomínio na água.

Tabela 8.29 - Quantidade percentual de agrotóxico nos compartimentos.

Agrotóxico/Metabólito	Quantidade (%) nos compartimentos				Predomínio
	Ar	Água	Solo	Sedimento	
Endosulfan sulfate*	6,30E-01	2,27E-01	9,89E+01	2,80E-01	Solo
ETU*	5,77E-06	4,40E-02	9,97E+01	2,82E-01	Solo
1,2,4-triazole*	2,64E+01	1,85E+00	7,16E+01	2,02E-01	Solo
2,4-D	4,71E-03	3,93E+00	9,58E+01	2,71E-01	Solo
Abamectin	1,01E-02	4,06E-02	9,97E+01	2,82E-01	Solo
Acephate	2,61E-04	5,34E+01	4,65E+01	1,32E-01	Água
Acetamiprid	2,72E-02	7,19E-01	9,90E+01	2,80E-01	Solo
Ametryn**	2,72E-02	7,19E-01	9,90E+01	2,80E-01	Solo
Atrazine**	3,10E-02	2,24E+00	9,75E+01	2,76E-01	Solo
Azoxystrobin	3,63E-07	5,38E-01	9,92E+01	2,81E-01	Solo
Benalaxyl	2,75E-02	4,58E-02	9,96E+01	2,82E-01	Solo
Cyhexatin	9,67E-02	5,24E-02	9,96E+01	2,82E-01	Solo
Cypermethrin	4,94E-03	2,67E-03	9,97E+01	2,82E-01	Solo
Cyproconazole	2,69E-03	5,83E-01	9,91E+01	2,80E-01	Solo
Cyromazine	2,98E-07	5,56E-01	9,92E+01	2,80E-01	Solo
Clethodim	1,75E-03	5,41E+00	9,43E+01	2,67E-01	Solo
Chlorfenapyr	1,02E-03	1,91E-02	9,97E+01	2,82E-01	Solo
Chlorpyrifos**	1,22E+00	2,77E-02	9,85E+01	2,79E-01	Solo
Deltamethrin**	6,40E-05	2,24E-05	9,97E+01	2,82E-01	Solo
Difenoconazole	8,42E-06	6,08E-02	9,97E+01	2,82E-01	Solo
Diuron	3,95E-05	2,14E-01	9,95E+01	2,81E-01	Solo
Endosulfan Total	2,65E+00	1,94E-02	9,71E+01	2,75E-01	Solo
Enxofre	5,38E-01	1,17E-01	9,91E+01	2,80E-01	Solo
Epoxiconazole**	9,25E-03	2,13E-01	9,95E+01	2,81E-01	Solo
Esfenvalerate	1,95E-03	4,32E-02	9,97E+01	2,82E-01	Solo
Famoxadone	2,60E-02	6,11E-02	9,96E+01	2,82E-01	Solo
Fenoxaprop-p-ethyl	5,10E-04	2,02E-02	9,97E+01	2,82E-01	Solo
Fenpropathrin**	4,35E+01	2,59E-02	5,64E+01	1,59E-01	Solo
Fipronil	8,42E-03	3,95E-01	9,93E+01	2,81E-01	Solo
Fludioxonil	1,52E-05	3,05E-03	9,97E+01	2,82E-01	Solo
Flutriafol**	1,04E-04	8,89E-01	9,88E+01	2,80E-01	Solo
Fomesafen	8,08E-05	4,38E+00	9,54E+01	2,70E-01	Solo
Indoxacarb	1,97E-04	3,55E-02	9,97E+01	2,82E-01	Solo
Malathion	9,63E-02	1,04E+00	9,86E+01	2,79E-01	Solo
Mancozeb	1,25E-02	2,29E-01	9,95E+01	2,81E-01	Solo
Metalaxyl-M	1,12E-03	3,46E-01	9,94E+01	2,81E-01	Solo
Methamidophos	1,03E-02	6,96E+01	3,03E+01	8,58E-02	Água
Methomyl	1,64E-03	8,33E+00	9,14E+01	2,59E-01	Solo
Metolachlor	2,03E-01	1,00E+00	9,85E+01	2,79E-01	Solo
Metribuzin	1,05E-02	5,68E+00	9,40E+01	2,66E-01	Solo

Agrotóxico/Metabólito	Quantidade (%) nos compartimentos				Predomínio
	Ar	Água	Solo	Sedimento	
Novaluron	4,22E+00	2,28E-02	9,55E+01	2,70E-01	Solo
Oxytetracycline	3,54E-21	2,23E-03	9,97E+01	2,82E-01	Solo
Pencycuron	1,86E-06	4,04E-02	9,97E+01	2,82E-01	Solo
Permethrin	3,99E-02	2,29E-03	9,97E+01	2,82E-01	Solo
Picloram	1,70E-04	6,14E+00	9,36E+01	2,65E-01	Solo
Pyraclostrobin	1,02E-05	2,08E-02	9,97E+01	2,82E-01	Solo
Pyriproxyfen	1,16E-02	1,08E-02	9,97E+01	2,82E-01	Solo
Profenofos	1,73E-02	1,13E-01	9,96E+01	2,82E-01	Solo
Propanil	9,14E-03	5,69E-01	9,91E+01	2,80E-01	Solo
Simazine	8,94E-03	1,73E+00	9,80E+01	2,77E-01	Solo
Spinosad	1,15E-07	6,61E-03	9,97E+01	2,82E-01	Solo
Tebuconazole	2,74E-04	2,97E-01	9,94E+01	2,81E-01	Solo
Teflubenzuron	5,66E-03	8,78E-03	9,97E+01	2,82E-01	Solo
Thiobencarb	7,25E-01	2,13E-01	9,88E+01	2,79E-01	Solo
Triadimenol	2,69E-04	8,31E-01	9,89E+01	2,80E-01	Solo
Triazophos	2,87E-01	6,33E-01	9,88E+01	2,79E-01	Solo
Trifloxystrobin	2,04E-02	9,62E-02	9,96E+01	2,82E-01	Solo

Nota: (*) metabólitos; (**) Esses agrotóxicos foram também detectados nos ensaios semi-quantitativos de cromatografia da água superficial da região de estudo (Córregos João Bento e Bom Jardim).

Dessa forma, a contaminação dos mananciais superficiais da região de estudo associa-se à contaminação pelo carreamento, no período das chuvas, do solo contaminando com agrotóxico. Também pela metodologia de Goss (1992), a contaminação dos mananciais superficiais relaciona-se com o transporte associado ao solo/sedimento, expresso por “AD”, conforme apresentado.

Já no que consiste à concentração dos agrotóxicos nos compartimentos, isto é, sem considerar o volume de cada um desses ambientes, nota-se, pela Tabela 8.30, que o predomínio é no sedimento, a exceção do acephate, methamidophos, methomyl e picloram.

Tabela 8.30 - Concentração dos agrotóxicos nos compartimentos.

Agrotóxico/Metabólito	Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$) nos compartimentos				Predomínio
	Ar	Água	Solo	Sedimento	
Endosulfan sulfate*	8,79E-10	7,26E-05	1,38E-03	1,98E-03	Sedimento
ETU*	3,33E-14	5,82E-05	5,76E-03	8,28E-03	Sedimento
1,2,4-triazole*	2,26E-07	3,61E-03	6,12E-03	8,80E-03	Sedimento
2,4-D	1,26E-11	2,40E-03	2,56E-03	3,68E-03	Sedimento
Abamectin	6,89E-12	6,32E-06	6,79E-04	9,76E-04	Sedimento
Acephate	8,42E-13	3,94E-02	1,50E-03	2,16E-03	Água

Agrotóxico/Metabólito	Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$) nos compartimentos				Predomínio
	Ar	Água	Solo	Sedimento	
Acetamiprid	7,07E-11	4,28E-04	2,57E-03	3,70E-03	Sedimento
Ametryn**	7,08E-11	4,28E-04	2,57E-03	3,70E-03	Sedimento
Atrazine**	8,48E-11	1,40E-03	2,67E-03	3,84E-03	Sedimento
Azoxystrobin	5,31E-16	1,80E-04	1,45E-03	2,09E-03	Sedimento
Benalaxyl	4,98E-11	1,90E-05	1,81E-03	2,60E-03	Sedimento
Cyhexatin	1,48E-10	1,84E-05	1,53E-03	2,19E-03	Sedimento
Cypermethrin	7,00E-12	8,68E-07	1,41E-03	2,03E-03	Sedimento
Cyproconazole	5,45E-12	2,70E-04	2,01E-03	2,88E-03	Sedimento
Cyromazine	1,06E-15	4,52E-04	3,52E-03	5,07E-03	Sedimento
Clethodim	2,87E-12	2,03E-03	1,55E-03	2,22E-03	Sedimento
Chlorfenapyr	1,48E-12	6,32E-06	1,44E-03	2,08E-03	Sedimento
Chlorpyrifos**	2,06E-09	1,07E-05	1,66E-03	2,38E-03	Sedimento
Deltametrin**	7,48E-14	5,98E-09	1,17E-03	1,68E-03	Sedimento
Difenoconazole	1,22E-14	2,02E-05	1,45E-03	2,08E-03	Sedimento
Diuron	1,00E-13	1,24E-04	2,52E-03	3,62E-03	Sedimento
Endosulfan Total	3,84E-09	6,43E-06	1,41E-03	2,03E-03	Sedimento
Enxofre	9,91E-09	4,91E-04	1,82E-02	2,62E-02	Sedimento
Epoxiconazole**	1,66E-11	8,72E-05	1,78E-03	2,56E-03	Sedimento
Esfenvalerate	2,75E-12	1,39E-05	1,40E-03	2,02E-03	Sedimento
Famoxadone	4,10E-11	2,21E-05	1,57E-03	2,26E-03	Sedimento
Fenoxaprop-p-ethyl	8,32E-13	7,52E-06	1,63E-03	2,34E-03	Sedimento
Fenpropathrin**	7,35E-08	1,00E-05	9,52E-04	1,37E-03	Sedimento
Fipronil	1,14E-11	1,22E-04	1,34E-03	1,93E-03	Sedimento
Fludioxonil	3,62E-14	1,66E-06	2,37E-03	3,41E-03	Sedimento
Flutriafol**	2,04E-13	3,99E-04	1,94E-03	2,78E-03	Sedimento
Fomesafen	1,09E-13	1,35E-03	1,28E-03	1,85E-03	Sedimento
Indoxacarb	2,20E-13	9,08E-06	1,12E-03	1,60E-03	Sedimento
Malathion	1,72E-10	4,26E-04	1,76E-03	2,53E-03	Sedimento
Mancozeb	2,71E-11	1,14E-04	2,17E-03	3,11E-03	Sedimento
Metalaxyl-M	2,36E-12	1,67E-04	2,10E-03	3,02E-03	Sedimento
Methamidophos	4,30E-11	6,66E-02	1,27E-03	1,82E-03	Água
Methomyl	5,96E-12	6,93E-03	3,33E-03	4,78E-03	Água
Metolachlor	4,23E-10	4,76E-04	2,05E-03	2,95E-03	Sedimento
Metribuzin	2,89E-11	3,58E-03	2,59E-03	3,73E-03	Sedimento
Novaluron	5,05E-09	6,26E-06	1,14E-03	1,65E-03	Sedimento
Oxytetracycline	4,54E-30	6,54E-07	1,28E-03	1,84E-03	Sedimento
Pencycuron	3,35E-15	1,66E-05	1,79E-03	2,57E-03	Sedimento
Permethrin	6,02E-11	7,90E-07	1,50E-03	2,16E-03	Sedimento
Picloram	4,16E-13	3,43E-03	2,29E-03	3,29E-03	Água
Pyraclostrobin	1,55E-14	7,25E-06	1,52E-03	2,18E-03	Sedimento
Pyriproxyfen	2,13E-11	4,54E-06	1,83E-03	2,63E-03	Sedimento
Profenofos	2,73E-11	4,10E-05	1,57E-03	2,26E-03	Sedimento

Agrotóxico/Metabólito	Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$) nos compartimentos				Predomínio
	Ar	Água	Solo	Sedimento	
Propanil	2,47E-11	3,52E-04	2,68E-03	3,86E-03	Sedimento
Simazine	2,62E-11	1,16E-03	2,87E-03	4,13E-03	Sedimento
Spinosad	9,22E-17	1,21E-06	7,97E-04	1,15E-03	Sedimento
Tebuconazole	5,26E-13	1,30E-04	1,91E-03	2,74E-03	Sedimento
Teflubenzuron	8,77E-12	3,11E-06	1,55E-03	2,22E-03	Sedimento
Thiobencarb	1,66E-09	1,12E-04	2,26E-03	3,25E-03	Sedimento
Triadimenol	5,36E-13	3,80E-04	1,97E-03	2,84E-03	Sedimento
Triazophos	5,40E-10	2,73E-04	1,86E-03	2,68E-03	Sedimento
Trifloxystrobin	2,95E-11	3,18E-05	1,44E-03	2,07E-03	Sedimento

Nota: (*) metabólitos; (**) Esses agrotóxicos foram também detectados nos ensaios semi-quantitativos de cromatografia da água superficial da região de estudo (Córregos João Bento e Bom Jardim).

8.5.2 Destinação ambiental dos agrotóxicos constatados nas águas superficiais de Dom Corrêa

Considerando os agrotóxicos constatados nas águas da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa, por CG/EM-EM e CL/EM-EM, o solo foi o compartimento ambiental que apresentou a maior vulnerabilidade na preferência da distribuição dos agrotóxicos, conforme Tabela 8.31, que apresenta a quantidade percentual de agrotóxico nos compartimentos. Apenas o heptachlor, mirex e terbufos apresentaram predomínio no ar.

Os resultados indicam que a contaminação das águas, compartimento onde foram detectados, pode estar associada ao carreamento do solo contaminado no período das chuvas e favorecido pelo relevo montanhoso, predominante na região de estudo, bem como pelas ocupações irregulares de APP por lavouras. Já os agrotóxicos que obtiveram resultados indicando o predomínio no ar, suas ocorrências – nas águas superficiais – podem ser devidas às precipitações pluviais. Esses resultados concordam com aqueles apresentados pela estimativa de risco de contaminação das águas superficiais e subterrâneas, apresentados pelos critérios de Goss e GUS, respectivamente.

Tabela 8.31 - Quantidade percentual de agrotóxico nos compartimentos.

Agrotóxico	Quantidade (%) nos compartimentos				Predomínio
	Ar	Água	Solo	Sedimento	
Ametryn	2,72E-02	7,19E-01	9,90E+01	2,80E-01	Solo
Atrazine	3,10E-02	2,24E+00	9,75E+01	2,76E-01	Solo
Bifenthrin	6,91E-06	9,67E-04	9,97E+01	2,82E-01	Solo
Cyfluthrin	9,03E-03	1,85E-03	9,97E+01	2,82E-01	Solo

Agrotóxico	Quantidade (%) nos compartimentos				
	Ar	Água	Solo	Sedimento	Predomínio
Clorpirifos	1,22E+00	2,77E-02	9,85E+01	2,79E-01	Solo
DDT	1,18E-01	1,51E-03	9,96E+01	2,82E-01	Solo
Deltamethrin	6,40E-05	2,23E-05	9,97E+01	2,82E-01	Solo
Ethion	8,13E-02	2,29E-02	9,96E+01	2,82E-01	Solo
Epoxiconazole	9,25E-03	2,13E-01	9,95E+01	2,81E-01	Solo
Fenvalerate	1,68E-01	4,33E-02	9,95E+01	2,81E-01	Solo
Fenpropathrin	4,35E+01	2,59E-02	5,64E+01	1,59E-01	Solo
Flutriafol	1,04E-04	8,89E-01	9,88E+01	2,80E-01	Solo
Heptachlor	7,57E+01	2,32E-03	2,43E+01	6,87E-02	Ar
L-cyhalotrin	2,35E-03	1,27E-03	9,97E+01	2,82E-01	Solo
Metolachlor	2,50E-01	1,13E+00	9,83E+01	2,78E-01	Solo
Metoxychlor	5,28E-03	2,86E-03	9,97E+01	2,82E-01	Solo
Mirex	9,68E+01	1,25E-03	3,15E+00	8,92E-03	Ar
Permethrin	3,99E-02	2,29E-03	9,97E+01	2,82E-01	Solo
Pirimicarb	1,12E-02	3,67E+00	9,60E+01	2,72E-01	Solo
Pirimiphos ethyl	2,40E+01	5,75E-01	7,52E+01	2,13E-01	Solo
Pirimiphos methyl	1,17E-03	2,08E-01	9,95E+01	2,81E-01	Solo
Propargite	3,37E-01	5,70E-02	9,93E+01	2,81E-01	Solo
Temephos	4,20E-05	2,29E-03	9,97E+01	2,82E-01	Solo
Terbufos	5,32E+01	2,13E-01	4,65E+01	1,31E-01	Ar

No que concerne à concentração dos agrotóxicos nos compartimentos, o maior predomínio dessas substâncias ocorreu no sedimento, a exceção do terbufos que apresentou maior concentração no ar (TABELA 8.32). No entanto, após as precipitações, os sólidos suspensos, composto por solo contaminado, bem como o revolvimento dos sedimentos dos cursos de água propiciam a maior constatação dos agrotóxicos nesses períodos.

Tabela 8.32 - Concentração dos agrotóxicos nos compartimentos.

Agrotóxico	Concentração ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) nos compartimentos				
	Ar	Água	Solo	Sedimento	Predomínio
Ametryn	7,08E-11	4,28E-04	2,57E-03	3,70E-03	Sedimento
Atrazine	8,48E-11	1,40E-03	2,67E-03	3,84E-03	Sedimento
Bifenthrin	9,65E-15	3,09E-07	1,39E-03	2,00E-03	Sedimento
Cyfluthrin	1,23E-11	5,74E-07	1,36E-03	1,95E-03	Sedimento
Clorpirifos	2,06E-09	1,07E-05	1,66E-03	2,38E-03	Sedimento
DDT	1,96E-10	5,77E-07	1,66E-03	2,39E-03	Sedimento
Deltamethrin	7,48E-14	5,98E-09	1,17E-03	1,68E-03	Sedimento
Ethion	1,25E-10	8,03E-06	1,53E-03	2,20E-03	Sedimento
Epoxiconazole	1,66E-11	8,72E-05	1,78E-03	2,56E-03	Sedimento
Fenvalerate	2,36E-10	1,39E-05	1,40E-03	2,01E-03	Sedimento
Fenpropathrin	7,35E-08	1,00E-05	9,52E-04	1,37E-03	Sedimento

Agrotóxico	Concentração ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nos compartimentos				
	Ar	Água	Solo	Sedimento	Predomínio
Ametryn	7,08E-11	4,28E-04	2,57E-03	3,70E-03	Sedimento
Flutriafol	2,04E-13	3,99E-04	1,94E-03	2,78E-03	Sedimento
Heptachlor	1,20E-07	8,40E-07	3,84E-04	5,52E-04	Sedimento
L-cyhalothrin	3,08E-12	3,82E-07	1,31E-03	1,88E-03	Sedimento
Metolachlor	5,20E-10	5,37E-04	2,05E-03	2,94E-03	Sedimento
Metoxychlor	9,02E-12	1,12E-06	1,70E-03	2,45E-03	Sedimento
Mirex	1,05E-07	3,09E-07	3,42E-05	4,91E-05	Sedimento
Permethrin	6,02E-11	7,90E-07	1,50E-03	2,16E-03	Sedimento
Pirimicarb	2,77E-11	2,08E-03	2,38E-03	3,42E-03	Sedimento
Pirimiphos ethyl	4,64E-08	2,55E-04	1,45E-03	2,09E-03	Sedimento
Pirimiphos methyl	2,25E-12	9,18E-05	1,92E-03	2,77E-03	Sedimento
Propargite	5,67E-10	2,20E-05	1,67E-03	2,41E-03	Sedimento
Temephos	5,32E-14	6,63E-07	1,26E-03	1,81E-03	Sedimento
Terbufos	1,09E-07	9,99E-05	9,52E-04	1,37E-03	Ar

8.6 Etapa 6 - Legislação

8.6.1 Código Florestal

Em relação ao mapeamento das áreas de preservação permanente (matas ciliares, topo de morro e declividade acima de 45°), observa-se, pela Tabela 8.33 e Figura 8.66, que os maiores percentuais destinados a esse uso são as áreas de topo de morro, encostas (declividade acima de 45°) e matas ciliares de cursos d'água e nascentes, respectivamente.

Tabela 8.33 - Extensão das APP da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa.

APP mapeadas	Área plana (m^2)	Área topográfica (m^2)	Percentual da área topográfica em relação à área total da bacia (%)
Topo de morro	2.404.120,44	2.637.872,15	44,6
Declividade > 45°	2.008.495,81	2.340.956,84	39,6
Buffer drenagem*	815.310,41	849.500,28	14,4
Buffer nascentes*	76.385,1	83.432,44	1,4
TOTAL	5.304.311,76	5.911.761,71	100,0

*Áreas destinadas às matas ciliares: buffers de nascentes e de drenagem.

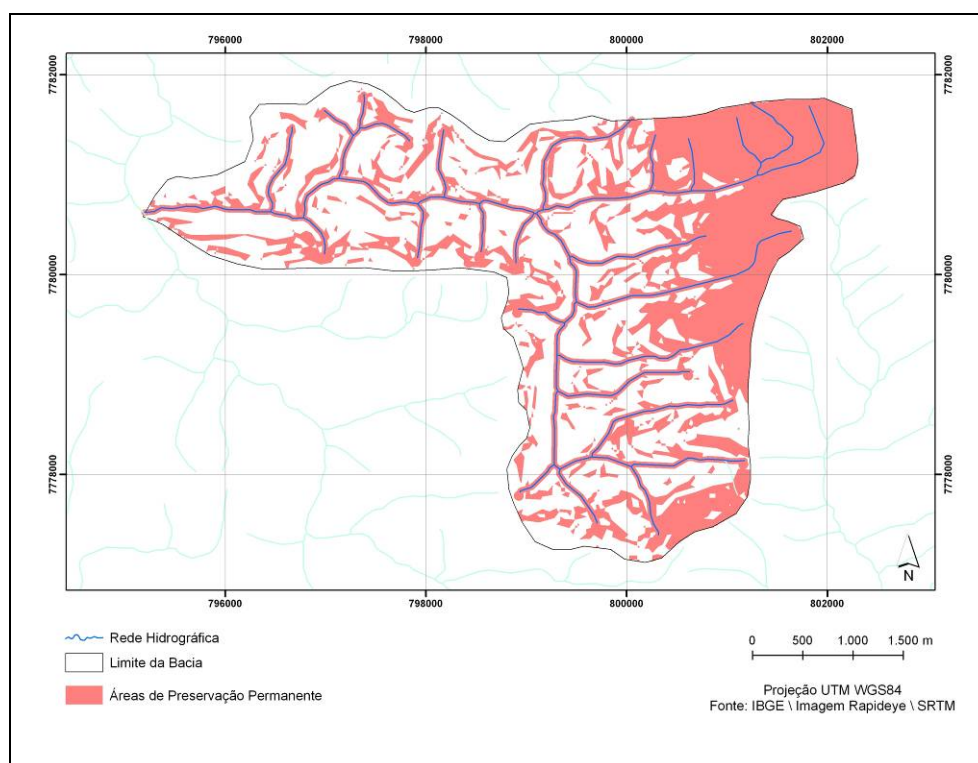


Figura 8.66 - Localização das APP da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa.

