

Associação Instituto de Tecnologia de Pernambuco - ITEP  
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental  
Mestrado Profissional em Tecnologia Ambiental

**Graciene de Souza Silva**

Avaliacao da contaminacao ...  
2014 TS-PP-2014.00009



CPATSA-54638-1

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DO  
SOLO POR AGROTÓXICOS E METAIS  
DECORRENTES DA ATIVIDADE  
AGRÍCOLA DA VIDEIRA NO VALE  
DO SUBMEDIO SÃO FRANCISCO**

**Recife - PE  
2014**

.4.00009





GRACIENE DE SOUZA SILVA

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DO SOLO POR AGROTÓXICOS E METAIS  
DECORRENTES DA ATIVIDADE AGRÍCOLA DA Videira NO VALE DO  
SUBMEDIO SÃO FRANCISCO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental, Mestrado Profissional em Tecnologia Ambiental, da Associação Instituto de Tecnologia de Pernambuco como um dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental, sob orientação do professor Dr. Eden Cavalcanti de Albuquerque Junior e coorientação da Dr<sup>a</sup>. Paula Tereza de Souza e Silva.

Área de concentração: Tecnologia Ambiental

Linha de Pesquisa: Contaminação Ambiental e Áreas Degradadas

RECIFE-PE  
2014



**GRACIENE DE SOUZA SILVA**

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DO SOLO POR AGROTÓXICOS E METAIS DECORRENTES DA ATIVIDADE AGRÍCOLA DA VIDEIRA NO VALE DO SUBMÉDIO SÃO FRANCISCO.**

Dissertação apresentada e aprovada em 29 de agosto de 2014 para obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental do Programa de Pós-Graduação da Associação Instituto de Tecnologia de Pernambuco – ITEP/OS.

---

Prof. Dr. Eden Cavalcanti de Albuquerque Junior  
(Orientador – Mestrado Profissional em Tecnologia Ambiental - ITEP)

---

Profa. Dra. Paula Tereza de Souza e Silva  
(Co-orientadora – Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias - EMBRAPA )

---

Profa. Dra. Héli da Karla Philippini da Silva  
(Membro Titular – Mestrado Profissional em Tecnologia Ambiental - ITEP)

---

Prof. Dr. Magnus Dall'Igna Deon  
(Membro Titular – Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias - EMBRAPA)



A minha família pelo apoio e força.

**Dedico**

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela graça de iniciar e terminar mais um projeto de vida.

As instituições diretamente envolvidas, Instituto de Tecnologia de Pernambuco – ITEP e Instituto Federal do Sertão Pernambucano - IF SERTÃO-PE.

Aos Laboratórios LABTOX/ITEP, LABSOLOS/IFSERTÃO; AGROAMBIENTAL/EMBRAPA SEMIÁRIDO.

A grande colaboração de Paulo P. Silva Filho/Embrapa Semiárido pela elaboração dos mapas.

Ao estatístico Raimundo Parente de Oliveira/Embrapa Semiárido pela sua amável cooperação no tratamento estatístico dos dados.

A Jacqueline Nascimento Souza/Embrapa Semiárido pela colaboração nas análises de metais.

A gentileza e colaboração do colega Marcos José Ezequiel, nas árduas coletas de solo.

A Dr<sup>a</sup> Paula Tereza e Dr. Eden Cavalcanti, que contribuíram muito na construção desse trabalho.

A Equipe do LABSOLO/IFSERTÃO pelo apoio técnico e constante disponibilidade.

A todos que de alguma forma contribuíram para este trabalho.



## LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de referência de metais tóxicos para solos..... 28

Tabela 2 - Valores de referência de metais tóxicos para solos do Sertão Pernambucano ..... 32

### TABELAS DO ARTIGO 1

Tabela 1- Dados de estudo em região em regiões do Brasil quanto ao potencial de contaminação das águas, superficiais e subterrâneas por agrotóxicos..... 57

### TABELAS DO ARTIGO 2

Tabela 1- Comprimentos de ondas usados nas determinações de metais tóxicos pelo Espectrofotômetro de Absorção Atômica ..... 75

Tabela 2 - Resultado da fertilidade dos solos ao longo do ciclo da videira na região do Vale do São Francisco..... 79

Tabela 3 - Médias de metais tóxicos em solos de videira dos grupos de áreas A e do grupo de área B nas três etapas de avaliação..... 82

Tabela 4 - Correlação linear de Pearson entre variáveis físicas, química e metais tóxicos dos solos ..... 87

### TABELAS DO APÊNDICE

Tabela 1B - Valores dos metais tóxicos Cu, Zn, Cd e Pb por propriedade de cada grupo de área estudado (Grupo A e Grupo B), nos solos em cada etapa de avaliação (EI, EI e EII) .....108

## LISTAS DE QUADROS

Quadro 1 - Classificação dos agrotóxicos quanto à toxicidade ao homem e ao meio ambiental.. 20

### QUADROS DO ARTIGO 1

Quadro 1 - Potencial de transporte de agrotóxico dissolvido em água e adsorvido ao sedimentos ..... 41

Quadro 2 - Classificação dos agrotóxicos utilizados pelos produtores de uva do Vale do São Francisco quanto a sua persistência no solo ..... 46

Quadro 3 - Propriedades físico-químicas dos princípios ativos mais utilizados nas áreas de uva do Vale do São Francisco..... 48

Quadro 4 - Potencial de lixiviação dos agrotóxicos para água subterrânea determinada pelo método de GUS (Groundwater Ubiquity Score) ..... 53

Quadro 5 - Correlação das características de persistência e deslocamento vertical (lixiviação) dos agrotóxicos utilizados pelos produtores de uva do Vale do Submédio do São Francisco ..... 56

Quadro 6 - Classificação dos agrotóxicos utilizados pelos produtores de uva do Vale do São Francisco quanto ao potencial de transporte associado à sedimento e dissolvido em água..... 56

### QUADROS DO ARTIGO 2

Quadro 1 - Caracterização das propriedades produtoras de uvas do Vale do São Francisco, utilizadas para aplicação do estudo de diagnóstico da qualidade solo..... 69

Quadro 2 - Concentração de agrotóxicos encontrado nos solos cultivados com videira da região do Vale São Francisco..... 81

### QUADROS DO APÊNDICE

Quadro 1C - Correlação linear de Pearson entre variáveis físicas, metais tóxicos e fertilidade dos solos .....109

### QUADROS DO ANEXO

Quadro 1A- Classificação dos agrotóxicos mais utilizados pelos produtores de uva do Vale do São Francisco .....111

## LISTAS DE FIGURAS

|                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Estimativa de venda de agrotóxicos no Brasil..... | 20 |
|--------------------------------------------------------------|----|

### FIGURAS DO ARTIGO 1

|                                                                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Distribuição percentual das classes de pesticidas aplicados na região do Vale do São Francisco .....                                        | 43 |
| Figura 2 - Classe toxicológica dos agrotóxicos utilizado pelos produtores de uva do Vale do São Francisco .....                                        | 44 |
| Figura 3 - Classificação dos agrotóxicos utilizado pelos produtores de uva do Vale do São Francisco quanto a sua toxicidade ambiental .....            | 45 |
| Figura 4 - Potencial do risco de contaminação das águas subterrâneas na região do Vale do São Francisco .....                                          | 51 |
| Figura 5 - Previsão do escoamento superficial dos agrotóxicos associado à sedimentos e dissolvidos em água para a região do vale do São Francisco..... | 55 |

### FIGURAS DO ARTIGO 2

|                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Mapa de localização das áreas de estudo, projeto de Irrigação Senador Nilo Coelho e Bebedouro, Petrolina-PE..... | 70 |
| Figura 2 - Coleta de solo nas áreas de produção de videira e nas áreas de reserva. ....                                     | 71 |
| Figura 3 - Extrator ASE e Evaporador Turbovap (Caliper, Perkin Elmer).....                                                  | 73 |
| Figura 4 - Médias e desvio padrão da densidade do solo (Ds) e densidade de partícula (Dp) dos solos .....                   | 77 |
| Figura 5 - Médias e desvio padrão dos teores de areia, argila e silte dos solos .....                                       | 77 |
| Figura 6 - Concentração de metais tóxicos em solos de videira.....                                                          | 83 |

### FIGURAS DO APÊNDICE

|                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------|-----|
| Figura 1A - Questionário de reconhecimento das áreas..... | 107 |
|-----------------------------------------------------------|-----|



## RESUMO

O Vale do São Francisco é uma região em expansão econômica devido ao seu potencial frutícola. A videira é uma das mais importantes culturas da região e necessita de fertilizantes, corretivos e agrotóxicos para o seu controle fitossanitário o que gera receios quanto a contaminação de recursos ambientais e do homem. O objetivo deste estudo foi avaliar a qualidade do solo em áreas de produção de uva em relação à concentração de agrotóxicos e metais tóxicos no perímetro irrigado Senador Nilo Coelho (áreas com uso de certificação) e no perímetro irrigado Bebedouro (áreas sem certificação), localizados em Petrolina-PE. Essa dissertação foi dividida em dois capítulos. No capítulo 1 foi realizado um levantamento dos principais agrotóxicos utilizados pelos produtores, por meio da aplicação de um questionário semiestruturado. Para estimar o potencial de contaminação das águas superficiais e subterrâneas, foi aplicado o índice de GUS e método de Goss utilizando os princípios ativos dos compostos listados no questionário, além de definir sua classificação toxicológica. O estudo revelou que mais de 50% dos agrotóxicos utilizados na produção de uvas oferecem riscos de toxicidade aos seres humanos e ao meio ambiente. Com base no índice de GUS e Goss, os compostos empregados na atividade agrícola da videira oferecem alto risco de contaminação às águas superficiais e moderado risco de contaminação às águas subterrâneas. No capítulo 2 foi realizado um estudo sobre a qualidade do solo em 10 áreas produtoras de uva, investigando a presença de resíduos de agrotóxicos e teores de metais (cobre, zinco, cádmio e chumbo) ao longo de um ciclo de produção. A quantificação dos agrotóxicos nas amostras de solo foi feita através de Cromatografia líquida (LC-MS/MS) após extração ASE (do inglês: *Accelerated Extraction Solvent*) e para determinação dos metais utilizou-se a espectrometria de absorção atômica, após digestão das amostras pelo método 3050B da USEPA. Os resultados da investigação da qualidade do solo, identificaram seis agrotóxicos diferentes, a bifentrina, imidacloprido, tiametoxam, boscalida, tetraconazol, trinflumizol ao longo do ciclo de produção da videira. Os teores de fósforo nos solos aumentaram ao longo do ciclo produtivo avaliado, influenciando nos teores de Zn (zinco), Cd (cádmio) e Pb (chumbo). Foi constatado que o uso de adubações e agrotóxicos nos solos de videira alteraram as concentrações de metais tóxicos, porém não caracteriza contaminação.

**Palavras chave:** agrotóxico; metais; videira; qualidade do solo.

## ABSTRACT

The Valley São Francisco is a region in economic growth due to their potential fruit. The vine is one of the most important crops in the region and requires fertilizers, lime and pesticides for their pest control which generates fears of contamination of environmental resources and man. The aim of this study was to assess soil quality in areas of grape production in relation to the concentration of pesticides and heavy metals in irrigated perimeter Nilo Coelho (areas with use of certification) and irrigated perimeter Trough (areas without certification), located Petrolina-PE. This thesis has been divided into two chapters. In chapter 1, a survey of the main pesticides used by farmers, through the application of a semi-structured questionnaire was conducted. To estimate the potential for contamination of surface and groundwater and the rate of GUS method Goss active components of the compounds listed in the questionnaire was applied, and defines hazard classification. The study revealed that more than 50% of pesticides used in grape production pose risks of toxicity to humans and the environment. Based on the rate of GUS and Goss, the compounds employed in agriculture vine offer high risk of contamination of surface waters and moderate risk of groundwater contamination. In chapter 2, the study was conducted on 10 soil quality grape producing areas, investigating the presence of pesticide residues and levels of metals (copper, zinc, cadmium and lead) along a production cycle. The quantification of pesticides in soil samples was performed using the liquid Chromatography (LC-MS/MS) after extraction by Accelerated Solvent Extraction (ASE), and for the determination of metals used the atomic absorption spectrometry after digestion of the samples by USEPA method 3050B. The research results of soil quality, identified six different pesticides, bifenthrin, imidacloprid, thiamethoxam, boscalida, tetraconazol, triflumizol along the production cycle of the vine. The phosphorus in soils increased over the production cycle evaluated by influencing the levels of Zn (zinc), Cd (cadmium), Pb (lead). It was found that the use of fertilizers and pesticides in soils vine altered concentrations of heavy metals, but does not characterize contamination.

**Keywords:** pesticides; metals; vine; soil quality.



## SUMÁRIO

|                                                                                                         |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>1 INTRODUÇÃO GERAL</b> .....                                                                         | 11 |
| 1.1 OBJETIVOS .....                                                                                     | 14 |
| 1.1.1 Objetivo geral .....                                                                              | 14 |
| 1.1.2 Objetivos específicos .....                                                                       | 14 |
| <b>2 REVISAO DA LITERATURA</b> .....                                                                    | 15 |
| 2.1 PRODUÇÃO DE UVAS NO BRASIL E NO VALE DO SÃO FRANCISCO (PE) .....                                    | 15 |
| 2.2 IMPACTO DA AGRICULTURA NO MEIO AMBIENTE .....                                                       | 15 |
| 2.2.1 Contaminação dos solos por agrotóxicos .....                                                      | 15 |
| 2.2.2 Fertilizantes e seus impactos na qualidade dos solos (metais e nutrientes) .....                  | 18 |
| 2.3 AGROTÓXICOS .....                                                                                   | 19 |
| 2.3.1 Definição e classificação dos agrotóxicos .....                                                   | 19 |
| 2.3.2 Consumo de agrotóxicos no Brasil .....                                                            | 20 |
| 2.3.3 Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos .....                                                | 22 |
| 2.3.4 Relação das propriedades físico-químicas dos solos na retenção de agrotóxicos .....               | 23 |
| 2.4 OCORRÊNCIA E MONITORAMENTO DOS AGROTÓXICOS NO SOLO .....                                            | 26 |
| 2.5 METAIS TÓXICOS NOS SOLOS .....                                                                      | 28 |
| 2.5.1 Definições de metais tóxicos .....                                                                | 28 |
| 2.5.2 Influência das propriedades do solo no comportamento dos metais .....                             | 30 |
| 2.5.3 Aspectos legais sobre metais tóxicos .....                                                        | 31 |
| <b>3 ARTIGOS CIENTÍFICOS</b> .....                                                                      | 33 |
| 3.1 ARTIGO CIENTIFICO 1 .....                                                                           | 33 |
| <b>RESUMO</b> .....                                                                                     | 35 |
| <b>ABSTRACT</b> .....                                                                                   | 36 |
| <b>1 INTRODUÇÃO</b> .....                                                                               | 37 |
| <b>2 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....                                                                      | 40 |
| <b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....                                                                   | 42 |
| 3.1 LEVANTAMENTO DOS AGROTÓXICOS UTILIZADOS NAS ÁREAS CULTIVADAS COM UVA DO VALE DO SÃO FRANCISCO ..... | 42 |
| 3.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS AGROTÓXICOS UTILIZADOS PELOS PRODUTORES DE UVA .....               | 46 |
| 3.3 POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRANEAS POR LIXIVIAÇÃO .....                               | 50 |



|                                                                                              |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.4 POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS .....                                   | 54         |
| <b>4 CONCLUSÕES.....</b>                                                                     | <b>58</b>  |
| <b>REFERÊNCIAS .....</b>                                                                     | <b>59</b>  |
| 3.2 ARTIGO CIENTIFICO 2.....                                                                 | 63         |
| <b>RESUMO.....</b>                                                                           | <b>65</b>  |
| <b>ABSTRACT .....</b>                                                                        | <b>65</b>  |
| <b>1 INTRODUÇÃO .....</b>                                                                    | <b>66</b>  |
| <b>2 MATERIAL E MÉTODO .....</b>                                                             | <b>68</b>  |
| 2.1 ÁREA DE ESTUDO .....                                                                     | 68         |
| 2.2 COLETA DE DADOS EM CAMPO .....                                                           | 71         |
| 2.3 ANÁLISES LABORATORIAIS.....                                                              | 71         |
| 2.4 DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS NO SOLO .....                                    | 72         |
| 2.4.1 Preparo das amostras.....                                                              | 72         |
| 2.4.2 Procedimento para determinação cromatográfica de resíduos de agrotóxicos no solo ..... | 73         |
| 2.4.3 Condições cromatográficas.....                                                         | 73         |
| 2.4 DETERMINAÇÃO DE METAIS TÓXICOS EM SOLO .....                                             | 74         |
| 2.5 LEVANTAMENTO E ANÁLISE DE DADOS .....                                                    | 75         |
| <b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>                                                        | <b>76</b>  |
| 3.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DO SOLO .....                                              | 76         |
| 3.2 CONTAMINAÇÃO DO SOLO POR RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS.....                                    | 79         |
| 3.3 METAIS TÓXICOS NOS SOLOS .....                                                           | 82         |
| 3.4 CORRELAÇÕES ENTRE TEORES DOS METAIS E ATRIBUTOS DOS SOLOS .....                          | 86         |
| <b>4 CONCLUSÕES.....</b>                                                                     | <b>88</b>  |
| <b>REFERÊNCIAS .....</b>                                                                     | <b>89</b>  |
| <b>4 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>                                                           | <b>96</b>  |
| <b>REFERÊNCIAS .....</b>                                                                     | <b>97</b>  |
| <b>APÊNDICE A - QUESTIONÁRIO DE RECONHECIMENTO DA ÁREA .....</b>                             | <b>107</b> |
| <b>APÊNDICE B – VALORES DE METAIS POR ÁREA DE ESTUDO .....</b>                               | <b>108</b> |
| <b>APÊNDICE C – CORRELAÇÃO DE PEARSON.....</b>                                               | <b>109</b> |
| <b>ANEXO A - CLASSIFICAÇÃO DOS AGROTÓXICOS.....</b>                                          | <b>111</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

O Vale do São Francisco destaca-se no agronegócio brasileiro pela elevada produção de frutas. Os altos índices de produtividade da região são alcançados devido aos estudos e pesquisas, os quais resultaram em cultivares adaptadas às condições locais, assim como sistemas de produção da videira sem perda de produtividade. Atrelado a este fator, o uso da irrigação e de insumos agrícolas tais como agrotóxicos, fertilizantes e corretivos que corroboram com a expansão do agronegócio.

Ao mesmo tempo esses insumos podem colaborar com a degradação e contaminação dos solos e outros recursos ambientais, dependendo da quantidade de insumos, do tipo e da forma como são utilizados.

Dentre as frutíferas cultivadas no Submédio do Vale do São Francisco, a uva se destaca como uma das cultura de maior exploração, tendo sua produção destinada ao mercado interno e externo. Essa fruta Junto com a manga, conferem à região o reconhecimento de polo produtor de frutíferas.

Por se tratar de uma monocultura, cultivada em grandes extensões, a videira necessita do uso constante de agrotóxicos, fertilizantes e corretivos. O uso destes produtos é fundamental no controle fitossanitário de pragas e doenças, bem como no controle nutricional, os quais colocam em risco a produtividade. Assim, este é um dos fatores que elevam o consumo de insumos, colaborando para o destaque do Brasil, como um dos maiores consumidores de agrotóxicos do mundo (ANVISA, 2012).

A ausência de equipamentos de proteção individual (EPIs) nos trabalhos, a aplicação dos produtos em horário não recomendados, o modo de aplicação, a quantidade de insumos aplicados e o período de carência em desrespeito às normas, são os principais erros observados que contribuem fortemente com o aumento dos riscos de contaminação dos recursos naturais, água, solo, fauna e flora e o próprio homem (MESQUITA FILHO; PEREIRA, 2011, PREZA; AUGUSTO, 2012).

Acredita-se que em longo prazo esse tipo de manejo pode contribuir com o surgimento de distúrbios ambientais e econômicos, tais como: desequilíbrios biológicos, aparecimento de novas pragas ou surto de pragas secundárias, efeitos deletérios em insetos polinizadores, resíduos em



alimentos, pela sua persistência, causando problemas de saúde pública, resistência das pragas aos inseticidas ou fungicidas, exigindo aplicações em números maiores e produtos cada vez mais concentrados. Além da contaminação do meio ambiente, determinando aumento na mortalidade das diversas espécies aquáticas e terrestres, que não foram os alvos visados.

As propriedades físico-químicas desses produtos, bem como a frequência de uso, modo de aplicação, características bióticas e abióticas do ambiente e condições climáticas são fatores determinantes para contaminação de matrizes ambientais, como os solos.

Bedor et al., (2009) estudando a vulnerabilidades e os riscos relacionados ao uso de agrotóxicos na fruticultura irrigada no Vale do São Francisco, observaram uso indiscriminado de agrotóxicos em condições inseguras de trabalho que comprometem a saúde dos expostos.

Em avaliação do impacto ambiental (AIA) realizado no Perímetro Irrigado Senador Nilo Coelho em Petrolina-PE, no ano de 1998 e 1995, Silva et al. (2004) observaram alterações nas características físicas e químicas dos solos, com aumento nos teores de cromo, níquel, cádmio, condutividade elétrica, fósforo entre outros, o que possivelmente estaria relacionado ao uso de fertilizantes e agrotóxicos pela agricultura.

Silva et al., (2012) monitorando teores de metais tóxicos nas áreas de mangueira com diferentes tempos de cultivo no Vale do São Francisco (Petrolina-PE), observaram que estas apresentavam contaminação por Cu, Zn e Cr.

Muitos trabalhos na literatura nacional trazem estudos do potencial de contaminação que os agrotóxicos apresentam aos recursos hídricos, aplicando-se os índices de Goss e GUS, como os desenvolvidos por Lourencetti et al., (2005), Pessoa (2007), Cabrera; Costa; Primel (2008), Milhome et al., (2009), Queiroz; Silva; Bianco (2011), Gama et al., (2013). Outros trabalhos ainda se propõem estudar o comportamento dos agrotóxicos diretamente no solo (COSTA et al., 2008; GODIM et al., 2010; VAZ et al., 2012).

Fadigas et al. (2002), Campos et al. (2003), Marques (2004) e Fernandes et al. (2007), colaboraram com estudo dos impactos provocados pela agricultura, ao avaliarem a concentração de metais tóxicos em solos. Já Rietzler et al. (2001) e Costa et al. (2005) avaliaram a presença dos metais tóxicos na água.



Portanto, o conhecimento dos níveis de resíduos de fertilizantes, metais tóxicos e dos agrotóxicos presentes no solo e suas concentrações é uma ferramenta muito relevante na avaliação da qualidade do solo quanto ao sistema produtivo adotado, bem como para subsidiar as pesquisas posteriores quanto à influência destes na fauna e nos micro-organismos do solo. Assim este trabalho traz como proposta, a avaliação da contaminação dos solos por agrotóxicos e metais tóxicos decorrente de práticas agrícolas do cultivo da uva no perímetro irrigado Senador Nilo Coelho e no perímetro irrigado Bebedouro, localizados em Petrolina-PE.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Avaliar a contaminação dos solos por agrotóxicos e metais tóxicos decorrente de práticas agrícolas do cultivo da uva no perímetro irrigado Senador Nilo Coelho (áreas com uso de certificação) e no perímetro irrigado Bebedouro (áreas sem certificação), localizados em Petrolina-PE.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- ✓ Identificar e caracterizar as áreas de estudo, cultivadas com uva, quanto ao tempo de uso da área, principais agrotóxicos aplicados;
- ✓ Identificar e quantificar resíduos de agrotóxicos e dos metais tóxicos, cobre, zinco, chumbo, cádmio no solo nas áreas estudadas;
- ✓ Estimar, através do potencial do transporte de agrotóxicos dissolvidos em água no escoamento superficial, o risco potencial de contaminação que os compostos encontrados, agrotóxicos, apresentam as águas superficiais;
- ✓ Estimar através do potencial de lixiviação de agrotóxicos o risco potencial de contaminação que os compostos encontrados, agrotóxicos, apresentam as águas subterrâneas.
- ✓ Analisar a influência das características físicas e químicas do solo sob a ocorrência de resíduos de agrotóxicos e metais tóxicos.

## **2 REVISAO DE LITERATURA**

### **2.1 PRODUÇÃO DE UVAS NO BRASIL E NO VALE DO SÃO FRANCISCO (PE)**

No Brasil a viticultura apresenta uma extensão de, aproximadamente, 77 mil hectares, com produção média anual de uvas de 1,2 milhões de toneladas. Deste volume, cerca de 45%, é destinado ao processamento para a produção de vinhos, sucos e outros derivados, e 55% é comercializado como uvas de mesa (IBRAVIN, 2010). A viticultura é uma atividade praticada em nove regiões brasileiras, entre elas as regiões da Fronteira, Serra do Sudeste, Serra Gaúcha e Vale do Submédio São Francisco (Pernambuco e Bahia).

Inserida no Semiárido nordestino, o Submédio do Vale do São Francisco tem se destacado nos últimos anos pelo desenvolvimento da fruticultura irrigada. A cultura da videira tem um importante papel econômico e social para a região do Submédio do Vale do São Francisco, destacando-se juntamente com outras frutíferas irrigadas pela geração de empregos diretos e indiretos (SILVA et al., 2009). A viticultura, como produção de uvas para o consumo in natura, foi introduzida na região na década de 50, pela Companhia de Desenvolvimento do Vale do São Francisco – CODEVASF, recebendo apoio da Embrapa Semiárido a partir da década de 1970 quando foi criada, contribuindo com desenvolvimento de novas tecnologias, incremento de produção e de qualidade das uvas produzidas.

A viticultura se destaca na região do Submédio do Vale do São Francisco principalmente pelos altos rendimentos alcançados e pela qualidade da uva produzida, tendo garantido seu espaço no mercado nacional e internacional. Com expansão da área plantada, chegando a 10 mil hectares, distribuídos nos Estados de Pernambuco e Bahia (VALEXPORT, 2009). De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (2012) o polo de Petrolina e Juazeiro é responsável por 95% das exportações nacionais de uvas finas de mesa.

### **2.2 IMPACTO DA AGRICULTURA NO MEIO AMBIENTE**

#### **2.2.1 Contaminação dos solos por agrotóxicos**

Ao longo da história das civilizações a agricultura vem sofrendo algumas mudanças tecnológicas, tais como, a mecanização de processos e utilização de insumos químicos (MAZOYER et al., 1933). Estas transformações também se destacam por promover impactos



ambientais. De acordo com a Resolução Conama N° 001 de janeiro de 1986, o impacto ambiental é considerado como:

qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causadas por qualquer forma de matéria ou energia resultante de atividades humanas que, direta ou indiretamente, afetam a saúde, a segurança e o bem estar da população, as atividades sociais, econômicas, a biota, as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente e a qualidade dos recursos ambientais (CONAMA 001, 1986).

Com o intuito de garantir a produtividade, a qualidade exigida pelo mercado e a continuidade regular de oferta do produto, o produtor utiliza de novas tecnologias e insumos agrícolas como fertilizantes, reguladores de crescimento e agrotóxicos. Tais procedimentos podem contribuir decisivamente com a degradação dos solos e promoção de impacto ambiental (TAIWO, 1997, RHEINHEIMER; GONÇALVEZ; PELLEGRINI, 2003, ANJUM; GROHMANN; MALIK, 2011).

A agricultura através de tecnologias e de muitos insumos vem garantindo a elevada produtividade e atingindo níveis de produção que atendem às demandas do mercado. Entretanto, essa grande produtividade pode acarretar em problema ambientais, comprometendo a sustentabilidade dos ecossistemas agrícolas a médio e longo prazo (EHLERS, 1994, GAYNOR, 2001, GRUTZMACHER et al., 2008, COELHO; LEE, 2009).

O agrotóxico é um dos contaminantes que atinge o solo pela incorporação direta na superfície, através do tratamento de sementes com fungicidas e inseticidas, no controle de fungos patogênicos, ou pela eliminação de ervas daninhas por herbicidas, indiretamente pela pulverização das partes verdes dos vegetais e pela queda de frutos ou folhas que receberam aplicação de tais produtos (FELIX et al., 2007). Devido ao uso contínuo, a quantidade e as características dos agrotóxicos, podem junto com seus produtos de degradação acumular-se no solo, interferindo na biota deste (ANJUM; GROHMANN; MALIK, 2011) ou atingir, através da lixiviação e percolação, as águas superficiais e subterrâneas, contaminando-as (LANDON et al., 1990).

De acordo com Hantush et al. (2000), os agrotóxicos utilizados na produção agrícola são importantes fontes de origem difusa de poluentes para o solo e a água, e sua descarga para a superfície pode ser um fator contribuinte para o declínio dos recursos vivos e à deterioração dos ecossistemas.

Para Gebler; Palhares (2007), até mesmo variáveis como o tamanho da gota, forma de aplicação, tipo de formulação comercial, qualidade da água de pulverização, condições ambientais durante a aplicação também influenciam na distribuição do produto no alvo e, portanto no seu potencial de contaminação.

Isso justifica a crescente preocupação com os efeitos dos agrotóxicos no meio ambiente, particularmente no que diz respeito à poluição da água (KÖCK-SCHULMEYER et al., 2012) uma vez que esta é uma das principais causas da sua insuficiência para o consumo, e ocorre de forma acelerada à medida que o mundo se torna superpopuloso.

Esta discussão tem importância, acima de tudo, pelo risco oferecido à qualidade dos alimentos, já que a água, os solos contaminados e o manejo errôneo dos insumos, configuram nas principais formas de contaminação dos alimentos por resíduos agrícolas. De acordo com Almeida, Carneiro e Viela (2009), faz-se necessário a “construção de estratégias de garantias de uma alimentação saudável integradas ao olhar ambiental e laboral”, para garantir que as pessoas tenham acesso, as hortaliças, frutas, verduras e demais alimentos com qualidade.

O uso de agrotóxicos deve garantir a segurança pública e proteção ambiental no que diz respeito tanto à química em si quanto aos seus metabólitos potencialmente prejudiciais (ARIAS-ESTÉVEZ et al., 2008). Deste modo, é imprescindível o controle das ações impactantes do homem, através de leis e resoluções discriminando e regulamentando o que é aceitável ou não, e também com avaliações da qualidade dos solos e das águas destinadas, ao consumo humano, animal e à agricultura. De acordo com Hernández et al. (2007), a avaliação do risco de contaminação oferecido pelos agrotóxicos é essencial para o desenvolvimento de técnicas de manejo que minimizem os impactos ecológicos. E muitos trabalhos já tratam do processo de contaminação e também de recuperação de solos (KOUSTAS; FISCHER, 1998, GHISELLI, 2001, SANTOS, 2009).

Os agrotóxicos assumem algumas formas importantes nos solos, como as formas disponíveis (solúveis), em equilíbrio dinâmico (absorvida) e as ligadas a estrutura do solo. Quando retidos ou adsorvido fortemente ao solo os agrotóxicos são pouco lixiviados, este mecanismo de adsorção é influenciado pelo pH do solo e a constante de ionização ácido/base destes compostos (ABDEL AAL; DESSOUKI; SOKKER, 2001, AHMAD; KOOKANA; ALSTON; BROMILOW, 2001, COUTINHO et al., 2005).



Nesta premissa, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) regulamenta os defensivos para cada cultura. Para videira, dispõe de mais de 60 produtos registrados entre eles, fungicidas, inseticida, acaricida, herbicidas, nematicida, adjuvantes e reguladores de crescimento (ANVISA, 2012).

### **2.2.2 Fertilizantes e seus impactos na qualidade dos solos (metais e nutrientes)**

Apesar de indispensáveis à agricultura, os elementos químicos empregados como nutrientes e corretivos de acidez de solos, podem alterar o equilíbrio dos agroecossistemas quando utilizados inadequadamente.

Quanto aos produtos químicos orgânicos Gebler; Palhares (2007) afirmam que os fosfatos e os nitratos recebem relevante destaque na agricultura por serem os principais nutrientes utilizados pelas plantas, os quais, dependendo da concentração se destacam como contaminantes.

Os fertilizantes nitrogenados amoniacais reagem no solo liberando amônio, que pode ser fixado no solo, imobilizado pelos microrganismos ou nitrificado, principalmente pelas bactérias *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* ou ainda absorvido pelas plantas. Estes processos de absorção ou nitrificação provocam uma acidificação local que pode se transformar em fator limitante ao desenvolvimento das culturas.

Além da acidificação do solo o processo de nitrificação libera o nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) forma móvel do elemento no solo que pode ser absorvido em grandes quantidades pelas plantas, contaminando alimentos, ou ser lixiviado, causando contaminação de corpos de água subterrânea ou superficial (JADOSKI et al., 2010).

Parte do fósforo que chega ao solo através da adubação fosfatada é perdido por lixiviação e erosão, a outra parte é exportada nos produtos agrícolas que saem das lavouras. Estes fertilizantes são fontes de elementos radioativos e tóxico, como o cádmio. Os agricultores expõem-se a estes contaminantes através da inalação e do contato direto com a pele no momento da aplicação (GOMES et al., 2008). Além disso, o fósforo exerce um papel efetivo na eutrofização de rios e lagos, o seu acréscimo nestes meios favorece a proliferação de algas e o acúmulo de matéria orgânica.



Os fertilizantes minerais e orgânicos, bem como os corretivos agrícolas, podem conter metais tóxicos (cádmio, chumbo, cromo, mercúrio, entre outros), na sua composição (AMARAL SOBRINHO et al, 1992; MORAES, 2009), podendo tornar-se uma fonte de contaminação ao ambiente e ao ser humano.