A manutenção de matas nas altitudes mais elevadas da bacia faz com que as ocupações irregulares de áreas de preservação permanente, na bacia do distrito de Dom Corrêa, tenham maior ocorrência nas áreas íngremes (inclinação maior do que 45°) e destinadas a matas ciliares de cursos d'água e nascentes, como apresentam as Tabelas 8.34 e 8.35.

Tabela 8.34 - Extensões territoriais em m² e % das áreas da bacia do distrito de Dom Corrêa de proteção legal não infringida (regularmente ocupada por mata).

Temas para análise de conflito	Área plana (m ²)	Área topográfica (m ²)	Percentual da área topográfica em relação à área total da bacia (%)
Mata e topo de morro	2.112.248,96	2.328.540,81	52,3
Mata e declividade > 45%	1.506.371,86	1.795.647,75	40,3
Mata e buffer drenagem*	271.770,14	291.762,02	6,5
Mata e nascentes*	34.574,31	39.180,3	0,9
TOTAL	2.112.248,96	4.455.130,88	100,0

*Áreas destinadas às matas ciliares.

Tabela 8.35 - Extensões territoriais em m² e % das áreas da bacia do distrito de Dom Corrêa de proteção legal infringida (irregularmente ocupada por lavoura de café).

Temas para análise de conflito	Área plana (m ²)	Área topográfica (m ²)	Percentual da área topográfica em relação à área total da bacia (%)
Café e declividade > 45%	260.718,21	282.517,07	59,2
Café e buffer drenagem*	164.831,00	169.458,34	35,6
Café e nascentes*	22.513,5	23.757,98	5,0
Café e topo de morro	804,05	845,55	0,2
TOTAL	448.866,76	476.578,94	100,0

*Áreas destinadas às matas ciliares.

A Figura 8.67 apresenta as APP, regularmente ocupadas por matas, em Dom Corrêa.

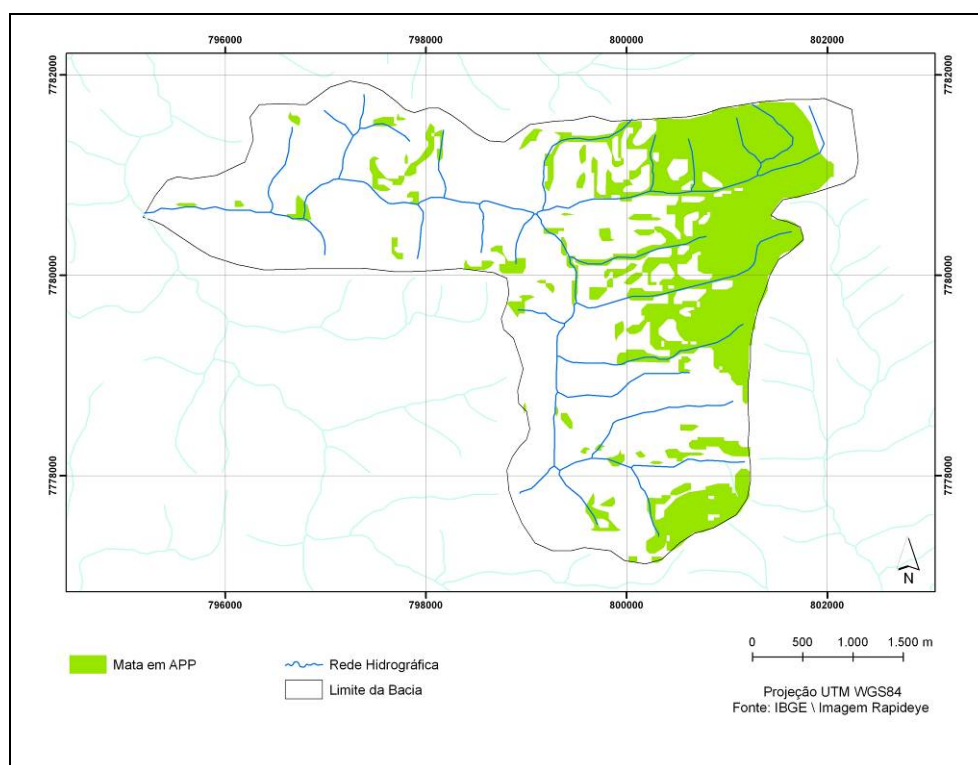


Figura 8.67 - Localização das APP, regularmente ocupadas por matas, em Dom Corrêa.

A Figura 8.68 demonstra as áreas de preservação permanente que estão, irregularmente, ocupadas por lavouras.

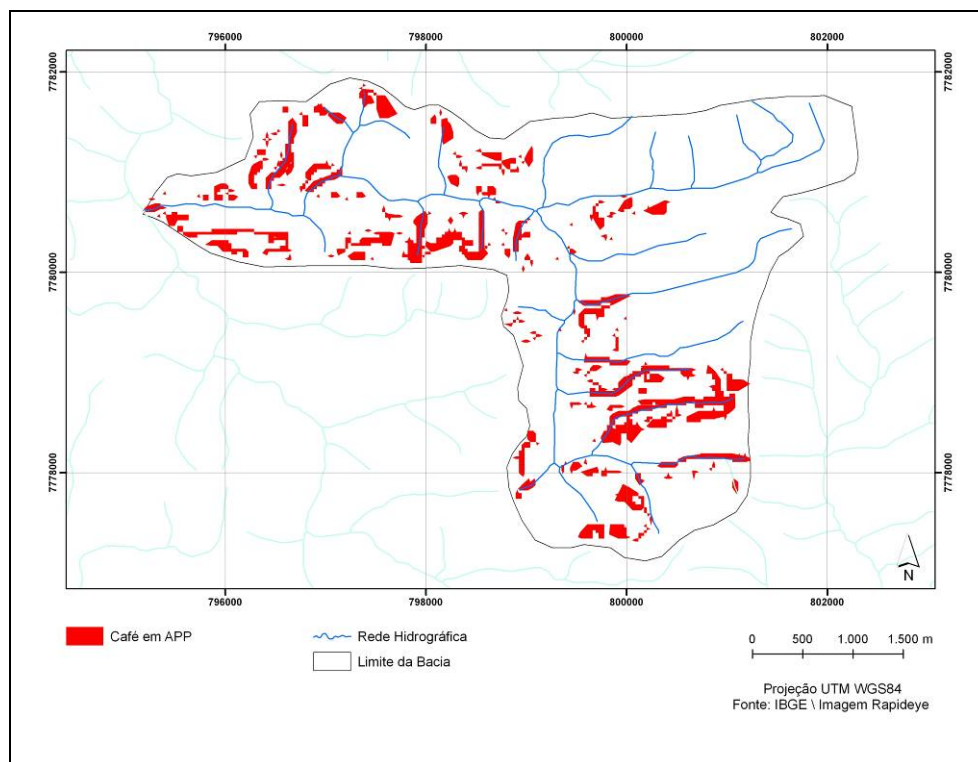


Figura 8.68 - Mapa de infração de uso do solo: ocupação irregular de lavouras de café em APP na sub-bacia do distrito de Dom Corrêa.

8.6.2 Legislação de potabilidade da água

a) Brasil

No Brasil, a primeira legislação nacional que estabeleceu padrões de potabilidade foi a Portaria BSB nº 56, publicada em 14 de março de 1977. Ficava a cargo do Ministério da Saúde fiscalizar o cumprimento da legislação em todo o país, juntamente com as Secretarias Estaduais e o Distrito Federal (BRASIL, 1977). Os agrotóxicos representavam todas as substâncias orgânicas referenciadas, totalizando doze substâncias (FERNANDES NETO, 2010).

A revisão da Portaria BSB nº 56/1977 foi orientada pelos guias publicados pela OMS na década de 80, culminando com a publicação da Portaria GM nº 36, em 19 de janeiro de 1990 (BRASIL, 1990).

Dentre as principais modificações da nova norma, destaca-se o envio periódico de relatórios ao setor de saúde, acerca da qualidade das águas distribuídas; atualização e inserção de definições para melhor compreensão da norma; recomendação de teor mínimo de cloro residual em qualquer ponto da rede de distribuição e obrigatoriedade da manutenção de

pressão positiva em qualquer ponto do sistema de distribuição (FERNANDES NETO, 2010; FORMAGGIA *et al.*, 1996). Essa nova norma contemplava essencialmente os padrões microbiológicos; turbidez para água pós-filtração/pré-desinfecção; substâncias químicas que representam risco à saúde, além de desinfetantes e sub-produtos da desinfecção.

Com o advento da Constituição da República, em 1988, e a criação do Sistema Único de Saúde (SUS), bem como da publicação da segunda edição dos Guias da OMS, houve necessidade de revisar a Portaria GM nº 36/1990. Assim, o Ministério da Saúde publicou em 29 de dezembro de 2000 a Portaria MS nº 1469 e importantes avanços foram observados.

Com o novo arranjo estrutural do Ministério da Saúde, em junho de 2003, criou-se a Secretaria de Vigilância em Saúde (SVS), que assumiu as atribuições do Centro Nacional de Epidemiologia, estruturado na Fundação Nacional de Saúde (FUNASA). No ano seguinte, em 25 de março de 2004, revogou-se a Portaria MS nº 1469/2000 e entrou em vigor a Portaria MS nº 518/2004 (FERNANDES NETO, *op.cit.*).

Os agrotóxicos referenciados na legislação são os mesmos definidos na Portaria nº 36/1990, cuja priorização, segundo levantamento realizado por Fernandes Neto (*op. cit.*), considerou não apenas as substâncias mais consumidas no país, mas ainda o conhecimento científico acumulado sobre riscos à saúde associados às evidências toxicológicas sobre a ingestão de substâncias químicas.

Do total das 23 substâncias, nove têm uso proibido no Brasil (aldrin/dieldrin, DDT, endrin, heptachlor, heptachlor epóxido, lindano, metoxicloro e pentaclorofenol). Fernandes Neto (*op. cit.*) esclarece que algumas dessas substâncias não constituem parâmetro referenciado nas normas da Austrália, Canadá, EUA e Nova Zelândia, vez que tiveram a fabricação/utilização suspensa ou restrita e, portanto, seriam pouco prováveis de serem detectadas na água para consumo humano. No entanto, representam substâncias muito persistentes no ambiente e com características de bioacumulação, o que as tornam importantes no processo de monitoramento.

O padrão de potabilidade brasileiro, em termos de VMP, segue, com algumas poucas exceções, os valores sugeridos pela OMS. Importante salientar que a OMS apresenta “diretrizes ou guias” e não estabelece “padrões”. A distinção legal entre esses dois termos é que a não conformidade com um “padrão” associa-se a uma penalidade, enquanto que não há penalidade, por não haver conformidade com uma “diretriz”. É essa distinção que confere a

um padrão um *status* regulatório (mandatório) no sentido legal, em contraste com as diretrizes (PRODUCTIVITY COMMISSION, 2000).

Em relação à qualidade das águas, Fernandes Neto (2010) esclarece que com a divulgação da 3ª Edição dos Guias da Organização Mundial de Saúde – OMS e considerando o prazo, previsto na Portaria MS nº 518/2004, de cinco anos para a revisão da legislação nacional, fica clara a importância de que as autoridades de saúde brasileiras estejam alertas para as novas tendências internacionais expressas no documento, quando da atualização da referida legislação⁴⁶. A autora ainda destaca que, embora os guias da OMS auxiliem na revisão da legislação nacional, a última edição da própria organização (WHO, 2008) alerta que os parâmetros e respectivos valores recomendados são apenas indicativos e que os países devem priorizar parâmetros e definir VMP de acordo com suas necessidades e características. Dessa forma, muitos parâmetros excluídos da relação da OMS, não necessariamente, deixaram de ser importantes em alguns países. Exemplo disso, foi a retirada do parâmetro “Ethylenethiourea – ETU” da última relação da OMS e que, conforme apresentado neste estudo, constitui um metabólito cancerígeno de ingredientes ativos (mancozeb, maneb e outros) com potencial para contaminar mananciais superficiais por solubilização em água, e ainda muito utilizado no Brasil (Tabela 8.3).

b) Estados Unidos da América

Nos Estados Unidos é atribuída à USEPA a responsabilidade por estabelecer os padrões para prevenir ou limitar a exposição humana aos contaminantes naturais ou antropogênicos, presentes nos sistemas públicos de abastecimento (USEPA, 2004). As substâncias que compõem o atual padrão de potabilidade nos EUA estão agrupadas em (USEPA, 2004; USEPA, 2009):

- i) *National Primary Drinking Water Regulation* (NPDWR) – Padrão primário: objetiva proteger a saúde pública por meio da limitação dos níveis de contaminantes na água e agrupa seis categorias, dentre as quais se encontram os agrotóxicos. Ademais, possui caráter mandatório.

⁴⁶ A revisão da Portaria MS nº 518/2004 encontra-se em desenvolvimento, coordenada pelo Ministério da Saúde, por meio da Secretaria de Vigilância em Saúde/Departamento de Vigilância em Saúde Ambiental e Saúde do Trabalhador.

ii) *National Secondary Drinking Water Regulation (NSDWR)* - Padrão Secundário:

Este grupo compreende as substâncias que podem causar efeitos estéticos ou não estéticos (sabor e gosto). Não possui caráter mandatório.

Os EUA relacionam 53 substâncias orgânicas regulamentadas em seu padrão de potabilidade, sendo 23 agrotóxicos (USEPA, 2009). É estabelecida também, a cada cinco anos, relação de contaminantes cuja ocorrência na água seja conhecida ou esperada, com o intuito de constituir futuros parâmetros normatizados. Dessa lista, selecionam-se aqueles contaminantes que serão prioritariamente submetidos a pesquisas adicionais para averiguar a necessidade de regulamentação (USEPA, 2004; Fernandes Neto, 2010).

c) *Canadá*

No Canadá os guias de qualidade da água para consumo humano são desenvolvidos pelo *Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water* (FPT CDW) e publicado pelo Health Canada. Trata-se de referência nacional, que possibilita que as províncias os adotem, considerando as especificidades locais (PRODUCTIVITY COMMISSION, 2000; HEALTH CANADA, 2008).

Os guias de qualidade de água do Canadá estão baseados em pesquisas científicas continuamente publicadas e relacionadas com os efeitos na saúde, estéticos e considerações operacionais de campo. As diretrizes de saúde são estabelecidas com base em uma abrangente revisão de efeitos na saúde conhecidos e associados com cada contaminante nos níveis de exposição e na disponibilidade de tratamento e de tecnologias analíticas. Considerações operacionais são observadas quando a presença de uma substância pode interferir ou atrapalhar um processo de tratamento (exemplo: a turbidez interferindo na cloração ou desinfecção por UV) ou comprometer a infraestrutura da rede de distribuição de água (exemplo: a corrosão da tubulação).

O FPT CDW estabelece as diretrizes para a qualidade da água potável do Canadá, especialmente para contaminantes que encontram todos os seguintes critérios:

- i) exposição aos contaminantes pode levar a efeitos adversos na saúde;

- ii) o contaminante é frequentemente detectado ou poderia ser esperado ser encontrado em um grande número de fontes de água potável por todo o país;
- iii) o contaminante é detectado ou poderia ser esperado de ser detectado no nível, que seja de possível significância na saúde.

Se um contaminante de interesse não encontra todos esses critérios, o FPT CDW pode escolher não estabelecer diretrizes numéricas ou desenvolver um Documento de Diretriz Técnica para a substância. Nesse caso, o documento de diretriz pode ser desenvolvido.

Documento de orientação passa por um processo similar para o documento de orientação técnica, incluindo consultas públicas através do *website* de saúde do Canadá. São oferecidas a eles como informações para as autoridades da água potável e ajudam a fornecer orientação relacionada aos contaminantes, questões de administração de água potável ou situações de emergência.

Fernandes Neto (2010) explica que a definição do valor máximo aceitável para substâncias químicas no Canadá (*Maximum Acceptable Concentration* – MAC) é semelhante à metodologia adotada pelos EUA para determinação do *Maximum Contaminant Level Goal* – MCLG. Assim, para substância provavelmente não cancerígena, o valor de MAC é definido a partir da Ingestão Diária Tolerável – IDT correspondente. Já para substâncias cancerígenas ou provavelmente cancerígenas, utiliza-se modelagem matemática de extrapolação para níveis específicos de risco.

d) Comunidade Européia (CE)

Os parâmetros e respectivos valores são referenciados na diretiva *Drinking Water Directive 98/83/EC* (COUNCIL DIRECTIVE, 1998), que é baseada nos guias da OMS e na opinião de um Comitê Científico Europeu (*European Commission's Scientific Advisory Committee*). Essa diretiva contempla 26 parâmetros químicos, 20 indicadores e 4 parâmetros microbiológicos. Os Estados Membros, não sendo menos rigorosos, podem seguir os preceitos desta diretiva para estabelecer seus próprios padrões de qualidade.

No que concerne aos agrotóxicos, a Diretiva 98/83 estabelece os parâmetros: agrotóxico e agrotóxico total, sendo os VMP, respectivamente, 0,10 e 0,50 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Assim, individualmente para cada substância, a concentração máxima permitida é de 0,10 $\mu\text{g.L}^{-1}$, à exceção do aldrin,

dieldrin, heptachlor e heptachlor epóxido, cujo VMP é de 0,030 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Para o parâmetro *agrotóxico total*, a soma das concentrações de todas as substâncias detectadas na água deve ser inferior a 0,50 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (COUNCIL DIRECTIVE, 1998).

Esses valores foram estabelecidos a partir do limite de detecção analítico para inseticidas organoclorados à época da 1ª Diretiva em 1980 e sob a premissa de que essas substâncias não devem estar presentes na água de abastecimento público (IRC, 2004; FERNANDES NETO, 2010).

A Tabela 8.36 apresenta Valores Guias preconizados pela OMS, bem como padrões de potabilidade (Valores Máximos Permitidos), no que se refere a agrotóxicos, estabelecidos para nove países, inclusive o Brasil.

Nota-se que muitos agrotóxicos detectados qualitativamente nas águas da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa não estão preconizados na legislação brasileira de potabilidade. Dentre esses, cita-se: bifenthrin, cyfluthrin, deltamethrin, fenprothrin, fenvalerate, lambda-cyhalothrin, mirex, pirimiphos, amethrin, chlorpyrifos, epoxiconazole, ethion, flutriafol, pirimicarb, pirimiphos, propargite, temephos e terbufos.

Tabela 8.36 - Valores Guia (OMS) e Valores Máximos Permitidos (legislações brasileira e internacionais) para agrotóxicos em água de abastecimento.

Substância	OMS (2008)	Brasil (2004)	Austrália (2004; 2011)	Argentina (2008)	Canadá (2010)	Chile (2006)	EUA (2009)	Nova Zelândia (2008)	Uruguai (2006)	Venezuela (1998)
	Valores Guia ($\mu\text{g.L}^{-1}$)			Valores Máximos Permitidos ($\mu\text{g.L}^{-1}$)						
Acephate	-	-	(8) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Alachlor	20	20	-	-	-	-	2	20	20	-
Aldicarb	10	-	1 (3,5)(j)	-	9	-	-	10	-	-
Aldrin, Dieldrin	0,03	0,03(g)	0,01 (0,3) (j)	0,03	0,7	-	-	0,04	0,03	0,03
Ametryn	-	-	5 (70) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Amitraz	Excluído(a)	-	- (9) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Amitrole	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-
Atrazine	2	2	0,1 (20) (j)	-	5	-	3	2	3	-
Azinphos-methyl	-	-	2	-	20	-	-	4	-	-
Bendiocarb	-	-	-	-	40	-	-	-	-	-
Bentazone	-(b)	300	- (350) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Bromacil	-	-	10	-	-	-	-	400	-	-
Bromoxynil	-	-	(10) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Captan	-	-	(350) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Carbaryl	-(b)	-	5 (30) (j)	-	90	-	-	-	-	-
Carbofuran	7	-	5 (10) (j)	-	90	-	40	8	-	-
Carboxin	-	-	2 (300) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Chlorantraniliprole	-	-	(5.500) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Chorfenvinphos	-	-	(2) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Chlordane (isômeros)	0,2	0,2(g)	0,01 (1,5) (j)	0,3	-	-	2	0,2	0,2	0,2
Chlorobenzilate	Excluído(c)	(g)	-	-	-	-	-	-	-	-
Chlorothalonil	Excluído(c)	-	0,1 (50) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Chlorotoluron	30	-	-	-	-	-	-	40	-	-
Chlorpyrifos	30	-	- (10) (j)	-	90	-	-	40	-	-
Cyanazine	0,6	-	-	-	10	-	-	0,7	-	-
Cyfluthrin	-	-	(50) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Cypermethrin	Excluído(c)	-	- (200) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Cyprodinil	-	-	(90) (j)	-	-	-	-	-	-	-
2,4-D (2,4-Dichlorophenoxy)	30	30	0,1(30) (j)	100	100	30	70	40	30	30

Substância	OMS (2008)	Brasil (2004)	Austrália (2004; 2011)	Argentina (2008)	Canadá (2010)	Chile (2006)	EUA (2009)	Nova Zelândia (2008)	Uruguai (2006)	Venezuela (1998)
	Valores Guia ($\mu\text{g.L}^{-1}$)									
2,4 DB	90	(g)	-	-	-	-	-	100	-	-
DDT (isômeros)	-	2(g)	0,06 (9) (j)	1	-	2	-	1	2	2
1,2-Dibromo-3-cloropropane (DBCP)	1	-	-	-	-	-	0,2	1	-	-
1,2-Dibromoethane	0,4	-	-	-	-	-	-	0,4	-	-
1,2-Dicloropropane (1,2- DCP)	40	-	-	-	-	-	5	50	-	-
1,3-Dicloropropene	20(e)	-	- (100) (j)	-	-	-	-	20	-	-
2,4,5-T (trichlorophenol)	9	-	0,05	-	-	-	-	10	-	200
Deltamethrin	Excluído(c)	-	- (40) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Diazinon	Excluído(c)	-	1 (3,5) (j)	-	20	-	-	-	-	-
Dicamba	-	-	(100) (j)	-	120	-	-	-	-	-
Diclorprop	100	-	- (110) (j)	-	-	-	-	100	-	-
Dichlorvos	-	-	1 (5) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Diclofop-methyl	-	-	(110) (j)	-	9	-	-	-	-	-
Dicofol	-	-	(4) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Diphenamid	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-
Diflubenzuron	-	-	(70) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Dimethoate	6	-	- (7) (j)	-	20	-	-	8	-	-
Dinoseb	Excluído(c)	-	-	-	10	-	7	-	-	-
Diquat	-(d);(f)	-	0,5 (7) (j)	-	70	-	20	-	-	-
Disulfoton	-	-	1 (4) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Diuron	-	-	(20) (j)	-	150	-	-	20	-	-
Endosulfan	-(b)	20	0,05 (20) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Endrin	0,6	0,6(g)	-	-	-	-	2	1	2	-
Endothal	-	-	10 (130) (j)	-	-	-	100	-	-	-
EPTC (ethyl dipropylthiocarbamate)	-	-	1 (300) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Esfenvalerate	-	-	(30) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Ethylenethiourea	Excluído(c)	-	- (9) (j)	-	-	-	-	-	-	-

Substância	OMS (2008)	Brasil (2004)	Austrália (2004; 2011)	Argentina (2008)	Canadá (2010)	Chile (2006)	EUA (2009)	Nova Zelândia (2008)	Uruguai (2006)	Venezuela (1998)
	Valores Guia ($\mu\text{g.L}^{-1}$)			Valores Máximos Permitidos ($\mu\text{g.L}^{-1}$)						
Ethion	-	-	(4) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Ethoprophos	-	-	1 (1) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Etridiazole	-	-	0,1 (100) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Fenamiphos	Excluído(c)	-	- (0,5) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Fenarimol	-	-	1 (35) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Fenitrothion	-(b)	-	- (7) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Fenthion	-	-	(7) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Fenoprop	9	-	-	-	-	-	-	10	-	-
Fensulfothion	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-
Fenvarelate	-	-	(60) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Fipronil	-	-	(0,7) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Flamprop-methyl	-	-	(4) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Fluometuron	-	-	(70) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Fluproponate	-	-	(9) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Formothion	Excluído(c)	(g)	-	-	-	-	-	-	-	-
Glyphosate	-(b)	500	10 (1000) (j)	-	280	-	700	-	900	-
Haloxypop	-	-	(1) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Heptachlor	-	0,03(g)	0,05 (0,3) (j)	0,10	-	-	0,4	-	0,03	0,03
Heptachlor Epoxide	-(b)	-	0,05	-	-	-	0,2	-	-	0,1
Hexachlorobenzene	-(b)	1(g)	-	0,01	-	-	1	-	1	1
Hexachlorociclohexane	Excluído(c)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hexazinone	-	-	2 (350) (j)	-	-	-	-	400	-	-
Imazapyr	-	-	(9.000) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Iprodione	-	-	(140) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Isoproturon	9	-	-	-	-	-	-	10	-	-
Lindane	2	2(g)	0,05 (10) (j)	3	-	2	0,2	2	2	2
Methyl-4- chlorophenoxyacetic acid (MCPA)	2	-	- (40) (j)	-	100(i)	-	-	2	-	-
MCPB	Excluído(c)	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Substância	OMS (2008)	Brasil (2004)	Austrália (2004; 2011)	Argentina (2008)	Canadá (2010)	Chile (2006)	EUA (2009)	Nova Zelândia (2008)	Uruguai (2006)	Venezuela (1998)
	Valores Guia ($\mu\text{g.L}^{-1}$)			Valores Máximos Permitidos ($\mu\text{g.L}^{-1}$)						
Malathion	-(b)	-	- (70) (j)	35	190	-	-	-	-	-
Mecoprop	10	-	-	-	-	-	-	10	-	-
Metaldehyde	-	-	(18) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Methamidophos	Excluído(c)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Metalaxyl	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-
Methidathion	-	-	(6) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Methiocarb	-	-	5 (7) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Metolachlor	10	10	2 (300) (j)	-	50	-	-	10	-	-
Methomyl	Excluído(c)	-	5 (20) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Metribuzin	-	-	1 (70) (j)	-	80	-	-	70	-	-
Metsulfuron-methyl	-	-	(40) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Metoxychlor	20	20(g)	0,2	30	900	20	40	20	20	20
Mevinphos	-	-	5 (6) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Mirex	Excluído(c)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Molinate	6	6	0,5 (3,5) (j)	-	-	-	-	7	6	-
Monocrotophos	Excluído(c)	(g)	-	-	-	-	-	-	-	-
Napropamide	-	-	1 (400) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Norflurazon	-	-	2 (50) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Omethoate	-	-	(1) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Oxamyl	Excluído(c)	(g)	5 (7) (j)	-	-	-	200	-	-	-
Oxadiazon	-	-	-	-	-	-	-	200	-	-
Oryzalin	-	-	(400) (j)	-	-	-	-	400	-	-
Paraquat	-(b)	-	1 (20) (j)	35	10	-	-	-	-	-
Parathion	-(b)	-	- (20) (j)	35	50	-	-	-	-	-
Parathion-methyl	-(b)	-	0,3 (0,7) (j)	7	-	-	-	-	-	-
Pebulate	-	-	0,5 (25) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Pendimethalin	20	20	- (440) (j)	-	-	-	-	20	-	-
Pentachlorophenol	-	9	0,01(g) (10) (j)	10	60	9	1	9	9	9
Permethrin(h)	300(b)	20	1 (200) (j)	-	-	-	-	-	20	-
Phorate	Excluído(c)	-	-	-	2	-	-	-	-	-

Substância	OMS (2008)	Brasil (2004)	Austrália (2004; 2011)	Argentina (2008)	Canadá (2010)	Chile (2006)	EUA (2009)	Nova Zelândia (2008)	Uruguai (2006)	Venezuela (1998)
	Valores Guia ($\mu\text{g.L}^{-1}$)		Valores Máximos Permitidos ($\mu\text{g.L}^{-1}$)							
Picloram	Excluído(d)	-	- (250) (j)	-	190	-	500	200	-	-
Piperonyl butoxide	-	-	(600) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Pirimicarb	-	-	(7) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Pirimiphos methyl	-	-	(90) (j)	-	-	-	-	100	-	-
Primisulfuron methyl	-	-	-	-	-	-	-	900	-	-
Pyriproxyfen	300	-	-	-	-	-	-	400	-	-
Procymidone	-	-	-	-	-	-	-	700	-	-
Profenofos	-	-	(0,3) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Propachlor	-	-	1 (70) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Propazine	-	-	0,5 (50) (j)	-	-	-	-	70	-	-
Propoxur	Excluído(c)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Propargite	-	-	(7) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Propanil	-(e)	20	0,1 (700) (j)	-	-	-	-	-	20	-
Propiconazole	-	-	0,1 (140) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Propyzamide	-	-	2 (30) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Pyrasulfatole	-	-	(40) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Pyrazophos	-	-	(20) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Pyroxsulam	-	-	(3.500) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Quintozene	Excluído(c)	-	- (250) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Simazine	2	2	0,5 (20) (j)	-	10	-	4	2	2	-
Spirotetramat	-	-	(200) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Sulprofos	-	-	(10) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Temephos	-	-	300 (350) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Terbacil	-	-	10 (200) (j)	-	-	-	-	40	-	-
Terbuthylazine	7	-	- (10) (j)	-	-	-	-	8	-	-
Terbufos	-	-	0,5 (0,9) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Terbutryn	-	-	1 (350) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Tetrachlorvinphos	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-
Thiabendazole	-	-	-	-	-	-	-	400	-	-
Thiobencarb	-	-	(35) (j)	-	-	-	-	-	-	-

Substância	OMS (2008)	Brasil (2004)	Austrália (2004; 2011)	Argentina (2008)	Canadá (2010)	Chile (2006)	EUA (2009)	Nova Zelândia (2008)	Uruguai (2006)	Venezuela (1998)
	Valores Guia ($\mu\text{g.L}^{-1}$)			Valores Máximos Permitidos ($\mu\text{g.L}^{-1}$)						
Thiometon	-	-	(4) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Thiram	-	-	(7) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Toxaphene	Excluído(c)	-	-	-	-	-	3	-	-	-
Triadimefon	-	-	100 (90) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Triclopyr	-	-	(20) (j)	-	-	-	-	100	-	-
Triazophos	Excluído(c)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tributyltin oxide	Excluído(c)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Trichlorfon	Excluído(c)	-	- (7) (j)	-	-	-	-	-	-	-
Trifluralin	20	20	0,1 (90) (j)	-	45	-	-	30	-	-
Vernolate	-	-	(35) (j)	-	-	-	-	-	-	-

Notas: Excluído: valor guia excluído na 3ª Edição dos Guias da OMS; (-) Indicação de valor não estabelecido na legislação correspondente; (a) É rapidamente degradado no ambiente e não se espera que ocorra na água de abastecimento em concentrações mensuráveis; (b) Ocorre na água em concentrações muito abaixo daquelas em que os efeitos tóxicos podem ocorrer; (c) É improvável que ocorra na água de consumo. Essa é a justificativa da OMS, no entanto, cabe salientar que o consumo/utilização das substâncias varia entre os países. (d) Raramente é encontrado na água de consumo humano; (e) As informações científicas atuais são insuficientes para permitir indicar um valor guia; (f) Pode ser utilizado no controle de plantas aquáticas em ambientes hídricos; (g) Uso não autorizado no Brasil; (h) A OMS indica um valor guia para permethrin apenas quando for utilizado diretamente na água, como larvicida. Em outras situações, considera-se desnecessário atribuir valor guia e esta substância seria apresentada no grupo sem valor guia estabelecido. (i) O VMP para o herbicida MCPA, na legislação canadense, foi introduzido em dezembro de 2010. (j) Entre parênteses valores apresentados na minuta da revisão da legislação atual (NHMRC, 2011).

Fonte: WHO (2008); BRASIL (2004); NHMRC (2004); NHMRC (2011); HEALTH CANADA (2010); USEPA (2009); ANMAT (2011); INN (2006); MSAS (1998); FERNANDES NETO (2010); OSE (2006); MINISTRY OF HEALTH (2008).

8.6.3 Legislação de qualidade da água superficial e subterrânea (Resoluções Conama)

A Tabela 8.37 apresenta os padrões estabelecidos para parâmetros de controle da qualidade das águas superficiais e subterrâneas (Resoluções Conama 357/2005 e 396/2008), respectivamente. Na mesma tabela, são apresentados os parâmetros de potabilidade (Portaria MS 518/04) para fins de proporcionar uma análise comparativa.

Nota-se que as concentrações constatadas nesta pesquisa para DDT (0,010 a 0,050 $\mu\text{g.L}^{-1}$) foram acima do padrão 0,002 $\mu\text{g.L}^{-1}$, preconizado para as Classes 1 e 2 das águas superficiais. A sub-bacia do distrito de Dom Corrêa ainda não se encontra enquadrada, aplicando-se o disposto no art. 37 da Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008, que estabelece: “Enquanto não aprovados os respectivos enquadramentos, as águas doces serão consideradas classe 2, exceto se as condições de qualidade atuais forem melhores, o que determinará a aplicação da classe mais rigorosa correspondente”.

Tabela 8.37 - Valores Máximos Permitidos (legislações brasileiras) para agrotóxicos em água superficial, subterrânea e potável.

Parâmetros	Valor Máximo Permitido ($\mu\text{g.L}^{-1}$)							
	Resolução Conama 357/2005 - Água doce			Resolução Conama 396/2008				Portaria MS 518/04
	Classes 1 e 2	Classes 1 e 2 pesca/cultivo de organismos	Classe 3	Consumo humano	Dessedentação de animais	Irrigação	Recreação	Água Potável
Alachlor	20	20	-	20	-	-	3	20
Aldicarb + ald. sulfone + ald. sulfoxide	-	-	-	10	11	54,9	-	-
Aldrin + Dieldrin	0,005	0,005	0,03	0,03	-	-	1	0,03
Atrazine	2	2	2	2	5	10		2
Bentazone	-	-	-	300	-	-	400	-
Carbaryl	0,02	0,02	70		-	-		-
Carbofuran	-	-	-	7	45		30	-
Cyfluthrin	-	-	-		-	-	-	-
Clordane (cis e trans)	0,04	0,04	0,3	0,2	-	-	6	0,2
Chlorothalonil	-	-	-	30	170	5,8	-	-
Chlorpyrifos	-	-	-	30	24	-	2	-
2,4-D	-	-	-	30	-	-	100	-
DDT	0,002	0,002	1	2	-	-	3	2
Demeton (O+S)	0,1	0,1	14	-	-	-	-	-
Endosulfan	0,056	0,056	0,22	20	-	-	40	20
Endrin	0,004	0,004	0,2	0,6	-	-	1	0,6
Glyphosate	65	65	280	500	280	*	200	500
Gution (azínphos-methyl)	0,005	0,005	0,005	-	-	-	-	-
HCB	0,0065	0,00029	-	1	0,52	-	-	1
Hept + Hept. Epoxido	0,01	0,000039	0,03	0,03	-	-	3	0,03
Lindane (gama-BHC)	0,02	0,02	2,0	2	4	-	10	2
Malathion	0,1	0,1	100,0	190	-	-	-	-

Parâmetros	Valor Máximo Permitido ($\mu\text{g.L}^{-1}$)							
	Resolução Conama 357/2005 - Água doce			Resolução Conama 396/2008				Portaria MS 518/04
	Classes 1 e 2	Classes 1 e 2 pesca/cultivo de organismos	Classe 3	Consumo humano	Dessedentação de animais	Irrigação	Recreação	Água Potável
Metolachlor	10	10	-	10	50	28	800	10
Methoxychlor	0,03	0,03	20,0	20	-	-	-	20
Molinate	-	-	-	6	-	-	-	-
Parathion-ethyl	0,04	0,04	35,0	-	-	-	-	Enzimático
Pendimethalin	-	-	-	20	-	-	600	-
Pentachlorophenol	-	-	-	9	-	-	10	-
Permethrin	-	-	-	20	-	-	300	-
Propanil	-	-	-	20	-	-	1000	-
Simazine	2	2	-	2	10	0,5	-	2
Trifluralin	0,2	0,2	-	20	45	-	500	20

Notas: (*) Vide legislação. (1) Resolução Conama 357/2005 (águas superficiais); Resolução Conama 396/2008 (águas subterrâneas).

9 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os agrotóxicos são relevantes no modelo atual de desenvolvimento da agricultura e são diversos os tipos de produtos oferecidos no mercado. No entanto – apesar dos benefícios decorrentes da utilização dessas substâncias, para garantir a produtividade agrícola – se mal utilizados, os agrotóxicos podem contaminar o ambiente, impedindo novos cultivos e serem maléficos à saúde humana, flora e fauna.

Em geral, os produtos mais utilizados na região de estudo são fungicidas, herbicidas e inseticidas e classificam-se como não móveis ($K_{oc} > 4.000 \text{ mL.g}^{-1}$) ou com baixa mobilidade no ambiente ($500 < K_{oc} < 4.000 \text{ mL.g}^{-1}$), sendo mais propensos à contaminação das águas superficiais, no período chuvoso. Além disso, há que se destacar as características dos solos da região – latossolos – com grande espessura e textura argilosa, que constituem características que favorecem o escoamento superficial e reduzem os riscos de contaminação das águas subterrâneas.

A pesquisa demonstrou que a contaminação das águas superficiais da região de estudo relaciona-se, principalmente, com o transporte do contaminante associado ao solo – modelo de fugacidade e algoritmos de Goss (*AD - adsorbed surface*) – nos períodos de chuvas.

Assim, os agrotóxicos atingem as águas superficiais, principalmente, pelo aporte de partículas de solos contaminados carregadas pelas enxurradas (escoamento superficial). Uma vez no curso d'água, os estudos de modelagem indicaram a predominância dos compostos no sedimento, onde apresentaram as maiores concentrações.

Dentre os agrotóxicos avaliados, os ingredientes ativos: ametryn, atrazine, chlorpyrifos, epoxiconazole, ethion, flutriafol e pirimiphos, constatados qualitativamente nas águas de Dom Corrêa (CL/EM-EM), também podem ter atingido as águas superficiais por solubilização em água (*SL - solution surface* – algoritmos de Goss). Dessa forma, o relevo montanhoso e as ocupações irregulares constatadas nas áreas de preservação permanente, especialmente nas áreas íngremes ($> 45^\circ$) e naquelas destinadas às matas ciliares, contribuem para a contaminação das águas dos mananciais superficiais da região de estudo.

Os algoritmos de Goss (1992), índices de GUS e modelo utilizando conceitos de fugacidade, aplicados no presente trabalho, mostraram-se boas ferramentas para serem utilizadas no processo de tomada de decisão para seleção de agrotóxicos menos impactantes, bem como no processo de priorização dos compostos a serem monitorados. Enfatiza-se, porém, a importância de aplicar os demais níveis de modelagens (fugacidade), que consideram as condições ambientais (onde há advecções, degradações, emissões e transferência de substância entre os compartimentos).

Esses algoritmos, índices e modelagem mostraram-se apropriados, quando comparados com os resultados de análises cromatográficas das águas, da sub-bacia selecionada, conduzidas no Laboratório de Resíduos de Pesticidas da FUNED.

Também os estudos realizados nesta pesquisa, com apoio dos recursos de geoprocessamento, mostraram-se adequados na seleção do manancial mais suscetível à contaminação das águas, vez que possibilitaram análise semi-quantitativa de diversas substâncias, realizadas por métodos analíticos sensíveis (CG/EM-EM e CL/EM-EM).

Constatou-se a presença de agrotóxicos, principalmente, dos grupos químicos organoclorados, organofosforados, piretróides, triazol e carbamatos, nas águas da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa. A ocorrência de agrotóxicos foi mais representativa no período chuvoso, concordando com os estudos que antecederam as análises laboratoriais. Foram detectados 24 agrotóxicos distintos e analisadas 40 amostras de água. Constatou-se a presença de agrotóxicos em 67% das amostras coletadas no período de chuvas e 21% das amostras coletadas no período de estiagem, indicando que a qualidade da água está relacionada com a sazonalidade. Verificou-se, nas águas, substâncias com uso proibido no Brasil, tais como os organoclorados: DDT, heptachlor, metolachlor e mirex. Esse fato pode ser justificado pela persistência desses compostos no ambiente, de até 17 anos – degradação do DDT no solo (DT_{50} típica) em condições aeróbias, conforme IUPAC (2010) – e transporte por escoamento superficial.

O ponto de coleta de amostras de águas “JB2” foi o mais crítico em termos de ocorrência de agrotóxicos. Nesse local, foram detectados oito agrotóxicos distintos por CG/EM-EM, no período das chuvas, conforme Tabela 8.25. Os agrotóxicos constatados apresentam baixa solubilidade em água e elevado K_{oc} , correspondendo a grande e médio “AD” (Tabela 8.27). Ademais, esse ponto localiza-se justamente em área de infração do uso do solo, com ocupação irregular de lavoura de café em área de preservação permanente (área destinada às matas

ciliares do córrego João Bento), conforme ilustram as Figuras 7.31 e 8.68. Esse fato sugere que a contaminação das águas superficiais, neste caso, relaciona-se com o transporte associado ao solo, segundo critério de Goss.

Também no ponto de coleta de amostras “JB1”, situado mais próximo ao exutório da bacia hidrográfica de Dom Corrêa (Figura 7.31), foram detectados cinco agrotóxicos diferentes por CL/EM-EM, como apresenta a Tabela 8.26. Os agrotóxicos detectados por cromatografia líquida, apresentaram maior tendência de contaminação pelo transporte por solubilização em água “SL”, conforme Tabela 8.28.

Cabe esclarecer que outros agrotóxicos podem estar presentes nas águas e, principalmente, no solo da região de estudo. Assim, é desejável o desenvolvimento de pesquisas futuras para um diagnóstico mais preciso, com utilização de técnicas de extração de amostras automatizadas (*Solid Phase Micro Extraction – SPME*).

Muitos agrotóxicos detectados semi-quantitativamente nas águas da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa não estão preconizados na legislação brasileira de potabilidade (Portaria MS nº 518/2004). Dentre esses, cita-se: bifenthrin, cyfluthrin, deltamethrin, fenpropathrin, fenvalerate, L-cyhalothrin, mirex, permethrin, pirimiphos, amethrin, chlorpyrifos, epoxiconazole, ethion, flutriafol, pirimicarb, pirimiphos, propargite, temephos e terbufos.

A legislação brasileira de potabilidade segue as diretrizes da OMS e contempla apenas 23 agrotóxicos, sendo a maior parte deles organoclorados de uso proibido no país. Dessa forma, agrotóxicos bastante comercializados na região de Manhuaçu (acima de 190 kg em 2007), com grande potencial de contaminar as águas superficiais e constatados nas águas da região de estudo, tais como flutriafol e epoxiconazole, não são contemplados na Portaria MS nº 518/2004, indicando a fragilidade da referida norma, para o caso em tela. Também outros agrotóxicos como chlorpyrifos, triadimenol, cyproconazole, tiametoxan e thiophanate-methyl, com uso acima de 354 kg em 2007 e grande potencial de contaminar os mananciais superficiais, não são contemplados na legislação brasileira de potabilidade.

A OMS excluiu recentemente de sua relação de agrotóxicos, versão 2008, sob a justificativa de “ser improvável de ocorrer nas águas de consumo”, substâncias que foram detectadas qualitativamente nas águas da sub-bacia de estudo, como cyfluthrin, deltamethrin e mirex.

Agrotóxicos formulados com esses ingredientes ativos não possuem uso autorizado em muitos países ou estão com prazos de comercialização pré-definidos, conforme apresentado no Quadro 12.5 (pág. 289 a 291). No entanto, a exceção do mirex, que representa uma substância persistente, o cyfluthrin e o deltamethrin ainda formulam agrotóxicos autorizados no Brasil.

As substâncias picloram e ETU também foram retiradas da relação da OMS (2008) e são substâncias com uso representativo (acima de 870 kg, em 2007) na sub-bacia de estudo, e – no caso do picloram – com grande potencial de contaminação das águas superficiais, por solubilização, em água e alta mobilidade no ambiente. Já o ETU representa um dos metabólitos do mancozeb, ingrediente ativo amplamente utilizado na região e com potencial de contaminação também associado às águas de escoamento, e classificado como carcinogênico pela IUPAC.