De acordo McLaughlin e Singh (1999), Uemura (2000), Waalkes (2000) e Nicholson et al. (2006), as constantes fertilizações fosfatadas elevam os teores de Cd em solos e plantas. Já Gimeno-García et al. (1996) observaram que as adições mais significativas de metais tóxicos pelo uso de fertilizantes fosfatados foram de Mn, Zn, Co e Pb, embora estes fertilizantes não tenham sido os únicos responsáveis por essas adições.

Nicholson et al. (2006) constataram que por ano eram adicionadas 330 toneladas de cromo aos solos agrícolas da Inglaterra e País de Gales, sendo os fertilizantes e corretivos responsáveis por 38% desse total.

Nziguheba e Smolders (2008) ao avaliarem 196 amostras de fertilizantes fosfatados de diversos países europeus, verificaram a existência dos metais As, Cd, Cr, Ni, Pb e Zn nos fertilizantes.

## 2.3 AGROTÓXICOS

### 2.3.1 Definição e classificação dos agrotóxicos

Agrotóxicos, são substâncias químicas ou misturas de substâncias naturais ou sintéticas, utilizadas na agricultura e em animais para controlar diferentes pragas, doenças, ervas invasoras (BAIRD, 2002). Estas substâncias químicas, são conhecidas por diversas denominações, tais como pesticidas, defensivos agrícolas, praguicidas e biocidas.

De acordo com o entendimento de Sanches et al. (2003) e Spadotto (2004), agrotóxicos são moléculas sintéticas, usadas para interferir nas reações bioquímicas de insetos, micro-organismos, animais e plantas que se deseja controlar ou eliminar. Já com base na Lei Federal nº 7.802, de julho de 1989 do Brasil, que regulamenta a comercialização e fiscalização dos agrotóxicos, sua definição é dada como:

Os produtos e os componentes de processos físicos, químicos ou biológicos destinados ao uso nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou implantadas e de outros ecossistemas e também em ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora e da fauna, a fim de preservá-la da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores do crescimento (BRASIL, 1989).

Os agrotóxicos são classificados de acordo com o seu emprego em, inseticida, fungicida, herbicidas e etc.; de acordo com o modo de ação em, sistêmicos ou de contato; quanto à estrutura química, ou seja as características estruturais dos compostos, em piretróides, organofosforados, organoclorados, entre outros; e ainda com relação a sua persistência e toxicidade. A classificação dos agrotóxicos com relação a persistência se dá em função do tempo de meia vida dos compostos (tempo necessário para redução da eficácia à metade). Aqueles com tempos de meia vida de até 90 dias, são classificados como de persistência curta; de 91 a 180 dias, persistência média; tempos maiores que 180 dias, persistência longa (SANCHES, 2003). A classificação quanto à toxicidade, possibilita avaliar a toxicidade aguda ou crônica dos agrotóxicos ao homem e toxicidade ao meio ambiente, os quais são compostos potencialmente perigosos à saúde humana. A legislação brasileira obriga às formulações de pesticidas a apresentarem no rótulo, a cor correspondente à classe de sua toxicidade, conforme demonstrado na Quadro1 para alertar sobre o grau de perigo de cada formulação (BRASIL, 1989).

**Quadro 1** Classificação dos agrotóxicos quanto à toxicidade ao homem e ao meio ambiental

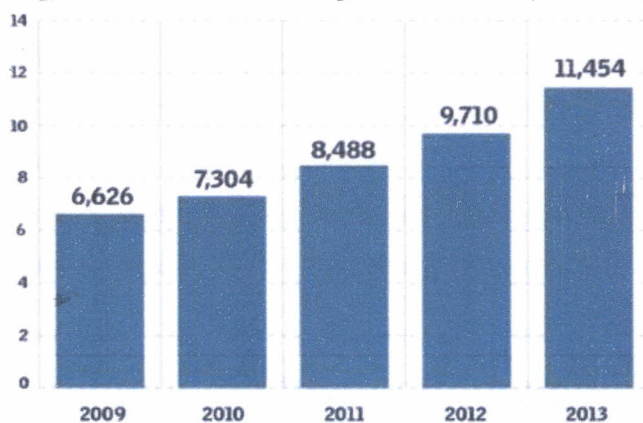
| <b>Classe Toxicológica</b> | <b>Cor</b> | <b>Toxicidade ao ser humano</b> | <b>Classe ambiental</b> | <b>Toxicidade ao meio ambiente</b> |
|----------------------------|------------|---------------------------------|-------------------------|------------------------------------|
| Classe I                   | Vermelho   | Extremamente tóxico             | Classe I                | Altamente perigoso                 |
| Classe II                  | Amarelo    | Altamente tóxico                | Classe II               | Muito perigoso                     |
| Classe III                 | Azul       | Medianamente tóxico             | Classe III              | Perigoso                           |
| Classe IV                  | Verde      | Pouco tóxico                    | Classe IV               | Pouco Perigoso                     |

### 2.3.2 Consumo de agrotóxicos no Brasil

As condições climáticas do Brasil favorecem o desenvolvimento de muitas pragas e doenças agrícolas, estimulando a utilização de defensivos químicos. Portanto, estas condições colaboram com o aumento no consumo de agrotóxico, sendo que de acordo com a Associação Nacional de Defensivos Agrícolas (ANDEF, 2009), o uso desses insumos dobrou de volume na década de 1990.

O Brasil destaca-se como um dos maiores mercado consumidor de agrotóxicos do mundo (ALVAREZ, 2012, FOLGADO, 2013), apresentando nos últimos três anos um crescimento médio anual de 13% referente às receitas com vendas de agrotóxicos. De acordo com a SINDAG (2013) em 2012 os agricultores brasileiros consumiram 823,2 milhões de toneladas de agrotóxicos, dos quais 36% foram importados. O volume de agrotóxicos importados em 2012 foi de 296,8 mil toneladas, alta de 25% com relação a 2011. Em 2013 as vendas de agroquímicos aos produtores do Brasil tiveram um crescimento de 9,6% em relação ao ano 2012, chegando a um volume 902,41 mil toneladas (Figura 1), já havendo especulação de crescimento de 6% a 9% em 2014 (SINDIVEG, 2014).

**Figura 1** Estimativa de venda de agrotóxicos no Brasil (US\$ bilhões)



Fonte: Sindiveg

Os herbicidas, usados no controle de ervas invasoras estão entre os agrotóxicos mais aplicados, respondendo por 3.200 milhões de toneladas (44,9%), seguidos pelos inseticidas com 2.027 milhões de toneladas (28,5%), fungicidas 1.573 milhões de toneladas (22,1%), acaricidas 112.8 mil toneladas (1,6%) e os demais defensivos agrícolas, que somam 210.1 mil toneladas (2,9%) (ANDEF, 2009; IBGE, 2010).



### 2.3.3 Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos

As propriedades físico-químicas dos agrotóxicos são fatores relevantes para sua interação no meio, e indicam a tendência do agrotóxico a ser carregado na água, no solo e ar, facilitando a compreensão das rotas de destino e do transporte de cada composto.

As principais propriedades físico-químicas relacionadas ao comportamento ambiental dos agrotóxicos são: coeficiente de partição ou sorção ( $K_d$  ou  $K_{oc}$ ), solubilidade em água ( $S_w$ ), pressão de vapor (PV), coeficiente de partição n-octanol-água ( $K_{ow}$ ), constantes de ionização ácido ou base ( $pK_a/pK_b$ ), constante da lei de Henry (KH) e meia vida do agrotóxico no solo ( $DT_{50}$ ) (CABRERA et al., 2008).

Sobre cada propriedade, o Coeficiente de partição ou sorção ( $K_{oc}$ ) é a concentração do agrotóxico em estado de sorção (aderido às partículas do solo) e na fase de solução (dissolvido na água do solo). Este coeficiente é usado para indicar a concentração do poluente na solução do solo (FELIX et al., 2007). Quanto maior o valor do coeficiente de adsorção, mais fortemente o agrotóxico estará sorvido ao solo e, portanto, menor será sua mobilidade. Moléculas altamente solúveis tendem a apresentar valores de  $K_{oc}$  relativamente baixos (menores que  $150 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ), podendo ser mais rapidamente biodegradados no solo e na água (BARCELÓ; HENNION, 1997).

A Solubilidade em água ( $S_w$ ) refere-se à concentração máxima da molécula que pode ser solubilizada em água a uma determinada temperatura. Esta propriedade atua no transporte e reações dos agrotóxicos no solo (LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003).

A Pressão de vapor (PV) é uma medida de tendência de volatilização de determinado agrotóxico no seu estado normal puro, sendo função direta da temperatura (DEUBER, 1992, LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003).

O Coeficiente de partição n-octanol-água ( $K_{ow}$ ), é o coeficiente que relaciona as propriedades hidrofílicas e lipofílicas, demonstrando a tendência à bioconcentração desses compostos (BARCELÓ; HENNION, 1997).

A Constantes de ionização ácido/base ( $pK_a/pK_b$ ), indicam em qual faixa de pH da solução do solo o agrotóxico se ionizará, comportando-se diferentemente quando configuram formas ionizáveis e quando são não-ionizadas (neutras). Por meio do  $pK_a$  e  $pK_b$  do agrotóxico e do pH do solo, é possível prever a forma predominante (ionizável ou molecular) de um

agrotóxico ácido (BARCELÓ; HENNION, 1997). Sobre essa propriedade, Varma e Chaube, (2002) ao estudarem a influência da umidade e do pH sobre a persistência e degradação do fungicida mancozebe no solo, concluíram que quanto mais ácido mais rápido ocorre a degradação das moléculas.

A Constante da Lei de Henry ( $K_H$ ) é o coeficiente de partição ar-líquido ou vapor líquido. Esta constante pode ser definida como a razão entre a pressão parcial e a concentração na interface ar-água quando em soluções diluídas (OLIVEIRA, 2007), sendo utilizada para determinar a capacidade de um agrotóxico volatilizar-se da solução para o ar. Os valores altos desta constante favorecem a volatilização e valores baixos sinalizam que o produto pode vir a persistir no solo ou na água (PESSOA et al., 2004). Junto com a pressão de vapor (PV) a constante Henry ( $K_H$ ) mostra a tendência do agrotóxico volatilizar ou permanecer na fase aquosa (SILVA, 2004).

Tempo de meia vida do agrotóxico no solo ( $DT_{50}$ ), é o critério usado para determinar os efeitos ambientais relacionados à volatilização, potencial de lixiviação e características de degradação de vários compostos químicos. As informações referentes à degradação e acumulação dos agrotóxicos no solo, são essenciais na avaliação do risco de contaminação da cadeia alimentar (BARCELÓ; HENNION, 1997).

### **2.3.4 Relação das propriedades físico-químicas dos solos na retenção de agrotóxicos**

O comportamento dos agrotóxicos no solo é resultante das propriedades físico-químicas de cada produto (CABRERA, 2008), além das condições climáticas e características do ambiente, tais como, temperatura, umidade, aeração, granulometria, mineralogia da fração argila, matéria orgânica, agregação, atividade microbiana, biodiversidade e tipo de cobertura vegetal.

O solo é a principal via de transporte e transformação dos agrotóxicos em solução e/ou suspensão. Na interação solo-agrotóxico ocorrem os processos de retenção e transferência ou mobilidade dos agrotóxicos. Assim ao entrar no solo, o agrotóxico terá diferentes destinos, podendo ser absorvido pelas plantas ou micro-organismos, retido ou sorvido no solo, transformado, ou transportado para as águas (ARIAS et al., 2005; ARIAS-ESTÉVEZ et al., 2008).



Os mecanismos químicos de sorção ou retenção de agrotóxicos, ocorrem através de ligações fortes de alta energia (ligações covalentes e interações por transferência de carga), entre o líquido sorvido ou retido e o sólido (solvente).

Ligações covalentes e troca de ligantes, são ligações de difícil rompimento, sendo caracterizadas pelo compartilhamento de um par de elétrons (LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003), podem ser simples, duplas ou triplas, com energia envolvida no processo, variando de 50 a 110 kcal mol<sup>-1</sup>. Já a troca de ligantes é caracterizada pela substituição das funções hidroxilas inorgânicas dos cátions metálicos (Al, Fe), que estão ligados à água, pelas funções carboxiladas e hidroxiladas dos compostos orgânicos.

Reações de troca de elétrons (oxi-redução), ocorre por mecanismos de doação e recepção de elétrons com agrotóxicos que possuem estrutura de doador e receptor de elétrons de forma alternada (LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003).

A retenção ou sorção de agrotóxicos em solos minerais depende de vários fatores tais como, conteúdo da matéria orgânica, teor de argila, CTC (capacidade de troca catiônica), etc. (MAGGA et al., 2012). A retenção de água nos poros do solo se deve aos fenômenos de capilaridade e adsorção. As forças de capilaridades atuam retendo água sob baixas tensões isso em solos úmidos já a retenção por adsorção ocorre sob altas tensões, ou seja, em solos em processo de secagem. Esses fenômenos somente são possíveis devido as variações de textura, estrutura do solo e da profundidade da camada do solo (BUCKMAN; BRADY, 1979).

Reichardt e Timm (2004) consideram a textura do solo como um dos principais fatores de retenção, uma vez que ela define a área de contato entre as partículas sólidas e a água além de determinar a proporção de poros de diferentes tamanhos.

Processos de transformação dos agrotóxicos nos solos: Os agrotóxicos podem sofrer alterações moleculares resultante das ações bióticas (biodegradação) e abióticas (transformação química e fotólise).

As transformações químicas abióticas ocorrem com as reações ocasionadas por espécies ou funções moleculares reativas ou outros componentes não-vivos, tanto na superfície quanto na solução do solo. Os principais processos responsáveis pela degradação dos agrotóxicos na ausência de microrganismos, são a hidrólise e a fotólise. A hidrólise, é influenciada pelo pH, temperatura e pela retenção do agrotóxico, tanto no solo quanto na água, (LAVORENTI;



PRATA; REGITANO, 2003). Enquanto a fotólise, ou fotodegradação, é influenciada pela infiltração dos agrotóxicos no perfil do solo e pela sua capacidade de absorção de energia solar (MIYAMOTO, 1996).

As transformações de biodegradação dos agrotóxicos ocorrem pela ação de sobrevivência dos microrganismos do solo, ao utilizarem a molécula do princípio ativo para o seu desenvolvimento (KERLE; JENKINS; VOGUE, 1996).

A temperatura, o pH do solo, a ação de microrganismos e exposição, ou não, da substância à luz, oxigênio e água, são condicionantes das taxas de degradação dos agrotóxicos (MIYAMOTO, 1996; BLESSING, 2001; PAN, 2013).

Segundo Kerle, Jenkins e Vogue (1996), nos horizontes superficiais do solo a degradação microbiana dos agrotóxicos é mais ativa, provavelmente pela elevada atividade microbiológica nestes horizontes. Essa taxa de degradação diminui com a profundidade do solo, onde condições como umidade, temperatura e aeração se tornam menos favoráveis à atividade dos microrganismos.

Uma das formas de transporte de agrotóxicos pelo ambiente é através da movimentação da molécula, pelo escoamento superficial (runoff), sendo carreados e depositados na superfície terrestre (SCHOLTZ et al., 2006). Este transporte é possibilitado pelos mecanismos de dissolução dos compostos em água e pela sua adsorção aos sedimentos (GOSS, 1992).

Os agrotóxicos ainda podem ser transportados, pela movimentação vertical no solo, conhecida como lixiviação. A lixiviação vai depender das características do solo, como sua permeabilidade, declividade da área, cobertura vegetal, bem como, clima, intensidade da chuva ou irrigação e das propriedades do agrotóxico (BLESSING, 2001).

Os agrotóxicos com baixa adsorção às partículas do solo são altamente solúveis em água, apresentando, portanto, maior potencial para atingir o lençol freático (HUDDLESTON, 1996; KERLE; JENKINS; VOGUE, 1996).

Koestel et al. (2012) constataram que o transporte de soluto depende da textura do solo, sendo o fluxo preferencial em solos que contêm mais de 8% de argila. Tiktak et al. (2012), averiguaram que a concentração de agrotóxicos em água de drenagem geralmente é maior em

solos argilosos do que em solos de textura leve. Esta conclusão foi obtida aplicando modelos matemáticos para a simulação do transporte de agrotóxicos na matriz do solo.

Para Brady e Weil (1999), os solos arenosos com baixo teor de matéria orgânica apresentam potencial de lixiviação maior. Já GOSS (1992) afirma que as perdas de agrotóxico por escoamento e lixiviação em solos orgânicos, são mínimas. O que é aceitável, uma vez que o teor de matéria orgânica está fortemente correlacionado com teor de argila, de modo que os teores mais altos de matéria orgânica são geralmente encontrados em áreas com alto teor de argila (TIKTAK et al., 2012).

Ao estudar o efeito de práticas agronômicas comuns, sobre a redução da movimentação de agrotóxicos no solo, Fenoll et al. (2011) obtiveram baixa lixiviação quando os solos foram manejados com compostagem.

Outro fator importantíssimo na dissipação de agrotóxico nos solos e também na atmosfera é a volatilização, segundo Toledo (2002). A volatilização no solo é o maior processo de remoção de agrotóxicos na superfície. A capacidade de um agrotóxico se volatilizar na água é a razão de sua pressão de vapor pela sua solubilidade em água; já a capacidade de volatilização de um agrotóxico no solo é inversamente proporcional à sua ligação ao material particulado do solo (BLESSING, 2001).

## 2.4 OCORRÊNCIA E MONITORAMENTO DOS AGROTÓXICOS NO SOLO

É evidente que todo agrotóxico aplicado nas culturas, direta ou indiretamente atinge os diversos sistemas ambientais, como o solo. Após sua entrada no ecossistema, os princípios ativos de um produto e seus resíduos se disseminam, na atmosfera, solo, água e biota, interagindo com estes através de reações químicas de oxidação, redução, hidrólise, fotólise e por processo de biodegradação.

Deste modo, é imprescindível o controle do uso destes compostos através de leis e resoluções discriminando e regulamentando o que é aceitável ou não, e também com avaliações da qualidade dos solos e das águas destinadas, ao consumo humano, animal e à agricultura. De acordo com Hernández et al. (2007), as avaliações dos riscos dos agrotóxicos são essenciais para o desenvolvimento de técnicas de manejo que minimizem os impactos ecológicos.



Na literatura muitos trabalhos são encontrados sobre avaliação de pesticidas em solo agrícola: Veja, Frenich e Vidal, (2005) monitoraram pesticidas em solo agrícola da Andaluzia e observaram a presença dos herbicidas simazina ( $5,81 \mu\text{g kg}^{-1}$ ), diuron ( $13,43 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) e terbutilazina ( $10,32 \mu\text{g kg}^{-1}$ ). Oldal et al. (2006) avaliaram 24 amostras de solos e 56 amostras de águas subterrâneas na Hungria, identificando nos solos a presença da atrazina, em níveis de  $0,07 \mu\text{g g}^{-1}$  a  $0,11 \mu\text{g g}^{-1}$  e nas amostras de água a presença de atrazina, em níveis de 166 a  $3067 \text{ ng mL}^{-1}$ , acetocloro de 307 a  $2894 \text{ ng mL}^{-1}$ , diazinon de 15 a  $223 \text{ ng mL}^{-1}$ , e prometrina de 109 a  $160 \text{ ng mL}^{-1}$ . Os autores constataram que 8,3 % dos solos e 58,5% das águas subterrâneas analisadas apresentaram contaminação por agrotóxicos.

Hernández et al. (2012) avaliaram a presença de um grande número de compostos orgânicos e metabolitos contaminantes em amostras de água de superfícies e solo de área de cultivo de arroz na Colômbia. Vários compostos foram identificados, tais como os herbicidas, atrazina, diuron e clomazone. Além de metabolitos e/ou produtos de transformação, como o desetilatrizona, desisopropilatrizona e 3,4- dicloroanilina.

Também foram encontrados trabalhos desenvolvidos no Vale do São Francisco, Brasil, como o estudo realizado por Costa et al. (2008) em solo franco-arenoso da região, o qual avaliava a sorção do paclobutrazol (fitorregulador de crescimento) através de isotermas e a mobilidade desse fitorregulador, por meio de colunas de solos com simulação de chuva de 300 mm. O estudo demonstrou baixo potencial de sorção do paclobutrazol, com retenção às partículas do solo, de apenas 24,7% da quantidade aplicada. Gondim et al. (2010) também avaliaram o transporte do paclobutrazol em um Argissolo Amarelo de Petrolina-PE através da simulação de um período de quatro anos com o modelo Hydrus 1D. Eles concluíram que ao longo do tempo estudado não houve aumento significativo da concentração relativa máxima do produto.

Um pouco mais recente, Vaz et al. (2012) avaliaram a biodegradação do paclobutrazol em dois solos (Argissolo-Amarelo e Vertissolo) da região do Vale do São Francisco, por bactérias do gênero *Pseudomonas* isoladas dessa região. Apesar das bactérias utilizadas apresentarem capacidade potencial de degradação do paclobutrazol, os resultados obtidos nos ensaios, mostraram ineficiência da biodegradação.



## 2.5 METAIS TÓXICOS NOS SOLOS

### 2.5.1 Definições de metais tóxicos

Os metais são elementos nocivos aos organismos vivos que muitas vezes são chamados de “elementos traços”, ou “metal tóxico”. Podem ser compreendidos como elementos químicos que em baixas concentrações no ambiente podem vir a constituir uma fonte potencial para a poluição ambiental (MARTINS et al., 2011). A Tabela 1 apresenta algumas propriedades físico-químicas e a concentração na crosta terrestre dos metais, cobre, zinco, cádmio e chumbo. Estes elementos são alguns dos metais tóxicos frequentemente mais adicionados aos solos através das atividades agrícolas (fertilizantes, corretivos e agrotóxicos).

**Tabela 1** Algumas características dos metais tóxicos, cobre, zinco, cádmio e chumbo

| Elemento | Símbolo | Densidade<br>(g cm <sup>-3</sup> ) | Ponto de<br>fusão (°C) | Ponto de<br>ebulição (°C) | Estados de<br>oxidação** | Abundância*<br>(ppm) |
|----------|---------|------------------------------------|------------------------|---------------------------|--------------------------|----------------------|
| Cobre    | Cu      | 8,95                               | 1.083                  | 2.570                     | I – <b>II</b> – III      | 68                   |
| Zinco    | Zn      | 7,14                               | 420                    | 907                       | II                       | 76                   |
| Cádmio   | Cd      | 8,65                               | 321                    | 765                       | II                       | 0,16                 |
| Chumbo   | Pb      |                                    | 327                    | 1.751                     | <b>II</b> – IV           | 13                   |

Fonte: adaptado de LEE (1999)

\*Abundância dos elementos na crosta terrestre em peso

\*\*Os estados de oxidação mais importantes são mostrados em negrito

O Cobre é um metal biologicamente importante para as atividades enzimáticas e para a fotossíntese, sendo o 25º elemento mais abundante em peso na crosta terrestre. É encontrado comumente na forma do minério calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) (LEE, 1999).

O Zinco é um metal essencial para seres vivos, exercendo papel importante em diversas enzimas. É o 24º elemento mais abundante na crosta terrestre com aproximadamente 76 ppm em peso (Tabela 1) (LEE, 1999).

O Cádmio é um elemento branco-azulado, pouco móvel no solo e ligando-se a matéria orgânica (MELO et al., 2001). É encontrado em quantidades traços (2 a 3 ppm) na maioria dos minérios de zinco e apresenta elevada toxicidade (LEE, 1999). Os fatores mais relevantes na mobilidade desse elemento são pH e potencial de oxidação (KABATA-PENDAIIS, 2000).

O Chumbo é um metal azulado, com elevada toxicidade, sendo a galena ( $\text{PbS}$ ) o seu principal minério (LEE, 1999). O chumbo no estado  $\text{Pb}^{2+}$ , que é a sua forma mais importante

(Tabela 1), pode formar complexos com compostos húmicos do solo. O aumento do pH do solo eleva a capacidade da matéria orgânica complexar esse metal (BORGES; COUTINHO, 2004a).

Os principais metais tóxicos encontrados na natureza são alumínio, antimônio, arsênio, cádmio, chumbo, cobre, cobalto, cromo, ferro, manganês, mercúrio, molibdênio, níquel, e zinco, sendo que destes o cromo, níquel, cobre, chumbo e zinco, vêm sendo, historicamente, associados a processos de contaminação em diferentes sistemas (HUGEN, 2010).

Alguns desses elementos exercem a função de micronutrientes para os organismos vivos, outros são apenas poluentes (ALLOWAY, 1990; CHEN et al., 1991). Entretanto dependendo da concentração, todos eles podem desencadear desequilíbrios ecológicos, devido ao seu caráter tóxico e à capacidade de bioacumulação e concentração ao longo da cadeia alimentar (AMARAL SOBRINHO et al., 1992, ROSA; MESSIAS; AMBROZINI, 2003).

Os solos podem apresentar na sua composição metais tóxicos provenientes do intemperismo do material original, ou seja, de origem litogênica (BAIZE; STERCKEMAN, 2001). Cada material de origem poderá formar solos com diferentes teores de metais tóxicos. Das rochas ígneas basaltos e andesitos, por exemplo, são formados solos com maiores níveis de metais tóxicos quando comparados a solos desenvolvidos de rochas sedimentares (ALLOWAY, 1995).

Os metais tóxicos no solo podem ainda ter origem antrópicas, estes constituem do seu incremento por qualquer atividade humana (industriais e agrícolas) que levam a alterações nas concentrações dos mesmos, podendo comprometer a qualidade do ecossistema (IMPERATO et al., 2003). No caso dos solos agrícolas esta elevação dos teores de metais tóxicos vem sendo associada à aplicação de corretivos e adubos agrícolas, utilização de água de irrigação, compostos contaminados entre outras.

A presença desses elementos nos solos pode limitar o seu uso para fins produtivos, uma vez que dependendo do metal, da forma em que se encontra e da concentração, eles podem ser fitotóxicos às culturas e podem ainda oferecer riscos a cadeia alimentar. Esta presença é governada pelas condições de oxi-redução e cinética das reações, influenciada pelos atributos do solo e tendências para formação de precipitados insolúveis, coprecipitados, complexos com matéria orgânica e adsorção aos minerais (CAMARGO et al., 2001).



O cádmio e o chumbo são elementos que oferecem grandes riscos a saúde do homem, (SENESI, 1999). Estudos recentes têm revelado uma forte influência da homeostase de determinados metais, como cobre e zinco na evolução de doenças neurodegenerativas, como as doenças de Alzheimer e de Parkinson (LEAL et al., 2012).

### **2.5.2 Influência das propriedades do solo no comportamento dos metais**

A exploração intensa dos solos agrícolas com o interesse de aumentar a produção eleva o uso de insumos como adubos minerais e orgânicos, bem como os corretivos e defensivos agrícolas. Os quais podem conter metais tóxicos, como impurezas, na sua estrutura (AMARAL SOBRINHO et al., 1992). O uso indiscriminado desses produtos tem causado o aumento da concentração de metais tóxicos no solo e, conseqüentemente, sua incorporação na cadeia alimentar (RAMALHO et al., 2000). Xiaorong et al. (2007) afirmam que a aplicação prolongada de fertilizante contendo cobre representa um risco potencial de contaminação ambiental, principalmente por escoamento superficial, podendo ocorrer também por lixiviação.

Entretanto, Fujikawa et al. (2000), estudando a distribuição dos metais tóxicos em perfis de solos naturais, ou seja, não utilizados pelo homem, no Japão, constataram que os teores dos íons metálicos variaram nos horizontes, mas refletindo o material de origem.

Em estudo da distribuição e da mobilidade de metais em área agricultável próximo a mineradora de cobre no Sul da China, Hu et al. (2006) observaram que a mobilidade dos metais tóxicos é maior em solos não contaminados, porém potencialmente mais nocivos ao ambiente em solos contaminados.

Santos et al. (2002), estudaram a influência do tipo de manejo do solo na distribuição de metais tóxicos e concluíram que o plantio convencional (aração no sentido morro abaixo e queima dos restos vegetais) apresentou menor acúmulo dos metais cobre e zinco no solo, enquanto que a adoção do cultivo mínimo (apenas abertura de covas para plantio e conservação dos restos vegetais da cultura), proporcionou menores valores de cádmio e níquel disponíveis.

Os estudos da mobilidade dos metais tóxicos no solo ajudam a compreender a influência *das propriedades dos solos no comportamento dos metais*. Assim, Sodré et al. (2001) ao



avaliarem a dinâmica do cobre no perfil do solo, observaram que este elemento é controlado principalmente pela composição do solo, disponibilidade de matéria orgânica e condições de pH.

O pH do solo é uma das propriedades que mais afeta a disponibilidade dos metais tóxicos (GONÇALVES, 2008). Borges; Coutinho (2004b) ao estudarem o efeito do pH e aplicação de biossólido nas distribuições de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn, verificaram que a elevação do pH do solo causou uma redistribuição dos metais da fração trocável para formas menos fitodisponíveis, tais como ligados à matéria orgânica e com óxidos.

### **2.5.3 Aspectos legais sobre metais tóxicos**

Para orientar quanto aos valores permitidos de metais tóxicos em água, solo, e sedimentos, alguns países como, a Holanda, Alemanha, Estados Unidos, Suécia, Rússia, Reino Unido, elaboraram suas leis regulamentando estas e outras questões, assegurando a manutenção da qualidade das águas e dos solos. São valores pré-estabelecidos por órgãos ambientais a partir de resultados de pesquisas e servem de base para avaliação quanto a ausência de contaminação ou o nível desta nos solos (BIONDI et al., 2011).

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) em sua Resolução N° 420 de Dezembro de 2009, estabeleceu um prazo de quatro anos a partir da data de publicação, para que todos os Estados da União e o Distrito Federal apresentassem junto ao órgão ambiental competente, os valores de referência de qualidade para substâncias que ocorrem naturalmente nos solos e indicar critérios metodológicos que devem ser seguidos para obtenção dos valores orientadores (Valor de Referência de Qualidade - VRQ, Valor de Prevenção - VP e Valor de Investigação - VI).

O Valor de Referência de Qualidade (VRQ), refere-se à concentração de metais tóxicos encontrados em solos sem interferência da atividade antrópica, ou seja, expressam as características naturais de determinado ambiente. Esta referência é determinada após interpretação estatística das análises físico-químicas de diversos tipos de solos, podendo ser utilizados diversos métodos estatísticos. Dentre os quais se destaca o percentil 75°, 90° ou 95° (CETESB, 2001; FADIGAS, et al., 2006; BIONDI, 2010).

Valor de Prevenção (VP), é o valor limite de metais tóxicos no solo, a VP é o valor intermediário entre VRQ e VI (Investigação). Estes valores ajudam a controlar os níveis de metais para que não atinjam o VI, garantindo as funções do solo.

Valor de Investigação (VI), está relacionado à concentração de metal no solo, acima da qual existem riscos potenciais à saúde humana. Quando se observa um valor acima do VI são necessárias ações de gerenciamento da contaminação (CONAMA, 2009).

Até dezembro de 2014 serão utilizados os valores de referência de substâncias químicas no solo trazidos pela resolução Conama nº 420, para a orientação quanto aos metais tóxicos, como discriminado na Tabela 2. A partir de 2015 os valores de referências de qualidade dos solos (VRQs) para metais e demais substâncias químicas presentes nos solos deverão ser estabelecidos pelos órgãos ambientais competentes de cada Estado e do Distrito de acordo com a Resolução Conama nº 460/2013.

| <b>Tabela 2</b> Valores de referência de metais tóxicos para solos |                                       |
|--------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| <b>Metal</b>                                                       | <b>Valor de Referência para solos</b> |
|                                                                    | <b>mg kg<sup>-1</sup></b>             |
| Cu (Cobre)                                                         | 60                                    |
| Zn (Zinco)                                                         | 300                                   |
| Cd (Cádmio)                                                        | 1,3                                   |
| Cr (Cromo)                                                         | 75                                    |
| Pb (Chumbo)                                                        | 72                                    |
| <b>Fonte:</b> Adaptado de CONAMA nº 420/2009 (Brasil, 2009)        |                                       |

O Brasil está ajustando aos poucos as normas de qualidade dos recursos naturais nos seu estados, tendo São Paulo como pioneiro no estabelecimento dos valores orientadores de qualidade para solos e água pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB). Em andamento os Estados de Minas Gerais, Pernambuco e Mato Grosso/Rondônia, com os trabalhos de Caires (2009), Biondi (2010) e Santos (2011), respectivamente, visando à obtenção dos teores naturais de metais tóxicos e posterior estabelecimento de VRQ para solos de cada estado. Os teores de ferro, manganês, zinco, cobre, níquel, cobalto, bário, cromo e chumbo determinados por Biondi (2010) nos solos do Estado de Pernambuco podem ser utilizados futuramente como Valores de Referência de Qualidade dos solos, de acordo com o preconizado pela legislação nacional.

### 3 ARTIGOS CIENTÍFICOS

#### 3.1 ARTIGO CIENTIFICO 1

A primeira parte dos resultados pertinentes a essa dissertação está apresentada no artigo intitulado **“Avaliação do potencial de contaminação dos corpos hídricos , pelo uso de agrotóxicos em áreas de produção de uva no Vale do São Francisco”** (manuscrito) a ser encaminhado para o BOLETIM DE PESQUISA DA EMBRAPA SEMIÁRIDO.



## **Avaliação do potencial de contaminação dos corpos hídricos, pelo uso de agrotóxicos em áreas de produção de uva no Vale do São Francisco**

Graciene de Souza Silva<sup>1,2</sup>; Paula Tereza Souza e Silva<sup>3</sup>; Eden Cavalcanti de Albuquerque Junior<sup>1\*</sup> Almir Costa Amorim Junior<sup>4</sup>; Marcos José Ezequiel<sup>5</sup>.

<sup>1</sup>Programa de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental. Mestrado profissional em Tecnologia Ambiental. Av. Prof. Luiz Freire 700. Cep 50740-540. Recife-PE, Brasil.