Salienta-se que substâncias, excluídas da última versão da OMS, como cyfluthrin, deltamethrin, fenvalerate, chlorpyrifos e ethion, foram incluídas recentemente (2011) nas diretrizes da minuta de alteração da legislação apresentada pela Austrália, que vem adequando seus parâmetros de qualidade da água de abastecimento à realidade local.

Neste contexto, cabe salientar que se faz importante considerar na legislação os produtos que, de fato, são utilizados nas lavouras brasileiras e que apresentam potencial em contaminar os mananciais. Essa conclusão concorda com Andreoli e Ferreira (1998) que também constataram que os agrotóxicos definidos na portaria brasileira para controle da qualidade da água, à época dos seus estudos, não eram os mais utilizados no estado do Paraná. Dessa forma e visando buscar alternativas mais eficazes no controle do uso desses produtos, os autores propuseram o monitoramento dos cinco agrotóxicos mais utilizados em cada bacia hidrográfica, considerando a sazonalidade agrícola.

Assim, conclui-se que as substâncias relacionadas nas normas nacionais de potabilidade devem ser selecionadas mediante critérios que considerem características dos produtos fitossanitários utilizados, bem como características geológicas e o uso e ocupação do solo no entorno, conforme as diretrizes da Lei de Recursos Hídricos (Lei 9.433, de 1997, art. 1º, V), que estabelece a bacia hidrográfica como unidade de planejamento, especialmente, na gestão das águas superficiais.

Na sub-bacia selecionada, onde foram constatados vinte e quatro agrotóxicos nas águas superficiais, por CG/EM-EM e CL/EM-EM, as principais ocupações irregulares de áreas de preservação permanente por lavoura de café, ocorreram em áreas íngremes (inclinação superior a 45°) e destinadas às matas ciliares. Dessa forma, a pesquisa também permitiu concluir que a vegetação das áreas de preservação permanente, estabelecidas no Código Florestal Brasileiro, apresenta grande importância na promoção da qualidade das águas, vez que reduzem o transporte do contaminante associado ao solo (escoamento superficial), que se revelou como a principal causa de contaminação das águas na região de estudo.

No que concerne à remoção dos agrotóxicos selecionados, pelo método convencional de tratamento de águas para potabilização, os resultados dos ensaios de bancada mostraram que a técnica é eficiente na remoção da turbidez e cor das águas, atendendo aos padrões estabelecidos na legislação de potabilidade. No entanto, a remoção dos contaminantes (agrotóxicos) analisados não acompanhou a eficiência da remoção dos sólidos que caracterizam a turbidez e cor. Os resultados ratificaram conclusões de estudos realizados por outros autores, conforme apresentado.

10 RECOMENDAÇÕES

Tendo em vista a complexidade do tema estudado, recomenda-se o desenvolvimento de outras pesquisas, que contemplem:

- i) avaliação da viabilidade técnica e econômica para promover a remoção eficiente de agrotóxicos por meio de tratamentos não convencionais para potabilização, tais como adsorção em carvão ativado, processos oxidativos avançados, dentre outros;
- ii) avaliação da meia-vida e K_{oc} , dentre outras propriedades físico-químicas dos agrotóxicos, para condições brasileiras (ambiente tropical), de forma a disponibilizar um banco de dados para ser utilizado nos estudos de modelagem;
- iii) avaliação de risco, a partir de uso de modelagens para prever a destinação ambiental dos agrotóxicos no ambiente, considerando as condições locais;
- iv) desenvolvimento de técnicas analíticas para detecção e quantificação dos agrotóxicos com uso permitido no país; priorizando os que apresentam maior potencial de contaminação das águas, considerando suas propriedades físico-químicas, massas comercializadas e condições ambientais da região de uso;
- v) monitoramento de resíduos de agrotóxicos em águas/sedimentos e solos de sub-bacias de mananciais de abastecimento público.

Enfatiza-se a necessidade da preservação de APP nas bacias hidrográficas, onde há captação de água para abastecimento público, conforme preconizado no Código Florestal Brasileiro, para reduzir, dentre outros danos, a contaminação das águas por escoamento superficial.

Além disso, recomenda-se que os pontos de captação de água, que se destina ao abastecimento público, sejam localizados a montante de área com atividade agrícola, que envolva a aplicação de agrotóxicos, conforme estabelece a Lei 10.793, de 2 de julho de 1992 – em Minas Gerais, para as bacias de mananciais enquadradas na Classe Especial e na Classe 1.

No entanto, não sendo possível tal medida, é recomendável a adoção das denominadas “boas práticas” nessas bacias hidrográficas onde há captação de água, situadas em áreas agrícolas. Dentre essas medidas, relacionam-se:

- a) implantação de bacias de acumulação de águas pluviais no interior das lavouras, para reter o solo/água, eventualmente contaminados com agrotóxicos, e prevenir que atinjam as águas superficiais;
- b) inspeções regulares nas áreas das bacias hidrográficas para identificar os produtos químicos utilizados e como eles são aplicados;
- c) programas de educação e conscientização públicas, de forma que as pessoas saibam o que está sendo realizado para proteger o fornecimento de água e contribuam para a eficiência do processo;
- d) adoção de técnicas de manejo adequadas das culturas, incluindo práticas de conservação do solo, que promovam a prevenção de processos erosivos e redução do escoamento superficial.

No que tange ao controle da recepção das embalagens vazias de agrotóxicos, realizado pelo inPEV de acordo com Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002, que regulamenta a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, sugere-se a inclusão, nas variáveis controladas, da formulação do produto utilizado (nome comercial e ingredientes ativos). Isso se faz importante para fechar o ciclo, iniciado com a fiscalização do comércio de agrotóxicos. Esse conjunto de ações tem como objetivo assegurar o uso racional de produtos fitossanitários e os cuidados com a saúde pública e o meio ambiente.

Recomenda-se que os órgãos de controle invistam mais em trabalhos de avaliação de risco para selecionar as substâncias prioritárias no processo de monitoramento, considerando, além das propriedades físico-químicas e características ambientais, as quantidades de produtos que são comercializadas.

Considerando a diversidade de agrotóxicos comercializados e o uso considerável dessas substâncias nas lavouras, bem como a experiência internacional, seria importante que, em nível federal, fossem apresentados valores guias para os ingredientes ativos autorizados para uso no país. Aliado a esse procedimento, que os estados, utilizando os recursos de geoprocessamento, mapeassem as principais regiões agrícolas e ampliassem o número de parâmetros a serem monitorados, tendo em vista a realidade local.

Para isso, seria interessante a criação de fundo especial de aprimoramento dos estudos relacionados à contaminação do meio ambiente por agrotóxicos, destinado a assegurar recursos financeiros para o desenvolvimento de projetos de pesquisa na área; apoio técnico aos agricultores, incluindo treinamento para aplicação e manejo corretos dos agrotóxicos; caracterização das áreas agrícolas, com aplicação de recursos de geoprocessamento; avaliação/estimativa de risco ambiental; análises laboratoriais; dentre outros tópicos a serem criteriosamente definidos. Sugere-se que esses recursos sejam liberados mediante projetos apresentados com critérios definidos em editais e que tal fundo especial seja financiado por repasse, por exemplo, de parte do ICMS⁴⁷ arrecadado na comercialização de agrotóxicos no estado.

Por fim, enfatiza-se que as questões suscitadas devem ser analisadas globalmente, vez que não se trata de poluição pontual.

⁴⁷ Imposto sobre operações relativas à circulação de mercadorias e prestação de serviços de transporte interestadual e intermunicipal e de comunicações.

11 REFERÊNCIAS

ADMINISTRACIÓN NACIONAL DE MEDICAMENTOS, ALIMENTOS Y TECNOLOGÍA MÉDICA (ANMAT). Código Alimentario Argentino – Capítulo XII – Bebidas hídricas, agua y agua gasificada. Argentina. Disponível em: <http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/CAPITULO_XII.pdf>. Acesso em: 27 de agosto de 2011.

AGROLINK. AgrolinkFito. **Busca por ingrediente ativo**. Disponível em <<http://www.agrolink.com.br/agrolinkfito/secure/FichaTecnica>>. Acesso em: ago. 2010.

AMIRTHARAJAH, A.; MILLS, K. M. Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation. **Journal of American Water Works Association**, p. 210-216, 1982.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21th Edition. Washington, DC. Sep 2005.

ANDREOLI, C.V.; FERREIRA, A. C. Levantamento quantitativo de agrotóxicos como base para a definição de indicadores de monitoramento de impacto ambiental na água. **Revista SANARE**, Curitiba, v.10. n. 10.p. 30-38. 1998.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Relatório do agrotóxico. Disponível em <http://www4.anvisa.gov.br/AGROSIA/asp/frm_dados_agrotoxico.asp>. Acesso em: nov. 2009.

_____. **Monografias**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa>>. Acesso em: out. 2010.

_____. **Sistema de informação sobre agrotóxicos (SIA)**. Disponível em: <<http://www4.anvisa.gov.br/agrosia/asp/default.asp>>. Acesso em: fev. 2010a.

_____. **Resolução RDC n. 28, de 9 de agosto de 2010**. Agrotóxico em processo de retirada programada do território nacional, resultante da reavaliação toxicológica. Diário Oficial da União, nº 156, Seção 1, p. 64, 16 de agosto, 2010b.

_____. **Informes Técnicos**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/anvisa/informetecnico>>. Acesso em: jul. 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ (ABIC). Café beneficiado – safra 2009. Parque cafeeiro. Disponível em: <<http://www.abic.com.br>>. Acesso em: 16 abr. 2010.

ATLAS, E. L.; SCHAUFFLER, S. Concentration and variation of trace organic compounds in the north pacific atmosphere. In: KURTZ, D. A. (Ed.). **Long range transport of pesticides**. Chelsea, MI: Lewis, 1990. p. 161-183.

BENJAMIN, Antônio Herman V. **Crimes contra o meio ambiente: uma visão geral**. Fortaleza: 1998. Tomo 2, 397 p.

BENN, F. R.; McAULIFFE, C. A. **Química e poluição**. Trad. Luiz Roberto Moraes Pitombo e Sérgio Massaro. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos; São Paulo: Ed. da Universidade de São Paulo, LTC/EDUSP, 1981. 134 p.

BLAZQUEZ, C. H. Residue determination of Ethylenethiourea (2-Imidazolidinethione) from tomato foliage, soil and water. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 21, n. 3, p. 330-332, 1973.

BONHAM-CARTER, G. Geographic information systems for geoscientists: modelling with GIS. New York: **Pergamon**, 1994.

BORTOLUZZI, E. C.; RHEINHEIMER, D. S.; GONÇALVES, C. S.; PELLEGRINI, J. B. R.; ZANELLA, R.; COPETTI, A. C. C. Contaminação de águas superficiais por agrotóxicos em função do uso do solo numa microbacia hidrográfica de Agudo, RS. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.10, n. 4, p. 881-887, 2006.

BOYD, G. R.; REEMTSMA, H.; GRIMM, D. A.; MITRA S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. **The Science of The Total Environment**, v. 311, n. 1-3, p. 135-149, 2003.

BRASIL. **Decreto nº 79.367**, de 9 de março de 1977. Dispõe sobre normas e o padrão de potabilidade de água e dá outras providências. Diário Oficial da União. Capital Federal: 10 mar. 1977, Seção I, Parte I, p. 2741. Disponível em: <<http://www6.senado.gov.br/legislacao/ListaPublicacoes>>. Acesso em: ago. 2011.

_____. **Decreto nº 98.816**, de 11 de janeiro de 1990. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Diário Oficial da União. 12 jan. 1990, Seção II, p.876. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/Antigos/D98816impresao.htm>. Acesso em 27 ago. 2011.

_____. **Decreto nº 4.074**, de 4 de janeiro de 2002. Regulamenta a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Diário Oficial da União. 8 jan. 2002. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/D4074.htm#art98>. Acesso em 22 ago. 2011.

_____. **Decreto nº 5.981**, de 6 de dezembro de 2006. Dá nova redação e inclui dispositivos ao Decreto no 4.074, de 4 de janeiro de 2002, que regulamenta a Lei no 7.802, de

11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins. Diário Oficial da União. 7 dez. 2006. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2006/Decreto/D5981.htm>. Acesso em 22 ago. 2011.

_____. **Decreto nº 5.540**, de 4 de maio de 2005. Estabelece definições e procedimentos sobre o controle de qualidade da água de sistemas de abastecimento e institui mecanismos e instrumentos para divulgação de informação ao consumidor sobre a qualidade da água para consumo humano. Diário Oficial da União. 5 de maio 2005. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Decreto/D5440.htm>. Acesso em 22 ago. 2011.

_____. **Lei nº 7.802**, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Diário Oficial da União. 12 de jul. 1989. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L7802.htm>. Acesso em 22 ago. 2011.

_____. Ministério da Saúde. **Portaria MS nº 518**, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. 26 de mar. 2004. Diário Oficial da União no 59, de 26 mar. 2004, Seção 1, pág. 266 -70.

BRITO, N. M.; AMARANTE JR. O. P.; ABAKERLI, R.; SANTOS, T. C. R.; RIBEIRO, M. L. Risco de Contaminação de Águas por Pesticidas Aplicados em Plantações de Eucaliptos e Coqueiros: Análise Preliminar. **Pesticidas: Riscos Ecotoxicológicos e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 11, jan.-dez. 2001.

BROOKS, G. T.; ROBERTS, T. R. **Pesticide, chemistry and bioscience**. The food-environment challenge. Published by The Royal Society of Chemistry. Thomas Graham House. Science Park, Milton Road, Cambridge CB4 0WF, UK. 1999.

CABRERA, L.; COSTA, F. P.; PRIMEL, E. G. Estimativa de risco de contaminação das águas por pesticidas na região sul do estado do RS. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 8, 2008.

CALIFORNIA ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Endosulfan Risk Characterization Document. Executive Summary. **Department of Pesticide Regulation**. May 2008.

CÂMARA, Gilberto. **Modelos, linguagens e arquiteturas para banco de dados geográficos**. São José dos Campos: INPE, 1995. Tese de Doutorado.

CÂMARA, G.; MEDEIROS, J.S. de. Princípios básicos em geoprocessamento. In: ASSAD, E. & SANO, E.E. **Sistemas de informação geográficas: aplicação na agricultura**. 2 ed. Brasília: EMBRAPA – CPAC, 1998. p. 3-29.

CARSON, R. L. **Silent spring**. Riverside Press, Cambridge, MA, USA, 1962. 386 p.

CENTRO DE ESTUDOS E PESQUISAS ONCOLÓGICAS DE MINAS GERAIS (CEOMG). Informações acerca de pacientes portadores de câncer. MPMG ID SGDP 1325676. 11/09/2009.

CEREJEIRA M. J.; VIANA, P.; BATISTA, S.; PEREIRA, T.; SILVA, E.; VALÉRIO, M.J.; SIVA, A.; FERREIRA, M.; SIVA-FERNANDES, A.M. Pesticides in Portuguese surface and ground waters. **Water Research**, Lisbon, v. 37, p. 1055-1063, 2003.

CERQUEIRA, Marcelo de Souza. **Utilização do geoprocessamento para estudo do uso e ocupação conflitante com a legislação ambiental na bacia hidrográfica do rio Manhuaçu – MG**. 2006. 57f. Monografia (Curso de Geografia). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

CHEN, C.Y.; WEN, T.Y.; WANG, G.S.; CHENG, H.W.; LIN Y.H.; LIEN, G.W. Determining estrogenic steroids in Taipei waters and removal in drinking water treatment using high-flow solid-phase extraction and liquid chromatography/tandem mass spectrometry. **Science of the Total Environment**, v. 378, n. 3, p. 352-365, 2007.

CLAVER, A.; ORMAD, P.; RODRÍGUEZ, L.; OVELLEIRO, J. L. Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain). **Chemosphere**. v. 64, p. 1437-1443, 2006.

COMISSÃO DE FERTILIZANTES DE SOLOS DO ESTADO DE MINAS GERAIS – CFSEMG. **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais - 5ª aproximação**. Viçosa: SBCS, 1999, 202p.

COMPÊNDIO DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS. **Guia prático de produtos fitossanitários para uso agrícola**. São Paulo, SP. 6ª ed. Editora Andrei, 1999.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE (CONAMA). Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Diário Oficial da União. 18 de março de 2005.

_____. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. **Resolução nº 396, de 3 de abril de 2008**. Publicada no DOU nº 66, de 7 de abril de 2008, Seção 1, páginas 64-68.

COUNCIL DIRECTIVE. Directive 91/414/EEC. Concerning the placing of plant protection products on the market. **Official Journal of the European Communities**. N. L 230/1. 15 de July de 1991.

COUNCIL DIRECTIVE. Directive 98/83/EC. Quality of water intended for human consumption. **Official Journal of the European Communities**. N. L 330/32. 3 de nov. de 1998.

CORBI, J. J.; STRIXINO, S. T.; SANTOS, A.; DEL GRANDE, M. Diagnóstico ambiental de metais e organoclorados em córregos adjacentes a áreas de cultivo de cana-de-açúcar (Estado de São Paulo, Brasil). **Química Nova**, São Paulo, 2006. v. 29, nº 1. p. 61-65.

CPRM; COMIG. **Programa de levantamentos geológicos básicos do Brasil**. Ipanema, Folha SE.24-Y-C-IV. Belo Horizonte, 2000. v. 26. CD ROM.

CRUICKSHANK, P. A.; JARROW, H. C. Ethylenethiourea degradation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 21, n. 3, p. 333-335, 1973.

CUNHA, Bruno Gomes. Classificação e caracterização físico-química de solos da sub-bacia de Dom Corrêa. **Relatório Técnico**. UFV. Viçosa; agosto de 2011.

DI BERNARDO, Luiz; DANTAS, Ângela Di Bernardo. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2. ed. Vol. 1. São Carlos: RiMa, 2005. 792 p.

DNPM; CPRM. **Programa de levantamentos geológicos básicos do Brasil**. Cachoeiro do Itapemirim, 1993.

EMANS, H. J. B.; BEEK, M. A.; LINDERS, J. B. H. J. **Evaluation system for pesticides (ESPE) 1**. Agricultural pesticides. Rep. nº 679101004, National Institute of Public Health and Environmental Protection (RIVM). Bilthoven, Netherlands, 1992.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISAS AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. 2ª ed. Rio de Janeiro, **Centro Nacional de Pesquisa de Solos**, 1997. 212 p.

_____. Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos, 2. Ed., Rio de Janeiro: **EMBRAPA**, 2006. 306p.

EMPRESA DE ASSISTÊNCIA TÉCNICA E EXTENSÃO RURAL DO ESTADO DE MINAS GERAIS (EMATER). **Principais doenças do cafeeiro no município de Manhuaçu e seu controle químico**. Elaborado por Julian Silva Carvalho - Engº Agrônomo. ID MPMG-SGDP nº 578019, 12/07/2007.

_____. Informações acerca da cultura de café em Manhuaçu e Balanço Hídrico - período 2007 a 2010 - CEPEC - Centro de Pesquisas Cafeeiras "Eloy Carlos Heringer". UREGI/EXTER/042-10. Ofício nº 628/CEAT/MA/10. Elaborado por Rômulo Mathozinhos de Carvalho - **Emater Regional - Manhuaçu**. ID MPMG-SGDP nº1578509, 28/10/10.

EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA DE MINAS GERAIS (EPAMIG). Cafeicultura em Manhuaçu. **15º Simpósio sobre cafeicultura - Manhuaçu**. Disponível em <http://www.epamig.br/index.php?option=com_content&task=view&id=1144>. Acesso em junho de 2011.

EUROPEAN UNION. Decision nº 2455/2001/EC of the European Parliament and of the Council of 20 November 2001 establishing the list of priority substances in the field of water policy and amending, Directive 2000/60/EC. **Official Journal of the European Communities**, L331/1 - L331/5, 2001.

EXTENSION TOXICOLOGY NETWORK (EXTOXNET). Toxicology Information Brief. **Extonet Glossary**. Publication Date: Sept. 1993. Disponível em: <<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/TIB/extoxnetglosarry.html>>. Acesso em: 11 maio 2010.

FAEMG - Federação da Agricultura e Pecuária do Estado de Minas Gerais. **Parceria entre IMA e SENAR MINAS leva capacitação a produtores rurais**. Disponível em: <http://www.faemg.org.br>. Acesso em agosto de 2011.

FAURE, Gunter. **Principles and applications of geochemistry: a comprehensive textbook for geology students**. 2nd ed. The Ohio State University. New Jersey, 1998. 600p.

FERNANDES NETO, Maria de Lourdes. **Norma brasileira de potabilidade de água: análise dos parâmetros agrotóxicos numa abordagem de avaliação de risco**. 2010, 169 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Saúde Pública e Meio Ambiente). FIOCRUZ/ENSP, Rio de Janeiro.

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

FUNDAÇÃO SOS MATA ATLÂNTICA /INPE/Instituto Socio-ambiental. 1998. Atlas da evolução dos remanescentes florestais da Mata Atlântica e ecossistemas associados no período de 1990–1995. São Paulo: **Fundação SOS Mata Atlântica/INPE/Instituto Socio-ambiental (ISA)**.

FORMAGGIA, D. M. E.; PERRONE, M. A.; MARINHO, M. J. F.; SOUZA, R.M.G.L. Portaria nº 36 GM de 19 de janeiro de 1990: Necessidade de revisão. **Revista Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Rio de Janeiro; v. 2, p.5-9, 1996.

FRANCO, F. S. **Sistemas agroflorestais: uma contribuição para a conservação dos recursos naturais na zona da mata de Minas Gerais**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa (UFV), Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal. 147 f. 2000. Tese de Doutorado.

GEBLER, L.; ESPANHOL, G. L.; FIRTA, I. N.; SPADOTTO, C. A. **Dispersão de poluentes e seu monitoramento na agropecuária**. In: Gebler, L.; Palhares, J. C. P.: Editores Técnicos Gestão ambiental na agropecuária. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2007. p. 107-166.

GIBBS, J.; STACKELBERG, P. E.; FURLONG, E. T.; MEYER, M.; ZAUGG, S. D.; LIPPINCOTT, R. L. Persistence of pharmaceuticals and other organic compounds in chlorinated drinking water as a function of time. **Science of The Total Environment**, v. 373, n. 1, p. 240-249, 2007.

GLOTFELTY, D. E.; TAYLOR, A. W.; TURNER, B. C.; ZOLLER, W. H. Volatilization of surface-applied pesticides from fallow soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 32, p. 638-634, 1984.

GLOTFELTY, D. E.; SEIBER, J. N.; LILJEDAHL, L. A. Pesticides in fog. **Nature**, v. 325, p. 602-605, 1987.

GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; LANCHOTTE, V. L. Ocorrência do herbicida tebuthiuron na água subterrânea da microbacia do Córrego Espreado, Ribeirão Preto- SP. **Pesticidas: Riscos Ecotoxicológicos e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 11, p.65-76, 2001.

GOSS, D. W. Screening procedure for soils and pesticides for potential water quality impacts. **Weed Technology**, v. 6, p. 701-708, 1992.

GREGOR, D. J.; GUMMER, W. D. Evidence of atmospheric transport and deposition of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in Canadian arctic snow. **Environmental Science & Technology**, v. 23, n. 5, p. 561-565, 1989.

GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, United States, v. 8, n. 4, p. 339-357, 1989.

HALLING-SORENSEN, B.; NORS NIELSEN, S.; LANZKY, P. F.; INGERSLEV F; HOLTEN LÜTZHOFT, H. C.; JORGENSEN, S. E. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment - A review. **Chemosphere**. v. 36, n. 2, p. 357-393, 1998.

HEALTH CANADA. **Guidelines for Canadian drinking water quality: Summary Table**. Disponível em: <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt_formats/hecs-sesc/pdf/pubs/water-eau/2010-sum_guide-res_recom/sum_guide-res_recom-eng.pdf> dec. 2010. Acesso em: 27 ago. 2011.

HEBERER, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. **Toxicology Letters**, v. 131, n. 1-2, p. 5-17, 2002.

_____. Removal of pharmaceuticals during drinking water production comprehensive analytical chemistry. In: BARCELO, M. P. A. D. **Analysis, fate and removal of pharmaceuticals in the water cycle**. Elsevier, p. 475-514, 2007.

HOLVOET, K. M. A.; SEUNTJENS, P.; VANROLLEGHEM, P. A. Monitoring and modeling pesticide fate in surface waters at the catchment scale. **Ecological Modelling**, v. 209, p. 53-64, 2007.

HOGENDOORN, E.A.; ZOONEN, P. van; BRINKMAN, U.A.Th. Column-Switching RPLC for the Trace-Level Determination of Ethylenethiourea in Aqueous Samples. **Chromatographia**, v. 31, n. 5-6, p. 285-292, 1991.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Levantamento sistemático da produção agrícola**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em: maio 2010.

_____. **IBGE Cidades**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm>>. Acesso em: maio 2010a.

_____. **Atlas de Saneamento 2011**. Saneamento e Meio Ambiente. Rio de Janeiro. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/atlas_saneamento/default_zip.shtm>. Acesso em nov. 2011.

INSTITUTO MINEIRO DE AGROPECUÁRIA (IMA). **Relatório de vendas por município - Período: 2007, Manhuaçu**. Ofício GDV-133/2008 (06-05-2008). ID MPMG-SGDP nº 1010798, 15.5.2008.

_____. **Relatório de vendas por município - Período: 2007 a 2010/1, Manhuaçu**. OF/GDV/AGROTOXICOS/57/2011 - ID MPMG-SGDP nº 1662696, 2011.

INSTITUTO NACIONAL DE NORMALIZACION (INN). CHILE. **Agua potable** – Parte 1. Norma Chilena Oficial NSTITUTO NACIONAL DE NORMALIZACION (INN). CHILE. **Agua potable – Parte 1**. Norma Chilena Oficial. NCh409/1.Of 2005. 2006. Disponível em: <http://www.dinta.cl/docs/NCh409_1_2005.pdf>. Acesso em: 28 ago. 2011.

INSTITUTO NACIONAL DE PROCESSAMENTO DE EMBALAGENS VAZIAS (inpev). **Informações acerca de embalagens vazias de agrotóxicos**. Jair Furlan Jr. - Coordenador de operações do inpev. Central de Recebimento de Manhuaçu. Contato por e-mail em 30 de maio de 2011.

_____. **Código de Conduta**. Disponível em: <http://www.inpev.org.br/institucional/inpev/pdf/codigo_conduta.pdf>. Acesso em set. 2011.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA - **INMET**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA. 5º Distrito de Meteorologia - 5º DISME. Seção de Observação e Meteorologia Aplicada - SEOMA. Estação - A556 - Manhuaçu. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br>>. Acesso em: outubro de 2011.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). Ethylenethiourea. **Pure & Appl. Chem.**, v. 49, n. 5, p. 675-690, 1977.

_____. **Pesticide properties database (PPDB)**. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/index.htm>> Acesso em: nov. 2010.

_____. **IUPAC Agrochemical Information**. Global availability of information on agrochemicals. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/>> Acesso em: set. 2011.

IOWA STATE UNIVERSITY EXTENSION – ISU. **Pesticide movement**. Disponível em: <http://www.extension.iastate.edu/pme/publications/waterquality/gwp_pesticide_movemente.pdf>. Acesso em: out. 2010.

KARICKHOFF, S. W. Semiempirical estimation of sorption of hydrofobic pollutants on natural sediments and soils. **Chemosphere**, n. 10, p. 833-846. 1981.

KHAN, SHAHAMAT U. **Pesticides in the soil environment**. Amsterdam: Elsevier Scientific, 1980. 240 p.

KIM, S. D.; CHO, J.; KIM, I. S.; VANDERFORD, B. J.; SNYDER, S. A. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. **Water Research**, v. 41, n. 5, p. 1013-1021, 2007.

KLEIN, V.A. **Física do Solo**. Passo Fundo: UPF, 2008, 212 p.

KRUAWAL, K.; SACHER, F.; WERNER, A.; MÜLLER, J.; KNEPPER, T. P. Chemical water quality in Thailand and its impacts on the drinking water production in Thailand. **Science of the Total Environment**, v. 340, n. 1-3, p.57-70, 2005.

LARSON, S. J.; CAPEL, P. D.; GOOLSBY, D. A.; ZAUGG, S.; SANDSTROM, M. W. Relations between pesticide use and riverine flux in the Mississippi river basin. **Chemosphere**, Oxford, v. 31, p. 3305-3321, 1995.

LEITE, D.V.B.; MAGALHÃES, D.M. de; MOURA, A.C.M.; PARIZZI, M.G. Análise da expansão urbana através de classificação de imagens e análise de multicritérios como apoio ao planejamento urbano municipal - Estudo de caso de Ribeirão das Neves - MG. In: **XXIV Congresso Brasileiro de Cartografia**. 2010, Aracaju. 16 a 20 de maio de 2010. p. 1441-1449.

LEMES, Vera Regina Rossi. **Avaliação de resíduos de etilenetiouréia (ETU) em frutas comercializadas na cidade de São Paulo**. 2007. 174p. (Tese de Doutorado). Departamento de Saúde Ambiental da Universidade de São Paulo, São Paulo.

LEONARD, R. A.; LANGDALE, G. W.; FLEMING, W. G. Herbicide runoff from upland piedmont watersheds – data and implications for modeling pesticide transport. **J. Environ. Qual.**, v. 8, p. 223-229, 1979.

LEONARD, R. A. Movement of pesticides into surface waters. In: _____. (Ed.). **Pesticides in the soil environment**. Book Series nº 2, Madison, WI: Soil Science Society of America, p. 303-349, 1990.

LONDRES, Flávia. **Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida**. Rio de Janeiro: AS-PTA - Assessoria e Serviços a Projetos em Agricultura Alternativa, 2011. 190 p.: il.

MACHADO, Marley Lamounier. **Caracterização de agroecossistemas cafeeiros da Zona da Mata de Minas Gerais, usando sensoriamento remoto e sistema de informações geográficas**. 2002. 137p. :il (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal de Lavras, Lavras.

MACKAY, Donald. **Multimedia environmental models: the fugacity approach**. 2nd ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group. London, 2001. 261 p.

MACKAY, D.; SHIU, W.; MA, K. **Illustrated handbook of physical-chemical and environmental fate for organic chemicals**. Boca Raton: Lewis, 1997. v. 5, 812 p.

MARCHESAN, E.; ZANELLA, R.; AVILA, L. A.; CAMARGO, E. R.; MACHADO, S. L. O.; MACEDO, V. R. M. rice herbicide monitoring in two Brazilian rivers during the rice growing season. **Sci. Agric.** (Piracicaba, Braz), v. 64, n. 2, p. 131-137, 2007.

MARINO, Tiago Badre. **Vista Saga 2005 Sistema de Análise Geo-Ambiental 2005**. Monografia (conclusão de curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Matemática – Departamento de Ciência da Computação, Rio de Janeiro, 2005.

MARQUES, M. N. **Avaliação do impacto de agrotóxicos em áreas de proteção ambiental, pertencentes à bacia hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape, São Paulo: Uma contribuição à análise crítica da legislação sobre o padrão de potabilidade**. 2005. 198 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

MESTRES, R.; MESTRES, G. Ethylenebisdithiocarbamate and ethylenethiourea residues in food. **Revista Brasileira de Toxicologia**, v. 4, n. 1/2, p.11-18, 1991.

MINISTERIO DE SANIDAD Y ASISTENCIA SOCIAL (MSAS). **Normas Sanitarias de Calidad del Agua Potable**. Gaceta Oficial de La Republica de Venezuela. Año CXXV. Mes-V. Caracas, viernes 13 de febrero de 1.998. Número 36.395. Disponível em: <<http://www.bvsde.ops-oms.org/bvsacg/e/cd-cagua/normas/lac/20.VEN/01.norma.pdf>>. Acesso em 23 ago. 2011.

MINISTRY OF HEALTH. **Drinking-water Standards for New Zeland 2005 (Revised 2008)**. 2008. Disponível em: <<http://www.moh.govt.nz/water/>>. Acesso em: 24 ago. 2011.

MINISTÉRIO PÚBLICO DO ESTADO DE MINAS GERAIS (MPMG). **Laudos técnicos referentes à qualidade das águas de Manhuaçu-MG**. Ofício n. 49/06/MP. Elaborados por SOARES, A. F. S.; CARVALHO, N. S. Belo Horizonte, 2006.

MOREIRA, Maurício Alves. **Fundamentos do sensoriamento remoto e metodologias de aplicação**. 2. Ed. Viçosa: Editora UFV, 2003. 307 p.

MOURA, Ana Clara M. **Geoprocessamento na gestão e planejamento urbano**. 1^a Edição. Belo Horizonte: Ed. da autora, 2003. 294 p.: il.

MOURA, Ana Clara M. Reflexões metodológicas como subsídio para estudos ambientais baseados em análise de multicritérios. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 13., 2007, Florianópolis. **Anais...** INPE, p. 2899-2906, 2007.

MOURA, Ana Clara M., SANTA CECÍLIA, Bruno; PONTES, Mateus. Geoprocessamento na requalificação urbana: evolução e contexto no pensamento urbano e estudo de caso no hipercentro de Belo Horizonte-MG, Brasil. In.: CONFIBSIG – Conferencia Iberoamericana de Sistemas de Información Geográfica, XIII, 2011, Toluca - México. **Anais...** 16 p.

MUKAI, Toshio. **Direito ambiental sistematizado**. 5ª Ed. Rio de Janeiro: Forense Universitária, 2005. 214 p.

NASH, R. G.; BEALL, M. L. JR. Fate of maneb and zineb fungicides in microagroecosystem chambers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 28, n. 2, p. 322-330, 1980.

NATIONAL HEALTH AND MEDICAL RESEARCH COUNCIL (NHMRC). **Australian Drinking Water Guidelines 6. 2004**. National Water Quality Management Strategy. 2004. Disponível:<http://www.nhmrc.gov.au/_files_nhmrc/publications/attachments/eh34_adwg_11_06.pdf>. Acesso em: 23 de ago. 2011.

NATIONAL HEALTH AND MEDICAL RESEARCH COUNCIL (NHMRC). **Draft Australian Drinking Water Guidelines**. National Water Quality Management Strategy. Natural Resource Management Ministerial Council. Chapter 10 — Monitoring for specific characteristics in drinking water. 2011. Disponível:<<http://www.nhmrc.gov.au>>. Acesso em: 23 de ago. 2011.

NATIONAL PESTICIDE INFORMATION CENTER (NPIC). OSU Extension Pesticide Properties Database. **Database for Chemical Information**. Disponível em: <<http://npic.orst.edu/ingred/ppdmmove.htm>>. Acesso em: 21 de set. 2011.

NEVES, M. C.; SPADOTTO, C. A.; LUIZ, A. J. B.; QUIRINO, T. R. Caracterização espaço-temporal do uso de agrotóxicos para o Estado de São Paulo. In: ASSAD, E. D.; SANO, E.E. **Sistema de Informações Geográficas: Aplicações na Agricultura**. Brasília: EMBRAPA-SP, 1998. 2.ed., capítulo 12, p. 233-240.

NEVES, M. C.; GOMES, M. A.; LUIZ, A. J. B.; SPADOTTO, C. A. SIG na avaliação do impacto ambiental por agroquímicos. In: ASSAD, E. D.; SANO, E.E. **Sistema de Informações Geográficas: Aplicações na Agricultura**. Brasília: EMBRAPA-SP, 1998a. 2.ed., capítulo 13, p. 241-250.

OBRAS SANITARIAS DEL ESTADO (OSE). **Norma Interna de Calidad de agua potable**. R/D n° 1477/06. Administración de las Obras Sanitarias del Estado. Montevideo-Uruguai, 20 de diciembre de 2006. Disponível em: <http://www.ose.com.uy/descargas/clientes/reglamentos/normativa_interna_calidad_agua_potable.pdf>. Acesso em: 28 ago. 2011.

ORMAD, M.P. ; MIGUEL, N.; CLAVER, A.; MATESANZ, J. M.; OVELLEIRO, J. L. Pesticides removal in the process of drinking water production. **Chemosphere**, v. 71, p. 97-106, 2008.

PATERSON, S.; MACKAY, D.; TAM, D.; SHIU, W. Y. Uptake of organic chemical by plants: a review of process, correlations and model. **Chemosphere**, v. 21, p. 297-331, 1990.

PIMENTEL, D. Amounts of pesticides reaching target pests: environmental impacts and ethics. **Journal of Agricultural and Environmental Ethics**, v. 8, p. 17-29, 1995.

PIMENTEL, D.; LEVITAN, L. Pesticides: amounts applied and amounts reaching pests. **Bioscience**, v. 36, p. 86-91, 1986.

PLESE, L. P. M.; SILVA, C. L.; FOLONI, L. L. Distribuição nos compartimentos ambientais dos herbicidas utilizados nas culturas de algodão, café e citros. **Planta Daninha**, v. 27, p. 123-132, 2009.

PRATA, FÁBIO. **Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível de atrazina**. 2002. 149 f. Tese (Doutorado). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz: ESALQ/USP, São Paulo.

PRODUCTIVITY COMMISSION. Arrangements for Setting Drinking Water Standards. International Benchmarking. **Commonwealth of Australia**. April 2000. Disponível em: <http://www.pc.gov.au/__data/assets/pdf_file/0019/9190/drinkw.pdf>. Acesso em: 04-10-2011.

REZENDE, S. B. **Geomorphology, mineralogy and genesis of four soils on gneiss in southeastern Brazil**, 1980. 143p. Thesis (Ph D) - West Lafayette, Indiana.

RHODES, C. R. Studies with manganese [¹⁴C]ethylenebis(dithiocarbamate) ([¹⁴C]mancozeb) fungicide and [¹⁴C] ethylenethiourea ([¹⁴C]ETU) in plants, soil and water. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 25, n. 3, p. 528-533, 1977.

RIBEIRO, D. H. B.; VIEIRA, E. **Avaliação do potencial de impacto dos agrotóxicos no meio ambiente**. 2010. Disponível em: <http://www.infobibos.com/Artigos/2010_2/agrotoxicos/index.htm>. Acesso em: 20 out. 2010.

RISEBOROUGH, R. W.; MENZEL D. B.; MARTIN JR, D. J.; OLCOTT, H. S. DDT residues in Pacific sea birds: a persistent insecticide in marine food chains. **Nature**, n. 216(5115):589-590, 1967.

RISSATO, S. R.; LIBÂNIO, M.; GIAFFERIS, G. P.; GERENUTTI, M. Determinação de pesticidas organoclorados em água de manancial, água potável e solo na região de Bauru (SP). **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 739-743, 2004.

RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; LOPEZ DE ALDA, M. J.; BARCELÓ, D. Monitoring of estrogens, pesticides and bisphenol A in natural waters and drinking water treatment plants by

solid-phase extraction-liquid chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1045, n. 1-2, p. 85-92, 2004.

RUIZ, Hugo R. Dispersão física do solo para análise granulométrica por agitação lenta. In: **Congresso Brasileiro de Ciências do Solo**, 30., Anais..., 2005, Recife-PE.

_____. **Física do solo**. (Apostila da disciplina SOL 640). Viçosa, [s.n]. 2009. 22 p.

_____. Incremento da exatidão da análise granulométrica do solo por meio da coleta da suspensão (Silte + Argila), **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 29, p. 297-300, 2005.

SARCINELLI, P. N.; SILVA, J. J. O.; ROSA, A. C. S.; MENEZES, M. A. C.; MOREIRA, J. C.; ALVES, S. R.; MEYER, A.; RANGEL, C. F.; CHRISMAN, J. R.; ALVES, M. F. M.; MOURA, C. M.; FARIA, M. V. C. Estudo dos agrotóxicos mais utilizados no país: avaliação da contaminação das águas de consumo humano nas grandes bacias hidrográficas e estratégias analíticas para o monitoramento. Relatório Final. Rio de Janeiro: **Fiocruz**, 2005. 49f.

SCHWAB, B. W.; HAYES, E. P.; FIORI, J. M.; MASTROCCO, F. J.; RODEN, N. M.; CRAGIN, D.; MEYERHOFF, R. D.; D'ACO, V. J.; ANDERSON, P. D. Human pharmaceuticals in US surface waters: A human health risk assessment. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 42, n. 3, p. 296-312, 2005.

SCHIAVON, M.; PERRIN-GANIER, C.; PORTAL, J. M. La Pollution de l'eau par les produits phytosanitaires: étal et origine. **Agronomie**, v. 15, p. 157-170, 1995.

SCHOMBURG, C. J.; GLOTFLELTY, D. E. Pesticide occurrence and distribution in fog collected near Monterey, California. **Environmental Science & Technology**, v. 25, n. 1, p. 155-160, 1991.

SECRETARIA VIGILÂNCIA DE SAÚDE DE MANHUAÇU (SVSM). Superintendência de Epidemiologia. Programa de Avaliação e Vigilância do Câncer do Estado de Minas Gerais (PAV-MG). **Manhuaçu-MG**. Relatório apresentado ao MPMG por meio do Ofício GS-183/09. Elaborado por ANTONIAZZI, B. N.; D'ALESSANDRO, T. A. L.; TEIXEIRA, R. A., 2009.

SERVIÇO AUTÔNOMO DE ÁGUA E ESGOTO DE MANHUAÇU (SAAE). Relatório: **SAAE Manhuaçu 17 anos**. 2004. 101 p.

SETH, R.; MACKAY, D; MUNCKE, J. Estimating of organic carbon partition coefficient and its variability for hydrofobic chemicals. **Environmental Science & Technology**, v. 33, n. 14, p. 2390-2394, 1999.

SILVA, C. M. M de S.; FAY, E. F. **Agrotóxicos e ambiente**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2004. 400 p.

SILVA, A. A. da; SILVA, J. F. da.; editores. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa: Ed. UFV, 2007. 367p.

SILVA, Cristiane Fernanda da. **Remoção de oocistos e de indicadores físicos de *Cryptosporidium parvum* em águas de abastecimento por meio da decantação-estudo em escala piloto**. 2008. 117 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

SILVA, Jandira Maciel da. **Cânceres hematológicos na região Sul de Minas Gerais**. 2008a. 217 f. Tese (Doutorado em Saúde Coletiva). Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Ciências Médicas. São Paulo, Campinas.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA AGRÍCOLA – SINDAG. Conexão **SINDAG**. Ano 03/nº 22/2010. Disponível em: <<http://www.sindag.com.br>>. Acesso em: jul. 2010.

_____. Estimativa do Mercado de Defensivos Julho 2010 vs 2011 (Milhões R\$). Conexão **SINDAG**. Ano 05/nº 31/2011. Disponível em: <<http://www.sindag.com.br/conexao/31/>>. Acesso em nov. 2011.

STACKELBERG, P. E.; GIBBS, J.; FURLONG, E. T.; MEYER, M.T.; ZAUGG, S.D.; LIPPINCOTT, R.L. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. **Science of The Total Environment**, v. 377, n. 2-3, p. 255-272, 2007.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER & WASTEWATER. **6630 Organochlorine Pesticides**. 6630 B Liquid-Liquid Extraction Gas Chromatographic Method I. Parte I. 21ª Edição. USA, 2005.

TAYLOR, A. W.; SPENCER, W. F. Volatilization and vapor transport process. In: ____ (Ed.). **Pesticides in the soil environment**. Book Series nº 2, Madison, WI: Soil Science Society of America, 1990. p. 213-269.

THORNTHWAITE, C.W. An approach towards a rational classification of climate, **Geographical Review**, New York, v. 38, n. 1, p. 55-94, 1948.

THORNTHWAITE, C.W.; MATHER, J.R. The water balance. Centerton. New Jersey, **Drexel Institute of Technology**. Publications in Climatology, v. 8, n. 1, 1955, 104p.

THUY, P. T.; MOONS, K.; VAN DIJK, J. C.; VIET ANH, N. V.; VAN DER BRUGGEN, B. To what extent are pesticides removed from surface water during coagulation- flocculation? **Water and Environment Journal**, v. 22, n. 3, p. 217-223, 2008.

TOPP, E.; SCHEUNERT, I.; ATTAR, A.; KORTE, F. Factors affecting the uptake of ¹⁴C-labelled organic chemicals by plants from soil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 11, p. 219-229, 1986.

UNITED KINGDOM: ENVIRONMENT AGENCY (UKEA). The environmental fate and behavior and ecotoxicity of epoxiconazole. **Food and Environmental Protection Act**, 1985, Part III. Department for Environment, Food and Rural Affairs. Pesticides Safety Directorate. Issue n. 189. Sept. 1999.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Waste disposal practices and their effects on groundwater**. Washington, DC: USEPA, 1977 (Report to Congress).

_____. **Health and environmental effects profile for ethilenethiourea**. Cincinnati, OH, EPA/600/X-84/131, 1988.

_____. **The incorporation of water treatment effects on pesticide removal and transformations in Food Quality Protection Act (FQPA) drinking water assessments**. Office of Pesticides Programs. Washington, D.C. 20460. October, 2001. Disponível em: <http://www.epa.gov/pesticides/trac/science/water_treatment.pdf>. Acesso em: 2 fev. 2010.