<sup>2</sup>Laboratório de Solos. Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano, *Campus* Petrolina Zona Rural. Rodovia BR 235 Km 22 Projeto Senador Nilo Coelho N4.

<sup>3</sup>Centro de Pesquisa Agropecuária do Trópico Semiárido - Embrapa Semiárido. BR 428, km 152- Zona Rural - Caixa Postal 23-Petrolina, PE - CEP 56302-970.

<sup>4</sup>Docente. Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano, *Campus* Petrolina Zona Rural. Rodovia BR 235 Km 22 Projeto Senador Nilo Coelho N4.

<sup>5</sup>Discente. Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano, *Campus* Petrolina Zona Rural. Rodovia BR 235 Km 22 Projeto Senador Nilo Coelho N4.

---

\* Autor para correspondência

Tel. +55 81 3320 6419 24 Fax: +55 81 3320 6404

E-mail: eden@itep.br

## **Avaliação do potencial de contaminação dos corpos hídricos no Vale do São Francisco, pelo uso de agrotóxicos em áreas de produção de uva**

### **RESUMO**

O sistema produtivo de uva irrigada do Vale do São Francisco é caracterizado pela ampla utilização de agroquímicos. Por meio da lixiviação e do escoamento superficial da água, os agrotóxicos podem ser transportados até as fontes de água, prejudicando a qualidade das águas subterrâneas e superficiais. As propriedades físico-químicas dos agroquímicos bem como as características dos solos são determinantes para essa movimentação. Portanto, o conhecimento destes atributos, bem como adequação do manejo dos solos a estas propriedades podem ajudar a minimizar os efeitos da agricultura nos recursos ambientais. O objetivo deste trabalho foi estimar através dos índices de GUS (Groundwater Ubiquity Score) e Goss o risco potencial de contaminação das águas superficiais e subterrâneas por agrotóxicos utilizados pelos produtores de uva (com e sem certificação) na região do Vale do São Francisco. Para isso foi realizado um levantamento dos principais produtos utilizados pelos produtores, por meio da aplicação de um questionário. Aos agrotóxicos catalogados pela pesquisa, foi aplicado o índice de GUS e método de Goss, além de sua classificação toxicológica. O estudo revelou que mais de 50% dos agrotóxicos utilizados nas áreas de uva com e sem o uso da certificação (grupo A e B) oferecem riscos de toxicidade aos seres humanos e ao meio ambiente. Com base no índice de GUS e Goss, os compostos empregados na atividade agrícola da videira oferecem alto risco de contaminação das águas superficiais e moderado risco de contaminação das águas subterrâneas.

**Palavras chave:** agrotóxico, GUS, Goss, contaminação, videira.

### ABSTRACT

The production system of irrigated grape Valley San Francisco is characterized by the extensive use of agrochemicals. Through leaching and runoff of water, pesticides can be transported to the sources of water, damaging the quality of groundwater and surface waters. The physicochemical properties of agrochemicals and soil characteristics are crucial to this movement. Therefore, knowledge of these attributes, and adequacy of management of soils to these properties can help to minimize the effects of agriculture on environmental resources. The aim of this study was to estimate the indices by GUS (Groundwater Ubiquity Score) Goss and the potential risk of contamination of surface and groundwater by pesticides used by grape growers (with and without certification) in the São Francisco Valley region. For this a survey of the main products used by producers, through a questionnaire was conducted. Pesticide cataloged by search, index and GUS method Goss, besides hazard classification was applied. The study revealed that more than 50% of the pesticides used in the fields of grapes with and without the use of certification (group A and B) pose risks of toxicity to humans and the environment. Based on the rate of GUS and Goss, the compounds employed in agriculture vine offer high risk of contamination of surface waters and moderate risk of groundwater contamination.

**Keywords:** pesticides, GUS, Goss, contamination, vine



## 1 INTRODUÇÃO

A alta produtividade da videira no Vale do São Francisco vem oferecendo a região destaque de polo da fruticultura irrigada, com produção destinada aos mercados externo e interno. Entretanto, o uso de fertilizantes e agrotóxicos necessários para garantir a produtividade, dependendo da quantidade, do tipo e da forma como são utilizados, podem contribuir com a contaminação das águas superficiais e subterrâneas.

O uso de agrotóxicos é fundamental no controle fitossanitário de pragas e doenças, bem como no controle nutricional, os quais põem em risco a produtividade. Assim, este é um dos fatores que elevam o consumo de insumos, colaborando para o destaque do Brasil, como um dos maiores consumidores de agrotóxicos do mundo (ANVISA, 2012).

Os agrotóxicos podem ser classificados em função do tipo de pragas que controlam, do grupo químico a que pertencem, do seu modo de ação e dos efeitos à saúde (classe toxicológica) e ao ambiente (classe ambiental). São classificados quanto ao modo de ação em: inseticidas, acaricidas, fungicidas, herbicidas. Quanto ao grupo químico em: orgânicos (carbamatos (nitrogenados), clorados, fosforados e clorofosforados), inorgânicos (agrotóxicos à base de arsênio, tálio, bário, nitrogênio, fósforo, cádmio, ferro, selênio, chumbo, cobre, mercúrio e zinco) e Botânicos (agrotóxicos à base de nicotina, piretrina, sabadina, rotenona) (CARAPETO, 1999, MACÊDO, 2002, YAMASHITA, 2008).

Quanto à classificação toxicológica, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2014) classifica os agrotóxicos quanto à sua toxicologia e toxidade ambiental. Com relação à toxicologia, os compostos são classificados em quatro classes: classe I (rótulo vermelho) compostos considerados altamente tóxicos para seres humanos; classe II (rótulo amarelo), moderadamente tóxicos; classe III (rótulo azul), pouco tóxicos; e classe IV (rótulo verde), os compostos considerados praticamente sem toxidade para seres humanos. Quanto à toxidade ao meio ambiente, podem ser classificados em: altamente perigoso ao meio ambiente (Classe ambiental I); muito perigoso ao meio ambiente (Classe ambiental II); perigoso ao meio ambiente (Classe ambiental III); pouco perigoso ao meio ambiente (Classe ambiental IV).

Segundo Ribas e Matsumura (2009) esta classificação obedece a testes ou estudos realizados em laboratório que tentam estabelecer a dose letal (DL) do agrotóxico em 50% dos animais utilizados. A classificação do potencial de periculosidade ambiental de um agrotóxico é

determinado com base em estudos sobre sua: bioacumulação, persistência, transporte, toxicidade a diversos organismos, potencial mutagênico, teratogênico e carcinogênico (BOCCHI, 2008).

A interação solos/água e agrotóxicos tem frequentemente complicado a avaliação do destino desses compostos no meio ambiente. Agrotóxicos têm propriedades características como tempo de meia vida, coeficiente de partição de carbono orgânico e solubilidade, que interagem com propriedades do solo como teor de matéria orgânica, potencial de erosão e propriedades hidráulicas.

Três processos são determinantes para o comportamento do agrotóxico no solo, a retenção ou sorção, o transporte e a transformação, os quais dependem das características físico-químicas de cada composto, além das condições ambientais (temperatura, umidade, aeração, pH, granulometria, mineralogia da fração argila, matéria orgânica, agregação, biomassa e atividade microbiana, biodiversidade e tipo de cobertura vegetal (OLIVEIRA JR; REGITANO, 2009).

A retenção refere-se ao processo pelo qual o solo segura ou fixa determinado elemento, envolvendo os mecanismos de adsorção, partição, absorção e precipitação (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011). Portanto quando um composto (agrotóxico, metal ou outro elemento) chega ao solo ele se liga a superfície das partículas sólidas carregadas eletricamente por atração físico-químicas este é o fenômeno de adsorção, porém quando o composto apresenta baixa solubilidade em água, na solução do solo, ele particiona-se ou posiciona-se junto à fração orgânica, por dissolução ou forças de van der Waals.

O transporte de agrotóxico no solo ocorre pela ação do vento, da água da chuva ou da irrigação que movimentam os compostos por meio da lixiviação e do escoamento superficial (runoff). O escoamento superficial é o deslocamento do composto dissolvido em água ou adsorvido às partículas de solo e sedimento, e pode ser influenciado por práticas culturais, tais como, plantio direto, manejo de incorporação de resíduos pelo potencial de erosão do solo entre outras (SETA et al., 1993; BOWMAN; WALL; KING, 1994, GHIDEY et al., 2005). Geralmente, agrotóxicos com maior persistência e maior sorção às partículas do solo apresentam maior potencial de escoamento superficial (OLIVEIRA RJ; REGITANO, 2009).

O processo de transformação refere-se a alteração de um composto químico orgânico para outra forma, sendo regido por diversos mecanismos tais como: degradação química por ação da



hidrólise, oxidação e redução; degradação biológica, por ação de microrganismos como bactérias, fungos e microalgas; degradação física entre outras.

Neste sentido, índices e modelos descritos na literatura vêm sendo aplicados para estimar o comportamento de agrotóxicos no ambiente e a expectativa de encontrá-los nas águas e nos solos. Vários modelos foram desenvolvidos com o objetivo de prever o seu destino final no meio ambiente, ou para avaliar o risco que representam aos recursos ambientais. Entre os mais proeminentes modelos de previsão estão o modelo EUSES, desenvolvido por Clarke (2009) e os de Cousins e Mackay (2001), desenvolvidos com base em dados moleculares e nas propriedades físico-químicas dos ingredientes ativos.

Uma abordagem convencional para estimativa dos riscos de contaminação dos recursos hídricos, consiste em analisar a vulnerabilidade das águas subterrâneas por índices de GUS (Groundwater Ubiquity Score) e das águas superficiais através da aplicação de algoritmos como o de Goss (1992). Estudos desenvolvidos no Brasil e no exterior por Lourencetti et al. (2005), Milhome et al. (2009), Guzzella, Pozzoni e Giuliano, (2006), Primel et al. (2005), Mackay e Fraser (2000) e Plese, Silva e Foloni (2009) são citados como exemplos da aplicação desses índices e modelos para estimar os riscos de contaminação ambiental.

O Índice GUS (*Groundwater Ubiquity Score*), estabelecido por Gustafson (1989), é usualmente empregado para investigar o potencial dos agrotóxicos lixiviar atingindo as águas subterrâneas. Enquanto, o método de Goss (1992) avalia a dinâmica dos agrotóxicos no solo e a sua capacidade de atingir águas superficiais através do escoamento. São considerados nestas avaliações as propriedades do próprio princípio ativo, tais como solubilidade em água ( $S_w$ ), tempo de meia vida do agrotóxico no solo ( $DT_{50}$ ) e constante de adsorção à matéria orgânica do solo ( $K_{oc}$ ).

Filizola et al. (2005) aplicaram o índice de GUS e o método de Goss na seleção dos agrotóxicos para o monitoramento da qualidade das águas na região de Guaíra-SP, entretanto estes métodos não se mostraram eficiente na análise de contaminação das águas por agrotóxicos. Milhome et al. (2009), por sua vez, avaliaram o potencial de contaminação dos agrotóxicos pela aplicação do índice de GUS e método de Goss, na região do Baixo Jaguaribe, utilizando os resultados para auxiliar nos programas de monitoramento dos recursos hídricos de órgãos ambientais. Recentemente, Gama et al. (2013), em levantamento de risco de contaminação



química dos recursos hídricos no semiárido cearense, aplicaram os índices de GUS e Goss e conseguiram identificar agrotóxicos potencialmente perigosos utilizados na região.

Este trabalho tem por objetivo estimar através dos índices de GUS e Goss o risco potencial de contaminação das águas superficiais e subterrâneas por agrotóxicos utilizados pelos produtores da região do Vale do São Francisco, no cultivo de uva para exportação e para o mercado interno.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### Área de estudo

Este estudo foi realizado em duas áreas produtoras de uva: (A) produtores com certificação, onde a produção é destinada a exportação, e (B) produtores sem certificação, onde a produção é destinada ao mercado interno. As áreas do grupo A estão concentradas no Perímetro de Irrigação Senador Nilo Coelho localizado, no município de Petrolina-PE (9°19'42,66"S e 40°43'14,70"W), que tem cerca de 80% da área do Perímetro. De acordo com Souza et al. (2001) esse perímetro tem uma área de 15.000 ha em operação, com 1.457 lotes para área de colonização, que respondem por 60% da área. As áreas do grupo B estão localizadas no Projeto de Irrigação Bebedouro, também em Petrolina-PE (9°8'21,12"S e 40°18'5,12"W).

### Caracterização dos agrotóxicos

A identificação dos princípios ativos, classe química e classificações toxicológica e ambiental dos agrotóxicos mais utilizados no cultivo de uva nas áreas estudadas foi realizada mediante aplicação de um questionário semiestruturado a 40 agricultores. Os dados coletados permitiram contabilizar informações sobre tempo de uso das áreas, culturas exploradas, extensão e área plantada com a cultura além de informações acerca de como é realizada a aplicação de agrotóxicos (pulverizador costal manual, atomizador costal motorizado, aéreo ou outros), quem recomenda os produtos utilizados no controle de pragas e doenças das plantas nessas áreas, se por um representante comercial, assistência técnica ou vizinho (APÊNDICE A).

As propriedades físico-químicas dos agrotóxicos foram obtidas a partir de pesquisa realizada em banco de dados de acesso livre e de artigos relacionados: *Pesticide Properties Data Base* (PPDB, 2013) e no Compêndio de defensivos agrícolas (ANDREI, 2009).

A partir dessas informações foi possível realizar uma análise do potencial de contaminação das águas superficiais e subterrâneas por esses compostos. Os métodos utilizados, o qual precedeu o diagnóstico do risco de contaminação dos recursos hídricos dos agrotóxicos foram o índice de GUS (1989) (Ground Water Ubiquity Score) e o método de Goss (1992).

### Análise de risco de contaminação

A análise do risco de contaminação de águas superficiais por agrotóxicos foi realizada utilizando-se o método estabelecido por Goss (1992), o qual fixa critérios de classificação de cada agrotóxico em alto, médio ou baixo potencial de contaminação associado ao sedimento ou dissolvido em água.

O método de Goss considera as características dos princípios ativos, como a meia-vida do composto no solo ( $DT_{50}$  no solo), sua solubilidade em água a 25 °C ( $S_w$ ) e a constante de adsorção à matéria orgânica do solo ( $K_{oc}$ ). O método de Goss avalia se um agrotóxico apresenta potencial de transporte até as águas superficiais e indica quais compostos apresentam risco de contaminar os recursos hídricos, os parâmetros considerados para alto ou baixo potencial de contaminação associado ao sedimento ou dissolvido em água estão sintetizados nos Quadros 1.

**Quadro 1** Potencial de transporte de agrotóxico dissolvido em água e adsorvido ao sedimentos

| Meios de transporte do agrotóxico | Alto                                                                                                        | Baixo                                                                                                       |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Dissolvido em água                | $DT_{50}$ no solo > 35 dias                                                                                 | $K_{oc} \geq 100.000 \text{ m.Lg}^{-1}$                                                                     |
|                                   | $K_{oc} < 100.000 \text{ m.Lg}^{-1}$                                                                        | $K_{oc} \geq 100.000 \text{ m.Lg}^{-1}$ e $DT_{50} \leq 1$                                                  |
|                                   | $S_w \geq 1 \text{ mg L}^{-1}$                                                                              | $S_w < 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e $DT_{50} \leq 35$                                                           |
| Adsorvido a sedimentos            | $DT_{50}$ no solo > 40 dias;<br>$K_{oc} \geq 1000 \text{ m.Lg}^{-1}$                                        | $DT_{50}$ no solo $\leq 1$ dia                                                                              |
|                                   |                                                                                                             | $DT_{50}$ no solo $\leq 2$ dia<br>$K_{oc} \leq 500 \text{ m.Lg}^{-1}$                                       |
|                                   | $DT_{50}$ no solo $\geq 40$ dias;<br>$K_{oc} \geq 500 \text{ m.Lg}^{-1}$ ; $S_w \geq 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ | $DT_{50}$ no solo $\leq 4$ dias;<br>$K_{oc} \leq 900 \text{ m.Lg}^{-1}$ ; $S_w \geq 0,5 \text{ mg L}^{-1}$  |
|                                   |                                                                                                             | $DT_{50}$ no solo $\leq 40$ dias;<br>$K_{oc} \leq 500 \text{ m.Lg}^{-1}$ ; $S_w \geq 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ |
|                                   |                                                                                                             | $DT_{50}$ no solo $\leq 40$ dias;<br>$K_{oc} \leq 900 \text{ m.Lg}^{-1}$ ; $S_w \geq 2 \text{ mg L}^{-1}$   |

$S_w$  - Solubilidade em água;  $DT_{50}$  - Tempo de meia vida do agrotóxico no solo;  $K_{oc}$  - constante de adsorção à matéria orgânica do solo.

A análise de risco de contaminação de águas subterrâneas foi realizada de acordo com o índice de GUS (Ground Water Ubiquity Score). O índice de GUS é calculado com base nos valores de meia-vida no solo ( $DT_{50}$ ) e coeficiente de adsorção ao carbono orgânico do solo ( $K_{oc}$ ) do agrotóxico, de acordo com a Equação 1:

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

O índice de GUS avalia o potencial de determinado composto ser lixiviado atingindo águas subterrâneas e seu valor serve para identificar pesticidas que devem ser priorizados no monitoramento ambiental.

A faixa de classificação desse índice é de acordo com sua tendência à lixiviação, ou seja:  $GUS < 1,8$  - não sofre lixiviação;  $1,8 < GUS < 2,8$  - faixa de transição e  $GUS > 2,8$  - provável lixiviação.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 LEVANTAMENTO DOS AGROTÓXICOS UTILIZADOS NAS ÁREAS CULTIVADAS COM UVA DO VALE DO SÃO FRANCISCO

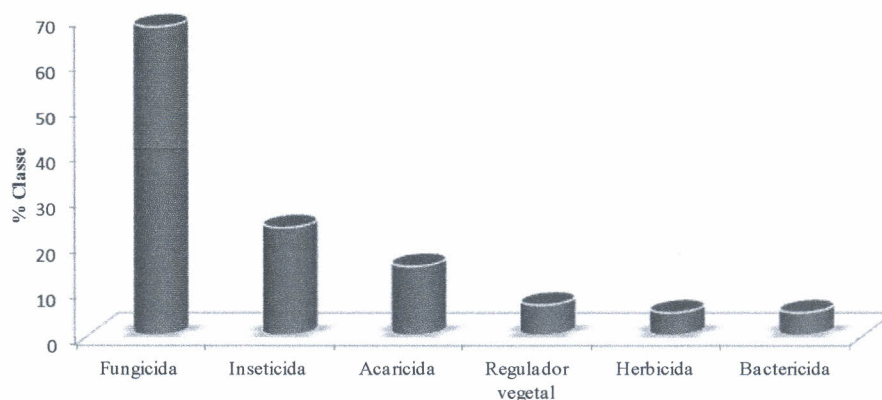
Diversos agrotóxicos têm sido aplicados na produção de uva do Vale do São Francisco. O princípio ativo dos principais produtos utilizados, sua classificação e algumas informações sobre as propriedades dos compostos são apresentados no Anexo A.

São utilizados diversos produtos para o controle das pragas e doenças no ciclo de produção da videira. O levantamento dos agrotóxicos usados nas áreas produtoras de uva resultou em uma lista de 59 princípios ativos de diferentes classes: (inseticidas, acaricida, bactericida, fungicidas, herbicidas e reguladores vegetais), destacando-se Abamectina, Acetamiprido, Captana, Carbosulfano, Cianamida, Cresoxim-Metílico, Deltrametrina, Ditianon, Etefom, Famoxadone, Fenamidona, Folpete, Formetanate hcl, Fosetil Al, Glufosinate Ammonium, Glifosato, Hexitiazox, Imibenconazol, Indoxacarbe, Lambda-Cialotrina, Mancozebe dentre outros (Anexo A). Sendo que as áreas com produção de uva para exportação (grupo A) totalizou 56 princípios ativos diferentes em uso, enquanto que para as áreas com produção para o mercado



interno (grupo B) foram encontrados 34 princípios. A Figura 1 mostra a relação entre as classes dos agrotóxicos frequentemente mais utilizados. Dentre os 59 agrotóxicos utilizados na região, 66% são aplicados como fungicidas, seguidos dos inseticidas que correspondem a 23%.

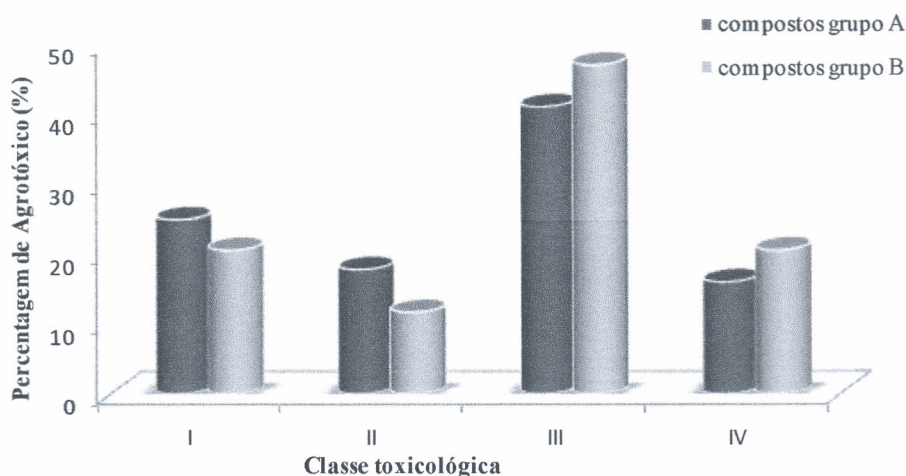
**Figura 1** Distribuição percentual das classes de pesticidas aplicados na região do Vale do São Francisco



Dos produtos utilizados pelos produtores de uva com certificação (grupo A) na região do Vale do São Francisco, quanto à classificação toxicológica, 25% são altamente tóxicos (classe I), 17,8% são mediantemente tóxicos (classe II), 41% são pouco tóxicos (classe III) e 16% não são tóxicos aos seres humanos (classe IV), resultado similar foi obtido neste estudo para os produtos utilizados pelos produtores de uva sem certificação (grupo B), em que 20 % dos compostos foram considerados altamente tóxicos, 11,7% mediantemente tóxicos, 47% pouco tóxicos e 20% não apresentam toxicidade aos seres humanos, como demonstra Figura 2 e Anexo A. Esses dados mostram que muitos dos produtos utilizados na região oferecem pouco risco de toxicidade ao homem.

Essa classificação toxicológica dos agrotóxicos estudado na região do Vale do São Francisco é semelhante aos encontrados em levantamentos realizados no Semiárido Cearense (GAMA et al., 2013) e no alto Paranaíba – MG (ANDRADE et al., 2011), onde foi observado que 48% dos produtos utilizados na região do Baixo Jaguaribe e Litoral de Aracati-CE e 39,6 % dos utilizados na região Rio Paranaíba, São Gotardo e Ibiá– MG, enquadram-se como moderado a altamente tóxico (classe I e II).

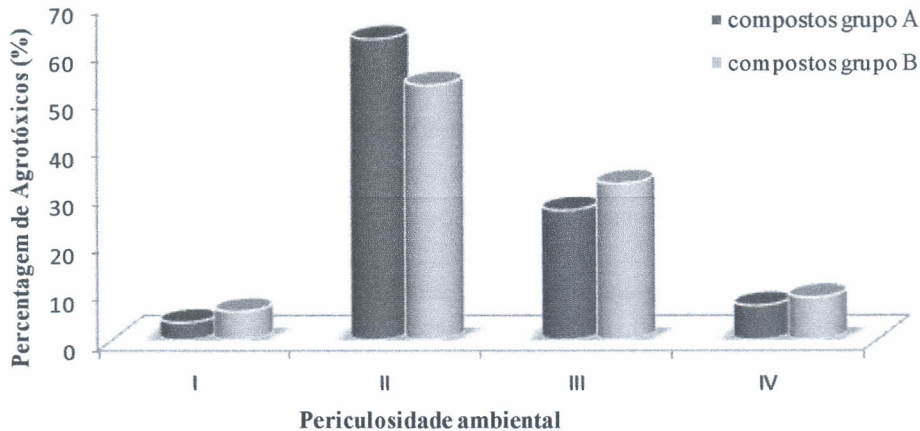
Figura 2 Classe toxicológica dos agrotóxicos utilizado pelos produtores de uva do Vale do São Francisco



Já com relação à toxicidade ambiental dos produtos utilizados nas áreas com certificação (grupo A) apenas 3,57% são classificados como altamente perigosos ao meio ambiente, 62% muito perigoso, 26,8% perigosos e 7% pouco perigoso (Figura 3). Enquanto que nas áreas sem certificação (grupo B), 5,9% dos compostos são altamente perigosos ao meio ambiente, 52,9% são muito perigoso, 32% são perigosos e 8,8% são pouco perigosos. O que demonstra que os produtos utilizados na região do São Francisco, no cultivo da uva com e sem certificação apresentam alto potencial toxicidade ao meio ambiente.

Valores semelhantes foram encontrados por Andrade et al. (2011) em análise de risco de contaminação por agrotóxicos das água do Alto Paranaíba – MG, dos produtos analisados 70% foram considerados como altamente perigoso (Classe I) a muito perigoso ao meio ambiente (Classe II).

**Figura 3** Classificação dos agrotóxicos utilizado pelos produtores de uva do Vale do São Francisco quanto a sua toxicidade ambiental



Em resumo, cerca de 90% dos agrotóxicos utilizados pelos produtores do grupo A e B oferecem risco de serem nocivos ao meio ambiente, caso não haja a correta utilização. Já com relação à classificação toxicológica o grupo A, utiliza mais compostos nocivos a saúde do homem do que o grupo B, sendo que 42% dos compostos utilizados por aquele grupo são classificados de medianamente a altamente tóxico, enquanto que neste o percentual cai para 32%.

Dentre os 56 agrotóxicos utilizados pelos produtores de uva para exportação (grupo A), 25 não apresentam características de persistência no solo, 13 compostos são moderadamente persistentes, 05 persistentes e 02 muito persistentes como mostra o Quadro 2. Destes compostos, não foi possível determinar a persistência de 09, por falta de informações nas bases de dados pesquisadas.

Enquanto que dos 34 agrotóxicos utilizados pelos produtores de uva do grupo B, 14 compostos não apresentam características de persistência no solo, 06 compostos são moderadamente persistentes, 3 persistentes e 2 muito persistentes (Quadro 2), segundo as bases de dados consultadas Pesticide Properties Data Base (PPDB, 2013) e no Compêndio de defensivos agrícolas (ANDREI, 2009). Embora 07 princípios ativos não tenha sido possível determinar a persistência por falta de informações nas bases de dados pesquisadas.



**Quadro 2** Classificação dos agrotóxicos utilizados pelos produtores de uva do Vale do São Francisco quanto a sua persistência no solo

| COMPOSTOS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | PERSISTÊNCIA      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| Abamectina <sup>(A/B)</sup> / Acetamiprido <sup>(A)</sup> / Captana <sup>(A)</sup> / Carbosulfano <sup>(A/B)</sup> / Cianamida <sup>(A/B)</sup> / Cresoxim-metilico <sup>(A/B)</sup> / Deltametrina <sup>(A/B)</sup> / Ditianon <sup>(A)</sup> / Etefom <sup>(A/B)</sup> / Famoxadone <sup>(A/B)</sup> / Fenamidona <sup>(A/B)</sup> / Folpete <sup>(A/B)</sup> / Formetanate <sup>(A)</sup> / Fosetil <sup>(A)</sup> / Glufosinate-ammonium <sup>(A)</sup> / Glifosate <sup>(A/B)</sup> / Hexitiazox <sup>(A)</sup> / Imibenconazol <sup>(A)</sup> / Indoxacarbe <sup>(A)</sup> / Lambda-cialotrina <sup>(A/B)</sup> / Mancozebe <sup>(A/B)</sup> / Metil <sup>(A/B)</sup> / Pirimetanil <sup>(A)</sup> / Piriproxifem <sup>(A)</sup> / Tiofanato-Metilico <sup>(A)</sup> / Zoxamide <sup>(A/B)</sup> . | Ausência          |
| Benalaxil-M <sup>(A)</sup> / Bifentrina <sup>(A/B)</sup> / Clorotalonil <sup>(A)</sup> / Difeconazol <sup>(A/B)</sup> / Dimetomorfe <sup>(A)</sup> / Diuron <sup>(A)</sup> / Iprodione <sup>(A)</sup> / Miclobutanil <sup>(A)</sup> / Metalaxil <sup>(A/B)</sup> / Piraclostrobina <sup>(A)</sup> / Tiamexotam <sup>(A/B)</sup> / Tebuconazole <sup>(A/B)</sup> / Triclorfom <sup>(A/B)</sup> .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Moderada          |
| Azoxistrobina <sup>(A/B)</sup> / Boscalida <sup>(A)</sup> / Ciproconazol <sup>(A/B)</sup> / Imidaclopride <sup>(A/B)</sup> / Metconazol <sup>(A)</sup> /                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Persistente       |
| Paraquate <sup>(A/B)</sup> / Tetraconazol <sup>(A/B)</sup> .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Muito Persistente |
| Ácido Giberélico <sup>(A/B)</sup> / Cialotrina <sup>(A/B)</sup> / Carbendazim <sup>(A)</sup> / Cimoxanil <sup>(A/B)</sup> / Fenarimol <sup>(A)</sup> / Metiram <sup>(B)</sup> / Metomil <sup>(A/B)</sup> / Propinebe <sup>(A)</sup> / Trifumizole <sup>(A)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | ND                |

ND - não determinado por falta de informações nas bases de dados pesquisadas; (A) - Grupo de área A, produção de uva com certificação; (B) - Grupo de área B, produção de uvas sem certificação; (A/B) - Grupo de área A e B.

### 3.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS AGROTÓXICOS UTILIZADOS PELOS PRODUTORES DE UVA

Para avaliar o potencial de contaminação das águas superficiais e subterrâneas da região estudada, foram primeiramente analisadas as propriedades físico-químicas dos agrotóxicos utilizados pelos produtores de uva do Vale do São Francisco como discriminadas no Quadro 3. Esses fatores são relevantes para a compreensão das rotas de destino e do transporte de cada composto.

Segundo Lavorenti, Prata e Regitano, (2003), a Solubilidade em água ( $S_w$ ), refere-se à concentração máxima da molécula que pode ser solubilizada em água, a uma determinada temperatura, portanto, quanto maior a solubilidade de um composto maior a tendência deste ser removido do solo através da água. Deste modo compostos como: Ácido Giberélico, Cianamida,

Etefom, Formetanate hcl, Glifosato, Glufosinate – ammonium, Metomil, Metalaxil, Paraquate, Triclorfom, apresentam maiores chances de atingirem os corpos hídrico (Quadro 3).

Quanto a constante de adsorção à matéria orgânica do solo ( $K_{oc}$ ), refere-se à concentração do agrotóxico em estado de sorção, ou seja, aderido às partículas do solo e na fase de solução, seu uso é importante ferramenta para indicar a concentração do poluente na solução do solo (FELIX, NAVICKIENE; DÓREA, 2007). Quanto maior o valor do coeficiente de adsorção, mais fortemente o agrotóxico estará sorvido ao solo e, portanto, menor será sua mobilidade. É possível prever a tendência do agrotóxico ficar adsorvido à matéria orgânica no solo. Moléculas altamente solúveis tendem a apresentar valores de  $K_{oc}$  relativamente baixos (menores que  $150 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ), podendo ser mais rapidamente biodegradados no solo e na água (BARCELÓ; HENNION, 1997).

Agrotóxicos com  $K_{oc}$  abaixo de 50, são considerados de alta mobilidade, valores entre 150-500 são moderadamente móveis e valores acima de 2.000 apresentam baixa mobilidade no solo (BARCELÓ; HENNION, 1997).

Dos agrotóxicos utilizados pelos produtores de uva do vale do São Francisco, os compostos, Bifentrina, Cialotrina, Deltametrina, Ditianon, Imibenconazol, Indoxacarbe, Metiram, Paraquate, Piraclostrobina, Tiamexotam, apresentam altos valores de  $K_{oc}$  como mostra o Quadro 3, portanto estão fortemente retidos ao solo, com grande dificuldades de condução pela água, o que provavelmente pode impedir seu deslocamento por lixiviação.

Através das constantes de ionização ácido ( $pK_a$ ) e base ( $pK_b$ ) do agrotóxico e do pH do solo, é possível prever a forma predominante (ionizável ou molecular) de um agrotóxico ácido (BARCELÓ; HENNION, 1997, ANDREU; PICÓ, 2004).

Constante da Lei de Henry ou coeficiente de partição ar-líquido ou vapor líquido, pode ser definida como a razão entre a pressão parcial e a concentração na interface ar-água quando em soluções diluídas (OLIVEIRA, 2007). Esta constante determina a capacidade de um agrotóxico em volatilizar-se da solução para o ar. Valores altos desta constante favorecem a volatilização e valores baixos sinalizam que o produto pode vir a persistir no solo ou na água (PESSOA et al., 2004). Juntamente com a pressão de vapor (PV) a constante Henry ( $K_H$ ) mostra a tendência do agrotóxico a volatilizar ou permanecer na fase aquosa (SILVA, 2004), sendo que compostos com valor de  $K_H$  menor  $10^{-5}$  apresentam baixa volatilidade (MILHOME et al., 2009).



O agrotóxicos estudados, Acetamiprido, Ácido Giberélico, Azoxistrobina, Benalaxil-M, Boscalida, Captana, Carbendazim, Cialotrina, Cianamida, Cimoxanil, Ciproconazol, Cresoxim-metílico, Deltametrina, Difeconazol, Ditianon, Diuron, Etefom, Famoxadone, Fenamidona, Fenarimol, Glifosato, Glufosinate – ammonium, Hexitiazox, Imibenconazol, Imidaclopride, Iprodione, Lambda-cialotrina, Mancozebe, Metconazol, Metalaxil, Miclobutanil, Paraquate, Piraclostrobina, Pirimetanil, Piriproxifem, Propinebe, Sulfato de cobre, Tebuconazole, Tetraconazol, Tiamexotam, Tiofanato-metílico, Triclorfom, Trifumizole, Zoxamide (Quadro 3), apresentam valores de  $K_H$  baixo, indicando uma provável permanência destes compostos no solo por maior tempo, sem volatilizar.

O tempo de meia vida do agrotóxico no solo ( $DT_{50}$ ), é um critério usado para determinar os efeitos ambientais relacionados à volatilização, potencial de lixiviação e características de degradação de vários compostos químicos.

Dos agrotóxicos utilizados pelos produtores de uva do vale do São Francisco 11 apresentam  $DT_{50}$  acima de 100 dias (Quadro 3), indicando forte tendência destes em apresentarem persistência no solo, a depender das demais características como pressão de vapor, constante de Henry, Solubilidade em água e outros.

**Quadro 3** Propriedades físico-químicas dos princípios ativos mais utilizados nas áreas de uva do Vale do São Francisco

| Princípio ativo  | $DT_{50}$ no solo (dias) | $K_{oc}$ (m.Lg <sup>-1</sup> ) | $K_H$ (adimensional)  | $K_{ow}$          | $S_w$ (mg.L <sup>-1</sup> ) | PV (mPa)             | Pka                  | Estrutura química                     |
|------------------|--------------------------|--------------------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------------|----------------------|----------------------|---------------------------------------|
| Abamectina       | $1,4 \times 10^1$        | $5,0 \times 10^0$              | $2,7 \times 10^{-3}$  | NI                | $1,0 \times 10^{-2}$        | $2,0 \times 10^{-4}$ | NI                   | $C_{48}H_{72}O_{14}$                  |
| Acetamiprido     | $3,0 \times 10^0$        | $2,0 \times 10^2$              | $5,3 \times 10^{-12}$ | $6,3 \times 10^0$ | $2,9 \times 10^3$           | $1,7 \times 10^{-4}$ | $7,0 \times 10^{-1}$ | $C_{10}H_{11}ClN_4$                   |
| Ácido Giberélico | NI                       | NI                             | $2,6 \times 10^{-8}$  | $1,4 \times 10^0$ | $4,0 \times 10^4$           | $7,7 \times 10^{-3}$ | $4,3 \times 10^0$    | $C_{19}H_{24}O_5$ / $C_{19}H_{22}O_5$ |
| Azoxistrobina    | $1,8 \times 10^2$        | $5,8 \times 10^2$              | $2,7 \times 10^{-7}$  | $3,1 \times 10^2$ | $6,7 \times 10^0$           | $1,1 \times 10^{-7}$ | NI                   | $C_{22}H_{17}N_3O_5$                  |
| Benalaxil-M      | $1,8 \times 10^2$        | $7,2 \times 10^3$              | $2,4 \times 10^{-7}$  | $4,8 \times 10^3$ | $3,3 \times 10^1$           | $5,9 \times 10^{-2}$ | NI                   | $C_{20}H_{23}NO_3$                    |
| Bifentrina       | $8,7 \times 10^1$        | $2,3 \times 10^5$              | $4,1 \times 10^{-2}$  | $3,9 \times 10^6$ | $1,0 \times 10^{-3}$        | $1,8 \times 10^{-2}$ | $3,5 \times 10^3$    | $C_{23}H_{22}ClF_3O_2$                |
| Boscalida        | $1,2 \times 10^2$        | NI                             | $2,1 \times 10^{-8}$  | $9,1 \times 10^2$ | $4,6 \times 10^0$           | $7,2 \times 10^{-4}$ | NI                   | $C_{18}H_{12}Cl_2N_2O$                |
| Captana          | $3,7 \times 10^0$        | $2,0 \times 10^2$              | $2,8 \times 10^{-7}$  | $3,1 \times 10^2$ | $5,2 \times 10^0$           | $4,2 \times 10^{-3}$ | NI                   | $C_9H_8Cl_3NO_2S$                     |
| Carbosulfano     | $2,1 \times 10^1$        | NI                             | $1,8 \times 10^{-5}$  | $2,6 \times 10^7$ | $1,1 \times 10^1$           | $3,6 \times 10^{-2}$ | NI                   | $C_9H_8Cl_3NO_2S$                     |
| Carbendazim      | $1,1 \times 10^2$        | NI                             | $8,8 \times 10^{-7}$  | $3,0 \times 10^1$ | $8,0 \times 10^0$           | $9,0 \times 10^{-2}$ | $4,2 \times 10^0$    | $C_9H_9N_3O_2$                        |
| Cialotrina       | NI                       | $1,8 \times 10^5$              | $4,6 \times 10^{-11}$ | $6,3 \times 10^6$ | $4,0 \times 10^3$           | $1,0 \times 10^{-9}$ | $9,0 \times 10^0$    | $C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$               |



|                        |                      |                   |                       |                       |                      |                       |                      |                                                               |
|------------------------|----------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|---------------------------------------------------------------|
| Cianamida              | $9,0 \times 10^{-1}$ | $4,4 \times 10^0$ | $1,6 \times 10^{-8}$  | $1,9 \times 10^{-1}$  | $5,6 \times 10^5$    | $5,1 \times 10^2$     | NI                   | $\text{CH}_2\text{N}_2$                                       |
| Cimoxanil              | $3,5 \times 10^0$    | NI                | $6,4 \times 10^{-12}$ | $4,7 \times 10^0$     | $7,8 \times 10^2$    | $1,50 \times 10^{-1}$ | $9,3 \times 10^0$    | $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_3$                 |
| Ciproconazol           | $1,3 \times 10^2$    | NI                | $2,9 \times 10^{-8}$  | $1,2 \times 10^3$     | $9,3 \times 10^1$    | $2,6 \times 10^{-2}$  | NI                   | $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}$              |
| Clorotalonil           | $4,4 \times 10^1$    | $8,5 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^{-5}$  | $8,7 \times 10^2$     | $8,1 \times 10^{-1}$ | $7,6 \times 10^{-2}$  | NI                   | $\text{C}_8\text{C}_{14}\text{N}_2$                           |
| Cresoxim-metilico      | NI                   | NI                | $1,4 \times 10^{-7}$  | $2,5 \times 10^3$     | $2,0 \times 10^0$    | $2,3 \times 10^{-3}$  | NI                   | $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_4$                       |
| Deltametrina           | $2,1 \times 10^1$    | $1,0 \times 10^7$ | $1,6 \times 10^{-10}$ | $4,2 \times 10^{-6}$  | $2,0 \times 10^{-4}$ | $1,2 \times 10^{-5}$  | NI                   | $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{Br}_2\text{NO}_3$            |
| Difeconazol            | $8,5 \times 10^1$    | NI                | $7,3 \times 10^{-10}$ | $2,3 \times 10^4$     | $1,5 \times 10^1$    | $3,3 \times 10^{-5}$  | $1,1 \times 10^0$    | $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3$   |
| Dimetomorfe            | $4,4 \times 10^1$    | NI                | $9,8 \times 10^{-4}$  | $4,8 \times 10^2$     | $2,9 \times 10^1$    | $9,8 \times 10^{-4}$  | $-1,3 \times 10^0$   | $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{ClNO}_4$                     |
| Ditianon               | $3,5 \times 10^1$    | $3,6 \times 10^3$ | $1,0 \times 10^{-9}$  | $1,6 \times 10^3$     | $2,2 \times 10^{-1}$ | $1,0 \times 10^{-7}$  | NI                   | $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$       |
| Diuron                 | $8,9 \times 10^1$    | $8,1 \times 10^2$ | $2,0 \times 10^{-8}$  | $7,4 \times 10^2$     | $3,5 \times 10^1$    | $1,1 \times 10^{-3}$  | NI                   | $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$        |
| Enxofre                | NI                   | $1,9 \times 10^3$ | $2,0 \times 10^{-5}$  | $1,7 \times 10^0$     | $6,3 \times 10^{-2}$ | $9,8 \times 10^{-2}$  | NI                   | S                                                             |
| Etefom                 | $1,3 \times 10^1$    | NI                | $6,1 \times 10^{-13}$ | $1,3 \times 10^{-2}$  | $1,0 \times 10^6$    | $1,0 \times 10^0$     | NI                   | $\text{C}_2\text{H}_6\text{ClO}_3\text{P}$                    |
| Famoxadone             | $2,0 \times 10^1$    | NI                | $8,8 \times 10^{-7}$  |                       | $1,1 \times 10^{-1}$ | $6,4 \times 10^{-4}$  | NI                   | $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$              |
| Fenamidona             | $8,5 \times 10^0$    | NI                | $5,5 \times 10^{-9}$  |                       | $6,3 \times 10^4$    | $3,4 \times 10^{-4}$  | NI                   | $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OS}$               |
| Fenarimol              | NI                   | NI                | $2,9 \times 10^{-7}$  | $4,9 \times 10^3$     | $6,3 \times 10^2$    | $6,5 \times 10^{-2}$  | NI                   | $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$     |
| Folpete                | $3,0 \times 10^0$    | $3,0 \times 10^2$ | $1,6 \times 10^{-4}$  | $1,0 \times 10^3$     | $8,0 \times 10^{-1}$ | $2,1 \times 10^{-2}$  | NI                   | $\text{C}_9\text{H}_4\text{C}_{13}\text{NO}_2\text{S}$        |
| Formetanate hcl        | $8,0 \times 10^0$    | NI                | $9,9 \times 10^{-1}$  | $1,8 \times 10^{-13}$ | $8,2 \times 10^5$    | $1,6 \times 10^{-3}$  | $8,1 \times 10^0$    | $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_{2g}$           |
| Fosetil AL             | NI                   | NI                | NI                    | $2,0 \times 10^{-1}$  | NI                   | NI                    | $8,0 \times 10^{-1}$ | $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_3\text{P}$                      |
| Glifosato              | $1,2 \times 10^1$    | $1,4 \times 10^3$ | $6,6 \times 10^{-19}$ | $6,3 \times 10^{-4}$  | $1,0 \times 10^4$    | $1,3 \times 10^{-2}$  | $2,3 \times 10^0$    | $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3\text{P}$                     |
| Glufosinate – ammonium | $7,0 \times 10^0$    | $6,0 \times 10^2$ | $5,8 \times 10^{-12}$ | $9,8 \times 10^{-5}$  | $5,0 \times 10^5$    | $3,1 \times 10^{-2}$  | $9,1 \times 10^0$    | $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}$         |
| Hexitiazox             | $1,8 \times 10^1$    | NI                | $1,9 \times 10^{-6}$  | $4,7 \times 10^2$     | $1,0 \times 10^{-1}$ | $1,3 \times 10^{-3}$  | NI                   | $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}$    |
| Hidróxido de cobre     | $2,6 \times 10^3$    | $1,2 \times 10^4$ | $2,7 \times 10^0$     | $7,9 \times 10^{-11}$ | $5,0 \times 10^{-1}$ | $1,0 \times 10^{-6}$  | NI                   | $\text{H}_2\text{O}_2\text{Cu}$                               |
| Imibenconazol          | $1,4 \times 10^1$    | $1,3 \times 10^4$ | $8,4 \times 10^{-9}$  | $8,7 \times 10^4$     | $1,7 \times 10^0$    | $8,5 \times 10^{-5}$  | NI                   | $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{S}$     |
| Imidaclopride          | $1,7 \times 10^2$    | NI                | $4,1 \times 10^{-11}$ | $3,7 \times 10^0$     | $6,1 \times 10^2$    | $4 \times 10^{-7}$    | NI                   | $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ClN}_5\text{O}_2$               |
| Indoxacarbe            | $2,0 \times 10^1$    | $6,4 \times 10^3$ | $1,4 \times 10^{-5}$  | $4,5 \times 10^4$     | $2,0 \times 10^{-1}$ | $6,0 \times 10^{-3}$  | NI                   | $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{ClF}_3\text{N}_3\text{O}_7$  |
| Iprodione              | $8,4 \times 10^1$    | $7,0 \times 10^2$ | $2,8 \times 10^{-7}$  | $1,2 \times 10^3$     | $1,2 \times 10^1$    | $5,0 \times 10^{-4}$  | NI                   | $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3$   |
| Lambda-cialotrina      | $2,5 \times 10^1$    | NI                | $7,4 \times 10^6$     | $7,9 \times 10^6$     | $5,0 \times 10^{-3}$ | $2,0 \times 10^{-4}$  | NI                   | $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{ClF}_3\text{NO}_3$           |
| Mancozebe              | $1,8 \times 10^1$    | $9,9 \times 10^2$ | $1,7 \times 10^{-10}$ | $2,1 \times 10^1$     | $6,2 \times 10^0$    | $1,3 \times 10^{-2}$  | $1,0 \times 10^1$    | $(\text{C}_4\text{H}_6\text{MnN}_2\text{S}_4)_x(\text{Zn})_y$ |

|                    |                   |                   |                       |                       |                      |                       |                      |                                    |
|--------------------|-------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|------------------------------------|
| Metomil            | NI                | $7,2 \times 10^1$ | $1,2 \times 10^0$     | $7,5 \times 10^{-11}$ | $5,5 \times 10^4$    | $7,2 \times 10^{-1}$  | NI                   | $C_5H_{10}N_2O_2S$                 |
| Metconazol         | $2,6 \times 10^2$ | NI                | $9,1 \times 10^{-11}$ | $7,1 \times 10^3$     | $3,0 \times 10^1$    | $2,1 \times 10^{-5}$  | $1,1 \times 10^1$    | $C_{17}H_{22}ClN_3O$               |
| Metil              |                   |                   | $5,8 \times 10^{-3}$  | $1,1 \times 10^1$     | $8,9 \times 10^3$    | $1,7 \times 10^6$     | $1,2 \times 10^1$    | $C_2H_3NS$                         |
| Metiram            | $7,0 \times 10^0$ | $5,0 \times 10^5$ | NI                    | $5,7 \times 10^1$     | $2,0 \times 10^0$    | $1,0 \times 10^{-2}$  | NI                   | $(C_{16}H_{33}N_{11}S_{16}Zn_3)_x$ |
| Metalaxil          | $3,9 \times 10^1$ | NI                | $1,4 \times 10^{-8}$  | $5,1 \times 10^1$     | $2,6 \times 10^4$    | $3,3 \times 10^0$     | NI                   | $C_{15}H_{21}NO_4$                 |
| Miclobutanil       | $3,5 \times 10^1$ | - NI              | $1,7 \times 10^{-7}$  | $7,7 \times 10^2$     | $1,3 \times 10^2$    | $1,9 \times 10^{-1}$  | $2,3 \times 10^0$    | $C_{15}H_{17}ClN_4$                |
| Oxido de cobre     | NI                | NI                | $8,8 \times 10^{-2}$  | $2,7 \times 10^0$     | $1,2 \times 10^0$    | $1,0 \times 10^{-6}$  | NI                   | $(ClCu_2H_3O_3)_2$                 |
| Paraquate          | $2,8 \times 10^3$ | $1,0 \times 10^6$ | $1,2 \times 10^{-12}$ | $3,1 \times 10^{-5}$  | $6,2 \times 10^5$    | $1,0 \times 10^{-2}$  | NI                   | $C_{12}H_{14}N_2$                  |
| Piraclostrobina    | $3,2 \times 10^1$ | $9,3 \times 10^3$ | $2,2 \times 10^{-9}$  | $9,8 \times 10^3$     | $1,9 \times 10^0$    | $2,6 \times 10^{-5}$  | NI                   | $C_{19}H_{18}ClN_3O_4$             |
| Pirimetaniil       | $2,9 \times 10^1$ | NI                | $7,4 \times 10^{-7}$  | $6,9 \times 10^2$     | $1,2 \times 10^2$    | $1,1 \times 10^0$     | $3,5 \times 10^0$    | $C_{12}H_{13}N_3$                  |
| Pirproxifem        | $4,2 \times 10^0$ | NI                | $4,7 \times 10^{-6}$  | $2,3 \times 10^5$     | $3,7 \times 10^{-1}$ | $1,3 \times 10^{-2}$  | $6,8 \times 10^0$    | $C_{20}H_{19}NO_3$                 |
| Propinebe          | NI                | NI                | $1,9 \times 10^{-6}$  | $5,5 \times 10^{-1}$  | $1,0 \times 10^1$    | $1,6 \times 10^{-1}$  | NI                   | $C_5H_8N_2S_4Zn$                   |
| Sulfato de cobre   | $1,6 \times 10^3$ | $9,5 \times 10^3$ | $1,9 \times 10^{-14}$ | $2,7 \times 10^0$     | $3,4 \times 10^0$    | $3,4 \times 10^{-10}$ | NI                   | $Cu_4H_7O_{10.5}S$                 |
| Tebuconazole       | $4,9 \times 10^1$ | NI                | $5,1 \times 10^{-9}$  | $5,0 \times 10^3$     | $3,6 \times 10^1$    | $1,3 \times 10^{-3}$  | NI                   | $C_{16}H_{22}ClN_3O$               |
| Tetraconazol       | $4,3 \times 10^2$ | NI                | $1,5 \times 10^{-7}$  | $3,6 \times 10^3$     | $1,5 \times 10^2$    | $1,8 \times 10^{-1}$  | $6,5 \times 10^{-1}$ | $C_{13}H_{11}Cl_2F_4N_3O$          |
| Tiamexotam         | $3,9 \times 10^1$ | $5,6 \times 10^1$ | $1,9 \times 10^{-13}$ | $7,4 \times 10^{-1}$  | $4,1 \times 10^3$    | $6,6 \times 10^{-6}$  | NI                   | $C_8H_{10}ClN_5O_3S$               |
| Tiofanato-metilico | $5,0 \times 10^0$ | NI                | $3,7 \times 10^{-7}$  | $2,8 \times 10^1$     | $2,0 \times 10^1$    | $8,8 \times 10^{-3}$  | $7,3 \times 10^0$    | $C_{12}H_{14}N_4O_4S_2$            |
| Triclorfom         | NI                | $1,2 \times 10^5$ | $6,8 \times 10^{-10}$ | $2,7 \times 10^0$     | $1,2 \times 10^5$    | $2,1 \times 10^{-1}$  | NI                   | $C_4H_8Cl_3O_4P$                   |
| Trifumizole        | NI                | $1,3 \times 10^3$ | $2,1 \times 10^{-9}$  | $5,9 \times 10^4$     | $1,0 \times 10^1$    | $1,91 \times 10^{-1}$ | $3,7 \times 10^0$    | $C_{15}H_{15}ClF_3N_3O$            |
| Zoxamide           | $6,0 \times 10^0$ | $1,2 \times 10^3$ | $2,7 \times 10^{-6}$  | $5,7 \times 10^3$     | $2,0 \times 10^0$    | $1,3 \times 10^{-2}$  | NI                   | $C_{14}H_{16}Cl_3NO_2$             |

$S_w$  - Solubilidade em água; Koc - Coeficiente de sorção; P - Pressão de vapor;  $K_{ow}$  - Coeficiente partição octanol-água;  $pK_a$  - Constante de ionização ácida;  $K_H$  - Contante da lei de Henry (sem dimensão);  $DT_{50}$  - Meia vida do agrotóxico no solo ( $DT_{50}$  no campo). NI - valor não informado

### 3.3 POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR LIXIVIAÇÃO

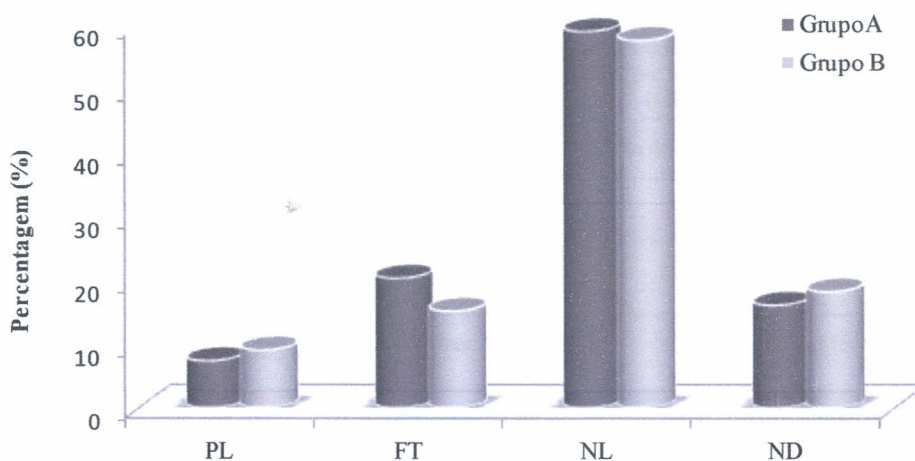
O risco de contaminação dos recursos hídricos subterrâneos, utilizando o Índice de GUS estão resumidos na Figura 4 e Quadro 4. Como pode ser observado os agrotóxicos empregados na cultura da videira nas áreas com certificação (Grupo A), apresentam de baixo a moderado potencial de contaminação das águas subterrâneas por meio da lixiviação. Sendo que 7% dos



compostos se enquadram como contaminante potencial, 20% são moderadamente lixiviáveis, estão na faixa de transição e 58 % apresentam potencial nulo de lixiviação (não contaminantes). Estes valores foram semelhantes aos do Grupo B, onde dos 33 compostos utilizados 9% apresentam potencial de lixiviação, 15% têm potencial de lixiviação moderado e 57% não apresentam nenhum potencial de lixiviação para águas subterrâneas.

Corroborando com os valores obtidos por Gama et al. (2013) em diagnóstico realizado no Baixo Jaguaribe e Litoral de Aracati e por Andrade et al. (2011) em estudo da caracterização ambiental das atividades agrícolas realizado na região do Rio Paranaíba, São Gotardo e Ibiá, 21% dos agrotóxicos utilizados foram classificados em moderadamente contaminantes e 63% em não contaminantes, mas apresentando uma certa discordância com relação ao percentual de agrotóxicos com potencial de contaminação (16%).

**Figura 4** Potencial do risco de contaminação das águas subterrâneas na região do Vale do São Francisco



NL - Não sofre lixiviação; PL- Provável lixiviação; ND- Não determinado; FT- Faixa de transição; grupo A – áreas com produção para mercado externo e grupo B – áreas com produção para mercado interno.

A lixiviação ocorre pela percolação da água no solo e por meio das fraturas dos solos e rochas, podendo contaminar a água subterrânea com agrotóxicos (FILIZOLA et al., 2002). As substâncias químicas são carregadas juntamente com a água, podendo alcançar o lençol freático.

Segundo o critério de GUS, os ingredientes ativos classificados como potencialmente lixiviáveis foram: Abamectina, Ciproconazol, Miclobutanil, Imidaclopride (Quadro 4), com



exceção do Miclobutanil, que é utilizado apenas pelos produtores do grupo A, os demais são utilizados pelo dois grupos (A e B).

Portanto, a maioria dos compostos estudados não apresentam potencial de atingirem as águas subterrâneas por lixiviação, devido as suas características que devem favorecer sua retenção no solo. Entretanto, de acordo com Arias-Estévez et al. (2008), a longo tempo essas moléculas de agrotóxico no solo sem sofrer degradação, constitui em potencial risco ao ambiente e à saúde humana.

Segundo Cohen et al., (1995), compostos classificados na faixa de transição ou de potencial contaminante de acordo com o índice GUS requerem estudos adicionais usando métodos mais detalhados

**Quadro 4** Potencial de lixiviação dos agrotóxicos para água subterrânea determinada pelo método de GUS (Groundwater Ubiquity Score)

| COMPOSTO                          | Potencial de lixiviação para água subterrânea (GUS) | COMPOSTO                              | Potencial de lixiviação para água subterrânea (GUS) | COMPOSTO                          | Potencial de lixiviação para água subterrânea (GUS) |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Abamectina <sup>(A/B)</sup>       | PL                                                  | Diuron <sup>(A)</sup>                 | Faixa de transição                                  | Metconazol <sup>(A)</sup>         | Faixa de transição                                  |
| Acetamiprido <sup>(A)</sup>       | NL                                                  | Enxofre <sup>(B)</sup>                | -                                                   | Metil <sup>(A/B)</sup>            | -                                                   |
| Ácido Giberélico <sup>(A/B)</sup> | -                                                   | Etefom <sup>(A/B)</sup>               | NL                                                  | Metiram <sup>(B)</sup>            | NL                                                  |
| Azoistrobina <sup>(A/B)</sup>     | Faixa de transição                                  | Famoxadone <sup>(A/B)</sup>           | NL                                                  | Metalaxil <sup>(A/B)</sup>        | Faixa de transição                                  |
| Benalaxil-M <sup>(A)</sup>        | NL                                                  | Fenamidona <sup>(A/B)</sup>           | NL                                                  | Miclobutanil <sup>(A)</sup>       | PL                                                  |
| Bifentrina <sup>(A/B)</sup>       | NL                                                  | Fenarimol <sup>(A)</sup>              | NL                                                  | Oxido de cobre <sup>(A/B)</sup>   | -                                                   |
| Boscalida <sup>(A)</sup>          | Faixa de transição                                  | Folpete <sup>(A/B)</sup>              | NL                                                  | Paraquate <sup>(A/B)</sup>        | NL                                                  |
| Captana <sup>(A)</sup>            | NL                                                  | Formetanate hcl <sup>(A)</sup>        | NL                                                  | Piraclostrobina <sup>(A)</sup>    | NL                                                  |
| Carbosulfano <sup>(A/B)</sup>     | NL                                                  | Fosetil AL <sup>(A)</sup>             | -                                                   | Pirimetani <sup>(A)</sup>         | Faixa de transição                                  |
| Carbendazim <sup>(A)</sup>        | -                                                   | Glifosato <sup>(A/B)</sup>            | NL                                                  | Piriproxifem <sup>(A)</sup>       | NL                                                  |
| Cialotrina <sup>(A/B)</sup>       | NL                                                  | Glufosinate – ammonium <sup>(A)</sup> | NL                                                  | Propinebe <sup>(A)</sup>          | -                                                   |
| Cianamida <sup>(A/B)</sup>        | NL                                                  | Hexitiazox <sup>(A)</sup>             | NL                                                  | Sulfato de cobre <sup>(A/B)</sup> | -                                                   |

|                                    |                    |                                     |                    |                                   |                    |
|------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|--------------------|-----------------------------------|--------------------|
| Cimoxanil <sup>(A/B)</sup>         | NL                 | Hidróxido de cobre <sup>(A/B)</sup> | NL                 | Tebuconazole <sup>(A/B)</sup>     | Faixa de transição |
| Ciproconazol <sup>(A/B)</sup>      | PL                 | Imibenconazol <sup>(A)</sup>        | NL                 | Tetraconazol <sup>(A/B)</sup>     | NL                 |
| Clorotalonil <sup>(A)</sup>        | NL                 | Imidaclopride <sup>(A/B)</sup>      | PL                 | Tiamexotam <sup>(A/B)</sup>       | NL                 |
| Cresoxim-metilico <sup>(A/B)</sup> | Faixa de transição | Indoxacarbe <sup>(A)</sup>          | NL                 | Tiofanato-Metilico <sup>(A)</sup> | -                  |
| Deltametrina <sup>(A/B)</sup>      | NL                 | Iprodione <sup>(A)</sup>            | Faixa de transição | Triclorfom <sup>(A/B)</sup>       | -                  |
| Difeconazol <sup>(A/B)</sup>       | NL                 | Lambda-cialotrina <sup>(A/B)</sup>  | NL                 | Trifumizole <sup>(A)</sup>        | NL                 |
| Dimetomorfe <sup>(A)</sup>         | Faixa de transição | Mancozebe <sup>(A/B)</sup>          | NL                 | Zoxamide <sup>(A/B)</sup>         | NL                 |
| Ditianon <sup>(A)</sup>            | NL                 | Metomil <sup>(A/B)</sup>            | Faixa de transição |                                   |                    |

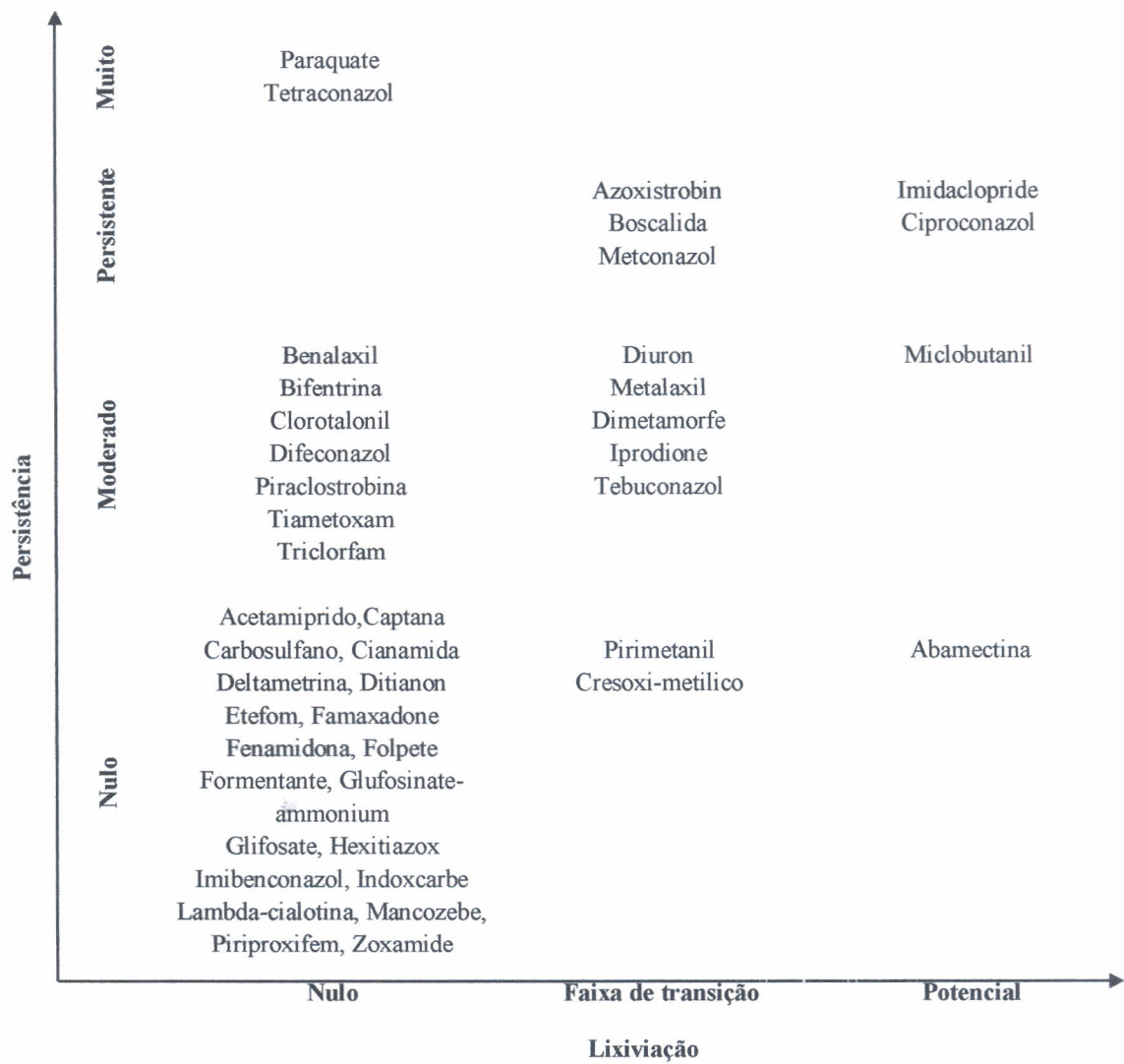
(NL) Não sofre lixiviação; (PL) Provável lixiviação; (-) Princípios não se enquadram em nenhum dos potenciais; (A) - Grupo de área A, produção de uva com certificação; (B) – Grupo de área B, produção de uvas sem certificação; (A/B) – Grupo de área A e B.

Como mostra o Quadro 5, os compostos paraquate e tetraconazol, apesar de não serem lixiviáveis, são muito persistentes ficando por longo tempo no solo sem sofrerem degradação. Além disso sua classificação toxicológica os colocam no grupo dos agrotóxicos moderadamente a altamente tóxicos (classe I e II) ao homem e muito perigoso ao meio ambiente (classe II) (Anexo A) o que os torna muito nocivos aos organismos vivos.

Os compostos miclobutanil, metalaxil, iprodione, dimetamorfe, tebuconazol, além de serem de difícil degradação (moderadamente persistente), apresentam potencial de atingir as águas subterrâneas por meio da lixiviação (transição e potencial de lixiviar), conforme Quadro 5, oferecendo grandes riscos de contaminação das águas por serem de moderado a altamente tóxico aos seres humanos (classe I a II) e de perigosos a muito perigosos ao meio ambiente (classe II a III) (Anexo A).

Dentre os agrotóxicos estudados os que apresentam menores riscos ao produtor, levando em consideração o seu potencial de lixiviação, sua persistência e a classificação quanto à toxicidade ao homem e meio ambiente são: folpete>glifosato>azoxistrobina>bifentrina>boscalida>Imidaclopride.

**Quadro 5** Correlação das características de persistência e deslocamento vertical (lixiviação) dos agrotóxicos utilizados pelos produtores de uva do Vale do Submédio do São Francisco



3.4 POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS

Constatou-se que dos 56 compostos utilizados nas áreas do Grupo A (produtores com uso da certificação), 61% representam potencial de contaminação das águas superficiais por escoamento, associado à sedimento ou dissolvidos em água. Valor equiparado ao do Grupo B, no qual dos 34 compostos estudados 64% apresentam risco potencial de contaminação (Figura 5).

Valor semelhante aos obtido por Gama et al. (2013) ao realizar um diagnóstico de risco de contaminação dos recursos hídricos no Baixo Jaguaribe e Litoral de Aracati, obteve 59% dos



agrotóxicos utilizados na região com potencial de contaminação de água superficial quando associados aos sedimento e 69 % quando dissolvidos em água.