_____. **Understanding the Safe Drinking Water Act**. EPA 816-F-04-030 June 2004. Office of Water (4606). Disponível em: <http://www.epa.gov/ogwdw/sdwa/pdfs/fs_30ann_sdwa_web.pdf> Acesso em set. 2011.

_____. **Drinking Water Contaminants**. List of Contaminants & their MCLs. EPA 816-F-09-004. May 2009. Disponível em: <<http://water.epa.gov/drink/contaminants/upload/mcl-2.pdf>>. Acesso em: 28 de ago. 2011.

_____. **El medio ambiente y su salud: Pesticidas**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/espanol/saludhispana/pesticidas.htm>> Acesso em: 17 set. 2010.

_____. **Endosulfan: Final Product Cancellation Order**. [EPA-HQ-OPP-2002-0262; FRL-8852-4]. Federal Register / Vol. 75, Nº 217 / Wednesday, November 10, 2010a.

VAN DER WERF, Hayo M. G. Assessing the impact of pesticides on the environment. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 60, p. 81-96, 1996.

VEIGA, M. M.; SILVA, D. M.; VEIGA, L. B. E.; FARIA, M. V. C. Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro. v. 22, n. 11, p. 2391-2399, 2006.

VIANNA, M. R.; VIANNA NETO, M. R. **Química para engenheiros sanitaristas e ambientais**. V. 1: Fundamentos de química aplicada ao saneamento. 1ª Ed. Belo Horizonte: FUMEC/FEA, 2010. 339 p.

XAVIER-DA-SILVA, Jorge. **Geoprocessamento para análise ambiental**. Rio de Janeiro, Ed. Jorge Xavier da Silva, 2001. 228 p.

XAVIER-DA-SILVA, Jorge; ZAIDAN, Ricardo Tavares (organizadores). **Geoprocessamento & análise ambiental**. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 2004. 368 p.

XU, Sue. Environmental fate of ethylenethiourea. **Environmental Monitoring & Pest Management**. Departament of Pesticide Regulation. Sacramento, CA. p. 1-9. 2000.

WAUCHOPE, R. D. The pesticide content of surface water drainage from agricultural fields: a review. **Journal of Environmental Quality**, v. 7, p. 459-472, 1978.

WEINER, Eugene R. **Applications of environmental chemistry: a practical guide for environmental**. Boca Raton: Lewis Publishers. USA, 2000.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Environmental Health Criteria 78 – Dithiocarbamate pesticides, ethylenethiourea and propylenethiourea: a general introduction. **International Programme on Chemical Safety**. Geneva. 1988.

_____. **Guidelines for drinking – water quality**. Second Addendum to Third Edition. Vol. 1. Geneva: WHO, 2008. Disponível em: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/fulltext.pdf. Acesso em: 27 de agosto de 2011.

12 ANEXOS

ANEXO I – CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÃO DE AGROTÓXICOS COMERCIALIZADOS EM MANHUAÇU-MG

Quadro 12.1 - Principais características das classes de agrotóxicos comercializados em Manhuaçu de 2007 a 2010.

Classe	Ingrediente ativo	Massa (kg)	Propriedades físico-químicas									Estimativa de risco		
			Solubilid em água 20°C (mg.L ⁻¹)	log K _{ow} (pH 7, 20°C)	PV 25°C (mPa)	K _H 25°C (Pam ³ .mol ⁻¹)	DT ₅₀ típica solo (dias)	DT ₅₀ fase aq. (dias)	GUS	K _{oc} (mL.g ⁻¹)	Câncer	LE	AD	SL
acaricida	cyhexatin	164,5	1	4,84	1,15E-03	0,02	50	-	0,61	4365	não	Pequeno	Grande	Grande
	enxofre	3.200,9	0,063	0,23	9,80E-02	5,00E-02	30	-	1,05	1950	não	Pequeno	Médio	Pequeno
acaricida-fungicida	2,4-D	15.464,0	23.180	-0,83	1,87E-02	1,30E-05	10	29	2,25	56	?	Médio	Pequeno	Médio
	acephate	176,1	790.000	-0,85	2,26E-01	5,30E-08	3	-	1,76	2	?	Pequeno	Pequeno	Médio
	chlorpyrifos	917,9	1,05	4,7	1,43	4,78E-01	50	5	0,15	8151	não	Pequeno	Grande	Grande
	deltamethrin	32,1	0,0002	4,6	1,24E-05	3,10E-02	13	17	-3,35	1,02E+07	?	Muito Pequeno	Médio	Pequeno
	endosulfan	1.661,4	0,32	4,75	8,30E-01	1,48	50	-	-0,1	11500	?	Muito Pequeno	Grande	Médio
	enxofre	3.200,9	0,063	0,23	9,80E-02	5,00E-02	30	-	1,05	1950	não	Pequeno	Médio	Pequeno
	fenpropathrin	78,4	0,33	6,04	7,60E-01	1,82E+01	34	1	0,46	5000	não	Pequeno	Médio	Pequeno
	fluazinam	32,0	0,135	4,03	7,50	2,59E+01	11	-	-0,22	16430	?	Muito Pequeno	Médio	Pequeno
	mancozeb	4.159,8	6,2	1,33	1,30E-02	5,90E-04	0,1	0,2	-1	998	sim	Muito Pequeno	Pequeno	Médio
	methamidophos	39,0	200.000	-0,79	2,30E	1,60E-06	3,5	16	2,18	1	não	Médio	Pequeno	Médio
	parathion-methyl	285,6	55	3	2,00E-01	8,57E-03	12	15	1,75	240	?	Pequeno	Pequeno	Grande
	profenofos	232,5	28	1,7	2,53	1,65E-03	7	-	0,59	2016	não	Pequeno	Médio	Médio
triazophos	385,1	35	3,55	1,33	4,90E-03	44	35	2,38	358	não	Médio	Médio	Grande	
bactericida-fungicida	hidróxido de cobre	24.707,1	0,506	0,44	1,00E-06	-	10.000	-	-0,32	12000	não	Muito Pequeno	Grande	Médio
	oxicloreto de cobre	7461,2	1,19	0,44	1,00E-05	-	10.000	-	-	-	-	DI	DI	DI
fungicida	azoxystrobin	222,5	6,7	2,5	1,10E-07	7,30E-09	70	46	2,53	423	não	Médio	Médio	Grande
	benzalkonium chloride	259,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	DI	DI	DI

Classe	Ingrediente ativo	Massa (kg)	Propriedades físico-químicas									Estimativa de risco		
			Solubilid em água 20°C (mg.L ⁻¹)	log K _{ow} (pH 7, 20°C)	PV 25°C (mPa)	K _H 25°C (Pam ³ .mol ⁻¹)	DT ₅₀ típica solo (dias)	DT ₅₀ fase aq. (dias)	GUS	K _{oc} (mL.g ⁻¹)	Câncer	LE	AD	SL
fungicida	boscalid	348,3	4,6	2,96	7,20E-04	5,18E-08	200	-	2,51	809	?	Médio	Médio	Grande
	captan	182,0	5,2	2,5	4,20E-03	3,00E-04	0,8	-	-0,2	97	sim	DI	DI	DI
	carbendazim	129,0	8	1,48	9,00E-02	3,60E-03	22	8,3	2,22	223	?	Médio	Pequeno	Médio
	chlorothalonil	218,5	0,81	2,94	7,60E-02	2,50E-02	22	0,1	1,44	850	?	Pequeno	Médio	Médio
	hidróxido de cobre	24.707,1	0,506	0,44	1,00E-06	-	10.000	-	-0,32	12000	não	Muito Pequeno	Grande	Médio
	oxicloreto de cobre	7461,2	1,19	0,44	1,00E-05	-	10.000	-	-	-	-	DI	DI	DI
	cymoxanil	101,5	780	0,67	1,50E-01	3,80E-05	0,7	0,3	-0,37	43,6	não	Muito Pequeno	Pequeno	Médio
	cyproconazole	689,7	93	3,09	2,60E-02	5,00E-05	114	300	2,9	390	?	Grande	Médio	Grande
	epoxiconazole	310,7	7,1	3,3	1,00E-02	4,71E-04	354	65,8	2,47	1073	?	Médio	Grande	Grande
	flutriafol	3.421,4	101	2,3	4,70E-04	1,27E-06	1.358	36	4,99	255	-	Grande	Médio	Grande
	iprodione	181,1	12,2	3,1	5,00E-04	7,00E-06	84	30	2,75	373	sim	Médio	Médio	Grande
	mancozeb	4.159,8	6,2	1,33	1,30E-02	5,90E-04	0,1	0,2	-1	998	sim	Muito Pequeno	Pequeno	Médio
	metiram	51,75	2	1,76	1,00E-02	5,40E-03	1	0,7	0	500000	sim	Pequeno	Pequeno	Pequeno
	pyraclostrobin	383,7	1,9	3,99	2,60E-05	5,31E-06	32	2	-0,06	11000	não	Muito Pequeno	Médio	Médio
	tebuconazole	505,7	36	3,7	1,30E-03	1,00E-05	62	42,6	2	769	?	Médio	Médio	Grande
	thiamethoxam	596,4	4.100	-0,13	6,60E-06	4,70E-10	50	30,6	3,66	70	?	Grande	Médio	Grande
thiophanate-methyl	1.633,0	20	1,45	8,80E-03	8,10E-05	0,6	3	-0,37	207	?	Muito Pequeno	Pequeno	Grande	
triadimenol	1.485,6	72	3,18	5,00E-04	3,50E-06	250	53	3,75	273	não	Grande	Médio	Grande	
trifloxystrobin	125,3	0,61	4,5	3,40E-03	2,30E-03	7	1,1	0,53	2377	não	Pequeno	Médio	Médio	
fungicida-inseticida	cartap	211,9	200.000	-0,95	1,00E-10	-	3	-	-	-	não	DI	DI	DI
	cyproconazole	689,7	93	3,09	2,60E-02	5,00E-05	114	300	2,9	390	?	Grande	Médio	Grande
	disulfoton	4.780,5	25	3,95	7,20E	1,60E-01	30	15	1,29	1345	não	Pequeno	Médio	Médio
	thiamethoxam	596,4	4.100	-0,13	6,60E-06	4,70E-10	50	30,6	3,66	70	?	Grande	Médio	Grande
	triadimenol	1.485,6	72	3,18	5,00E-04	3,50E-06	250	53	3,75	273	não	Grande	Médio	Grande

Classe	Ingrediente ativo	Massa (kg)	Propriedades físico-químicas									Estimativa de risco		
			Solubilid em água 20°C (mg.L ⁻¹)	log K _{ow} (pH 7, 20°C)	PV 25°C (mPa)	K _H 25°C (Pam ³ .mol ⁻¹)	DT ₅₀ típica solo (dias)	DT ₅₀ fase aq. (dias)	GUS	K _{oc} (mL.g ⁻¹)	Câncer	LE	AD	SL
herbicida	2,4-D	15.464,0	23.180	-0,83	1,87E-02	1,30E-05	10	29	2,25	56	?	Médio	Pequeno	Médio
	ametryn	192,5	200	2,63	3,65E-01	4,10E-04	37	-	2,35	316		Médio	Pequeno	Grande
	atrazine	585,0	35	2,7	3,90E-02	1,50E-04	75	-	3,75	100	?	Grande	Médio	Grande
	diuron	247,5	35,6	2,87	1,15E-03	2,00E-06	75,5	8,8	1,83	1067	?	Médio	Grande	Grande
	fluazifop-p-butil	30,8	0,93	4,5	1,20E-01	5,60E-02	28	1,5	0,34	5836	-	Pequeno	Médio	Médio
	fomesafen	39,7	50	-1,2	4,00E-03	2,00E-07	86	-	4,45	50	não	Grande	Médio	Grande
	glyphosate	64.747,7	10.500	-3,2	1,31E-02	2,10E-07	12	2,5	-0,36	21699	não	Muito Pequeno	Médio	Médio
	metamitron	336,0	1.770	0,85	7,44E-04	8,95E-08	30	10,5	3,09	80,7	não	Grande	Pequeno	Médio
	MSMA	2.405,3	580.000	-3,1	-	-	200	-	-	-	?	DI	DI	DI
	oxifluorfen	46,3	0,116	4,86	2,60E-02	2,38E-02	35	-	-0,14	12233	?	Muito Pequeno	Médio	Médio
	paraquat dichloride	182,0	620.000	-4,5	1,00E-02	4,00E-09	365	-	-2,56	100000	?	DI	DI	DI
	picloram	829,2	560	-1,92	8,00E-05	3,00E-07	90	80,8	4,8	35	?	Grande	Médio	Grande
propanil	9,8	225	2,29	2,00E-02	1,74E-04	2	-	0,42	400	?	Pequeno	Pequeno	Médio	
simazine	62,8	5	2,3	8,10E-04	5,60E-05	60	46	3,35	130	?	Grande	Médio	Grande	
inseticida	cartap	211,9	200.000	-0,95	1,00E-10	-	3	-	-	-	não	DI	DI	DI
	chlorpyrifos	917,9	1,05	4,7	1,43	4,78E-01	50	5	0,15	8151	não	Pequeno	Grande	Grande
	deltamethrin	32,1	0,0002	4,6	1,24E-05	3,10E-02	13	17	-3,35	1,02E+07	?	Muito Pequeno	Médio	Pequeno
	endosulfan	1.661,4	0,32	4,75	8,30E-01	1,48	50	-	-0,1	11500	?	Muito Pequeno	Grande	Médio
	fosfeto de alumínio	317,1	260	1,05	1,00E-05	3,33E+04	0,2	-	-	-	-	DI	DI	DI
	imidacloprid	662,4	610	0,57	4,00E-07	1,70E-10	191	30	3,76	225	não	Grande	Médio	Grande

Classe	Ingrediente ativo	Massa (kg)	Propriedades físico-químicas									Estimativa de risco		
			Solubilid em água 20°C (mg.L ⁻¹)	log K _{ow} (pH 7, 20°C)	PV 25°C (mPa)	K _H 25°C (Pam ³ .mol ⁻¹)	DT ₅₀ típica solo (dias)	DT ₅₀ fase aq. (dias)	GUS	K _{oc} (mL.g ⁻¹)	Câncer	LE	AD	SL
inseticida	mancozeb	4.159,8	6,2	1,33	1,30E-02	5,90E-04	0,1	0,2	-1	998	sim	Muito Pequeno	Pequeno	Médio
	methomyl	147,7	55.000	1,24	7,20E-01	2,13E-06	7	2,9	2,2	25,2	não	Médio	Pequeno	Médio
	novaluron	99,9	0,003	4,3	1,60E-02	2,00	72	0,95	0,03	9598	não	Pequeno	Grande	Médio
	phenthoate	39,7	11	3,69	5,30	5,55E-04	35	-	1,54	1000	não	Pequeno	Médio	Médio
	profenofos	232,5	28	1,7	2,53	1,65E-03	7	-	0,59	2016	não	Pequeno	Médio	Médio
	tebuconazole	505,7	36	3,7	1,30E-03	1,00E-05	62	42,6	2	769	?	Médio	Médio	Grande
	thiamethoxam	596,4	4.100	-0,13	6,60E-06	4,70E-10	50	30,6	3,66	70	?	Grande	Médio	Grande
	triflumuron	39,1	0,04	4,9	2,00E-04	1,79E-03	22	2,6	-0,11	11981	não	Muito Pequeno	Médio	Pequeno
inseticida-nematicida	terbufos	900,0	4,5	4,51	3,46E+01	2,70	8	-	1,17	500	não	Pequeno	Pequeno	Médio

Legenda: LE: Lixiviação, AD: adsorção na superfície (solo/sedimento), SL: solubilização, DI: dados insuficientes, ?: possibilidade

Fonte: IUPAC (2010), IMA (2011), Goss (1992), Agrolink (2009).

Quadro 12.2 - Principais doenças/problemas das culturas de café de Manhuaçu, agrotóxicos recomendados e características correlatas.

Doenças / Problemas	Ingredientes Ativos dos Agrotóxicos Recomendados	Volatilidade (PV a 25°C)	Consumo no período de 2007 a 2010 (kg)	Estimativa de risco		
				Gustafson	Goss	
				GUS	AD	SL
Ferrugem (<i>Hemileia vastatrix</i>)	azoxystrobin	Baixa	222,5	Médio	Médio	Alto
	cyproconazole	Alta	689,7	Alto	Médio	Alto
	epoxiconazole	Alta	310,7	Médio	Alto	Alto
	flutriafol	Alta	3.421,4	Alto	Médio	Alto
	hidróxido de cobre	Média	24.707,1	Baixo	Alto	Médio
	mancozeb	Alta	4.159,8	Baixo	Baixo	Médio
	pyraclostrobin	Média	383,7	Baixo	Médio	Médio
	tebuconazole	Alta	505,7	Médio	Médio	Alto
	triadimenol	Alta	1.485,6	Alto	Médio	Alto
	trifloxystrobin	Alta	125,3	Baixo	Médio	Médio
Ferrugem (<i>Hemileia vastatrix</i>) e bicho mineiro (<i>Leucoptera coffeella</i>)	cyproconazole	Alta	689,7	Alto	Médio	Alto
	disulfoton	Alta	4.780,5	Baixo	Médio	Médio
	thiamethoxam	Média	596,4	Alto	Médio	Alto
	triadimenol	Alta	1.485,6	Alto	Médio	Alto
Cercóspora ou mancha do olho pardo (<i>Cercospora coffeicola</i>)	azoxystrobin	Baixa	222,5	Médio	Médio	Alto
	cyproconazole	Alta	689,7	Alto	Médio	Alto
	difenoconazole	Média	11,81	Baixo	Alto	Alto
	epoxiconazole	Alta	310,7	Médio	Alto	Alto
	pyraclostrobin	Média	383,7	Baixo	Médio	Médio
	tebuconazole	Alta	505,7	Médio	Médio	Alto
	trifloxystrobin	Alta	125,3	Baixo	Médio	Médio

Doenças / Problemas	Ingredientes Ativos dos Agrotóxicos Recomendados	Volatilidade (PV a 25°C)	Consumo no período de 2007 a 2010 (kg)	Estimativa de risco		
				Gustafson	Goss	
				GUS	AD	SL
Mancha aureolada (<i>Pseudomonas garcae</i>)	mancozeb	Alta	4.159,8	Baixo	Baixo	Médio
Phoma do cafeeiro (<i>Phoma spp</i>)	azoxystrobin	Baixa	222,5	Médio	Médio	Alto
	difenoconazole	Média	11,81	Baixo	Alto	Alto
	tebuconazole	Alta	505,7	Médio	Médio	Alto
Mancha ascochyta (<i>Ascochyta spp</i>)	tebuconazole	Alta	505,7	Médio	Médio	Alto
Bicho mineiro (<i>Leucoptera coffeella</i>)	cartap	Baixa	211,9	DI	DI	DI
	cypermethrin	Alta	17,40	Baixo	Alto	M
	cyproconazole	Alta	689,7	Alto	Médio	Alto
	chlorpyrifos	Alta	917,9	Baixo	Alto	Alto
	deltamethrin	Média	32,1	Baixo	Médio	Baixo
	disulfoton	Alta	4.780,5	Baixo	Médio	Médio
	fenpropathrin	Alta	78,4	Baixo	Médio	Baixo
	imidacloprid	Baixa	662,4	Alto	Médio	Alto
	lambda-cyhalothrin	Alta	10,81	Baixo	Médio	Baixo
	lufenuron	Alta	7,4	Baixo	Médio	Baixo
	profenofos	Alta	232,5	Baixo	Médio	Médio
	terbufos	Alta	900	Baixo	Baixo	Médio
	thiamethoxam	Média	596,4	Alto	Médio	Alto
	triadimenol	Alta	1.485,6	Alto	Médio	Alto
Broca do cafeeiro (<i>Hypothenemus hampei</i>)	chlorpyrifos	Alta	917,9	Baixo	Alto	Alto
	endosulfan	Alta	1661,4	Baixo	Alto	Médio

Doenças / Problemas	Ingredientes Ativos dos Agrotóxicos Recomendados	Volatilidade (PV a 25°C)	Consumo no período de 2007 a 2010 (kg)	Estimativa de risco		
				Gustafson	Goss	
				GUS	AD	SL
Ácaro vermelho (<i>Oligonychus ilicis</i>)	enxofre	Alta	3.200,9	Baixo	Médio	Baixo
	fenpropathrin	Alta	78,4	Baixo	Médio	Baixo
Cigarra do cafeeiro (<i>Quesada gigas</i>)	cyproconazole	Alta	689,7	Alto	Médio	Alto
	disulfoton	Alta	4.780,5	Baixo	Médio	Médio
	imidacloprid	Baixa	662,4	Alto	Médio	Alto
	terbufos	Alta	900	Baixo	Baixo	Médio
	thiamethoxam	Média	596,4	Alto	Médio	Alto
	triadimenol	Alta	1.485,6	Alto	Médio	Alto
Ervas daninhas	glyphosate	Alta	64.747,7	Baixo	Médio	Médio
	2,4 - D	Alta	15.464,0	Médio	Baixo	Médio

Legenda: LE: lixiviação, AD: adsorção na superfície (solo/sedimento), SL: solubilização, DI: dados indisponíveis.