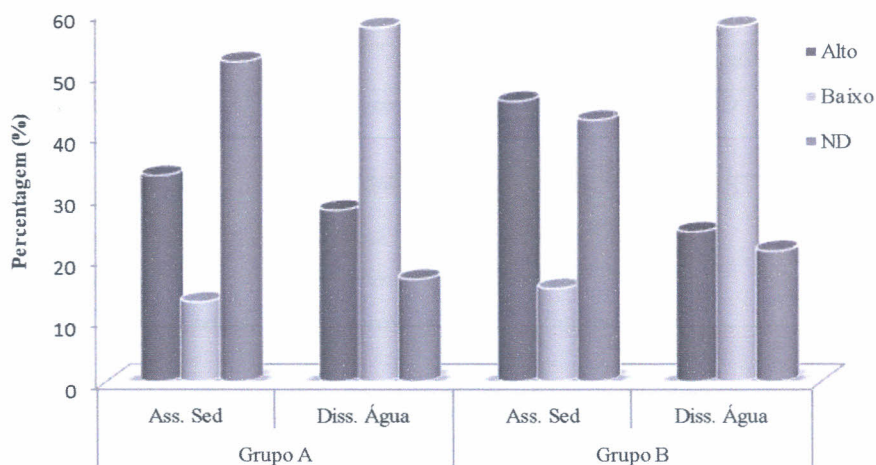
Andrade et al. (2011) ao realizarem levantamento dos agrotóxicos potencialmente contaminantes, na região ao entorno dos municípios de Rio Paranaíba, São Gotardo e Ibiá, obteve 66% e 85% dos agrotóxicos com potencial de contaminação de água superficial quando associados aos sedimento e dissolvido em água, respectivamente.

Esse movimento dos agrotóxicos na superfície do solo depende também de fatores associados às condições naturais do solo e seu manejo. A adoção pelo produtor de práticas de incorporação de matéria orgânica e adubação verde, por exemplo, podem reduzir o escoamento superficial dos agrotóxicos associados à sedimentos e dissolvidos em água (CORREIA, 2007; OLIVEIRA, BRIGHENTI, 2011).

O escoamento superficial pode ocorrer pela erosão laminar (*runoff*) com consequente escoamento superficial e também pelo extravasamento da água de irrigação, quando excedida a capacidade de saturação de água do solo. Desta forma, o agrotóxico pode ser adsorvido à partícula do solo erodido ou em solução, contaminando as águas superficiais.

Essa movimentação do agrotóxico pela superfície do solo pode atingir não só a superfície das águas dos rios, mas também terrenos de menor declividade.

**Figura 5** Previsão do escoamento superficial dos agrotóxicos associado à sedimentos e dissolvidos em água para a região do vale do São Francisco



ND- Não determinado; Grupo A – áreas com produção com uso de certificação e Grupo B – áreas sem uso da certificação.

Os ingredientes ativos classificados como potencialmente contaminantes às águas superficiais segundo os critérios Goss estão dispostos no Quadro 6.

Nota-se que o grupo A, demonstra usar menos agrotóxicos com potencial de transporte pela água ou sedimento com se observa na Figura 5 e Quadro 6.

Confrontando os princípios ativos em relação aos dois meios de transporte (dissolvido em água e associado ao sedimento), é possível identificar o Benalaxil-M e o Sulfato de cobre são os agrotóxicos que apresentam maiores chances de serem transportados. Consequentemente, estes compostos terão mais probabilidade de contaminar águas superficiais, por estarem susceptíveis aos dois meios de transportes e tendo em vista que as características dos solos estudados favorecem esta condição, por serem de textura arenosa (BOEIRA; SOUZA, 2004).

**Quadro 6** Classificação dos agrotóxicos utilizados pelos produtores de uva do Vale do São Francisco quanto ao potencial de transporte associado à sedimento e dissolvido em água

| COMPOSTOS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Potencial de transporte em água |                    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|--------------------|
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Associado a sedimento           | Dissolvido em água |
| Benalaxil-M <sup>(A)</sup> /Sufato de cobre <sup>(A/B)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Alto                            | Alto               |
| Ácido Giberélico <sup>(A/B)</sup> / Bifentrina <sup>(A/B)</sup> /Boscalida <sup>(A)</sup> / Cialotrina <sup>(A/B)</sup> / Ciproconazol <sup>(A/B)</sup> / Carbendazim <sup>(A)</sup> / Cresoxim-metilico <sup>(A/B)</sup> / Difeconazol <sup>(A/B)</sup> / Dimetomorfe <sup>(A)</sup> / Fosetil <sup>(A)</sup> /Imidaclopride <sup>(A/B)</sup> / Metconazol <sup>(A)</sup> / Oxido cúprico <sup>(A/B)</sup> / Paraquate <sup>(A/B)</sup> / Propinebe <sup>(A)</sup> / Tebuconazole <sup>(A/B)</sup> / Tetraconazol <sup>(A/B)</sup> . | Alto                            | Baixo              |
| Acetamiprido <sup>(A)</sup> / Captana <sup>(A)</sup> / Cianamida <sup>(A/B)</sup> / Famoxadone <sup>(A/B)</sup> / Glufosinate-ammonium <sup>(A)</sup> / Tiamexotam <sup>(A/B)</sup> /                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Baixo                           | Alto               |
| Etefom <sup>(A/B)</sup> / Enxofre <sup>(B)</sup> / Hidroxido de cobre <sup>(A/B)</sup> / Trifumizole <sup>(A)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Alto                            | ND                 |
| Folpete <sup>(A/B)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Baixo                           | ND                 |
| Azoxistrobina <sup>(A/B)</sup> / Diuron <sup>(A)</sup> / Glifosate <sup>(A/B)</sup> / Imibenconazol <sup>(A)</sup> / Iprodione <sup>(A)</sup> /Mancozebe <sup>(A/B)</sup> / /Piraclostrobina <sup>(A)</sup> /                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | ND                              | Alto               |
| Abamectina <sup>(A/B)</sup> / Carbosulfano <sup>(A/B)</sup> / Cimoxanil <sup>(A/B)</sup> / Deltametrina <sup>(A/B)</sup> / Fenamidona <sup>(A/B)</sup> / Formetanate <sup>(A)</sup> / Fenarimol <sup>(A)</sup> / Hexitiazox <sup>(A)</sup> / Indoxacarbe <sup>(A)</sup> / Lambda-cialotrina <sup>(A/B)</sup> / Miclobutanil <sup>(A)</sup> / Metiram <sup>(B)</sup> / Metil <sup>(A/B)</sup> / Metalaxil <sup>(A/B)</sup> / Pirimetanil <sup>(A)</sup> / Piriproxifem <sup>(A)</sup> / Tiofanato-Metilico <sup>(A)</sup> /            | ND                              | Baixo              |
| Clorotalonil <sup>(A)</sup> / Ditianon <sup>(A)</sup> / Metomil <sup>(A/B)</sup> / Triclorfom <sup>(A/B)</sup> / Zoxamide <sup>(A/B)</sup> .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | ND                              | ND                 |

ND - não determinado; (A) - Grupo de área A, produção de uva com certificação; (B) – Grupo de área B, produção de uvas sem certificação; (A/B) – Grupo de área A e B.



Estudos sobre o potencial de contaminação das águas por agrotóxicos são realizado em várias regiões do país (ANDRADE et al., 2011, BRITTO et al., 2012, GAMA et al., 2013). Comparando os valores de Goss e GUS dos agrotóxicos utilizados pelos produtores de uva do Vale do São Francisco com os de outras regiões e em diferentes culturas, observa-se que esses valores são em geral equivalentes. O potencial de contaminação das águas subterrâneas apresentado são na maioria baixo, enquanto que o potencial de contaminação das águas superficiais são de médio a alto (Tabela 1). Entretanto, com relação ao potencial de contaminação das águas subterrâneas, Britto et al. (2012) obtiveram valores consideravelmente superiores (PL) em estudo desenvolvido com herbicida no Alto Rio Poxim – SE, identificando 64% dos compostos avaliados com potencial de lixiviação, enquanto que nos outros estudos estes valores não chegaram a 30%, conforme apresentado na Tabela 1.

**Tabela 1** Dados de estudo em região em regiões do Brasil quanto ao potencial de contaminação das águas, superficiais e subterrâneas por agrotóxicos

| Local                                    | Cultura                          | GUS (%)              | Goss (%)           |                    | Classe                               | Fonte                |
|------------------------------------------|----------------------------------|----------------------|--------------------|--------------------|--------------------------------------|----------------------|
|                                          |                                  |                      | Ass. Sed.          | Diss. Água         |                                      |                      |
| Vale do São Francisco                    | Uva                              | 6,78 PL<br>18,64 FT  | 37,30 A            | 25,42 A            | Fungicida<br>herbicida<br>inseticida | Silva et al., 2014   |
| Baixo Jaguaribe e Litoral Aracati – CE   | Arroz; banana; milho; feijão     | 13,20 PL<br>17,90 FT | 15,90 A<br>43,70 M | 29,00 A<br>39,10 M | Fungicida<br>herbicida<br>inseticida | Gama et al., 2013    |
| Alto Rio Poxim – SE                      | Cana-de-açúcar                   | 64,30 PL<br>14,30 FT | 21,43 A<br>57,14 M | 78,57 A<br>7,14 M  | Herbicida                            | Britto et al., 2012  |
| Alto Paraiba-MG                          | café, soja, milho, trigo, outras | 15,80 PL<br>21,10 FT | 15,80 A<br>50,90 M | 21,10 A<br>61,4 M  | Fungicida<br>herbicida<br>inseticida | Andrade et al., 2011 |
| Rio Grande e Santa Vitoria do Palmar –RS | Arroz; cebola e tomate           | 11,11 PL<br>29,63 FT | 7,40 A<br>25,92 M  | 25,92 A<br>44,44 M | Herbicida                            | Cabrera et al., 2008 |
| Brasil                                   | Diversas                         | 28,30 PL<br>15,17 FT | 19,72 A<br>45,77 M | 37,32 A<br>43,66 M | Fungicida<br>herbicida<br>inseticida | Pessoa et al., 2007  |

PL- Provável lixiviação; FT- Faixa de transição. A – Alto potencial de transporte do agrotóxico; M-Potencial médio de transporte do agrotóxico.

Os agrotóxicos utilizados pelos produtores de uva do Vale do São Francisco oferecem baixo potencial de contaminação das águas subterrâneas e médio a alto potencial de contaminação das águas superficiais, resultados semelhantes aos valores encontrados por Pessoa et al. (2007), Milhome et al., (2009), Andrade et al. (2011) e Gama et al. (2013), apesar de serem estudos de agrotóxicos em culturas diferentes.



Os agrotóxicos, azoxistrobin e glifosato, apesar de apresentarem altas chances de atingirem as águas superficiais, não oferecem risco de contaminação destas, já que sua toxicidade ao homem é nula (classe IV) e ao meio ambiente é baixa (classe III - perigosa).

Enquanto que os compostos difeconazol, formentante, paraquate e piriproxifem, não apresentam potencial de lixiviação nem de escoamento superficial, no entanto oferecem altos riscos ambientais e a saúde do homem, por apresentarem elevada toxicidade ao homem e estarem classificados como toxicologicamente muito perigoso ao meio ambiente (Anexo A).

#### 4 CONCLUSÕES

Os resultados da pesquisa permitiram concluir que:

1. As principais classes de agrotóxicos utilizadas pelos produtores de uva do Vale do São Francisco são os fungicidas e inseticidas;
2. 42,8% dos agrotóxicos utilizados pelas áreas de uva com uso da certificação (grupo A) são de moderado a altamente tóxicos aos seres humanos;
3. 31% dos agrotóxicos utilizado pelos produtores de uva sem certificação (grupo B) são moderado a altamente tóxicos aos seres humanos;
4. Mais de 50% dos agrotóxicos utilizados na região no cultivo de uvas, em áreas com e sem certificação (grupo A e B) oferecem perigo ao meio ambiente;
5. Com relação à classificação toxicológica o grupo A utiliza mais compostos nocivos a saúde do homem do que o grupo B;
6. Os agrotóxicos empregados nas áreas de cultivo de videira (grupo A e B) oferecem baixo a moderado potencial de contaminação das águas subterrâneas e médio a alto potencial de contaminação das águas superficiais;
7. Sugere-se a substituição daqueles compostos que apresentam alta toxicidade ao homem e ao meio ambiente, como: difeconazol, formetanato, miclobutanil, metalaxil, paraquate, piriproxifem, tebuconazole e tiofanato metílico, por compostos menos tóxicos, mesmo que estes não apresentem potencial de lixiviar e escoar. Deste modo, evita-se a contaminação das águas e dos demais recursos ambientais.

## REFERÊNCIAS

- AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITARIA - ANVISA. Agrotóxicos e Toxicologia (Monografias de Agrotóxicos), Monografias Autorizadas. Disponível em <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia/Assuntos+de+Interesse/Monografias+de+Agrotoxicos/Monografias>> Acesso em: 09 de abril 2014.
- AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITARIA – ANVISA. Agência (Publicação – 2012). Disponível em: <<http://s.anvisa.gov.br/wps/s/r/7PA>>. Acesso em 07 de agosto de 2012.
- ANDRADE, A. S.; QUEIROZ, V. T. de. LIMA, D. T. de. DRUMOND, L. C. D. Análise de risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas em municípios do alto Paranaíba – MG. **Quim. Nova**, Vol. 34, No. 7, 1129-1135, 2011.
- ANDREI, E. (Coord.). **Compêndio de defensivos agrícolas**. 8. ed. São Paulo: Andrei, 2009.
- ANDREU, V.; PICÓ, Y. Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods. **Trends in Analytical Chemistry**, Vol. 23, No. 10–11, 2004.
- ARIAS-ESTEVEZ, M. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. **Agriculture, Ecosystems and Environment**. 123, 247–260. 2008.
- BARCELÓ, D.; HENNION, M. C.; **Trace Determination of Pesticides and their degradation products in water**, techniques and instrumentation in analytical chemistry. New York: Elsevier, 1997. V. 19.
- BOEIRA, R. C.; SOUZA, M. D. **Sorção de Diuran em solos com diferentes texturas. Jaguariúna-SP**: Embrapa Meio Ambiente. (Embrapa Meio Ambiente. Circular Técnico, 9.), 2004.
- BOCCHI, L. M. A. **Avaliação do uso de pesticidas na cultura de laranja no município de Itápolis – SP**. Dissertação (Mestrado em Dinâmica Regional e Alternativas de Sustentabilidade) – Pós-Graduação em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente, Centro Universitário de Araraquara, Araraquara, 2008.
- BOWMAN, B. T.; WALL, G. J.; KING, D. J. Transport of herbicides and nutrients in surface runoff from cropland in Southern Ontario. **Can. J. Soil Sci.**, 74:59-66, 1994.
- BRITTO, F. B.; VASCO, A. N. do. PEREIRA, A. P. S.; MELLOR JUNIOR, A. V.; NOGUEIRA, L. C. Herbicida no alto Rio Poxim, Sergipe e os riscos de contaminação dos recursos hídricos. **Ver. Ciênc. Agron.** v. 43, n 2, p. 390-398. abr - jun. 2012.
- CABRERA, L.; COSTA, F. P. e PRIMEL.; E. G. Estimativa de risco de contaminação das águas por agrotóxicos na região sul do estado do RS. **Quim. Nova**, Vol. 31, No. 8, 1982-1986, 2008.



CARAPETO, C. **Poluição das águas: causas e efeitos**. Lisboa: Universidade Aberta, 243 p. 1999.

CLARKE, E. D. Beyond physical properties - Application of Abraham descriptors and LFER analysis in agrochemical research. **Bioorganic and Medicinal Chemistry**, v.17, p.4153-4159, 2009.

COHEN, S. Z.; WAUCHOPE, R. D.; KLEIN, A. W.; EADSFORTH, C. V.; GRANEY, R.; **Pure Appl. Chem.** 1995.

CORREIA, F. V.; MERCANTE, F. M.; FABRÍCIO, A. C.; CAMPOS, T. M. P de; VARGAS JR, E.; LANGENBACH, T. Adsorção de atrazina em solo tropical sob plantio direto e convencional. **Pesticidas: r. ecotoxicol. e meio ambiente, Curitiba**, v. 17, p. 37-46 jan./dez. 2007.

COUSINS, I.; MACKAY, D. Review of EUSES modeling for di-2 ethylhexyl phthalate (DEPH). Final report prepared for the European Chemical Industry Council, CEMC Report n. 200101. April, 2001.

DEUBER, R. **Ciência das plantas daninhas, fundamentos**. Funep, Jaboticabal, 431 p. 1992.

FELIX, F. F.; NAVICKIENE, S.; DÓREA, H. S. Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) como Indicadores da Qualidade dos Solos. **Revista da Fapese**, v.3, n.2, p. 39-62. 2007.

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. **R. bras. Agrociência**, Pelotas, v.11, n. 2, p. 245-250, abr-jun, 2005.

FILIZOLA, H. F.; FERRACINI, V. L.; SANS, L. M. A.; GOMES, M. A. F.; FERREIRA, C. J. A. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por agrotóxicos em água superficial e subterrânea na região de Guaíra. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.37, n. 5, p. 659-667. 2002.

GAMA, A. F.; OLIVEIRA, A. H. B. de. CAVALCANTE, R. M. Inventário de agrotóxicos e risco de contaminação química dos recursos hídricos. Fortaleza – CE. **Quim. Nova**, Vol. 36, No. 3, 462-467, 2013.

GHIDEY, F.; BLANCHARD, P.E.; LERCH, R.N.; KITCHEN, N.R.; ALBERTS, E.E.; SADLER, E.J. Measurement and simulation of herbicide transport from the corn phase of three cropping systems. **J. Soil Water Conserv.**, 60:260-273, 2005.

GOSS, D.W. Screening Procedure for Soils and Pesticides for Potential Water Quality Impacts. **Weed Technology**, v.6, p.701-708, 1992.

GUSTAFSON, D.I. **Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability**. Environmental Toxicology and Chemistry, v. 8, pp. 339-357. 1989.

GUZZELLA, L. POZZONI, F.; GIULIANO, G. Herbicide contamination of superficial groundwater in Northern Italy. **Environmental Pollution**, v. 142, n. 2, p. 344-353, 2006.



LAVORENTI A, PRATA F.; REGITANO, J. B. Comportamento de pesticidas em solos: fundamentos. In: CURI, N. et al. **Tópicos ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v.3, p. 335-400, 2003.

LOURENCETTI, C.; SPADOTTO, C. A.; SANTIAGO-SILVA, M.; RIBEIRO, M. L. "Avaliação do potencial de contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: comparação entre métodos de previsão de lixiviação". Pesticidas: **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**. Curitiba, v.15, pp. 1-14, 2005.

OLIVEIRA, M.F.; BRIGHENTI, A.M. **Comportamento dos herbicidas no ambiente**. Biologia e Manejo de Plantas Daninhas. Curitiba-PR: Omnipax, p.263-304, 2011.

OLIVEIRA, V.; LIMA, J. M. de; CARVALHO, R. F. de; RIGITANO, R. L. O. Sorção do inseticida tiametoxam em latossolos sob efeito de fosfato e vinhaça. **Química Nova**, v.32, n.6,p.1432-1435, 2009.

OLIVEIRA, E. S. DE. **Indicadores geoambientais de qualidade das águas na bacia do Córrego Sujo, médio vale do Rio Paraíba do Sul**. Tese (Doutorado em Saúde Pública e Meio Ambiente) – Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2007.

MACÊDO, J. A. B. **Introdução à química ambiental**: química e meio ambiente e sociedade. Juiz de Fora, MG: O Locutor, 2002.

MACKAY, D.; FRASER, A. Bioaccumulation of persistent organic chemicals: mechanisms and models. **Environmental Pollution**, v.100, p.375-391, 2000.

MILHOME, M. A. L.; SOUZA, D. de O. B. de; LIMA, F. de A. F.; NASCIMENTO, R. F. do. **Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticida aplicados na agricultura do Baixo Jacuípe, CE**. Eng. Sanit. Ambient, v. 14, 2009.

PESSOA, M. C. P. Y, SCRAMIN, C.; CHAIM, A.; FERRACINI, V. L. **Avaliação do Potencial de Transporte de Agrotóxicos usados no Brasil por Modelos Screening e Planilha Eletrônica**. – Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente. – (Embrapa Meio Ambiente. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento; 44). 2007

PESSOA, M. C. P. Y.; FERRACINI, V. L.; CHAIM, A.; SCRAMIN, S. Software AGROSCRE: apoio à avaliação de tendências de transporte de princípios ativos de pesticidas. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento**, Jaguariúna, v. 26, p. 1-24, 2004.

PESTICIDE PROPERTIES DATABASE (PPDB). A to Z List of Pesticide Active Ingredients. University of Hertfordshire. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm> . Acesso em: 30 nov. 2013.

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, n. 1, p. 123-132, 2009.

PRIMEL, E. G.; ZANELLA, R.; KURZ M. H. S.; GONÇALVES, F. F.; MACHADO, S. de O.; MARCHEZAN, E. Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil: predição teórica e monitoramento.

**Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 605-609, 2005.

RIBAS, P. P.; MATSUMURA, A. T. S. A química dos agrotóxicos: impacto sobre a saúde e meio ambiente. **Revista Liberato**. v.10, n.14, p.149-158. 2009.

SETA, A.K.; BLEVINS, R.L.; FRYE, W.W. & BARFIELD, B.J. Reducing soil erosion and agricultural chemical losses with conservation tillage. **J. Environ. Qual.**, 22:661-665, 1993.

SILVA, C. M. M. S.; FAY, E. F.; **Agrotóxicos Aspectos Gerais: Agrotóxicos e Ambiente**, Embrapa: Brasília, 2004.

SOUZA, GUSTAVO H. F. de; BRITO, R. A. L.; NETO, J. D.; SOARES, J. M.; NASCIMENTO, T. Desempenho do distrito de Irrigação Senador Nilo Coelho. **Rev. bras. eng. agríc. ambient.** vol.5, n.2, pp. 204-209. ISSN 1807-1929, 2001.

YAMASHITA, M. G. N. **Análise de rótulos e bulas de pesticidas segundo dados exigidos pela legislação federal de pesticidas e afins e de acordo com parâmetros de legibilidade tipográfica**. 2008. 108 f. Dissertação (Mestrado)-Faculdade de Arquitetura, Artes e Comunicação, Universidade de São Paulo, Bauru, SP, 2008.

### 3.2 ARTIGO CIENTIFICO 2

A segunda parte dos resultados pertinentes a essa dissertação está apresentada no artigo intitulado **“Influencia da cultura da videira na qualidade do solo: pesticidas e metais”** (manuscrito) a ser encaminhado para a revista WATER, AIR SOIL POLLUTION.



### **Influência da cultura da videira na qualidade do solo: pesticidas e metais**

Graciene de Souza Silva<sup>1,2</sup>; Marcos José Ezequiel<sup>2</sup>; Paula Tereza Souza e Silva<sup>3</sup>; Eden Cavalcanti de Albuquerque Junior<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental. Mestrado Profissional em Tecnologia Ambiental. Av. Prof. Luiz Freire 700. Cep 50740-540. Recife-PE, Brasil.

<sup>2</sup>Laboratório de Solos. Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano, Campus Petrolina Zona Rural. Rodovia BR 235 Km 22 Projeto Senador Nilo Coelho N4.

<sup>3</sup>Centro de Pesquisa Agropecuária do Trópico Semiárido - Embrapa Semiárido. BR 428, km 152- Zona Rural - Caixa Postal 23-Petrolina, PE - CEP 56302-970.

---

\*Autor para correspondência

Tel. +55 81 3183-4222 Fax: +55 81 3183-4313 E-mail: eden@itep.br

## Influência da cultura da videira na qualidade do solo: Agrotóxicos e metais tóxicos

**Resumo.** O uso de agrotóxicos e fertilizantes nos sistemas produtivos de uva no Vale do São Francisco, localizado na região nordeste do Brasil, é um fator decisivo para a produtividade, mas por outro lado, pode significar uma fonte de contaminação dos recursos ambientais. Estes insumos ao atingirem o solo podem sofrer transformações ou serem degradados por ações físico-química e biológicas ou ainda ficarem retidos às partículas do solo, lixiviar ou escoar contaminando recursos hídricos e até mesmo atingir a cadeia alimentar. Este trabalho teve por objetivo avaliar a qualidade do solo em relação à concentração de pesticidas e metais tóxicos em áreas cultivadas com videira na região do Submédio São Francisco. Foram selecionadas 5 áreas com produção de uva para mercado externo, 5 áreas com produção para mercado interno e uma área sem atividade agrícola como referência. Foram avaliados os solos durante um ciclo da uva, em três períodos, na poda de produção, 50 dias após a poda e na colheita dos frutos. A quantificação de agrotóxicos nas amostras de solo foi realizada por meio do Cromatografia Líquida (LC-MS/MS) após extração acelerada por solvente, enquanto a determinação dos metais (cobre, zinco, cádmio, cromo e chumbo) utilizou-se a espectrometria de absorção atômica após digestão das amostras pelo método 3050B da USEPA. A análise estatística utilizada foi o teste das média e desvio padrão, além do Coeficiente de Pearson. Foram identificados 6 agrotóxicos diferentes nos solos: bifentrina ( $0,035 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $0,045 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $0,049 \text{ mg kg}^{-1}$ ), imidacloprido ( $0,013 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $0,023 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $0,036 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $0,081 \text{ mg kg}^{-1}$ ), tiametoxam ( $0,014 \text{ mg kg}^{-1}$ ), boscalida ( $0,028 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $0,030 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $0,032 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $0,049 \text{ mg kg}^{-1}$ ), tetraconazol ( $0,012 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $0,013 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $0,014 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e trinclozol ( $0,012 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Os valores de metais tóxicos das áreas de videira foram inferiores aos valores referência recomendados pela legislação brasileira para os solos (CONAMA), mas foram superiores aos da área sem cultivo. Foi constatado um acúmulo de zinco, cádmio, e chumbo nos solos cultivados com videira, indicando influência das fertilizações fosfatadas e do uso de agrotóxicos nas concentrações de metais tóxicos.

**Palavras chave:** contaminação; solo; metais tóxicos; agrotóxicos.

**Abstract.** The use of pesticides and fertilizers in grape production systems in the Valley São Francisco is a decisive factor for productivity, but on the other hand, may mean a source of contamination of the environment. These inputs to reach the soil may undergo transformation or be degraded by physical-chemical and biological actions or stay still held to the soil particles, leach or drain contaminating water resources and even reach the food chain. This study aimed to assess soil quality in relation to the concentration of pesticides and heavy metals in areas cultivated with vines in the Lower Basin San Francisco region. 5 areas with grape production for the foreign market, 5 areas with production for internal market and an area without agricultural activity were selected as reference. Soils were evaluated during a cycle of the grape, into three periods, the production pruning, 50 days after pruning and harvesting of fruits. The quantification of pesticides in soil samples was performed using the liquid chromatography (LC-MS / MS) after Accelerated Solvent Extraction and for determination of metals (copper, zinc, cadmium, chromium and lead) it was used atomic absorption spectrometry after digestion of the samples by USEPA method 3050B. The statistical analysis used was the F-test, Pearson correlation and Tukey test. 6 different pesticides in soil were identified: bifenthrin ( $0.035 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $0.045 \text{ mg kg}^{-1}$



and 0.049 mg kg<sup>-1</sup>) Imidacloprid (0.013 mg kg kg<sup>-1</sup>, 0.023 mg kg<sup>-1</sup>, 0.036 mg kg<sup>-1</sup> and 0.081 mg kg<sup>-1</sup>), thiamethoxam (0.014 mg kg<sup>-1</sup>), boscalide (0.028 mg kg<sup>-1</sup>, 0.030 mg kg<sup>-1</sup>, 0.032 mg kg<sup>-1</sup> and 0.049 mg kg<sup>-1</sup>), tetraconazole (0.012 mg kg<sup>-1</sup>, 0.013 mg kg<sup>-1</sup> and 0.014 mg kg<sup>-1</sup>), and trflumizole (0.012 mg kg<sup>-1</sup>). The amounts of heavy metals in the areas of vine were higher than uncultivated area as well as the reference values for Brazilian soils. An accumulation of Zn, Cd and Pb along the vine cycle was observed, indicating influence of phosphate fertilization and use of pesticides in the concentrations of heavy metals.

**Keywords:** contamination; soil; heavy metals; pesticides.

## 1 INTRODUÇÃO

A produção de uvas vem se destacando na economia do Submédio do Vale do São Francisco. Essa atividade envolve um grande número de negócios voltados para os mercados interno e externo, e se destaca entre as culturas irrigadas da região, como a que apresenta o maior coeficiente de geração de empregos diretos e indiretos, atingindo mais de 5,0 empregos/ha/ano (EMBRAPA, 2010), o que favorece o desenvolvimento econômico da região.

Por outro lado para manter esse sistema de produção são utilizados diversos insumos, como agrotóxicos, fertilizantes, corretivos entre outros, os quais podem ao atingirem o solo se tornarem contaminantes dos recursos ambientais. Muitas vezes apenas 0,1% dos agrotóxicos aplicados para controle das pragas ou doenças atingem o alvo (SABIK, 2000). Os mais de 90% do produto perdido na aplicação, podem atingir os solos e a partir de processos como retenção, transformação e transporte, permanecer adsorvidos aos colóides do solo, alcançar fontes de água subterrânea e superficial – através da lixiviação e percolação e até atingir a cadeia alimentar. Podem ainda ser absorvido por plantas ou micro-organismos e também sofrer degradação por ação física, química e biológica (SPADOTTO et al., 2004, ARIAS et al., 2005, BORTOLUZZI et al., 2006, CABRERA, 2008, STEFFEN; STEFFEN; ANJUM; GROHMANN; MALIK, 2011, ANTONIOLLI, 2011, AG SOLVE, 2013).

Neste sentido vários estudos têm sido desenvolvidos para avaliar o comportamento de agrotóxico nos solos. Alamdar et al. (2014) identificaram níveis elevados de contaminação nos solos do Paquistão com agrotóxicos organoclorados. Já Yu et al. (2013) investigaram a influência das propriedades físico-químicas do solo do Delta Rio das Pérolas (China) no comportamento de agrotóxicos organoclorados e observaram que os níveis de resíduos são controlados principalmente pelo carbono orgânico total do solo, complexo-Fe e manejo adotado nas áreas.



Outros trabalhos de igual importância são os estudos relacionados às técnicas que possam minimizar os efeitos de agrotóxicos no ambiente. Fenoll et al. (2011) ao estudarem o valor de práticas agrícolas na persistência de agrotóxicos nos solos, observaram que o uso de matéria orgânica aumenta a adsorção dos compostos, reduzindo sua lixiviação para lençóis freáticos. Raj et al. (2013) também avaliaram a capacidade de resíduos orgânicos sorverem os agrotóxicos atrazina, lindano, alachlor, clorpirifos, clorfenvinfos e sulfato de endosulfan, observando que o uso da matéria orgânica aumentava a sorção dos compostos, principalmente os mais hidrofóbicos. Já Jilani (2013) testou isolados de pseudomonas na remoção de agrotóxicos e verificou que estes micro-organismos podem ser utilizados para tratar ambientes contaminados.

A presença de metais tóxicos nos solos agrícolas devido às práticas adotadas também é preocupante e motivo de estudo para vários pesquisadores (HU et al., 2006, FERNANDES et al. 2007, LI et al., 2014). Alguns metais tóxicos são considerados biologicamente essenciais em pequenas quantidades, enquanto outros podem ser muito tóxicos mesmo em baixas concentrações. É o caso do chumbo e cádmio, elementos que quando ingeridos em excesso podem causar vários danos à saúde humana (ZUKOWSKA; BIZIUK, 2008, ZHANG et al., 2012).

A presença de metais tóxicos na composição de fertilizantes pode significar um risco aos recursos naturais e ao homem. Os metais Zinco (Zn), Cobre (Cu), Chumbo (Pb) e Cádmio (Cd) podem afetar a população natural dos organismos presentes no solo (SANTORUFO et al., 2012, ANTONIOLLI et al., 2013, LI et al., 2014), sendo que alguns destes metais tendem a se acumular na camada superficial devido a aplicação de fertilizantes à longo prazo (LOGANATHAN et al., 1997). E em estudo realizado com solos da China durante seis anos, foi constatada sua contaminação por metais tóxicos, oriundos de atividades humanas nas áreas industrial, de mineração e do setores agrícolas (CSC, Conselho de Estado da China, 2012). No Brasil, Valladares et al, estudaram a disponibilidade de metais tóxicos em solos de vinhedo de Jundiá (SP) e constataram um aumento nos teores de cobre e zinco. Já Fernandes et al. (2007) não detectaram acúmulo de chumbo, cobre e zinco em solos agrícolas do estado de Minas Gerais.

Além dos fertilizantes minerais, os corretivos e alguns fungicidas também são fontes de metais tóxicos ao solo (CAMPOS, 2003; CAPDEVILLA et al., 2003). Estes elementos, dependendo da concentração podem ser consideradas contaminantes ao solo e perigosos ao seres

humanos, animais e plantas (KABATA-PENDIAS, 2011; BARON; CARIGNAN; PLOQUIN, 2006). Valle (2012) ao analisar teores de cádmio e chumbo em diferentes fertilizantes e corretivos agrícolas comercializados no Brasil, encontrou concentrações máximas de cádmio em corretivos agrícolas de  $4,2 \text{ mg kg}^{-1}$  e em fertilizantes fosfatados de  $19,6 \text{ mg kg}^{-1}$ , e quanto ao chumbo o valor máximo obtido foi de  $8,5 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $103,3 \text{ mg kg}^{-1}$  em corretivos agrícolas e fertilizantes, respectivamente. Nicholson et al. (2003) ao investigarem a entrada de metais tóxicos em solos agrícola da Inglaterra e do País Gales, constataram introdução anual de  $1,6 \text{ g ha}^{-1}$  de cádmio e  $0,5 \text{ g ha}^{-1}$  de chumbo, devido à utilização de fertilizantes fosfatados. No Brasil, Freitas et al. (2009) ao estudarem alguns fertilizantes fosfatados, observaram que para cada  $100 \text{ kg}$  de  $\text{P}_2\text{O}_5$  aplicados por hectare, há uma adição de até  $1,5 \text{ g ha}^{-1}$  de cádmio e  $23,7 \text{ g ha}^{-1}$  de chumbo.