Fonte: IUPAC (2010), IMA (2011), Goss (1992), EMATER (2007)

ANEXO II - DIAGRAMAS DE COAGULAÇÃO

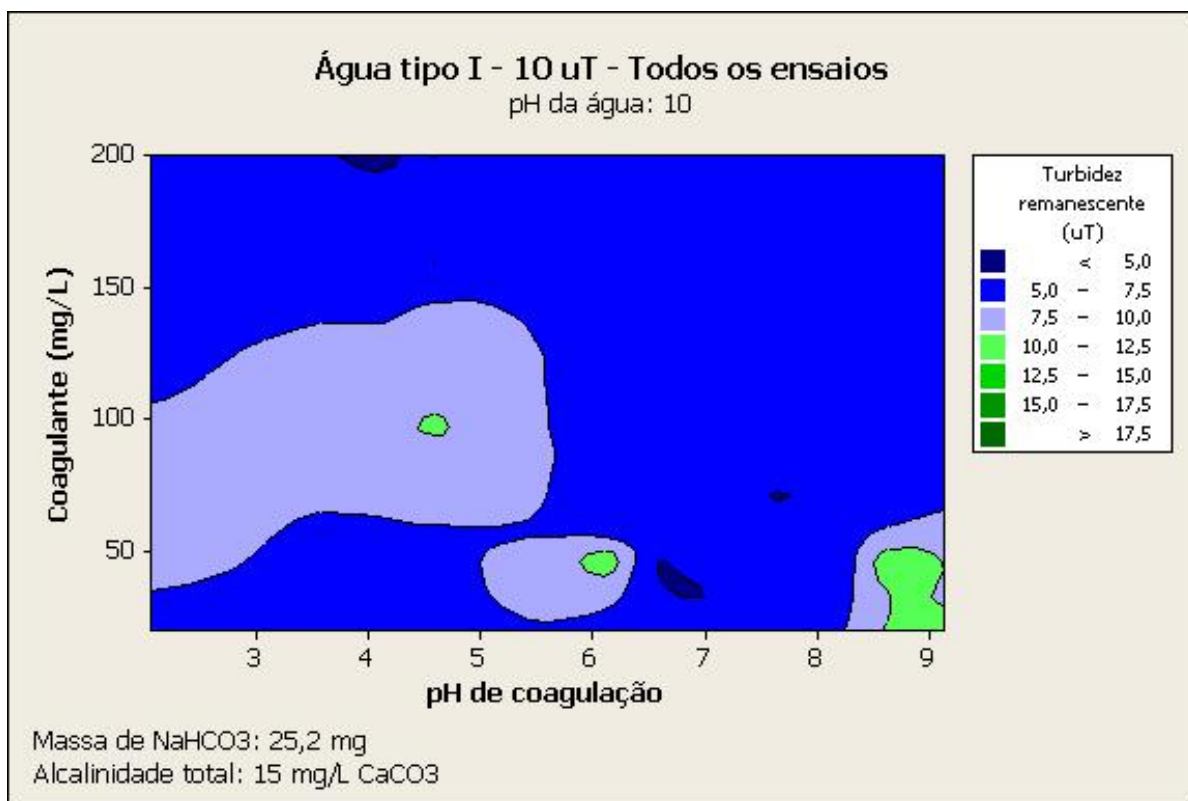


Figura 12.1 - Diagrama de coagulação – Água Tipo I.

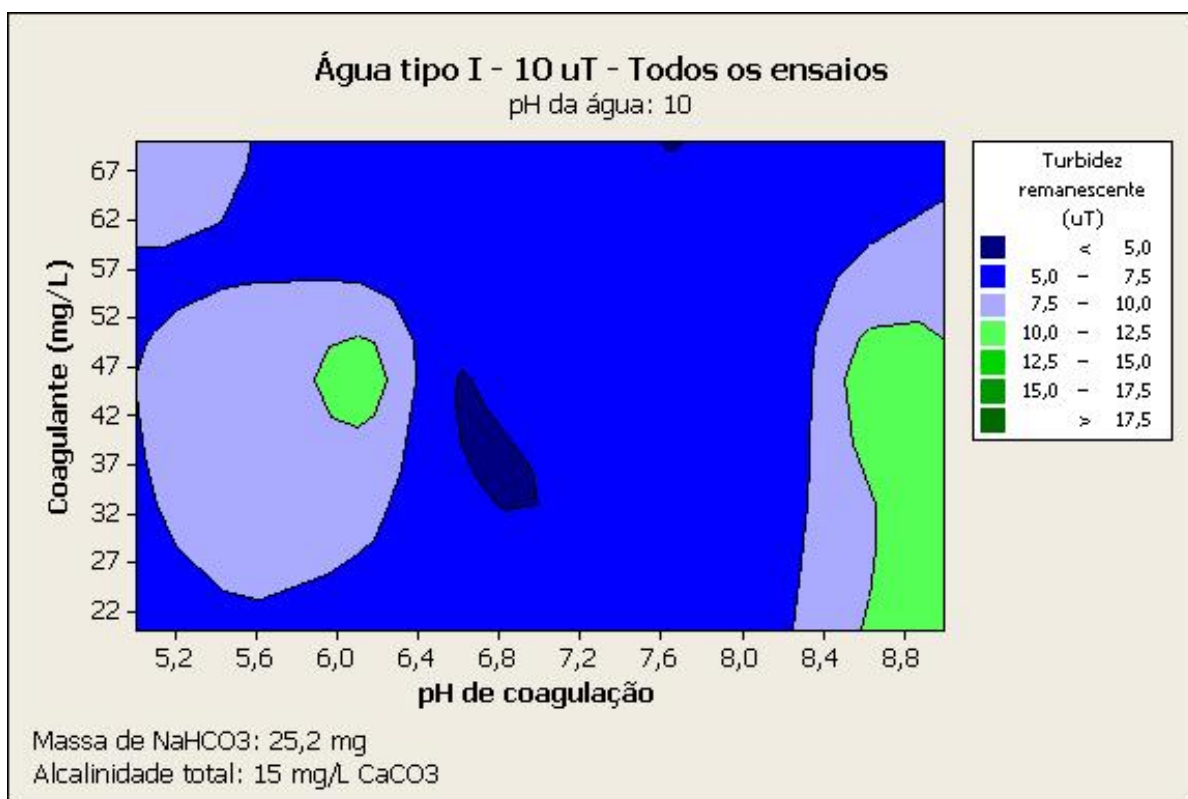


Figura 12.2 - Detalhe do diagrama de coagulação – Água Tipo I.

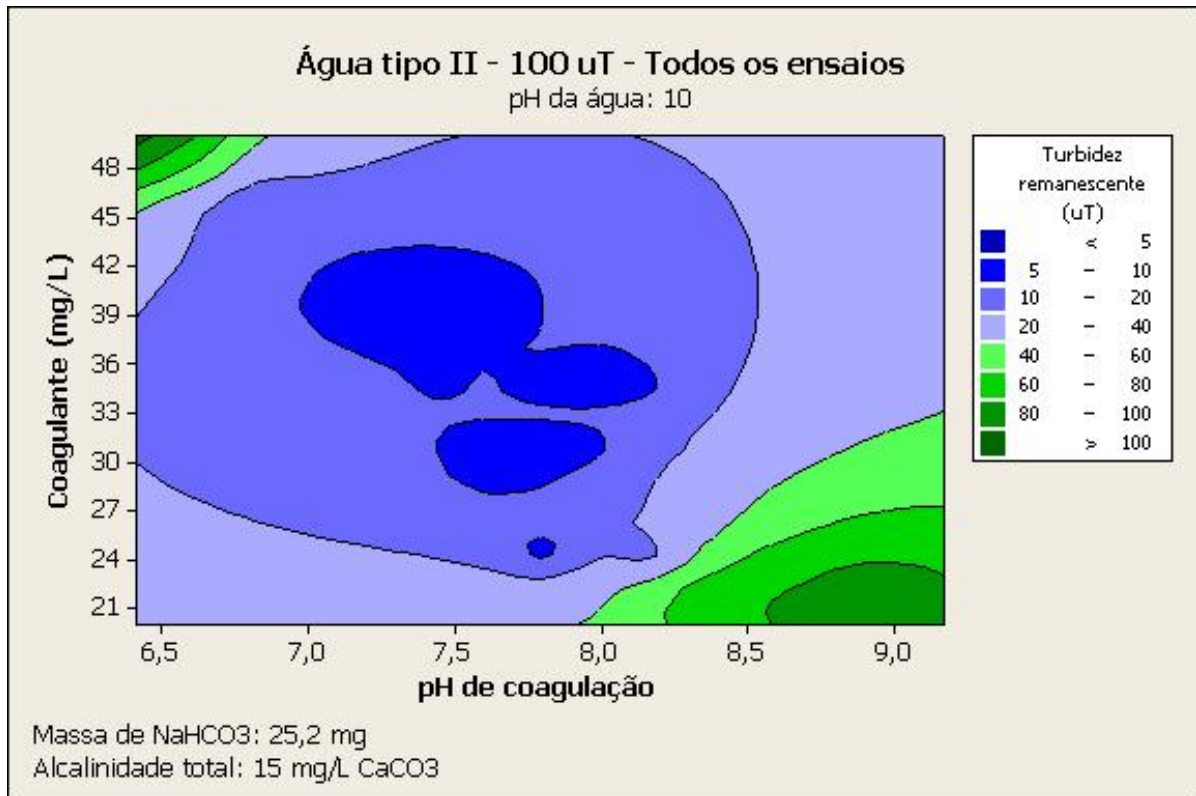


Figura 12.3 - Diagrama de coagulação – Água Tipo II.

ANEXO II (continuação) - DIAGRAMAS DE COAGULAÇÃO

Quadro 12.3 – Resultados de *Jar Test*: variação do pH da água⁴⁸

Massa de NaHCO ₃ : 25,2 mg Alcalinidade total: 15 mg.L ⁻¹ CaCO ₃ Coagulante: 30 mg.L ⁻¹		Massa de NaHCO ₃ : 25,2 mg Alcalinidade total: 15 mg.L ⁻¹ CaCO ₃ Coagulante: 30 mg.L ⁻¹	
Turbidez: 101 uT; Cor: 429,73 uT		Turbidez: 10,6 uT ; Cor: 39,09 uH	
pH da água	Turbidez remanescente (uT)	pH da água	Turbidez remanescente (uT)
7,99	105,00	8,08	10,7
9,04	98,50	9,09	13,6
9,52	101,01	9,53	10,5
9,97	8,29	10,07	3,89
10,53	64,70	10,97	64,70
10,99	32,00	10,51	35,8
Turbidez: 100 uT; Cor: 382,16 uH		Turbidez: 10,6 uT; Cor: 40,53	
pH da água	Turbidez remanescente (uT)	pH da água	Turbidez remanescente (uT)
8,03	100,00	8,89	10,06
9,05	99,90	9,15	11,10
9,48	97,80	9,70	10,80
9,98	3,34	10,07	3,73
10,49	83,70	10,30	10,50
10,99	26,00	10,51	75,20
Turbidez: 101 uT; Cor: 392,10 uH		Turbidez: 10 uT; Cor: 73,18 uH	
pH da água	Turbidez remanescente (uT)	pH da água	Turbidez remanescente (uT)
7,98	100,00	7,96	12,80
9,06	100,00	9,06	10,50
9,48	99,20	9,49	11,20
10,01	6,21	10,00	7,04
10,47	99,60	10,63	52,30
10,82	71,40	10,97	81,10

⁴⁸ Objetiva selecionar o pH que resulta na menor turbidez remanescente.

Quadro 12.4 - Resultados de *Jar Test*: variação da dosagem de coagulante⁴⁹

Massa de NaHCO ₃ : 25,2 mg Alcalinidade total: 15 mg.L ⁻¹ CaCO ₃ pH da água inicial : 10		
Turbidez: 10,5 uT; Cor: 40,08 uH		
Coagulante (mg.L ⁻¹)	pH de coagulação	Turbidez remanescente (uT)
20	9,01	10,50
22,5	8,69	10,30
25	7,99	6,38
30	7,68	6,80
35	6,89	2,97
40	6,70	3,06
Turbidez: 10,2 uT; Cor: 39,23 uH		
Coagulante (mg.L ⁻¹)	pH de coagulação	Turbidez remanescente (uT)
20	9,14	11,50
22,5	8,80	10,50
25	7,97	4,91
30	7,79	5,97
35	7,14	4,86
40	6,79	4,31
Turbidez: 10,9 uT; Cor: 39,38 uH		
Coagulante (mg.L ⁻¹)	pH de coagulação	Turbidez remanescente (uT)
20	9,10	11,50
22,5	8,60	11,40
25	8,07	8,24
30	7,75	6,16
35	7,40	7,49
40	7,02	4,94
Turbidez: 9,93 uT; Cor: 37,46 uH		
Coagulante (mg.L ⁻¹)	pH de coagulação	Turbidez remanescente (uT)
37,5	6,92	4,51
40	7,24	4,83
42	6,75	3,50
42,5	6,70	4,48
45	6,27	3,23
47,5	6,29	3,66
Turbidez: 10,2 uT; Cor: 35,51 uH		
Coagulante (mg.L ⁻¹)	pH de coagulação	Turbidez remanescente (uT)
37,5	7,78	7,72
40	7,50	6,33
42	7,53	7,62
42,5	7,54	5,55
45	7,51	7,21
47,5	7,76	3,73
Turbidez: 10,6 uT; Cor: 40,52 uH		
Coagulante (mg.L ⁻¹)	pH de coagulação	Turbidez remanescente (uT)
37,5	6,04	11,10
40	5,67	11,00
42	6,02	11,50
42,5	6,21	6,13
45	6,09	11,60
47,5	6,13	11,30

⁴⁹ Objetiva selecionar a melhor dosagem de coagulante (menor turbidez e cor), no pH previamente selecionado.

Turbidez: 10,3 uT; Cor: 39,09 uH		
Coagulante (mg.L ⁻¹)	pH de coagulação	Turbidez remanescente (uT)
37,5	7,90	3,54
40	7,88	5,33
42	7,87	5,24
42,5	7,86	3,59
45	7,87	4,33
47,5	7,72	3,41
Turbidez: 10,08 uT; Cor: -		
Coagulante (mg.L ⁻¹)	pH de coagulação	Turbidez remanescente (uT)
40	8,74	19,10
45	8,36	14,70
50	7,93	5,02
55	7,99	6,35
60	8,19	6,92
65	2,05	10,00
Turbidez: 10,30 uT; Cor: 37,96 uH		
Coagulante (mg.L ⁻¹)	pH de coagulação	Turbidez remanescente (uT)
40	8,07	3,88
45	7,92	4,71
50	7,99	4,59
55	7,84	4,10
60	7,80	3,39
65	7,84	3,25
Turbidez: 9,96 uT; Cor: 39,88 uH		
Coagulante (mg.L ⁻¹)	pH de coagulação	Turbidez remanescente (uT)
40	8,63	18,70
45	7,84	7,36
50	8,07	5,90
55	7,92	4,77
60	7,75	5,55
65	7,85	4,95
Turbidez: 10,00 uT Cor: 32,45 uH		
Coagulante (mg.L ⁻¹)	pH de coagulação	Turbidez remanescente (uT)
40	8,28	6,09
45	8,08	4,79
50	7,95	5,43
55	7,66	7,24
60	7,52	5,55
65	7,33	3,38
Turbidez: 10,06 uT; Cor: 38,41 uH		
Coagulante (mg.L ⁻¹)	pH de coagulação	Turbidez remanescente (uT)
40	7,90	6,66
45	7,96	7,17
50	8,78	17,00
55	7,18	4,17
60	6,90	4,99
65	7,10	5,53
Turbidez: 10,7 uT; Cor: 41,89 uH		
Coagulante (mg.L ⁻¹)	pH de coagulação	Turbidez remanescente (uT)
40	7,83	4,34
45	7,77	4,75
50	7,69	4,43
55	7,72	3,72
60	7,77	4,35
65	7,82	2,56

Turbidez: 9,98 uT; Cor: 64,34 uH		
Coagulante (mg.L ⁻¹)	pH de coagulação	Turbidez remanescente (uT)
80	5,30	9,85
100	4,84	7,91
120	4,64	7,04
140	4,55	9,08
160	4,53	7,68
200	4,50	7,76
Turbidez: 10,5 uT; Cor: 75,63 uH		
Coagulante (mg.L ⁻¹)	pH de coagulação	Turbidez remanescente (uT)
80	5,02	10,01
100	4,52	11,80
120	4,44	8,37
140	4,35	7,84
160	4,28	6,49
200	4,16	5,26
Turbidez: 10,10 uT; Cor: 63,8 uH		
Coagulante (mg.L ⁻¹)	pH de coagulação	Turbidez remanescente (uT)
80	5,55	7,25
100	4,98	7,37
120	4,49	12,40
140	4,40	5,64
160	4,27	5,15
200	4,06	3,64
Turbidez: 102 uT; Cor: 387,9 uH		
Coagulante (mg.L ⁻¹)	pH de coagulação	Turbidez remanescente (uT)
25,00	7,84	4,45
30,00	7,60	5,40
35,00	8,03	4,47
40,00	7,20	5,28
45,00	6,84	9,73
50,00	6,41	106,00
Turbidez: 102 uT; Cor: 363,4 uH		
Coagulante (mg.L ⁻¹)	pH de coagulação	Turbidez remanescente (uT)
20	8,49	83,10
22,5	8,34	61,60
25	8,17	7,66
30	7,77	5,09
35	7,52	12,09
40	7,32	6,03
Turbidez: 100 uT; Cor: 385,41 uH		
Coagulante (mg.L ⁻¹)	pH de coagulação	Turbidez remanescente (uT)
20	8,87	97,70
22,5	8,45	93,40
25	8,25	16,80
30	7,99	9,03
35	7,72	8,73
40	7,37	7,22
Turbidez: 100 uT; Cor: 406,26 uH		
Coagulante (mg.L ⁻¹)	pH de coagulação	Turbidez remanescente (uT)
20	9,17	94,40
22,5	8,87	90,50
25	8,25	36,60
30	7,99	7,48
35	7,50	6,90
40	7,59	6,77

ANEXO III – CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2007, Quantachrome Instruments
version 9.0



Analysis		Report	
Operator: llda	Date: 2010/04/27	Operator:	Date: 4/27/2010
Sample ID: hm96032010	Filename:	C:\QCdata\Physisorb\hm96032010 Caulim Alexandra.qps	
Sample Desc:	Comment:		
Sample weight: 0.692 g	Sample Volume: 0.266154 cc	Sample Density:	2.6 g/cc
Outgas Time: 0.0 hrs	OutgasTemp: 0.0 C		
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 77.3 K		
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)	Equil time: 60/60 sec (ads/des)	Equil timeout:	180/180 sec (ads/de
Analysis Time: 126.3 min	End of run: 2010/04/27 10:22:32	Instrument:	Nova Station A
Cell ID: 3			

Data Reduction Parameters

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å²		

Multi-Point BET

Relative Pressure	Volume @ STP	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure	Volume @ STP	1 / [W((Po/P) - 1)]
[P/Po]	[cc/g]		[P/Po]	[cc/g]	
2.34124e-02	1.0921	1.7564e+01	2.16810e-01	1.5412	1.4372e+02
8.62292e-02	1.2861	5.8709e+01	2.80964e-01	1.6800	1.8609e+02
1.51651e-01	1.4136	1.0118e+02	3.00565e-01	1.7234	1.9951e+02

MBET summary

Slope =	655.357
Intercept =	2.055e+00
Correlation coefficient, r =	0.999990
C constant =	319.982
Surface Area =	5.297 m²/g

Single Point Surface Area

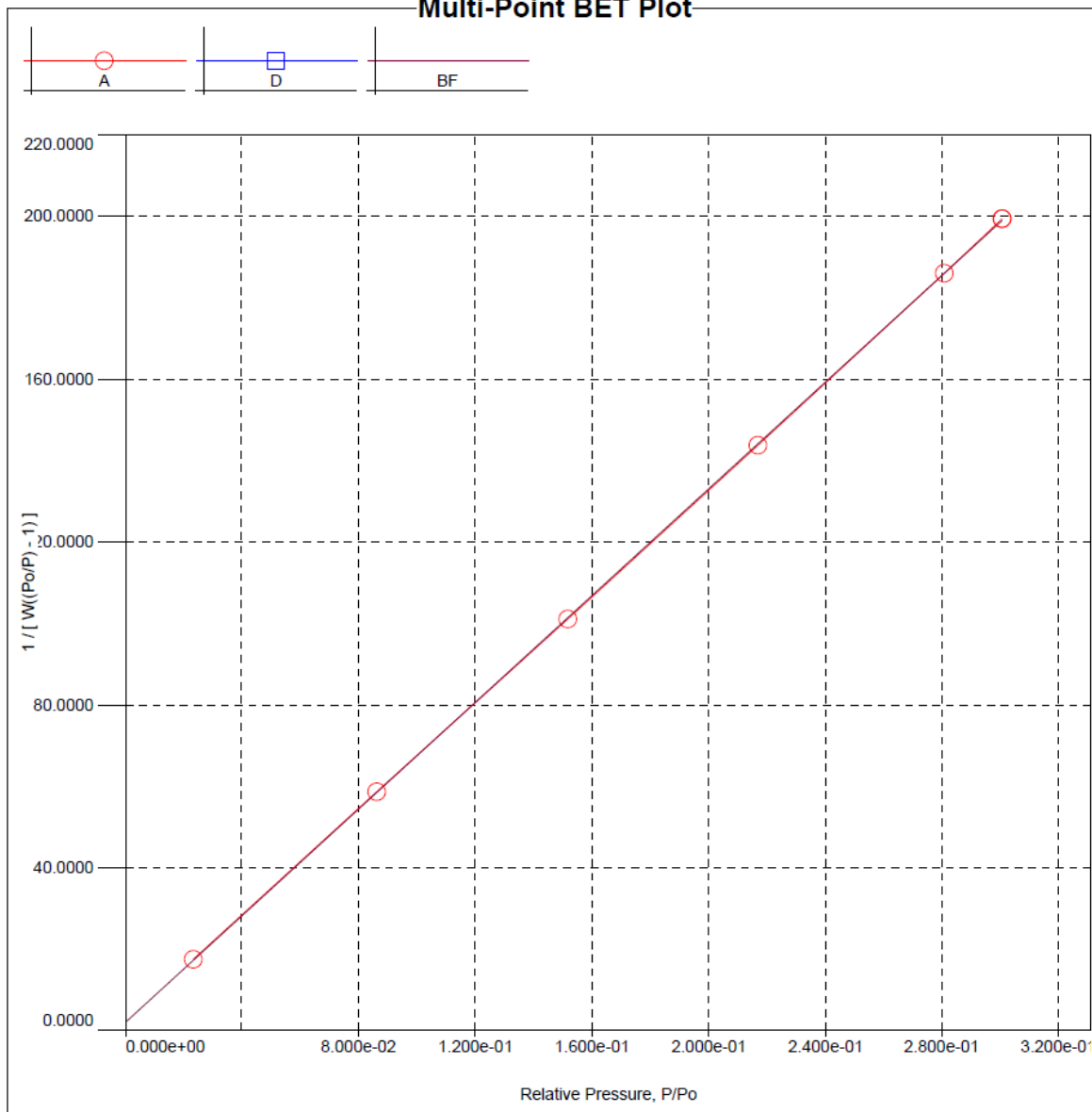
Relative Pressure	Volume @ STP	1 / [W((P/Po) - 1)]	Slope	Surf. Area
[P/Po]	[cc/g]			[m²/g]
3.00565e-01	1.7234	1.9951e+02	663.7701	5.2466

Analysis
Operator: llda
Sample ID: hm96032010

Date: 2010/04/27
Filename:

Report
Operator: Caulim Alexandra.qps
Date: 4/27/2010

Multi-Point BET Plot



Analysis
Operator: llda
Sample ID: hm96032010

Date: 2010/04/27
Filename:

Report
Operator: C:\QCdata\Physisorb\hm96032010
Date: 4/27/2010
Caulim Alexandra.qps

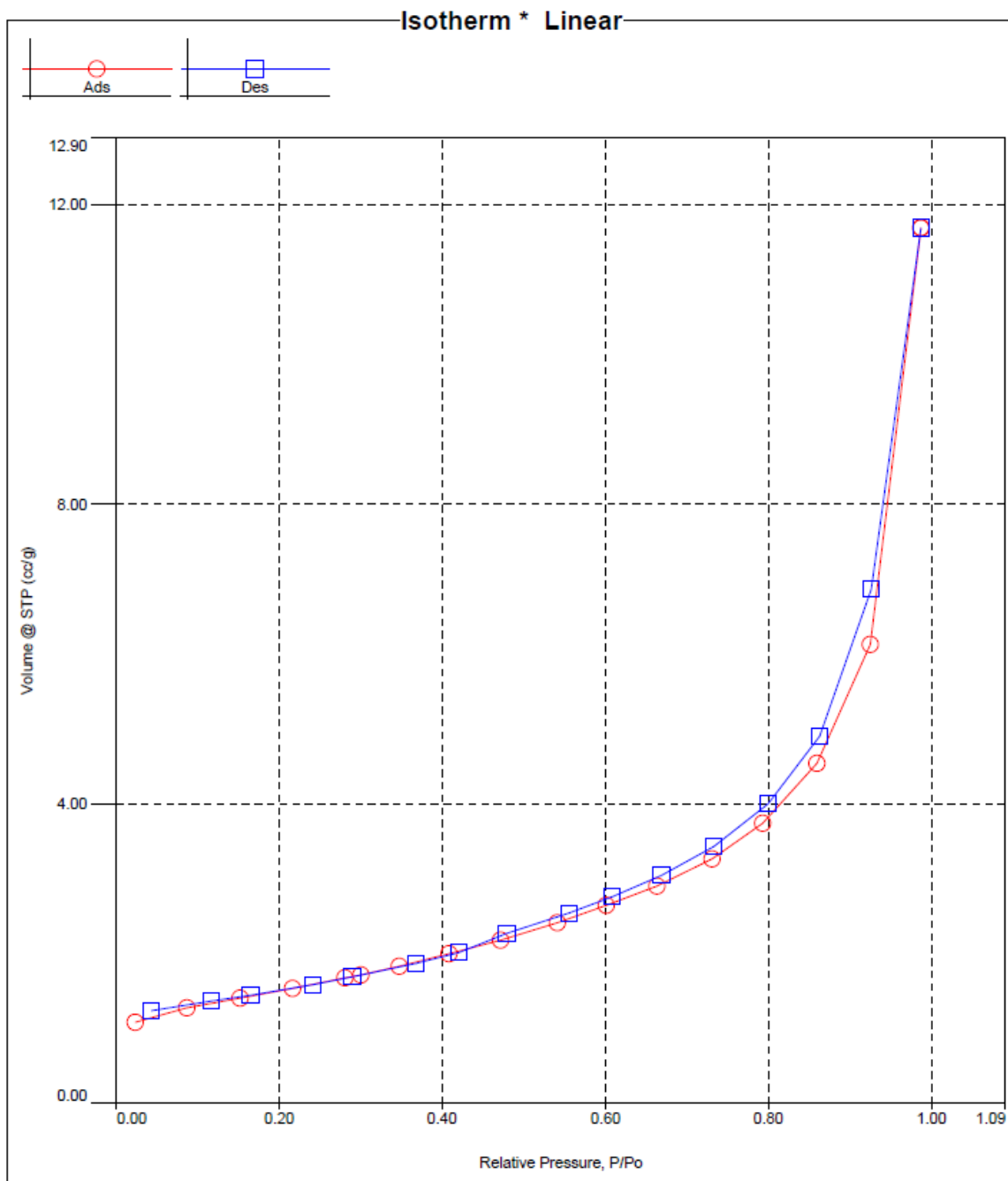
Isotherm

Relative Pressure	Volume @ STP	Relative Pressure	Volume @ STP	Relative Pressure	Volume @ STP
	[cc/g]		[cc/g]		[cc/g]
2.34124e-02	1.0921	6.63600e-01	2.9124	6.08721e-01	2.7658
8.62292e-02	1.2861	7.30923e-01	3.2759	5.55798e-01	2.5511
1.51651e-01	1.4136	7.92480e-01	3.7432	4.79037e-01	2.2716
2.16810e-01	1.5412	8.58961e-01	4.5463	4.20356e-01	2.0197
2.80964e-01	1.6800	9.24908e-01	6.1377	3.68066e-01	1.8760
3.00565e-01	1.7234	9.87354e-01	11.6903	2.89899e-01	1.6951
3.46880e-01	1.8348	9.26005e-01	6.8700	2.41490e-01	1.5952
4.08715e-01	1.9996	8.62879e-01	4.9098	1.65046e-01	1.4561
4.70921e-01	2.1886	7.99174e-01	4.0044	1.16729e-01	1.3755
5.40733e-01	2.4223	7.32724e-01	3.4314	4.25658e-02	1.2476
6.01587e-01	2.6513	6.68585e-01	3.0465		

Analysis
Operator:llda
Sample ID: hm96032010

Date:2010/04/27
Filename:

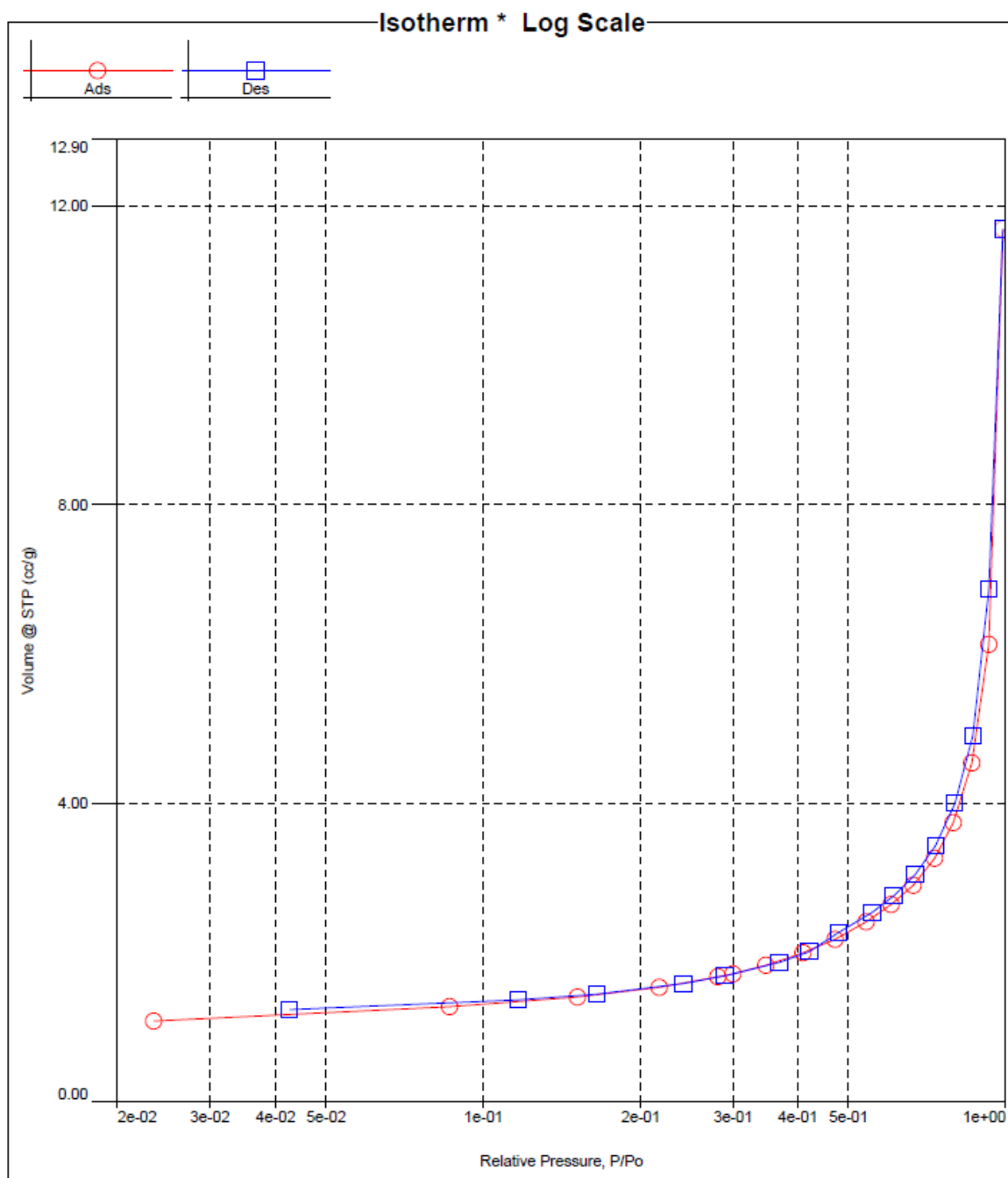
Report
Operator:
Date:4/27/2010
C:\QCdata\Physisorb\hm96032010 Caulim Alexandra.qps



Analysis
Operator: llda
Sample ID: hm96032010

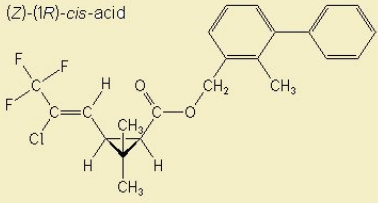
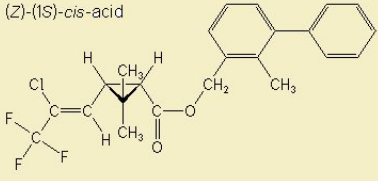
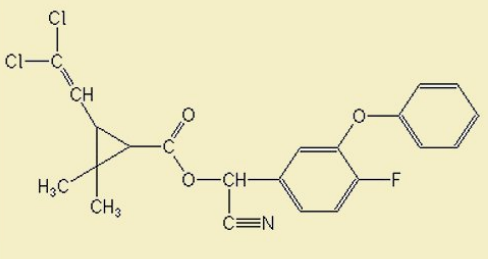
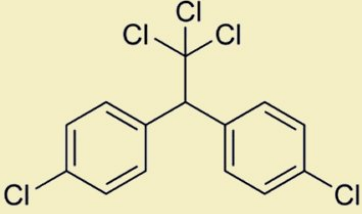
Date: 2010/04/27
Filename:

Report
Operator:
Date: 4/27/2010
C:\QCdata\Physisorb\hm96032010 Caulim Alexandra.qps

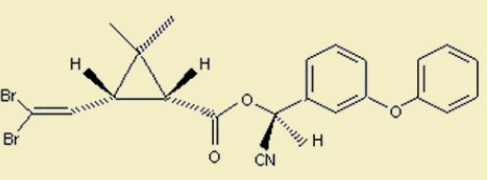
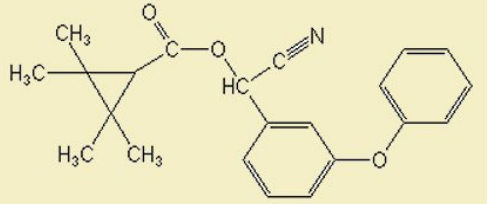
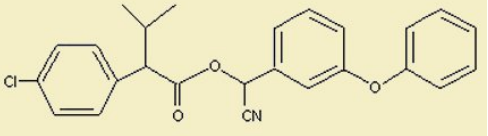
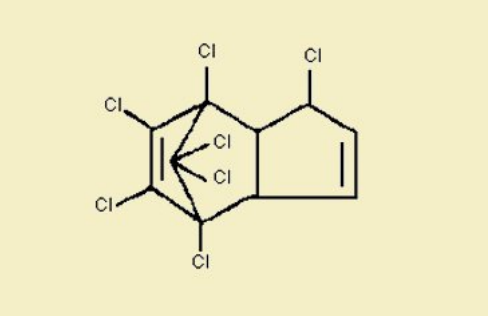
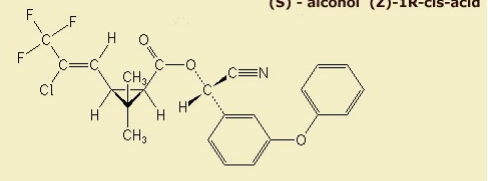
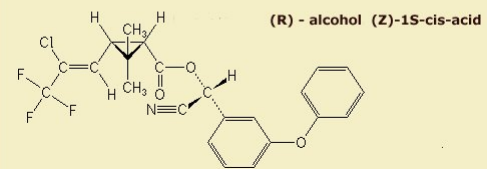
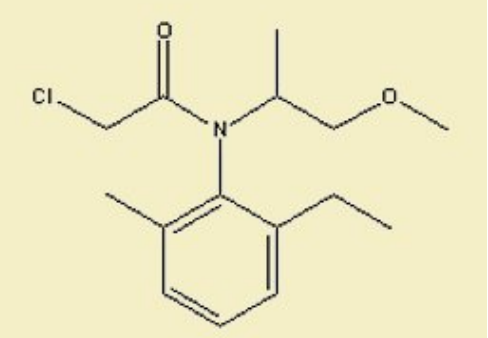


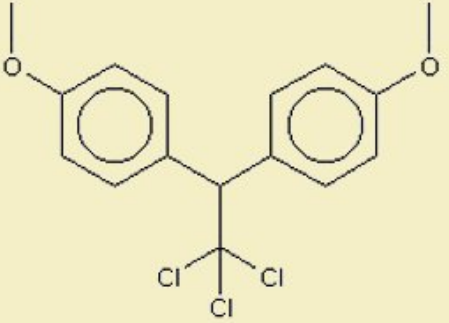
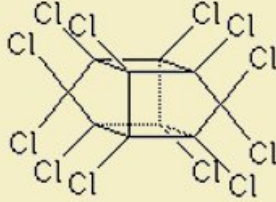
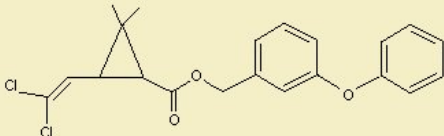
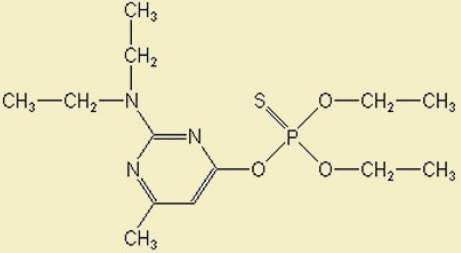
ANEXO IV – ESTRUTURA, GRUPO QUÍMICO E MASSA MOLAR DOS AGROTÓXICOS CONSTATADOS EM DOM CORRÊA

Quadro 12.5 - Agrotóxicos detectados por CG/EM-EM na águas da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa.

Princípio Ativo Classe (Introdução – vigência/situação ⁵⁰)	Estrutura	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Grupo Químico
<p align="center">Bifenthrin Inseticida/acaricida (1984)</p>	<p align="center">(Z)-(1R)-cis-acid</p>  <p align="center">(Z)-(1S)-cis-acid</p> 	422,88	Piretróide
<p align="center">Cyfluthrin Inseticida (1983 - 31/12/2013)</p>		434,29	Piretróide
<p align="center">DDT dichlorodiphenyltrichloroethane Inseticida (1944 - expirado) Incluído no Anexo III da Convenção de Roterdã</p>		354,49	Oragno clorado

⁵⁰ Situação em relação a inclusão no Anexo III da Convenção de Roterdã (substâncias extremamente perigosas) e em relação a Diretiva 91/414/CEE, que se refere a Diretiva do Conselho relativa à comercialização de produtos fitossanitários. O Anexo I da referida Diretiva é referente aos ingredientes ativos cujas incorporações às formulações dos produtos fitossanitários estão autorizadas.

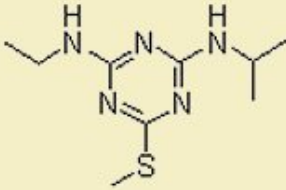
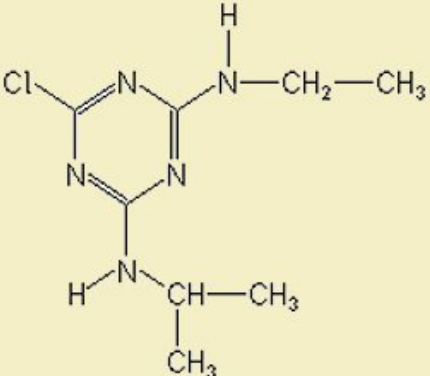
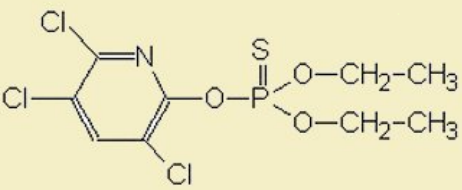
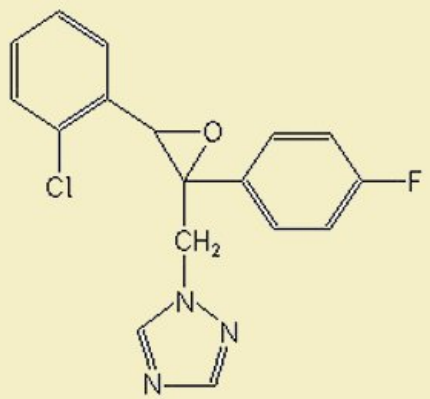
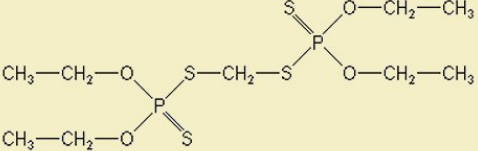
Princípio Ativo Classe (Introdução – vigência/situação ⁵⁰)	Estrutura	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Grupo Químico
Deltamethrin Inseticida (1984 - 31/10/2013)		505,2	Piretróide
Fenpropathrin Inseticida e Acaricida (1980 – expirado)		349,42	Piretróide
Fenvalerate Inseticida e Acaricida (1976 – expirado)		419,90	Piretróide
Heptachlor Inseticida (1951 – expirado) Incluído no Anexo III da Convenção de Roterdã		373,32	Organo clorado
Lambda-cyhalothrin Inseticida (1985 - 31/12/2011)	<p>(S) - alcohol (Z)-1R-cis-acid</p>  <p>(R) - alcohol (Z)-1S-cis-acid</p> 	449,85	Piretróide
Metolachlor Herbicida (1976 – excluído do Anexo I)		283,8	Cloroace tamida

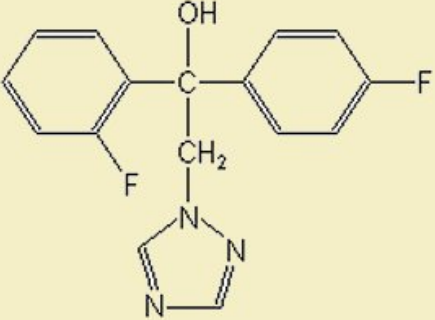
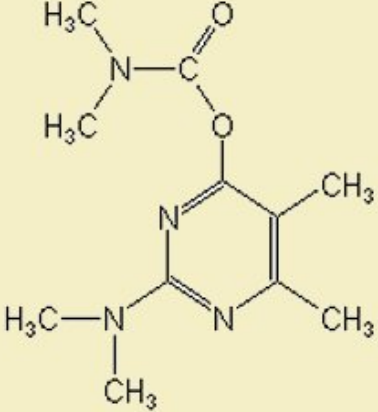
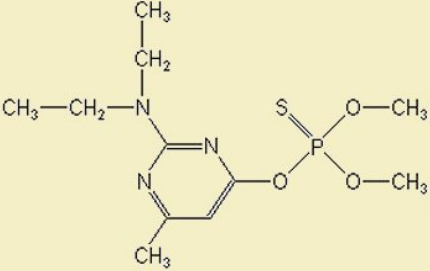
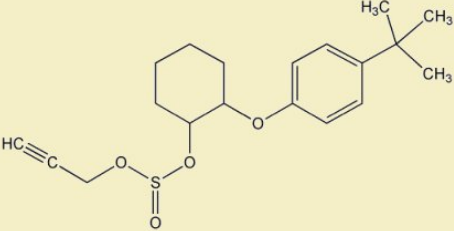
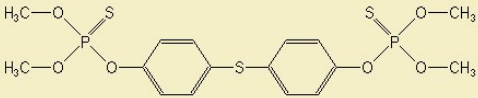
Princípio Ativo Classe (Introdução – vigência/situação ⁵⁰)	Estrutura	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Grupo Químico
Methoxychlor Inseticida (1948 – expirado)		345,65	Organo clorado
Mirex Inseticida (expirado)		545,54	Organo clorado
Permethrin Inseticida (1973 – expirado)		391,3	Piretróide
Pirimifos-ethyl ⁵¹ Inseticida e Acaricida (expirado)		305,34	Organo fosforado

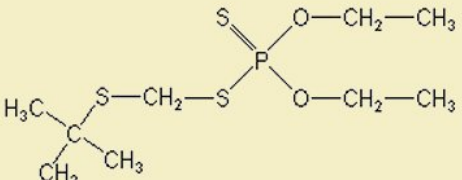
Fonte: IUPAC (2011).

⁵¹ Agrotóxico também detectado por CL/EM-EM.

Quadro 12.6 - Agrotóxicos detectados por CL/EM-EM na águas da sub-bacia do distrito de Dom Corrêa.

Princípio Ativo Classe (Introdução – vigência/situação)	Estrutura	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Grupo Químico
Ametryn herbicida (1960 – expirado)		227,12	Triazina
Atrazine herbicida (1957 – expirado)		215,68	Triazina
Chlorpyrifos Inseticida (1965 - 30/06/2016)		350,89	Organofosforado
Epoxiconazole Fungicida (1993 - 31/12/2018)		329,76	Triazol
Ethion Inseticida e Acaricida (1960 – expirado)		384,48	Organofosforado

Princípio Ativo Classe (Introdução – vigência/situação)	Estrutura	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Grupo Químico
Flutriafol Fungicida (1981 – Anexo I)		301,29	Triazol
Pirimicarb Inseticida (1970 - 31/01/2017)		238,39	Carbamato
Pirimiphos-methyl Inseticida e Acaricida (30/09/2017)		305,33	Organofosforado
Propargite Acaricida (1969 - 12/2012)		350,47	Éster de ácido sulfuroso
Temephos Inseticida (1965 – expirado)		466,47	Organofosforado

Princípio Ativo Classe (Introdução – vigência/situação)	Estrutura	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Grupo Químico
Terbufos Inseticida (1974 – expirado)		288,4	Organofosforado

Fonte: IUPAC (2011).