A movimentação dos metais tóxicos é dependente das características do solo e da natureza química dos produtos, as quais interferem nas reações de sorção, dessorção, precipitação, dissolução, complexação, quelatação e oxi-redução (OLIVEIRA; MATTIAZZO, 2001).

Dentre os atributos do solo com a capacidade de interferir na mobilidade dos metais, pode-se destacar o pH, quantidade de matéria orgânica, potencial redox, tipologia e quantidade da argila, textura do solo, condições redox e ação dos exsudados liberados pelas raízes. Cunha et al. (2014) estudando os solos do perímetros irrigados no Ceará, verificaram que a CTC, pH e CE contribuíram com os altos teores de metais tóxicos.

Deste modo, este trabalho traz como proposta avaliar a concentração dos agrotóxicos e metais nos solos decorrentes de práticas agrícolas no cultivo da uva no perímetro irrigado de Senador Nilo Coelho e Projeto de Irrigação Bebedouro, localizados em Petrolina-PE.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 ÁREA DE ESTUDO

O estudo foi realizado na região do Vale do São Francisco, sendo selecionados dois grupos de áreas, denominados, Grupo A e B, com características representativas do sistema produtivo da videira na região. O grupo A formado por 05 propriedades (P1, P2, P3, P4 e P5) com uso de certificação e produção destinada ao mercado externo e grupo B formado por 5 propriedades (P6, P7, P8, P9 e P10), com produção sem uso da certificação e destinada ao mercado interno. Foram coletadas ainda amostras de solos em uma áreas de reserva, para orientar

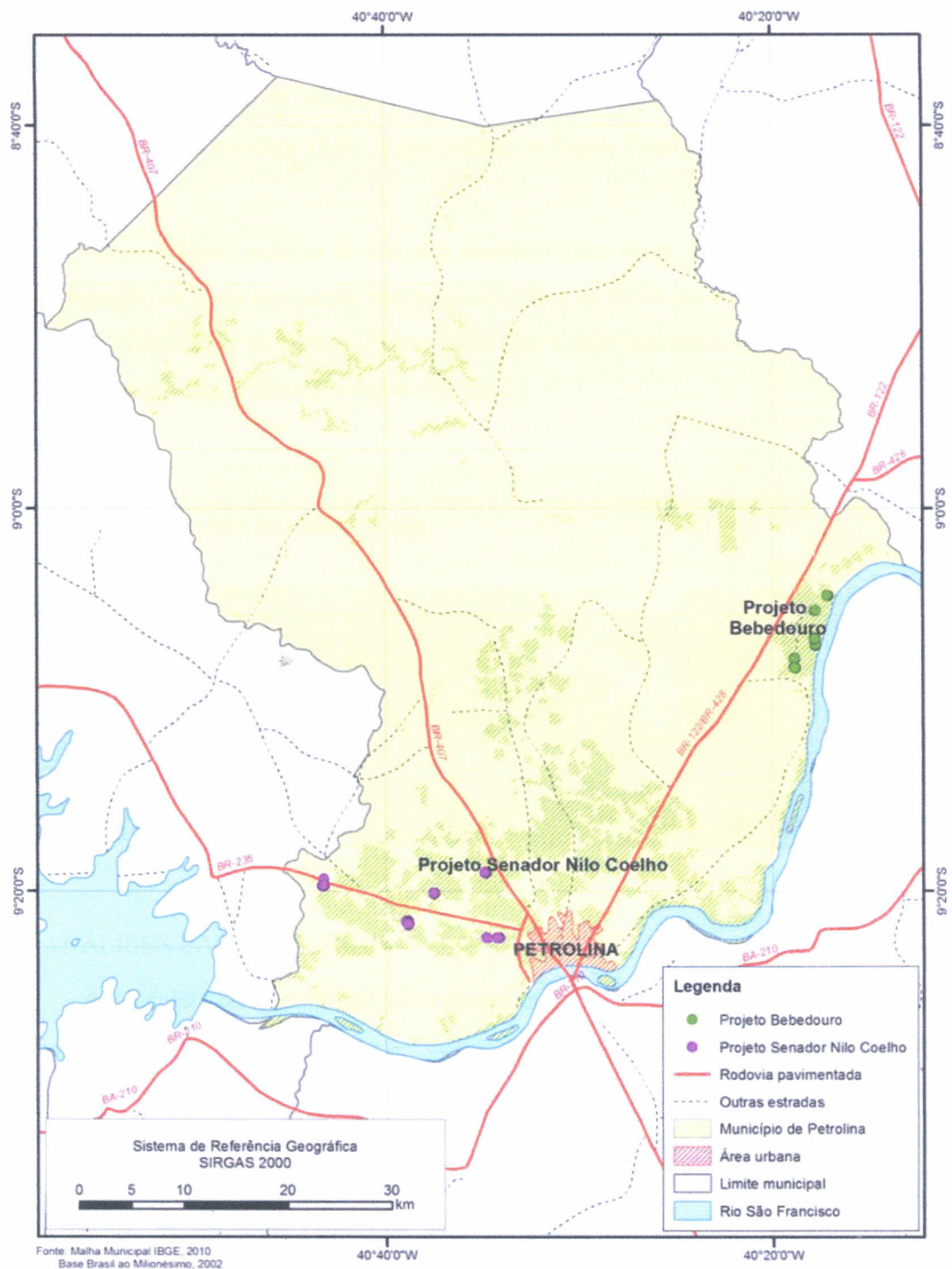
quanto a caracterização dos solos antes do seu uso agrícola. As propriedades do Grupo A concentraram-se no Projeto de Irrigação Senador Nilo Coelho (9°8'21.12" S e longitude 40°18'51.12" O), enquanto que as propriedades do Grupo B localizam-se no Projeto de Irrigação Bebedouro (latitude 9°19'42.660"S e longitude 40°43'14.701"O) (Quadro 1 e Figura 1).

**Quadro 1** Caracterização das propriedades produtoras de uvas do Vale do São Francisco, utilizadas para aplicação do estudo de diagnóstico da qualidade solo

| Propriedade                                        | Longitude    | Latitude      | Variedade             | Tempo de Uso | Sistema de irrigação |
|----------------------------------------------------|--------------|---------------|-----------------------|--------------|----------------------|
| Grupo de áreas do projeto de Irrigação Nilo Coelho |              |               |                       |              |                      |
| GAP1                                               | 9°19'42.605" | 40°43'15.045" | Festival              | 3 anos       | Microaspersão        |
| GAP2                                               | 9°21'33.347" | 40°38'52.144" | Festival              | 3 anos       | Microaspersão        |
| GAP3                                               | 9°21'26.547" | 40°38'54.852" | Festival              | 3 anos       | Microaspersão        |
| GAP4                                               | 9°22'27.396" | 40°34'13.491" | Festival              | 5 anos       | Microaspersão        |
| GAP5                                               | 9°19'3.42"   | 40°34'50.4"   | Itália                | 12 anos      | Microaspersão        |
| Grupo de áreas do projeto de Irrigação Bebedouro   |              |               |                       |              |                      |
| GAP6                                               | 9°8'21.12"   | 40°18'51.12"  | Itália Muscat         | 4 anos       | Microaspersão        |
| GAP7                                               | 9°7'10.98"   | 40°17'45"     | Itália Muscat         | 3 anos       | Microaspersão        |
| GAP8                                               | 9°6'50.40"   | 40°17'46.02"  | Itália Muscat         | 9 anos       | Microaspersão        |
| GAP9                                               | 9°7'52.74"   | 40°18'49.38"  | Itália Muscat         | 13 anos      | Microaspersão        |
| GAP10                                              | 9°4'34.80"   | 40°17'5.04"   | Itália Muscat         | 13 anos      | Microaspersão        |
| Área sem cultivo (referência)                      |              |               |                       |              |                      |
| RESERVA                                            | 9°5'21.24"   | 40°17'47.64"  | Reserva - mata ciliar | -            | -                    |



Figura 1 Mapa de localização das áreas de estudo, projeto de Irrigação Senador Nilo Coelho e Bebedouro, Petrolina-PE



Fonte: Silva Filho, 2014.

## 2.2 COLETA DE DADOS EM CAMPO

As coletas de solos foram realizadas em três etapas distintas (Figura 2), distribuídas ao longo de um ciclo de produção da cultura, em cada uma das propriedades selecionadas nos meses de julho, setembro e novembro do ano 2013. A Etapa Inicial de coleta de solo ocorreu levando-se em consideração a poda da videira (EI). Na Etapa Intermediária a coleta de solo foi realizada 50 dias após a primeira coleta (EII). E por último a Etapa Final ocorreu no momento da colheita (EIII).

A amostragem ocorreu de maneira aleatória pelas áreas, coletando-se 20 amostras simples para formação de cada composta, nas profundidades de 0-20 cm e em cada tempo de coleta (EI, EII e EIII). Utilizando-se para as coletas trado tipo sonda, marreta e baldes para armazenamento e homogeneização das amostras simples (Figura 2).

**Figura 2** Coleta de solo nas áreas de produção de videira e nas áreas de reserva. (a/b) marcas do trado no solo referente as 3 coletas e (c) balde para mistura das amostras simples



## 2.3 ANÁLISES LABORATORIAIS

Após coletadas e identificadas corretamente, as amostras de solo foram encaminhadas ao Laboratório de Análises de Solos e Tecido Vegetal do IF Sertão PE, Campus Petrolina Zona Rural, para caracterização física (frações granulométricas, argila, areia e silte, densidade do solo e das partículas e porosidade) e química (CEes - Condutividade elétrica do extrato de saturação; matéria orgânica do solo; fósforo trocável; CTC - capacidade de troca de cátions e pH em água) pelo método da Embrapa (1997). E outra parte do solo foi encaminhado ao Laboratório de Análises de Resíduos de Agrotóxicos e de Bebidas Alcoólicas (LABTOX) da Associação



Instituto de Tecnologia de Pernambuco (ITEP) para análise de resíduo de agrotóxico feita em cromatógrafo (LC-MS/MS) após Extração Acelerada por Solvente - ASE (do inglês: Accelerated Extraction Solvent). E para determinação dos metais tóxicos nas amostras foi utilizado o Laboratório Agroambiental da Embrapa Semiárido.

## 2.4 DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS NO SOLO

### 2.4.1 Preparo das amostras

A extração dos agrotóxicos no solo foi realizada utilizando a técnica de Extração Acelerada por Solvente. Esse método acelera o processo tradicional de extração por solvente usando temperaturas elevadas que podem variar de 100 a 200 °C e altas pressões entre 1500 e 2000 bar. A pressão aplicada à célula de extração das amostras para manter o solvente aquecido no estado líquido durante a extração, facilita a transferência de massa do composto no solvente. Enquanto que as altas temperatura de extração promovem a penetração do solvente na matriz, aumentando assim a capacidade do solvente de solubilizar os compostos (LÓPEZ et al., 1999). Após o aquecimento, o extrato é liberado a partir da célula da amostra e está pronto para análise.

No processo de extração a amostra passa pelas seguintes etapas sequenciadas: 1) Introdução da célula no forno; 2) Preenchimento da célula com solvente; 3) Extração estática; 4) Lavagem com solvente novo (*flushing*); 5) Purga do solvente do sistema com liberação da pressão residual; 6) Introdução de célula no carrossel.

Para extração foram obedecidas as seguintes etapas:

1. Primeiramente pesou-se 10 gramas de cada amostra de solo em Becker;
2. Adicionou-se sobre o solo pesado 5 g de florizil grau analítico (Sigma-Aldrich, EUA) para facilitar a desidratação do material e dispersão da amostra.
3. Homogeneizou-se as amostras e transferiu as para células extratoras do ASE de capacidade de 100 mL, contendo na base inferior um filtro de celulose (as células foram descontaminadas com hexano e diclorometano);



4. Em seguida adicionou-se uma alíquota de 2,0 mL da solução de Clorpirifós Meti  $\pm 0,7 \mu\text{g mL}^{-1}$  (inseticida) + Propoxur  $\pm 0,7 \mu\text{g mL}^{-1}$  (inseticida) e com florizil preencheu-se os espaços vazios do topo da célula.

6. Procedeu a extração no ASE 300 da Dionex (Figura 3a), com temperatura de  $100^\circ\text{C}$ , pressão de 1500 bar e utilizando hexano:diclorometano:acetona: (40:30:30 v/v) como solvente;

7. As amostras extraídas foram conduzidas ao Turbovap<sup>®</sup> (Caliper, Perkin Elmer, EUA), conforme Figura 3b para evaporação do solvente.

**Figura 3** (a) Extrator ASE 300<sup>®</sup> e (b) Evaporador Turbovap (Caliper, Perkin Elmer)



#### 2.4.2 Procedimento para determinação cromatográfica de resíduos de agrotóxicos no solo

Após a evaporação dos solventes, as amostras previamente preparadas foram submetidas às etapas de análise dos resíduos de agrotóxicos. Foi adicionado 1,0 mL de metanol grau CLAE no vial de 1,5 mL com tampa rosqueável. Esse recipiente foi encaminhado ao cromatógrafo líquido (LC-MS/MS) para análise de pesticidas.

Para avaliar a precisão do método, as amostras fortificadas com uma mistura de pesticidas a uma concentração de  $0,005 \text{ mg kg}^{-1}$  foram analisadas em triplicata e sua recuperação, avaliada em dias diferentes.

#### 2.4.3 Condições cromatográficas

Utilizou-se o sistema CLAE--EM/EM, sendo um Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência Waters<sup>®</sup>, modelo Allience HT e Quatro Premier, com detecção por Espectrometria de

Massas (EM/EM). As análises cromatográficas foram realizadas usando uma coluna convencional C18, modelo Alltima (5  $\mu\text{m}$ , 150 mm x 3,2 mm). O Cromatógrafo foi programado para operar com fluxo de fase móvel de 0,3 mL min<sup>-1</sup>, a qual foi composta de solução de Formato de Amônio a 5 mmol L<sup>-1</sup> em água ultrapura (Fase A) e Metanol Grau HPLC (Fase B). A separação foi conseguida por perfil gradiente nos tempos 00 min (75% A 25% B), 15 min (5% A, 95% B), 27 min (5% A, 95% B) e 35 min (75% A, 25% B), um volume de injeção de 5  $\mu\text{L}$  e o tempo total de corrida foi ajustado para 2,0 min.

#### 2.4.3.1 Condições de detecção no espectrômetro de massas no modo MS/MS

As condições de trabalho do equipamento utilizado foram: Fonte de ionização por electrospray operando em modo positivo (ESI+), voltagem do capilar de 1,00 kV, voltagem do cone dependente do analito, temperatura da fonte (110 °C); fluxo de gás do cone de 50 L h<sup>-1</sup> de nitrogênio e gás de dessolvatação de 800 L h<sup>-1</sup> de nitrogênio; temperatura de dessolvatação de 400 °C; pressão de gás de colisão (Ar) de + 3,50 x 10<sup>-3</sup> mbar e Fotomultiplicador de 650 V.

### 2.4 DETERMINAÇÃO DE METAIS TÓXICOS EM SOLO

A determinação dos metais tóxicos: cobre (Cu); zinco (Zn); cádmio (Cd); cromo (Cr); chumbo (Pb) foi realizada seguindo o método 3050B da Environmental Protection Agency (USEPA, 1996). Este método é realizado através de digestão das amostras de solos utilizando-se ácido nítrico e após digestão determinação dos metais tóxicos em espectrometria de absorção atômica.

Levou-se tubos de ensaio contendo uma grama das amostras previamente secas e ácido nítrico (10 ml de HNO<sub>3</sub>) ao bloco digestor a temperatura de 95 °C  $\pm$  5°C. Alternadamente estas eram postas para resfriar fora do bloco e postas para digerir retornando-as ao bloco por um tempo de 4 horas, adicionando nos primeiros 30 minutos mais ácido nítrico (5,0 ml de HNO<sub>3</sub>). Após 2 hora e 15 minutos adicionou-se 2 ml de água destilada e 3 ml de peróxido de hidrogênio a 30 % (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e continuou até completa digestão, sendo adicionado 10 ml de ácido clorídrico (HCl) nos últimos 15 minutos finais da digestão.

Procedeu-se a filtragem através de papel filtro, recolhendo o filtrado em balão volumétrico de 100 mL, e os metais, Cu, Zn, Cd, Pb foram dosados por meio de espectrometria de absorção atômica (modelo 900H, PerkinElmer).

A quantificação dos elementos nos extratos de solo foi realizada em um espectrofotômetro de absorção atômica, utilizando-se os comprimentos de onda descritos na Tabela 1.

**Tabela 1** Comprimentos de ondas usados nas determinações de metais tóxicos pelo Espectrofotômetro de Absorção Atômica

| Elementos   | Comprimento de onda (nm) |
|-------------|--------------------------|
| Cobre (Cu)  | 324,75                   |
| Zinco (Zn)  | 213,86                   |
| Cádmio (Cd) | 228,80                   |
| Chumbo (Pb) | 283,31                   |

## 2.5 LEVANTAMENTO E ANÁLISE DE DADOS

Os dados gerados após as análises laboratoriais foram avaliados através do Software SAS (Statistical Analysis System), considerando a probabilidade de erro (p) menor ou igual ( $\leq$ ) a 5 %. Assim, com o intuito de melhor investigar a variância dentre as médias, realizou-se análise descritiva dos dados, obtendo os valores de Média, Desvio Padrão ( $\pm$ DP), Coeficiente de Variação (%). Quanto as correlações, dentre as variáveis investigadas, aplicou-se o teste de Pearson.

As ponderações finais foram realizadas confrontando os resultados obtidos e os parâmetros estabelecidos pelas legislações federal ou estadual, para a análise dos limites máximos de resíduos.



### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DO SOLO

As amostras de solo coletadas em área sem uso agrícola, foram utilizadas como referência para o estudo, por expressar as condições naturais dos solos da região do Vale do São Francisco, quanto a estrutura física, a fertilidade, os valores de metais tóxicos e agrotóxicos. Em geral, os solos desta região apresentam baixos teores de nutrientes, baixos teores de metais e são de baixa profundidade.

As análises físicas dos solos realizadas na primeira etapa de coleta (EI), não apresentaram diferença significativa para as variáveis: areia, argila, silte, densidade de partículas e densidade do solo (Figura 4 e 5), nem quanto a condutividade elétrica realizadas nas três etapas de avaliação (Tabela 2). Deste modo, considerando as propriedades físicas do solo, é possível afirmar que as áreas estudadas, dos grupos A e B são semelhantes, isolando a possibilidade de influência destas características nos resultados do estudo.

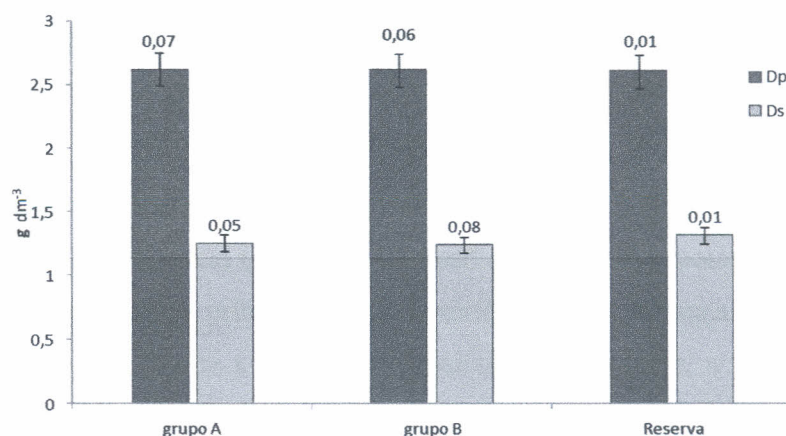
A salinização dos solos nas regiões áridas e semiáridas ocorre com facilidade devido as características de baixa profundidade destes solos e a associação entre baixa precipitação pluviométrica e elevada evaporação. Entretanto, não se observa indícios de problemas com sais na área de referência estudada nem nas áreas de cultivo com videira, as quais apresentaram valores de CE (condutividade elétrica) inferior a  $4 \text{ dS m}^{-1}$  e valores de pH abaixo de 8,5 (Tabela 2), evidenciando que os solos não são salinos de acordo com a classificação de Richards, (1969).

A textura do solo refere-se à proporção relativa das frações de areia, argila e silte, que compõem a massa do solo, estas diferenciam-se entre si pelo tamanho de suas partículas (granulometria). Os solos estudados apresentaram teores de areia superior a 70% ( $700 \text{ g kg}^{-1}$ ) e baixos teores de silte e argila, colocando-os na categoria de solos arenosos (Figura 5). Esta classe textural possui boa aeração e boa condutividade hidráulica, o que favorece a lixiviação e perda de nutrientes por apresentarem baixa retenção de cátions.

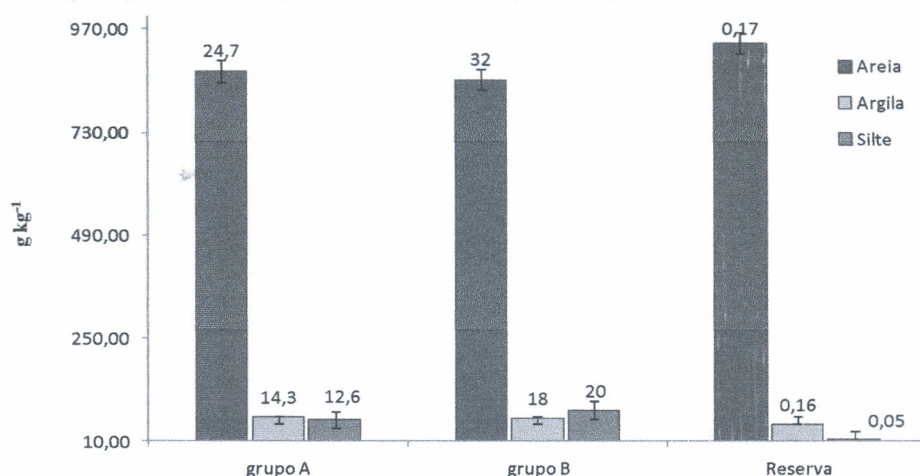
Solos arenosos com baixo teor de matéria orgânica apresentam alto potencial de lixiviação (BRADY; WEIL 1999, SANTOS, 2009, PAYE; VARGAS; MELLO, 2012), além de apresentarem pouca fração ativa na sua composição granulométrica quando comparados a um solo argiloso ou de textura média, dificultando a adsorção de nutrientes, de metais tóxicos e de

moléculas de agrotóxicos. Estes compostos não retidos podem ser lixiviados com água da irrigação, atingindo águas subterrâneas.

**Figura 4** Médias e desvio padrão da densidade do solo (Ds) e densidade de partícula (Dp) dos solos do Grupos de áreas A (produção com certificação), do Grupos de área B (produção sem certificação) e da área de reserva (referência) em Petrolina PE



**Figura 5** Médias e desvio padrão dos teores de areia, argila e silte dos solos do Grupos de áreas A (produção com certificação), do Grupos de área B (produção sem certificação) e da área de reserva (referência) em Petrolina PE.



Conforme pode ser observado na Tabela 2, a análise química do solo sem cultivo indicou baixa fertilidade, com SB, CTC e K, abaixo de 6,0, 8,0 e 4,0 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>, respectivamente (RIBEIRO et al, 1999). Resultados semelhantes foram obtidos por Costa (2009) em solo de Caatinga da região do Submédio São Francisco, confirmando os baixos teores de nutrientes destes solos quando não sofrem interferências antrópica.

O manejo de um solo para cultivo agrícola, com o seu intenso revolvimento e incorporação dos resíduos culturais promovem modificações nos teores de matéria orgânica

(MO), na capacidade de troca de cátions (CTC), no pH, na dinâmica dos íons e na agregação do solo, podendo causar considerável mudança nas propriedades do solo, principalmente por adições de agroquímicos (fertilizantes e pesticidas). Entretanto, com relação à matéria orgânica não se observou neste estudo um aumento considerável da área com produção de uva em relação à área sem uso (Tabelas 2), diferente dos dados obtidos por Faria et al, (2007) e Costa (2009) que ao compararem áreas sem cultivo à áreas com diferentes tempos de cultivo de videira na região do Submédio São Francisco, observaram aumento nos teores de MO nas áreas cultivadas.

Como mostra a Tabela 2, os atributos químicos das áreas de cultivo são superiores aos encontrados na área de referência (sem cultivo), sendo o fósforo e o potássio os elementos com maiores teores, o que se deve principalmente as fertilizações inorgânicas que são realizadas a cada ciclo das culturas, já que a adubação é realizada, geralmente, a cada ciclo vegetativo, utilizando esterco, nitrogênio, fósforo e potássio. Quando a produção é destinada a exportação esta adubação é feita respeitando as necessidades da cultura e as normas da certificação.

Foram observados elevados teores de fósforo e predominância de caráter pouco ácido das amostras de solo em geral, o que implica em uma possível redução da influência deste fator na degradação de algumas moléculas de agrotóxico (VARMA; CHAUBE, 2002, LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003,).

Houve aumento da matéria orgânica, potássio ( $K^+$ ), cálcio ( $Ca^{2+}$ ) e magnésio ( $Mg^{2+}$ ) na segunda avaliação (Etapa II), conforme mostra Tabela 2.



**Tabela 2** Média da fertilidade dos solos ao longo do ciclo da videira na região do Vale do São Francisco

| Atributos da fertilidade do solo           | Grupo de área A |             |              | Grupo de área B |             |             | Solo Referencia |
|--------------------------------------------|-----------------|-------------|--------------|-----------------|-------------|-------------|-----------------|
|                                            | Etapa I         | Etapa II    | Etapa III    | Etapa I         | Etapa II    | Etapa III   | Etapa I         |
| Ph                                         | 6,77 ± 0,5      | 6,80 ± 0,5  | 6,89 ± 0,5   | 6,17 ± 0,5      | 6,54 ± 0,5  | 6,44 ± 0,5  | 4,90 ± 0,3      |
| P (mg dm <sup>-3</sup> )                   | 309,50± 200     | 374,20± 200 | 356,30 ± 200 | 357,5 ± 200     | 486,7 ± 200 | 476,8 ± 200 | 6,66 ± 0,2      |
| K <sup>+</sup> (cmolc dm <sup>-3</sup> )   | 0,85± 0,5       | 1,14± 0,5   | 0,70 ± 0,3   | 1,10 ± 0,5      | 0,72 ± 0,5  | 0,55 ± 0,3  | 0,30 ± 0,02     |
| Ca <sup>2+</sup> (cmolc dm <sup>-3</sup> ) | 2,78 ± 0,5      | 2,21 ± 0,53 | 3,18 ± 0,3   | 2,42 ± 0,5      | 3,01 ± 0,8  | 3,53 ± 0,8  | 2,80 ± 0,1      |
| Mg <sup>2+</sup> (cmolc dm <sup>-3</sup> ) | 1,71± 0,7       | 1,68 ± 0,9  | 1,54 ± 0,5   | 0,91± 0,7       | 1,50 ± 0,9  | 1,01± 0,8   | 0,90 ± 0,02     |
| Na <sup>+</sup> (cmolc dm <sup>-3</sup> )  | 0,07 ± 0,5      | 0,075 ± 0,5 | 0,08 ± 0,5   | 0,11 ± 0,5      | 0,08 ± 0,5  | 0,09 ± 0,5  | 0,01 ± 0,0      |
| SB (cmolc dm <sup>-3</sup> )               | 5,42 ± 1,0      | 5,10 ± 1,2  | 4,37± 1,3    | 4,55 ± 1,3      | 5,34 ± 1,8  | 5,17 ± 1,8  | 3,32 ± 0,2      |
| CTC (cmolc dm <sup>-3</sup> )              | 6,82 ± 1,5      | 6,27 ± 1,2  | 5,93± 1,2    | 6,40 ± 1,4      | 6,97± 1,4   | 6,73± 1,4   | 6,94 ± 0,2      |
| M.O (g kg <sup>-1</sup> )                  | 31,95 ± 12      | 40,28 ± 12  | 21,62± 12    | 17,48 ± 12      | 30,47 ± 12  | 23,13 ± 12  | 29,90 ± 1,3     |
| CEes (dS cm <sup>-1</sup> )                | 0,93 ± 0,7      | 1,74 ± 0,7  | 0,80 ± 0,7   | 1,56 ± 0,7      | 1,36 ± 0,7  | 1,00 ± 0,7  | 0,20 ± 0,1      |

Médias e desvio padrão das variáveis nas etapas de estudo e nos grupos A e B; pH- potencial hidrogenionico; P- fósforo disponível; K<sup>+</sup> - potássio trocável; Ca<sup>2+</sup> - cálcio trocável; Mg<sup>2+</sup> - magnésio trocável; Na<sup>+</sup> - sódio trocável; SB Soma de bases; CTC - Capacidade de troca catiônica; MO – matéria orgânica; CEes- condutividade elétrica no extrato de saturação do solo;

Grupos de áreas A – áreas com uso da certificação no sistema de produção de uvas (mercado externo); Grupos de área – áreas com produção de uvas sem certificação (mercado interno) de Petrolina PE; EI- Coleta de solo 1; EII – Coleta de solo 2; EIII – Coleta de solo 3.

### 3.2 CONTAMINAÇÃO DO SOLO POR RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS

A análise de uma lista de 182 compostos diferentes de agrotóxico revelou a presença de apenas três compostos da classe dos inseticidas (bifentrina, imidaclopride, Tiametoxam) e três da classe dos fungicidas (boscalida, tetraconazol, trincflumizol) nos solos do grupo A. No grupo B esse número foi ainda menor, sendo encontrado um inseticida (imidaclopride) e um fungicida (tetraconazol). Como pode ser visto no Quadro 2, esses agrotóxicos aparecem apenas na segunda e terceira etapa de avaliação e nas áreas de referência não foram detectados nenhum deles. Oldal et al. (2006) ao monitorar solos da Húngria encontrou 10 agrotóxicos (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos - HAP) que não faziam parte dos compostos alvo do estudo e um que fazia parte da avaliação (atrazina em níveis de 0,07 mg g<sup>-1</sup> e 0,11 mg g<sup>-1</sup>), apresentando taxa 8,3% de contaminação do solo destes compostos. Enquanto Hernández et al. (2012) ao monitorar área de produção de arroz na Colômbia, identificou em amostras de solo os agrotóxicos, atrazine, deisopropylatrazine (metabolito), deisethyl-atrazine (metabolito), linuron, carbendazim, azoxystrobin, clomazone/dimethazon, epoxiconazole, propiconazole, dichlorophenol (metabolito).

Nota-se que, com exceção do tiametoxam, os compostos encontrados apresentam baixo potencial de transporte dissolvido em água e alto potencial de transporte quando associados aos sedimentos. Entretanto por se tratar de solos de textura arenosa, entende-se que a influência da associação a sedimentos no transporte superficial é menor, uma vez que essa adsorção ocorre com partículas ativas ou colóides do solo, que são as argilas. Assim a água passa a ser o principal veículo de transporte dos compostos nos solos com pouca argila.

Neste contexto, considerando que o potencial de transporte dos agrotóxicos quando dissolvidos em água é baixo, é provável que este seja um dos fenômenos responsáveis pela presença de tais compostos neste solo. A sua capacidade de lixiviação é outro colaborador já que, com exceção da boscalide (potencial moderadamente lixiviável) e do imidaclopride (potencialmente lixiviável), os demais agrotóxicos apresentam potencial de lixiviação nulo.

A presença do inseticida tiametoxam na segunda etapa de avaliação pode estar associado entre outros fatores ao teor de matéria orgânica, que nesta etapa está alto, colaborando com a sua retenção no solo (OLIVEIRA, 2009, ROJAS et al., 2013). Correia et al. (2008) ao estudar a influência de diferentes sistemas de manejo sobre a adsorção de atrazina, observaram que a quantidade de MO favorece à adsorção deste composto no solo.

Outro fator que contribui com a resistência destes compostos no ambiente solo é sua dificuldade em se degradar pela ação biológica, química ou física, devido às suas características de persistência. Os compostos encontrados estão classificados em moderadamente persistente (bifentrina e tiametoxam); persistente (boscalide e imidaclopride) e muito persistente (tetraconazole).

Quanto à toxicidade são classificados, segundo a legislação brasileira que regulamenta a comercialização e fiscalização dos agrotóxicos (BRASIL, 1989) como pouco tóxicos ou nada tóxicos ao homem os agrotóxicos: bifentrina, boscalida, imidaclopride, tiametoxam e triflumizole; e apenas um agrotóxico, o tetraconazol apresenta toxicidade moderada ao homem. Já com relação à toxicidade ao meio ambiente, a bifentrina e boscalida oferecem perigo ao meio ambiente (BRASIL, 1989, MOREIRA et al., 2012), o triflumizol e o tetraconazol são considerados muito perigosos e a tiametoxam que é altamente perigosa (Anexo A).

Os outros 53 compostos utilizados pelos produtores, que não foram identificados na análise, podem ter sofrido diferentes destinos: degradado por ação biológica, física ou química,



lixiviados para camadas mais profundas do solo ou para fora do solo, atingindo fontes de águas subsuperficiais ou ainda carregados pelo solo, vento ou água da irrigação/chuva pelos drenos. Brady e Weil (1999), afirmam que solos arenosos apresentam alto potencial de lixiviação.

Portilho (2013) estudando solo sob diferentes sistemas de manejo em Dourados (MS), observou que o sistema Integrado Lavoura-Pecuária favoreceu a maior degradação dos inseticidas bifentrina, permetrina e tiametoxam no solo. Enquanto Vaz et al. (2012), obteve eficiência na degradação de paclobutazol com bactérias.

Em experimentos em laboratório, Taiwo; Oso (1997) tratou solo argiloso e arenosos com atrazina e pirithione, obtendo reduções significativas na população microbiana do solo.

É importante destacar que a ausência de legislação brasileira que regulamente os limites máximos de resíduos de agrotóxicos permitidos em solos, inviabiliza a comparação destes valores de resíduos encontrados nos solos estudados com relação aos valores permitidos.

**Quadro 2** Agrotóxicos encontrados nos solos durante o ciclo da videira no Vale do São Francisco (correlacionar com DT50 no solo)

| PROPRIEDADE      | E I                            | E II                                                               | E III                                       |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
|                  | -----mg kg <sup>-1</sup> ----- |                                                                    |                                             |
| Grupo de áreas A |                                |                                                                    |                                             |
| GAP1             | < LD                           | Bifentrina (0,045)                                                 | Bifentrina (0,035)                          |
| GAP2             | < LD                           | Boscalida; (0,030)<br>Imidaclopride (0,081);<br>Tiametoxam (0,014) | Tetraconazole (0,012)                       |
| GAP3             | < LD                           | < LD                                                               | Bifentrina (0,049)                          |
| GAP4             | < LD                           | Boscalida (0,028)                                                  | Boscalide (0,032)                           |
| GAP5             | < LD                           | Trinflumizole (0,012)                                              | Boscalide (0,049);<br>Imidaclopride (0,036) |
| Grupo de áreas B |                                |                                                                    |                                             |
| GBP6             | < LD                           | Tetraconazole (0,013);<br>Imidaclopride (0,023)                    | Tetraconazole (0,014)                       |
| GBP7             | < LD                           | Imidaclopride (0,036)                                              | < LD                                        |
| GBP8             | < LD                           | Imidaclopride (0,013)                                              | < LD                                        |
| GBP9             | < LD                           | < LD                                                               | < LD                                        |
| BPG10            | < LD                           | < LD                                                               | < LD                                        |
| Referência       | < LD                           | NA                                                                 | NA                                          |

< LD – Valor menor que o limite de detecção; NA- não analisado; Grupos de áreas A – áreas com uso da certificação no sistema de produção de uvas (mercado externo); Grupos de área – áreas com produção de uvas sem certificação (mercado interno) de Petrolina PE; EI- Coleta de solo 1; EII – Coleta de solo 2; EIII – Coleta de solo 3.



### 3.3 METAIS TÓXICOS NOS SOLOS

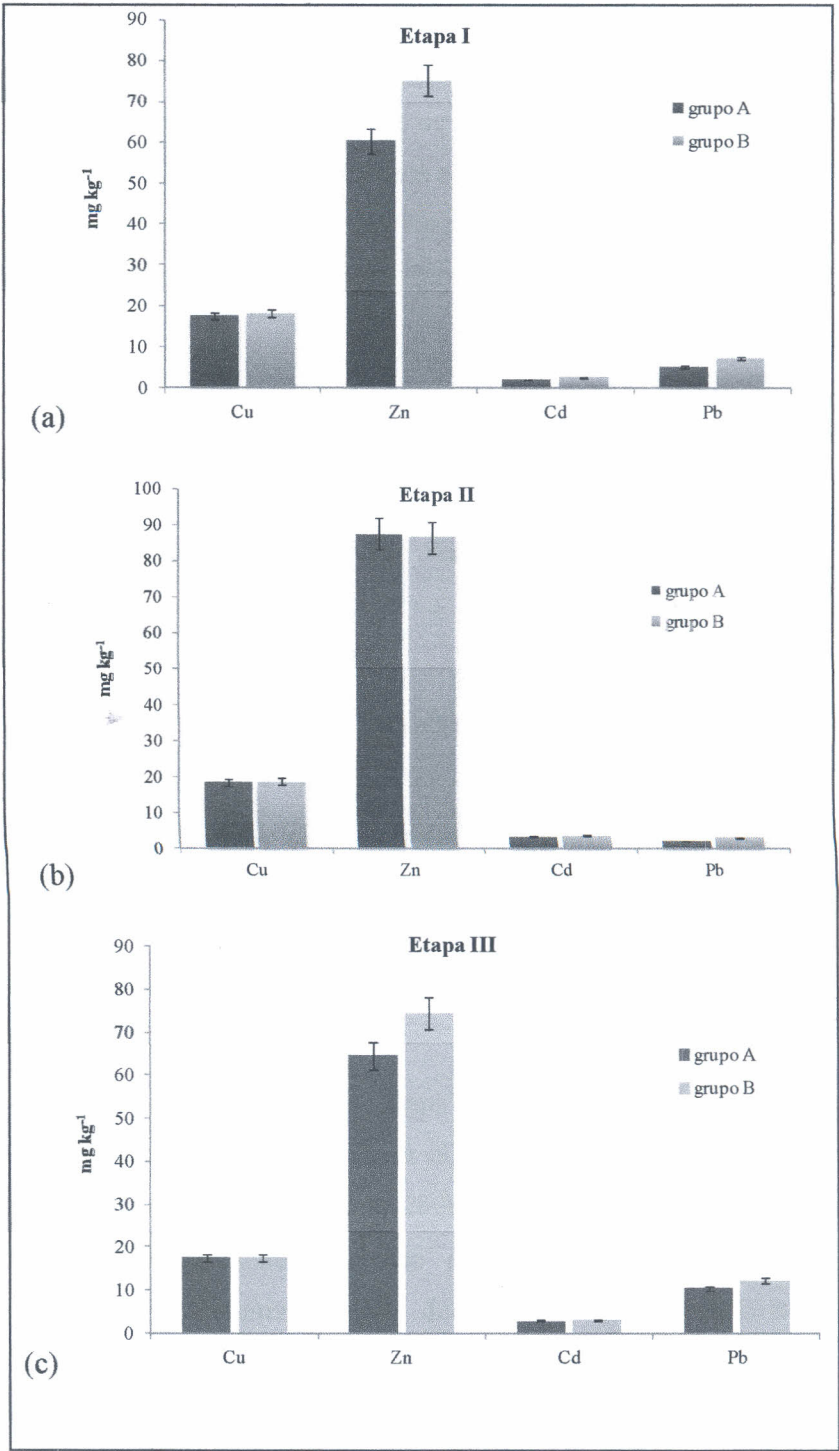
Os teores totais de metais tóxicos obtidos nas áreas de estudo estão apresentados na Tabela 3 e Figura 6. Os teores médios de zinco (Zn), cobre (Cu), cádmio (Cd) e chumbo (Pb) observados para grupo A, assemelham-se aos obtidos no grupo B, conforme mostra a Figura 6.

**Tabela 3.** Avaliação dos metais tóxicos em solos de áreas de produção de uva para mercado externo (grupo A) e para mercado interno do Vale do São Francisco

| TRATAMENTO | Etapa | Média  | DP    | CV (%) | Valores |        |
|------------|-------|--------|-------|--------|---------|--------|
|            |       |        |       |        | MINIMO  | MÁXIMO |
| Cobre      |       |        |       |        |         |        |
| Grupo A    | EI    | 16,96  | 9,03  | 53,28  | 10,29   | 27,45  |
|            | EII   | 18,25  | 11,01 | 60,34  | 9,33    | 33,40  |
|            | EIII  | 17,45  | 10,18 | 58,33  | 9,38    | 31,48  |
| Grupo B    | EI    | 18,042 | 6,44  | 35,74  | 13,62   | 29,43  |
|            | EII   | 71,73  | 98,31 | 25,11  | 3,67    | 238,49 |
|            | EIII  | 56,03  | 73,79 | 30,76  | 2,75    | 178,90 |
| Referência |       | 5,39   | 0,07  | 1,29   | 5,29    | 5,47   |
| Zinco      |       |        |       |        |         |        |
| Grupo A    | EI    | 60,49  | 70,83 | 60,49  | 18,73   | 186,58 |
|            | EII   | 87,56  | 57,03 | 87,56  | 58,61   | 189,29 |
|            | EIII  | 64,55  | 38,04 | 64,55  | 40,47   | 130,69 |
| Grupo B    | EI    | 75,18  | 72,71 | 96,71  | 25,51   | 200,45 |
|            | EII   | 14,56  | 10,30 | 101,60 | 3,66    | 26,43  |
|            | EIII  | 14,43  | 10,94 | 82,00  | 2,92    | 26,54  |
| Referência |       | 6,89   | 0,22  | 3,19   | 6,60    | 7,09   |
| Cádmio     |       |        |       |        |         |        |
| Grupo A    | EI    | 1,87   | 0,26  | 14,27  | 1,51    | 2,16   |
|            | EII   | 3,30   | 0,14  | 4,37   | 3,13    | 3,45   |
|            | EIII  | 2,88   | 0,18  | 6,23   | 2,59    | 3,06   |
| Grupo B    | EI    | 2,47   | 0,073 | 2,96   | 2,38    | 2,57   |
|            | EII   | 3,29   | 0,10  | 2,68   | 3,66    | 3,91   |
|            | EIII  | 2,99   | 0,19  | 6,53   | 2,75    | 3,29   |
| Referência |       | 2,55   | 0,07  | 2,74   | 2,47    | 2,61   |
| Chumbo     |       |        |       |        |         |        |
| Grupo A    | EI    | 5,00   | 1,58  | 31,60  | 3,47    | 6,90   |
|            | EII   | 1,99   | 1,39  | 69,84  | 1,01    | 4,43   |
|            | EIII  | 10,51  | 1,84  | 17,50  | 9,06    | 13,33  |
| Grupo B    | EI    | 7,07   | 1,58  | 22,34  | 4,95    | 9,07   |
|            | EII   | 3,06   | 1,26  | 41,0   | 1,66    | 4,63   |
|            | EIII  | 12,16  | 1,31  | 10,78  | 10,57   | 14,16  |
| Referência |       | 5,77   | 0,08  | 1,38   | 5,70    | 5,86   |

DP – desvio padrão; CV – coeficiente de variação

Figura 6 Concentração de metais tóxicos em solos de videira no início do ciclo - Etapa I (a), durante o ciclo - Etapa II (b) ao fim do ciclo - Etapa III (c). Grupo A – áreas com produção de uva para mercado externo; grupo B – áreas com produção de uvas para mercado interno



Observa-se que os valores de Zn encontrados na etapa EII ( $87,06 \text{ mg kg}^{-1}$ , Grupo A e  $86,56 \text{ mg kg}^{-1}$ , Grupo B), Figura 6b são superiores aos das etapas EI e EIII, Figuras 6 a/b. Esses valores são aproximadamente três vezes maiores que os encontrados na área de referência e aos encontrados por Biondi et al. (2011) em solos sem cultivo do sertão Pernambuco e inferiores ao recomendado pelo Conama (2009) ( $300 \text{ mg kg}^{-1}$  de Zn), o que mostra que apesar dos valores encontrados neste estudo estarem a baixo do limite de referência, utilizado pelo Conama para os solos brasileiros, de acordo com as condições locais estão bem acima dos teores naturais destes solo. Portanto, o teor elevado em comparação ao valor da área de referência (sem cultivo) bem como aos encontrado por Biondi et al. (2011), indicam a ocorrência de alterações provocadas pela agricultura.

Costa (2009) obteve valores semelhantes ao avaliar solos cultivado com videira no Vale do São Francisco, Petrolina-PE, na mesma profundidade e com tempo de cultivo de até 12 anos. Estas áreas estudadas usam de modo intensivo fertilizantes, inseticidas, herbicidas e corretivos de solo, contendo zinco em sua composição. Segundo Weingerl e Kerin (2000), os teores de zinco em solos cultivados aumentam anualmente de  $0,5$  a  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  devido ao uso de fungicidas e fertilizantes que contém zinco na sua formulação.

Observa-se um aumento nos teores de chumbo na última etapa de avaliação (EIII) nos dois grupos de solo estudado (Figura 6 a/c), de  $5,0 \text{ mg kg}^{-1}$  no Grupo A e  $7,07 \text{ mg kg}^{-1}$  no Grupo B na primeira avaliação, foi para  $10,50 \text{ mg kg}^{-1}$  (Grupo A) e  $12,17 \text{ mg kg}^{-1}$  (Grupo B) na última avaliação (Tabela 3), observa-se ainda uma redução do elemento na segunda avaliação, sugerindo que tenha ocorrido nesta etapa sua complexação com a matéria orgânica ou minerais e precipitado às camadas mais subsuperficiais do solo (DAVENPORT; PERYEA, 1991, ALLOWAY, 1995, GUPTA et al., 2014).

Os valores de chumbo obtidos na última etapa de avaliação dos solo foram superiores ao da área sem cultivo, aos encontrado por Biondi et al. (2011) para solos do sertão Pernambuco ( $8,21 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e aos recomendado pelo Conama (2009), ( $7,20 \text{ mg kg}^{-1}$ ), indicando influência do manejo da agricultura, principalmente pelo uso de agrotóxicos e fertilizantes, sendo o superfosfato uma das mais significativas fontes de chumbo (GIMENO-GARCIA; ABREU; BOLUDA, 1996; McBRIDE; SPIERS, 2001). Esses resultados corroboram com os valores



encontrados por Mendes et al. (2010), os quais encontram teores de chumbo em solos de áreas cultivadas com meloeiro superiores as áreas de vegetação nativa.

Costa (2009) encontrou em solos cultivados com uva do Vale do São Francisco, teores de chumbo de 5,69 a 52,61 mg kg<sup>-1</sup> em áreas com 5 a 12 anos de cultivo. Já Vieira (2011) estudando os solos de áreas cultivadas com olerícolas no Agreste de Pernambuco, obteve valores de chumbo de 4,62 mg kg<sup>-1</sup> no terço superior da encosta, 3,41 mg kg<sup>-1</sup> no terço médio da encosta e 3,28 mg kg<sup>-1</sup> no terço inferior da encosta.

Os teores médio de cobre nos solos das áreas cultivadas foram superiores aos valores do solo sem atividade agrícola (5,39 mg kg<sup>-1</sup>), tomados como referência, bem como aos valores obtidos por Biondi et al. (2011) para solos sem influência antrópica do sertão Pernambuco (9,27 mg kg<sup>-1</sup>). Entretanto esses valores são inferiores ao recomendado para os solos brasileiros pelo Conama (2009) que é 60 mg kg<sup>-1</sup> de Cu, valor bem acima dos encontrados em solos sem atividade agrícola nesta região.

Apesar do valor elevado de Cu nas áreas de cultivos em relação a área de referência, não houve acúmulo entre as etapas de avaliação ao longo do ciclo da videira estudado

Costa (2009) e Silva (2010) observaram acúmulo de cobre no solo com o tempo de cultivo, ao estudar áreas produtoras de uva e de manga, respectivamente, com vários tempos de cultivo no vale do São Francisco, Petrolina (PE), fato também observado por Casali et al. (2008), que encontraram teores elevados de cobre em solos cultivados com videira na Serra Gaúcha. Já Komárek et al. (2008) encontraram concentrações elevadas de cobre (168 mg kg<sup>-1</sup> Cu) em solo de vinhedo não ativo na República Tcheca.

De modo geral, as áreas de cultivo apresentaram valores de cádmio superiores ao da área sem uso agrícolas (Referência) e aos valores de referência recomendado pelo Resolução Conama nº 420 (2009). O que não corrobora com os estudos realizados em áreas cultivadas com olerícolas no Agreste de Pernambuco, por Vieira (2011), no qual foi encontrado valores de cádmio inferiores ao recomendado pela Resolução Conama nº 420 (2009) (1,30 mg kg<sup>-1</sup> de Cd).

Analisando áreas produtoras de uva com vários tempos de cultivo no Vale do São Francisco, Petrolina (PE), Costa (2009) não identificou acúmulo de cádmio nas áreas. Já Ramalho et al. (2000) observaram aumento nos teores de cádmio em solos cultivados com cana-

de-açúcar que receberam fertilizações fosfatadas sucessivas durante 25 anos, em relação ao solo mantido sob condições naturais.

No presente estudo as maiores concentrações de cádmio dos solos cultivados, foram observadas na segunda etapa de avaliação, sendo que, de modo geral as áreas do grupo B (áreas sem certificação) apresentaram médias superiores as do grupo A (área com uso da certificação), conforme Figura 6.

Parte do cádmio encontrado nos solos deste estudo, pode ter origem nas rochas que o formaram, uma vez que a análise dos solos da área sem uso agrícola revelou presença deste elemento ( $2,55 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cd) em concentração superior ao valor de referência recomendado pelo Conama (2009) (VRS  $1,30 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cd). E outra parte do cádmio pode ainda ter sido adicionado com as fertilizações que são realizadas a cada ciclo de produção, principalmente as fosfatadas (MULLA et al., 1980, LANGENBACH; SERPA, 1985), com os corretivos (AMARAL SOBRINHO et al., 1992) e com os fungicidas (LANGWEFF; SPECHT, 1970).

Os valores de DP e CV de Zn e Cu foram muito altos (Tabela 3), em algumas etapas da avaliação o DP ultrapassa a própria média o que se deve a falta de homogeneidade entre as áreas dentro do mesmo grupo, como comprovado nos valores mínimo e máximos encontrados que são muito discrepante e nos dados individuais de cada área estudada (Tabela 1 do Apêndice B).

### 3.4 CORRELAÇÕES ENTRE TEORES DOS METAIS E ATRIBUTOS DOS SOLOS

Como pode ser observado na Tabela 4 e Apêndice C, há predominância de correlação fraca a moderada entre as variáveis estudadas. Logo, podemos dizer que em geral a relação linear entre as variáveis é quase que inexistente, ou seja, as variáveis são estatisticamente independentes, com exceção do Ca-Pb ( $r = 0,788$ ;  $p < 0,0001$ ), Ca-SB ( $r = 0,928$ ;  $p < 0,0001$ ), Ca-CTC ( $r = 0,920$ ;  $p < 0,0001$ ) e SB-CTC ( $r = 0,975$ ;  $p < 0,0001$ ), que apresentam forte correlação positiva.

O elemento cobre apresentou correlações positivas com matéria orgânica (MO), zinco (Zn) e magnésio (Mg), resultado semelhante ao encontrado por Vieira (2011). Em estudos realizados em solos agrícolas observou-se que, em média, mais de 90% de todo o Cobre adicionado ao sistema solo é ligado à matéria orgânica (LOFTS, TIPPING, 1998; WENG et al., 2001; RAMOS, 2006). A matéria orgânica do solo é responsável por reter e disponibilizar os

nutrientes, por isso mesmo, ela se correlaciona positivamente com vários elementos, cobre, zinco, magnésio e fósforo.

O zinco apresentou correlação positiva e significativa ( $P<0,05$ ) com cobre, Mg, MO, fósforo disponível (P) e pH (Tabela 4). De acordo com Vieira (2011) os fertilizantes fosfatados apresentam em sua composição até 500 mg kg<sup>-1</sup> de zinco , enquanto que os corretivos de solo (pedras calcárias) chegam a conter, cerca 10 mg kg<sup>-1</sup> de zinco, o que justifica sua correlação positiva com o fósforo. Pezzarosa et al (1993), constataram que ocorre acréscimo dos teores de zinco no solo com aumento das doses de fertilizantes.

**Tabela 4** Correlação linear de Pearson entre variáveis físicas, química e metais tóxicos dos solos

|     | Cu | Zn     | Cd                  | Pb                   | M.O                 | P                   | K                    | Ca                  | Mg                   | CE                   | pH                   |
|-----|----|--------|---------------------|----------------------|---------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Cu  | 1  | 0,440* | 0,188 <sup>ns</sup> | 0,050 <sup>ns</sup>  | 0,440*              | 0,456*              | 0,041 <sup>ns</sup>  | 0,164 <sup>ns</sup> | 0,597**              | 0,061 <sup>ns</sup>  | 0,275 <sup>ns</sup>  |
| Zn  |    | 1      | 0,288 <sup>ns</sup> | -0,027 <sup>ns</sup> | 0,569**             | 0,551**             | 0,069 <sup>ns</sup>  | 0,151 <sup>ns</sup> | 0,519**              | -0,073 <sup>ns</sup> | 0,394*               |
| Cd  |    |        | 1                   | -0,177 <sup>ns</sup> | 0,290 <sup>ns</sup> | 0,378*              | -0,055 <sup>ns</sup> | 0,134 <sup>ns</sup> | 0,205 <sup>ns</sup>  | 0,102 <sup>ns</sup>  | 0,110 <sup>ns</sup>  |
| Pb  |    |        |                     | 1                    | -0,413*             | 0,051 <sup>ns</sup> | -0,442*              | 0,788**             | 0,213 <sup>ns</sup>  | -0,390*              | 0,040 <sup>ns</sup>  |
| M.O |    |        |                     |                      | 1                   | 0,418*              | 0,343 <sup>ns</sup>  | -0,87 <sup>ns</sup> | 0,670**              | 0,053 <sup>ns</sup>  | 0,532**              |
| P   |    |        |                     |                      |                     | 1                   | 0,239 <sup>ns</sup>  | 0,374*              | 0,491**              | 0,088 <sup>ns</sup>  | 0,292 <sup>ns</sup>  |
| K   |    |        |                     |                      |                     |                     | 1                    | -0,418*             | -0,047 <sup>ns</sup> | 0,614**              | 0,140 <sup>ns</sup>  |
| Ca  |    |        |                     |                      |                     |                     |                      | 1                   | 0,418*               | -0,334 <sup>ns</sup> | 0,203 <sup>ns</sup>  |
| Mg  |    |        |                     |                      |                     |                     |                      |                     | 1                    | -0,218 <sup>ns</sup> | 0,521**              |
| CE  |    |        |                     |                      |                     |                     |                      |                     |                      | 1                    | -0,272 <sup>ns</sup> |
| pH  |    |        |                     |                      |                     |                     |                      |                     |                      |                      | 1                    |

\*\* Significativo a 1% de probabilidade  
\* Significativo a 5% de probabilidade  
ns Não significativo

Observa-se correlação positiva de chumbo com cálcio e correlação negativa com, MO, potássio trocável (K) e condutividade elétrica (CE), indicando que o aumento da matéria orgânica



diminui os teores de chumbo. A condutividade elétrica do solo (CE), reduz o teor de chumbo do solo, reação atribuída provavelmente ao potássio, que tem a capacidade de deslocar os íons ligados a superfície das partículas de solo. Quanto a matéria orgânica ela tem a capacidade de complexar esse metal, podendo assim torna-lo mais solúvel, proporcionar a sua locomoção para outras camadas do solo (DAVENPORT; PEREIRA, 1991, ALLOWAY, 1995, GUPTA et al., 2014). Santos (2005) observou que a adição de matéria orgânica no solo reduzia os teores de Pb disponíveis.

O cádmio apresentou correlações positivas e significativas a 5% com o fósforo (P), o que se justifica pela presença deste elemento nos fertilizantes fosfatados. O aporte de cádmio aos solos pelo uso destes fertilizantes durante o ciclo de produção da videira, além de fonte de contaminação dos solos, pode atingir águas superficiais e subsuperficiais, causando sua contaminação (ALLOWAY, 1995; PROCHNOW; PLESE; ABREU, 2001, TIRADO; ALLSOP, 2012).

#### 4 CONCLUSÕES

Os manejos adotado pelas áreas de uva, com e sem certificação, promovem alterações químicas nos solos, sendo que algumas modificações podem ser consideradas benéficas, como o acúmulo de matéria orgânica, o que melhora o condicionamento físico e químico do solo e retém metais e agrotóxicos, evitando a contaminação de águas subterrâneas por lixiviação. Entretanto, o crescente aumento nos teores de fósforo, resultado das excessivas adubações fosfatadas, não são favoráveis e elevam os teores de cádmio além de promover desequilíbrios nutricionais. Com relação à condição física do solo, estes apresentaram textura arenosa, favorecendo a perda por lixiviação de agrotóxicos e metais.

Dos compostos utilizados pelos produtores, 53 não foram identificados na análise, podendo ter se perdido por degradação biológica, físico-química ou lixiviados para camadas mais profundas do solo, sendo identificados nos solos das áreas que adotam a certificação (grupo A), apenas os agrotóxicos bifentrina, imidaclopride, tiametoxam, boscalida, tetraconazol e trinflumizol e nos solos das áreas sem o sistema de certificação (grupo B) o imidaclopride e o tetraconazol.

Quanto aos teores dos metais, constatou-se que o Zn, Cd e Pb aumentaram durante o ciclo de produção da uva, superando os valores do solo utilizado como referência (sem cultivo) e os valores de referência para solos de Pernambuco. Assim o manejo adotado quanto às fertilizações fosfatadas e aplicação de agrotóxicos nestas áreas, proporcionaram aumento na concentração destes elementos.

## REFERÊNCIAS

- AG SOLVE Monitoramento Ambiental. **Agrotóxicos:** poluição invisível nas águas, no solo e no ar, 2013. Disponível em: < <http://www.agsolve.com.br/noticias/agrotoxicos-poluicao-invisivel-nas-aguas-no-solo-e-no-ar>>. Acesso em: 22 de agosto de 2014.
- ALAMDAR, A.; SYED, J. H.; MALIK, R. N.; KATSOYIANNIS, A.; LIU, J.; LI, J.; ZHANG, G.; JONES, K. C. Organochlorine pesticides in surface soils from obsolete pesticide dumping ground in Hyderabad City, Pakistan: Contamination levels and their potential for air–soil exchange. **Science of the Total Environment**. 470–471, 733–741. 2014.
- ANJUM, R.; GROHMANN, E.; MALIK. Molecular characterization of conjugative plasmids in pesticide tolerant and multi-resistant bacterial isolates from contaminated alluvial soil. **Chemosphere**. available at ScienceDirect. 2011.
- ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. 2 ed. Glasgow: Blackie Academic, 1995. 364p.
- ALVAREZ, V. P. **Brasil:** o mercado internacional dos agrotóxicos. Entrevista, Instituto Humanista Unisinos, 2012. Disponível em: < <http://www.ihu.unisinos.br/entrevistas/514384-brasil-o-mercado-internacional-dos-agrotoxicos-entrevista-especial-com-victor-pelaez-alvarez->>. Acesso em 03 de setembro de 2014.
- AMARAL SOBRINHO, N.M. B.; COSTA, L. M.; OLIVEIRA, C.; VELLOSO, A. C. X. **Heavy metals in fertilizers and liming materials in the State of Minas Gerais**. Proceedings. [S.l.:s.n.]: p.95-03.1992.
- ANTONIOLLI, Z. I.; REDIN, M.; SOUZA, E. L. DE; POCOJESKI, E. **Metais pesados, agrotóxicos e combustíveis:** efeito na população de colêmbolos no solo. *Ciência Rural*, Santa Maria, Online, ISSN 0103-8478. 2013.
- ARIAS, M. GARCIA-RIO, L.; MEJUTO, J. C.; RODRIGUEZ-DAFONTE, P.; SIMAL-GANDARA, J. Influence of micelles on the basic degradation of carbofuran. **J. Agric. Food Chem.** 53 (18), 7172–7178. 2005.
- ARIAS-ESTEVEZ, M. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. **Agriculture, Ecosystems and Environment**. 123, 247–260. 2008.



BARON, S.; CARIGNAN, J.; PLOQUIN, A. **Dispersion of heavy metals (metalloids) in soils from 800-years-old pollution** (Mont-Lozere, France). *Environmental Science & Technology*, Easton, v. 40, n. 17, p. 5319-5326, July 2006.

BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A. do; FABRICIO NETA, A. de B.; RIBEIRO, M. R. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu e Co em Solos de Referência de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, p. 1057–1066, 2011.

BIONDI, C. M. **Teores Naturais de Metais Pesados nos Solos de Referência do Estado de Pernambuco**. 2010. 70f. Tese (Doutorado em Agronomia/Ciências do Solo). Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife/PE.

BOGOMOLOV, D. M. CHEN, S-K. PARMALEE, R.W. SUBLER, S. EDWARDS, C. A. An ecosystem approach to soil toxicity testing: a study of copper contamination in laboratory soil microcosms, *Appl. Soil Ecol.* 4. 95–105, 1996.

BORTOLUZZI, E. C.; RHEINHEIMER, D. dos 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. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, Campina Grande, PB, v.10, n.4, p.881-887, 2006.

BRADY. N. C e WEIL, R. R. **The nature and properties of soils**. 12.ed. New Jersey: Prentice Hall, 881p. 1999.

BRASIL. Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. Regulamenta 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**, Brasília, 12 jul.1989.

CABRERA. L.; COSTA, F. P. e PRIMEL.; E. G. Estimativa de risco de contaminação das águas por agrotóxicos na região sul do estado do RS. **Quim. Nova**, Vol. 31, No. 8, 1982-1986, 2008.

CAMPOS, V. **Trace elements in pesticides. Communications in soil science and plant analysis**, New York, v34, n. 9-10, p. 1261-1268, 2003.

CAPDEVILA, F.; NADAL, M.; SCHUMACHER, M.; DOMINGO, J. L. Intake of lead and cadmium from edible vegetables cultivated in Tarragona Province. Spain. **Trace Elements and Electrolytes**, Obterhaching. V20, n. 4, p 256-261, 2003.

CASALI, C. A.; MOTERLE, D. F.; RHEINHEIMER, D. dos S.; BRUNETTO, G.; CORCINI, A. L. M.; KAMINSKI, J.; MELO, G. W. B. de. Formas de dessorção de cobre em solos cultivados com videira na Serra Gaúcha do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, p. 1479-1487, 2008.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução nº 420, de 28 de Dezembro de 2009. Dispõe sobre os critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto



à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de área contaminada por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, 2009.

COSTA, W. P. L. B. da. **Alterações na fertilidade do solo e teores de metais pesados em solos cultivados com videira**. 2009, 80 f. (Dissertação), Universidade Federal Rural de Pernambuco. Recife, 2009.

CORREIA, F. V.; MERCANTE, F. M.; FABRÍCIO, A. C.; CAMPOS, T. M. P. VARGAS JR., E.; LANGENBACH, T. Adsorção de atrazina em solo tropical sob plantio direto e convencional. Pesticidas. **Revista de ecotoxicologia e meio ambiente**, v. 17, p. 37-46, 2008.

CSC (China State Council). Chinese gov't vows to curb soil pollution. Disponível em: <[http://www.china.org.cn/environment/2012-10/31/content\\_26964743](http://www.china.org.cn/environment/2012-10/31/content_26964743)>. Acesso em: 23 de novembro de 2012.

CUNHA, L. S. M.; HERNADEZ, F. F. F.; SILVA, F. N. da; ESCOBAR, M. E. O.; MAGALHÃES, D. R.; ANJOS, D. C. dos. Relação entre solos afetados por sais e concentração de metais pesados em quatro perímetros irrigados no Ceará. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, v.18, (Suplemento), p.S80–S85, 2014.

DAVENPORT, J. R.; PEREYEA, F. J. Phosphate fertilizers influence leaching of lead and arsenic in a soil contaminated with lead arsenate. **Water Air Soil Pollut.** 57–58, 101–110, 1991.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Cultivo da Videira: Caracterização social e econômica da cultura da videira. Sistemas de Produção, 1 – 2ª. ed. (Versão Eletrônica), 2010. Disponível em: <[http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Uva/CultivodaVideira\\_2ed/Caracterizaca\\_social\\_da\\_%20videira.html](http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Uva/CultivodaVideira_2ed/Caracterizaca_social_da_%20videira.html)>. Acesso em: 05 de agosto de 2012.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. (Centro Nacional de Pesquisa de Solos). – 2. Ed.rev. atual. – Rio de Janeiro, 1997.

FARIA, C. M. B. de.; SILVA, M. S. L. da.; SILVA, D. J. **Alterações em características de solos do Submédio São Francisco sob diferentes sistemas de cultivo**. Petrolina: Embrapa Semi-Árido, 2007. 33 p. (Embrapa Semi-Árido. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 74).

FENOLL, J. RUIZ, E.; P.; HELLÍN, P.; NAVARRO, S. Reduction of the movement and persistence of pesticides in soil through common agronomic practices. **Chemosphere** 85 1375–1382. 2011.

FERNANDES, R. B. A.; LUZ, W. V.; FONTES, M. P. F.; FONTES, L. E. F. Avaliação da concentração de metais pesados em áreas olerícolas no Estado de Minas Gerais. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, v.11, n.1, p.81–93, 2007.

FOLGADO, C. **A luta constante contra os agrotóxicos**: País lidera ranking mundial de uso de venenos na agricultura, prática impulsionada pelo agronegócio. Brasil de fato, 2013. Disponível em: < <http://www.brasildefato.com.br/node/11533> >. Acesso em: 03 de setembro de 2014.

- FREITAS, E. V. de S.; NASCIMENTO, C. W. A. do; GOULART, D. F. G.; SILVA, J. P. S. da. Disponibilidade de cádmio e chumbo para milho em solo adubado com fertilizantes fosfatados. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, vol.33 no.6 Viçosa Nov./Dec. 2009
- GIMENO-GARCIA, E.; ABREU, V. e BOLUDA, R. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticide to rice farming soils. **Environmental Pollution**, Kidlington, v.92: n. 1, p.19-25, 1996.
- GUPTA, D. K.; CHATTERJEE, S.; DATTA, S.; VEER, V.; WALTHER, C. Role of phosphate fertilizers in heavy metal uptake and detoxification of toxic metals. **Chemosphere** 108, 134–144, 2014.
- HERNÁNDEZ, F.; PORTOLÉS, T.; IBÁÑEZ, M.; BUSTOS-LÓPEZ, M. C.; DÍAZ, R.; BOTERO-COY, A. M; FUENTES, C. L.; PEÑUELA, G. **Use of time-of-flight mass spectrometry for large screening of organic pollutants in surface waters and soils from a rice production area in Colombia**. *Science of the Total Environment* 439, 249–259, 2012.
- JILANI, S. Comparative assessment of growth and biodegradation potential of soil isolate in the presence of pesticides. **Saudi Journal of Biological Sciences**. 20, 257–264, 2013.
- KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4 thed. Boca Raton: CRC, 2011. 534 p.
- KOMÁREK, M.; SZÁKOVA, J.; ROHOŠKOVÁ, M.; JAVORSKÁ, H.; CHRASTNÝ, V.; BALÍK, J. **Copper contamination of vineyard soils from small wine producers: A case study from the Czech Republic**. *Geoderma*, Amsterdam, v.147, p. 16–22, 2008.
- LAGERWEFF, J.V.; SPECHT, A.W. Contamination of roadside soil and vegetation with cadmium, nickel, lead, and, zinc. **Environmental Science Technology**, v. 4, p. 583-586, 1970.
- LAGENBACH, T.; SERPA, M. Teor de cádmio nos fertilizantes fosfatados brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.9, p. 179-181, 1985.
- LAVORENTI, A.; PRATA F.; REGITANO, J. B. Comportamento de pesticidas em solos: fundamentos. In: CURI, N. et al. **Tópicos ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v.3, p. 335-400, 2003.
- LI, Z.; MA, Z.; KUIJP, T. J.; YUAN, Z.; HUANG, L. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment. **Science of the Total Environment**, 468–469, 843–853, 2014.
- LOFTS, S.; TIPPING, E. An assemblage model for cation binding by natural particulate matter - Description of pH dependency, salt dependency, and cation-próton exchange **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.62, n. 15,1998.
- LOGANATHAN, P.; HEDLEY, M. J.; GREGG, P. E. H.; CURRIE, L. D. **Effect of phosphate fertilizer type on the accumulation and plant availability of cadmium in grassland soils**. *Nutrient Cycling in Agroecosystem*, Dordrecht, v. 47, n. 3, p. 169-178, June 1997.



LOPEZ-AVILA, V. Sample preparation for Environmental Analysis. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v.29, n.3, p.195-230. 1999.

McBRIDE, M.B.; SPIERS, G. Trace element content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.32, p.139-156, 2001.

MENDES, A. M. S.; DUDA, G. P.; NASCIMENTO, C. W. A.; LIMA, J. A. G.; MEDEIROS, A. D. L. Acúmulo de metais pesados e alterações químicas em Cambissolo cultivado com meloeiro. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 8, p. 791-796, 2010.

MOREIRA, J. C.; PERES, F.; SIMÕES, A. C.; PIGNATI, W. A.; DORES, E. C.; VIEIRA, S. N.; STRÜSSMANN, C.; MOTT, T. **Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso**. *Ciência & Saúde Coletiva*, v.17,22 n.6, p.1557-1568, 2012.

MULLA, D. J.; PAGE, A. L.; GANJE, J. J. Cadmium accumulations and bioavailability i soils form long-term phosphorus fertilization. **Journal of Environmental Quality**, v. 9, p.408-412, 1980.

NICHOLSON, F.A.; SMITH, S.R.; ALLOWAY, B.J.; CARLTON-SMITH, C.; CHAMBERS, B.J. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *The Science of the Total Environment*, v.311, p.205-219, 2003.

OLDAL, B.; MALOSCHIK, E.; UZINGER, N.; ANTON, A.; SZÉKÁCS, A. **Pesticide residues in Hungarian soils**. *Geoderma* 135, 163–178, 2006.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E. **Mobilidade de metais pesados em um Latossolo Amarelo Distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar**. *Ciência Agrícola*, Piracicaba, v.58, n.4, p.807-812, 2001.

OLIVEIRA, V.; LIMA, J. M. de; CARVALHO, R. F. de; RIGITANO, R. L. O. Sorção do inseticida tiametoxam em latossolos sob efeito de fósforo e vinhaça. **Química Nova**, v.32, n.6,p.1432-1435, 2009.

PAYE, H. de S.; MELLO, J. V. de; MELO, S. B. de. Métodos de análise multivariada no estabelecimento de valores de referência de qualidade para elementos-traço em solos. **R. Bras. Ci. Solo**, 36:1031-1041, 2012.

PEZZAROSSA, B.; PETRUZZELLI, G.; MALORGIOF, F.; TOGNONI, F. Effect of repeated phosphate fertilization on the heavy metal accumulation in soil and plants protected cultivation. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.24, n.17/18, p.1307-2319, 1993.

PORTILHO, I. I. R. **Degradação de agrotóxicos em solos sob diferentes sistemas de manejo e sua relação com a atividade microbiana**. (Dissertação), UEMS, Dourados (MS), 2013.



PROCHNOW, L.I.; PLESE, L.M.; ABREU, M.F. Bioavailability of cadmium contained in single superphosphates produced from different Brazilian raw materials. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.32, p.283-294, 2001.

RAMALHO, J. F. G. P.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. e VELLOSO, A. C. X. Contaminação da microbacia de Caetés com metais pesados pelo uso de agroquímicos. **Pesq. Agropec. Bras.** Paty do Alferes -RJ.35: p.1289-1303, 2000.

RAMOS, M. C. Metals in vineyard soil of the Penedès area (NE Spain) after compost application. **Journal of Environmental Management**, London, v. 78, p. 209-215, 2006.

RIBEIRO, C. A.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ V.; V. H. (ed.). **Recomendações para uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais**, 5ª aproximação. Viçosa, MG, 1999, 359p.

RICHARDS, L. A. **Diagnosis and improvement of saline and alkali soils**. Washington: USDA. 1969, 160p.

ROJAS, R.; MORILLO, J.; USERO, J.; DELGADO-MORENO, L.; GAN, J. Enhancing soil sorption capacity of an agricultural soil by addition of three different organic wastes. **Science of the Total Environment**, 458–460, 614–623, 2013.

SABIK, H.; JEANNOT, R.; RONDEAU, B. Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products, in ground and surface waters. **Journal of Chromatography**, v. 885, n. 1-2, p. 217-236, 2000.

SANTORUFO, L.; GESTEL, C. A. M. V.; ROCCO, A.; MAISTO, G. **Soil invertebrates as bioindicators of urban soil quality**. Environmental Pollution, v.161, p.57-63, 2012.

SANTOS, J. S. **Remediação de solos contaminados com agrotóxicos pelo tratamento com radiação gama**. (Dissertação) Instituto de pesquisas energéticas e nucleares. São Paulo, 2009.

SANTOS, G. C. G. de. Comportamento de B, Zn, Cu, Mn e Pb em solos contaminado sob cultivo de plantas e adição de fontes de matéria orgânica como amenizantes do efeito tóxico. Piracicaba: ESALQ - 2005. 150p. Tese (Doutorado). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2005.

SILVA, J. P. S. da. Fertilidade dos solos e metais pesados em cultivos de mangueira em Petrolina (PE) – 2010.99 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo). Universidade Federal Rural de Pernambuco, Departamento de Agronomia, Recife, 2010.

SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F.; LUCHINI, L. C.; ANDRÉA, M. M. de. **Monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos: princípios e recomendações** -- Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente. -- (Embrapa Meio Ambiente. Documentos, 42). 2004.

STEFFEN, G. P. K.; STEFFEN, R. B.; ANTONIOLLI, Z. I. **Contaminação do solo e da água pelo uso de agrotóxicos**. TECNO-LÓGICA, Santa Cruz do Sul, v. 15, n. 1, p. 15-21, jan./jun. 2011.

TAIWO, L. B.; OSO, B. A. The influence of some pesticides on soil microbial flora in relation to changes in nutrient level, rock phosphate solubilization and P release under laboratory conditions. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Ibadan, Nigeria 1997.

TIRADO, R.; ALLSOP, M. **Phosphorus in agriculture: problems and solutions**. Greenpeace Research Laboratories Technical Report (Review) 02-2012.

U.S. Environmental Protection Agency. **Soil screening guidance: Technical background document**. USEPA Rep. 540/R-95/128. U.S. Gov. Print. Office, Washington, DC. 1996.

VALLADARES, G. S.; AZEVEDO, E. C. de; CAMARGO, O. A. de; GREGO, C. R. **Viabilidade espacial e disponibilidade de cobre e zinco em solos de vinhedos e adjacentes**. Bragantia, Campinas, v.68, n.3, p.733-742, 2009.

VALLE, L. A. R. do. **Avaliação de elementos-traço em fertilizantes e corretivos**. Lavras: UFLA, 2012. 75 p.: il. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2012.

VARMA, V.; CHAUBE, H. S. **Effect of Soil moisture and soil pH on persistence and degradation of Mancozeb in soil**. Indian Journal of agricultural Sciences. V. 12, December, 2002.

VAZ, F. L.; NETTO, A. M.; ANTONINO, A. C. D. Biodegradação de paclobutrazol por *Pseudomonas* spp., em sistemas de solo saturados. **Quim. Nova**, Vol. 35, 2012.

VIEIRA, L. P. **Acumulação de nutrientes e metais pesados em solo, água e hortaliças em áreas cultivadas com olerícolas no agreste de Pernambuco**. Dissertação (mestrado). 2011.

WEINGERL, V.; KERIN, D. Distribution of zinc in vineyard areas treated with zinc containing phytopharmaceuticals. **Acta Chimica Slovenica**, Slovenia, v. 47, p. 453-467, 2000.

WENG, L.; TEMMINGHOFF, E. J. M.; RIEMSDIJK, W. H. V. Contribution of Individual Sorbents to the Control of Heavy Metal Activity in Sandy Soil. **Environmental Science e Technology**, Washington, US, v. 35, n. 22, p. 4436-4443, 2001.

YU, H.; LI, F.; YU, W.; LI, Y.; YANG, G.; ZHOU, S.; ZHANG, T.; GAO, Y.; WAN, H. Assessment of organochlorine pesticide contamination in relation to soil properties in the Pearl River Delta, China. **Science of the Total Environment**. 447, 160–168, 2013.

ZHANG, X. W.; YANG, L. S.; LI, Y. H.; LI, H. R.; WANG, W. Y. Impacts of lead/zinc mining and smelting on the environment and human health in China. **Environ Monit Assess**. 184:2261–73. 2012.

ŻUKOWSKA, J.; BIZIUK, M. **Methodological evaluation of method for dietary heavy metal intake**. J Food Sci R1–9. 2008.

#### 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvimento desta pesquisa permitiu avaliar os agrotóxicos utilizados na produção de uva do Vale do São Francisco, constatando que são produtos potencialmente contaminante aos recursos hídricos. Possibilitou ainda estudar os efeitos das fertilizações e dos agrotóxicos na qualidade do solo, identificando acúmulo de metais nos solos cultivados e pouca retenção de agrotóxicos, apontando ausência de contaminação dos solos por agrotóxicos e metais tóxicos nas condições do estudo.

Considerando a grande importância de se conhecer o comportamento dos agrotóxicos no meio ambiente, mais estudos são necessários para determinar exatamente o seu destino, que podem ser tanto degradados quanto lixiviados, contaminando os recursos hídricos da região.

Diante dos resultados obtidos, percebe-se a necessidade de estudos complementares que abordem temas como a ocorrência de níveis de resíduos de agrotóxicos e metais nas águas, permitindo uma maior correlação com os dados do solo, o tempo de permanência dos agrotóxicos encontrados durante ciclo da videira e a influência do manejo agrícola da uva na atividade microbiana do solo. É importante ampliar esse estudo para outras áreas de cultivo, afim de avaliar a influência da atividade agrícola da videira na qualidade do solo.



## REFERÊNCIAS GERAIS

ABDEL AAL, S. E.; DESSOUKI, A. M.; SOKKER, H. H. Degradation of some pesticides in aqueous solutions by electron beam and gamma-radiation. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 250. n.2. p.329-334, 2001.

AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITARIA – ANVISA. Agência (Publicação – 2012). Disponível em: <<http://s.anvisa.gov.br/wps/s/r/7PA>>. Acesso em 28 de maio de 2014.

AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITARIA - ANVISA. Moléculas (Ingrediente Ativo) de Agrotóxicos certificada pela ANVISA para cultura da videira. Disponível em <[http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit\\_cons/principal\\_agrofit\\_cons](http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons)> Acesso em: 18 de maio 2012.

AHMAD, R.; KOOKANA, R. S.; ALSTON, A. M.; BROMILOW, R. H. Differences in sorption behavior of carbaryl and phosalone in soils from Australia, Pakistan, and the United Kingdom. **Australian Journal Soil Research**, 39:893-908, 2001.

ALLOWAY, B. J. **The origins of heavy metals in soils**. In: B.J. Alloway (Ed.). Heavy Metals in Soils. Blackie Academic and Professional Publ., New York, 1995. p. 38–57.

ALLOWAY, B.J. Soil processes and the behaviour of metals. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.). **Heavy metals in soils**. Glasgow : Blackie and Son, cap.2. p. 7-27, 1990.

ALMEIDA, V. E. S.; CARNEIRO, F. F.; VIELA, N. J. **Agrotóxicos em hortaliças: segurança alimentar, riscos socioambientais e políticas públicas para promoção da saúde**. Tempus. Actas em Saúde Coletiva, vol. 4, n. 4, p. 84-99. 2009.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; COSTA, L.M. & VELLOSO, A.C.X. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. **R. Bras. Ci. Solo**, 16:271-276, 1992.

ANJUM, R.; GROHMANN, E.; MALIK. Molecular characterization of conjugative plasmids in pesticide tolerant and multi-resistant bacterial isolates from contaminated alluvial soil. **Chemosphere**. Available at Science Direct. 2011.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE DEFESA VEGETAL (ANDEF) Tecnologia em primeiro lugar: o Brasil a caminho de se tornar o maior produtor mundial de grãos. Revista Defesa Vegetal, Maio de 2009.

ARIAS, M.; GARCIA-RIO, L.; MEJUTO, J. C.; RODRIGUEZ-DAFONTE, P.; SIMAL-GANDARA, J. Influence of micelles on the basic degradation of carbofuran. **J. Agric. Food Chem.** 53 (18), 7172–7178. 2005.

ARIAS-ESTEVEZ, M. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. **Agriculture, Ecosystems and Environment**. 123, 247–260. 2008.

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: bookman, 622p, 2002.

BAIZE, D.; STERCKEMAN, T. Of the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. *Science of the total Environment*, v. 264, p.127– 139. 2001.

BARCELÓ, D.; HENNION, M. C.; **Trace Determination of Pesticides and their degradation products in water**, techniques and instrumentation in analytical chemistry. New York: Elsevier, 1997. V. 19.

BEDOR, C. N. G.; RAMOS, L. O.; PEREIRA, P. J.; RÊGO, M. A. V.; PAVÃO, A. C.; AUGUSTO, L. G. da S. Vulnerabilidades e situações de riscos relacionados ao uso de agrotóxicos na fruticultura irrigada. **Rev. bras. epidemiol.** vol.12, n.1 São Paulo Mar. 2009.

BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A. do; FABRICIO NETA, A. de B.; RIBEIRO, M. R. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu e Co em Solos de Referência de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, p. 1057–1066, 2011.

BIONDI, C. M. **Teores Naturais de Metais Pesados nos Solos de Referência do Estado de Pernambuco**. 2010. 70f. Tese (Doutorado em Agronomia/Ciências do Solo). Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife/PE.

BLESSING, A. (ed). **Pesticides and water quality – principles, policies and programs**. Purdue Pesticide Programs. Purdue University Cooperative Extension Service, 2001.

BORGES M. R.; COUTINHO E. L. M. Metais pesados do solo após aplicação de biossólido II- Disponibilidade. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.28, p.557-568, 2004a.

BORGES M. R.; COUTINHO E. L. M. Metais pesados do solo após aplicação de biossólido I- Fracionamento. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.28, p.543-555, 2004b.

BUCKMAN, H. O.; BRADY, N. C. **Natureza e propriedades dos solos**. 5. ed. Rio de Janeiro; F. Bastos, 1979.

BRADY, N. C; WEIL, R. R. **The nature and properties of soils**. Prentice Hall. New Jersey, 12.ed. 881p. 1999.

BRASIL. Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. Regulamenta 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**, Brasília, 12 jul.1989.

CABRERA, L.; COSTA, F. P.; PRIMEL.; E. G. Estimativa de risco de contaminação das águas por agrotóxicos na região sul do estado do RS. **Quim. Nova**, Vol. 31, No. 8, 1982-1986, 2008.

CAIRES, S. M. Determinação dos teores naturais de metais pesados em solos do Estado de Minas Gerais como subsídio ao estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade. 2009. 304f. Tese (Doutorado) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa/MG.



CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE J. C. **Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo**. Jaboticabal, CNPq/FAPESP/POTAFOS, p. 89-119, 2001.

CAMPOS, M. L.; PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; CURI, N. **Baseline concentration of heavy metals in Brazilian Latosols**. Communications in Soil Science and Plant Analysis, Athens, v.34, n.3-4, p.547-557, 2003.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. DOROTHY C.P. CASARINI et al., São Paulo: CETESB, 2001. 73p. (Série Relatórios Ambientais).

CHEN, T.B.; WONG, J.W.C.; ZHOU, H.Y.; WONG, M.H. Assessments of trace metal distribution and contamination in surface soil of Hong Kong. **Environ. Pollut.**, 96: 61-68, 1991.

COELHO, E. M.; LEE, F. **Agricultura e meio ambiente: um contrassenso**. Dossiê agronegócio e meio ambiente. Revista UFG, Goiana. Ano XI, n. 7, Dez. 2009. Disponível em <[http://www.proec.ufg.br/revista\\_u fg/dezembro2009/agricultura\\_ambiente\\_5.pdf](http://www.proec.ufg.br/revista_u fg/dezembro2009/agricultura_ambiente_5.pdf)>. Acesso em 08 de agosto de 2014.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução nº 460, de 31 de Dezembro de 2013. Altera a Resolução CONAMA nº 420, de 28 de dezembro de 2009, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e dá outras providências. Brasília, 2013.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução nº 420, de 28 de Dezembro de 2009. Dispõe sobre os critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de área contaminada por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, 2009.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução 001 de 23 de janeiro de 1986. Cria obrigatoriedade de realização de EIA/RIMA para o licenciamento de atividades poluidoras. Brasília, 23 de janeiro de 1986.

COUTINHO, C. F. B.; TANIMOTO, S. T.; GALLI, A.; GABRELLINI, G. S.; TAKAYAMA, M.; AMARAL, R. B.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Pesticidas: Mecanismos de ação, degradação e toxidez. *Ecotoxicologia e Meio Ambiente*. V. 15, p.65-72, 2005.

COSTA, M. A., TORNISIELO, V. L.; REGITANO, J. B. Mobilidade do paclobutrazol em um solo franco arenoso cultivado com manga no nordeste brasileiro. **R. Bras. Ci. Solo**, 2008.

COSTA, A. C. M. ; ANJOS, M. J.; LOPES, R. T.; PÉREZ, C. A.; CASTRO, C. R. F. Multi-element analysis of sea water from Sepetiba Bay, Brazil, by total reflection x-ray fluorescence spectrometry using synchrotron radiation. *X-Ray Spectrometry*, West Sussex, Inglaterra, v.34, n.3, p.183-188, 2005.

EHLERS, E. M. **A agricultura alternativa: uma visão histórica**. Estudos Econômicos, São Paulo, v. 24, n. especial, p.231-262, 1994.



FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C.; FREIXO, A. A. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, p. 699-705, 2006.

FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C.; FREIXO, A. A. **Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros**. Bragantia, Campinas, v.61, n.2, p.151-159, 2002.

FELIX, F. F.; NAVICKIENE, S.; DÓREA, H. S. Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) como Indicadores da Qualidade dos Solos. **Revista da Fapese**, v.3, n.2, p. 39-62. 2007.

FENOLL, J.; RUIZ, E.; P.; HELLÍN, P.; NAVARRO, S. Reduction of the movement and persistence of pesticides in soil through common agronomic practices. **Chemosphere** 85 1375–1382. 2011.

FERNANDES, R. B. A.; LUZ, W. V.; FONTES, M. P. F.; FONTES, L. E. F. Avaliação da concentração de metais pesados em áreas olerícolas no Estado de Minas Gerais. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, v.11, n.1, p.81–93, 2007.

FUJIKAWA, Y.; FUKUI, M.; KUDO, A. **Vertical distributions of trace metals in natural soil horizons from Japan**. Part 1. effect of soil types. Water, Air, and Soil Pollution, Amsterdam, v.124, p.1–21, 2000.

GAMA, A. F.; OLIVEIRA, A. H. B. de. CAVALCANTE, R. M. Inventário de agrotóxicos e risco de contaminação química dos recursos hídricos. Fortaleza – CE. **Quim. Nova**, Vol. 36, No. 3, 462-467, 2013.

GAYNOR, A. A. Contaminação do solo com pesticidas. Estudo de caso de Peth – Austrália Ocidental. **Revista de Agricultura Urbana**. 2001.

GEBLER, L.; PALHARES, J. C. P. **Dispersão de poluentes e seu monitoramento na agropecuária**. Gestão Ambiental na Agropecuária. Brasília. 2007.

GHISELLI, G. **Remediação de solos contaminados com pesticidas organoclorado utilizando reagente de fento**. (Dissertação). IQ-UNICAMP. Campinas, 2001.

GIMENO-GARCIA, E.; ABREU, V. e BOLUDA, R. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticide to rice farming soils. **Environmental. Pollution**, Kidlington, v.92: n. 1, p.19-25, 1996.

GOMES, M. A. F. SOUZA, M. D. de; BOEIRA, R. C.; TOLEDO, L. G. de. **Nutrientes Vegetais no meio Ambiente: ciclos bioquímicos, fertilizantes e corretivos**. 2 ed. rev. amp. - Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente — (Embrapa Meio Ambiente. Documentos; 66), 2008.

GONÇALVES, F. de A. **Fertilidade e fitodisponibilidade de metais pesados em solo com resíduo de sucata automobilística**. (Dissertação) Agricultura Tropical e Subtropical - Instituto Agrônomo. Campinas, 2008.

GONDIM, M. V. S.; A. C. A.; NETTO, A. M.; MONTENEGRO, S. M.G.L.; J. J. da S. P.; ALVES, E. M. **Simulação do transporte do paclobutrazol em um Argissolo no vale do São Francisco**. XVI Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas E XVII Encontro Nacional de Perfuradores de Poços. São Luís – MA, 2010.

GOSS, D.W. Screening Procedure for Soils and Pesticides for Potential Water Quality Impacts. **Weed Technology**, v.6, p.701-708,1992.

GRUTZMACHER, D. D.; AGOSTINETTO, D.; LOECK, A. E.; ROMAN, R.; S. C.; ZANELLA, R. Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais hídricos no sul do Brasil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.12, n6. P. 632-637, 2008.

HANTUSH, M. M.; MARINO, M. A.; ISLAM, M. R. Models for leaching of pesticides in soils and groundwater. **Journal of Hydrology**. 227, 66–83. 2000.

HERNANDEZ, C.N.; VALLE-MORA, J.; SANTIESTEBAN-HERNANDEZ, A.; BELLO-MENDOZA, R. **Comparative ecological risks of pesticides used in plantation production of papaya**: Application of the SYNOPSIS indicator, 122 C.N.A. Science of the Total Environment 381, 112–125, 2007. Disponível em: < [www.elsevier.com/locate/scitotenv](http://www.elsevier.com/locate/scitotenv) > Acesso em: 11 de julho de 2012.

HERNÁNDEZ, F.; PORTOLÉS, T.; IBÁÑEZ, M.; BUSTOS-LÓPEZ, M. C.; DÍAZ, R.; BOTERO-COY, A. M.; FUENTES, C. L.; PEÑUELA, G. **Use of time-of-flight mass spectrometry for large screening of organic pollutants in surface waters and soils from a rice production area in Colombia**. Science of the Total Environment 439, 249–259, 2012.

HU, N.; LI, Z.; HUANG, P.; TAO, C. **Distribution and mobility of metals in agricultural soils near a copper smelter in South China**. Environmental Geochemistry and Health, Amsterdam, v.28, p.19–26, 2006.

HUDDLESTON, J. H. **How soil properties affect groundwater vulnerability to pesticide contamination**. Oregon State University Extension Service. 1996.

HUGEN, C. **Valores de referência para teores de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos do Estado de Santa Catarina**. 2010. 70f. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages.

IBRAVIN. **A Vitivinicultura Brasileira**. RS, 2010. Disponível em < <http://www.ibravin.org.br/brasilvitivinicola.php> >. Acessado em 10 de junho de 2012.

IMPERATO, M.; ADAMO, P.; NAIMO, D.; ARIENZO, M.; STANZIONE, D. VIOLANTE, P. Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples city (Italy), **Environmental Pollution**, Amsterdam, v.124, p. 247–256, 2003.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Indicadores de desenvolvimento sustentável. Rio de Janeiro, n.7, 2010.



- JADOSKI, S. O.; L. SAITO, R. O.; PRADO do C.; LOPES, E. C.; SALES, L. L. S. R. **Características da lixiviação de nitrato em áreas de agricultura intensiva**. Pesquisa Aplicada e Agrotecnologia. (On line) e-ISSN 1984-7548. 2010.
- KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. Florida: CRC Press, p.315, 2000.
- KERLE, E.A.; JENKINS, J.J.; VOGUE, P.A. Understanding pesticide persistence and mobility for groundwater and surface water protection. Oregon State University Extension Service, 1996.
- KÖCK-SCHULMEYER, M.; GINEBRED, A.; GONZALEZ, S.; CORTINA, J. L.; LOPEZ, de A. M.; BARCELO, D. Analysis of the occurrence and risk assessment of polar pesticides in the Llobregat River Basin (NE Spain). **Chemosphere** 86, 8–16, 2012.
- KOESTEL, J. K., MOEYS, J., JARVIS, N. J. Meta-analysis of the effects of soil properties, site factors and experimental conditions on preferential solute transport. *Hydrol. Earth. Syst. Sci.* 16, 1647–1665. 2012.
- KOUSTAS, R. N.; FISCHER, D. Review of separation technologies for treating pesticide-contaminated soil. **Journal Air e Waste Management Association**, v48, p.434-440, 1998.
- LANDON, Melissa; JACOBSEN, Jeff; e JOHNSON, Greg. **Pesticide Management for Water Quality Protection**. Montana State University, 1990.
- LAVORENTI A.; PRATA F.; REGITANO, J. B. Comportamento de pesticidas em solos: fundamentos. In: CURI, N. et al. **Tópicos ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v.3, p. 335-400, 2003.
- LEAL, M. F. C., CATARINO, R. I. L., PIMENTA, A. M. , SOUTO, M. R. S., PINHEIRO, T. S. N. Especificação de cobre e zinco em urina: importância dos metais em doenças neurodegenerativas. **Quím. Nova**, v.10, p. 1985-1990, 2012.
- LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. Tradução da 5ª Ed. Inglesa/ Toma, H. E.; ARAKI, K.; ROCHA, R. C. São Paulo: Blucher, 1999.
- LOURENCETTI, C.; SPADOTTO, C. A.; SANTIAGO-SILVA, M.; RIBEIRO, M. L. “Avaliação do potencial de contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: comparação entre métodos de previsão de lixiviação”. Pesticidas: **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**. Curitiba, v.15, pp. 1-14, 2005.
- OLDAL, B.; MALOSCHIK, E.; UZINGER, N.; ANTON, A.; SZÉKÁCS, A. **Pesticide residues in Hungarian soils**. *Geoderma* 135, 163–178, 2006.
- OLIVEIRA, E. S. de. **Indicadores geoambientais de qualidade das águas na bacia do Córrego Sujo, médio vale do Rio Paraíba do Sul**. Tese (Doutorado em Saúde Pública e Meio Ambiente) – Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2007.



- MAGGA, Z.; TZOVOLOU, D. N.; THEODOROPOULOU, M. A.; TSAKIROGLOU, C. D. Combining experimental techniques with non-linear numerical models to assess the sorption of pesticides on soils. **Journal of Contaminant Hydrology** 129–130, 62–69, 2012.
- MARTINS, C. A. da S.; NOGUEIRA, N. O.; RIBEIRO, P. H.; RIGO, M. M.; CANDIDO, A. de O. A dinâmica de metais-traço no solo. **R. Bras. Agrobiologia**, Pelotas, v.17, n.3-4, p.383-391, jul-set, 2011.
- MARQUES, J. J.; SCHULZE, D. G.; CURTI, N.; MERTZMAN, S. A. **Trace element geochemistry in Brazilian Cerrado soils**. Geoderma, Amsterdam, v.121, n.1-2, p.31-43, 2004.
- MAZOYER, M. ROUDART, L. História das agriculturas no mundo: do neolítico à crise contemporânea. 1933 [tradução de Cláudia F. Falluh Balduino Ferreira]. – São Paulo: Editora UNESP; Brasília, DF: NEAD, 2010.
- McLAUGHLIN, M.J. e SINGH, B.R. Cadmium in soil and plants **Dordrecht**, Kluwer, 269p, 1999.
- MELO, W. J.; MARQUES, M. O.; MELO, V. P. O uso agrícola do biossólido e as propriedades do solo. São Paulo: SABESP, p.289-363. 2001.
- MESQUITA FILHO, M.; PEREIRA, R. de C. manejo, uso de equipamentos de proteção individual (EPI) e intoxicação por agrotóxicos entre os trabalhadores da lavoura do morango do Sul de Minas Gerais. **Rev. Espaço para a Saúde**, Londrina, v. 13, n. 1, p. 23-34, dez. 2011.
- MILHOME, M. A. L.; SOUZA, D. de O. B. de; LIMA, F. de A. F.; NASCIMENTO, R. F. do. **Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticida aplicados na agricultura do Baixo Jacuípe**, CE. Eng. Sanit. Ambient, v. 14, 2009.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO – MAPA. Brasília/DF. Expansão da viticultura no Brasil. Disponível em <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/uva/saiba-mais>>. Acesso em: 27 de maio de 2012.
- MIYAMOTO, J. **Environmental and health issues**. Pure and Applied Chemistry, Oxford, p. 1737-1748, 1996.
- MORAES, M. F. Micronutrientes e metais pesados tóxicos: do fertilizante ao produto agrícola. 2009, 108f. Tese (Doutorado) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2009.
- NICHOLSON, F. A.; SMITH MCIWEM, S. R.; ALLOWAY, B. J.; CARLTON-SMITH, C.; CHAMBERS, B. J. Quantifying heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. **Water and Environment Journal**. v.20, p. 87-95, 2006.
- NZIGUHEBA, G.; SMOLDERS, E. Inputs of trace elements in agricultural soils via phosphate fertilizers in European countries. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 390, n. 1, p. 53-57, Jan. 2008.

PESSOA, M. C. P. Y, SCRAMIN, C.; CHAIM, A.; FERRACINI, V. L. **Avaliação do Potencial de Transporte de Agrotóxicos usados no Brasil por Modelos Screening e Planilha Eletrônica**. – Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente. – (Embrapa Meio Ambiente. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento; 44). 2007

PESSOA, M. C. P. Y.; FERRACINI, V. L.; CHAIM, A.; SCRAMIN, S. Software AGROSCORE: apoio à avaliação de tendências de transporte de princípios ativos de pesticidas. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento**, Jaguariúna, v. 26, p. 1-24, 2004.

PESTICIDE ACTION NETWORK. **Physical properties of pesticides**. San Francisco, CA: PAN Pesticide Database, 2013. Disponível em: <  
[http://www.pesticideinfo.org/Docs/ref\\_waterair1.html](http://www.pesticideinfo.org/Docs/ref_waterair1.html)>. Acesso em: 24 jan. 2014.

PREZA, D. de L. C.; AUGUSTO, L. G. da S. Vulnerabilidades de trabalhadores rurais frente ao uso de agrotóxicos na produção de hortaliças em região do Nordeste do Brasil. **Rev. bras. saúde ocup.** vol.37 n°.125. São Paulo, 2012.

QUEIROZ, G. M. P.; SILVA, M. R. da; BIANCO, R. J. F. Transporte de glifosato pelo escoamento superficial e por lixiviação em um solo agrícola. **Quim. Nova**, Vol. 34, No. 2, 190-195, 2011

RAMALHO, J. F. G. P.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X. Contaminação da microbacia de Caetés com metais pesados pelo uso de agroquímicos. **Pesq. Agropec. Bras.**, 35:1289-1303, 2000.

RHEINHEIMER, D. S.; GONÇALVES, C. S.; PELLEGRINI, J. B. R. **Impacto das atividades agropecuárias na qualidade da água**. Ciência & Ambiente, Santa Maria, v.27, n.2, p.85-96, 2003.

REICHARDT, K; TIMM, L. C. **Solo, planta e atmosfera: conceitos, processos e aplicações**. São Paulo: Manole, 2004. 478 p.

RIETZLER, A. C.; FONSECA, A. L.; LOPES, G. P. **Metais pesados em tributários da represa da Pampulha**, Minas Gerais – Brazilian. Journal of Biology, São Carlos, v.61, n.3, p.363-370, 2001.

ROSA, R. da S., MESSIAS, R.A., AMBROZINI, B. **Importância da compreensão dos ciclos biogeoquímicos para o desenvolvimento sustentável**. São Carlos: Instituto de Química/USP, 2003.

SANCHES, S. M.; SILVA, C. H. T. P.; CAMPOS, S. X.; VIEIRA, E. M. **PESTICIDAS**. Ecotoxicol. Meio Amb. 2003, 13, 53.

SANTOS, S. N. dos. **Valores de referência de metais pesados em solos de Mato Grosso e Rondônia**. 2011. 104f. Dissertação (Mestrado). Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba/SP, 2011.



SANTOS, J. S. **Remediação de solos contaminados com agrotóxicos pelo tratamento com radiação gama.** (Dissertação) Instituto de pesquisas energéticas e nucleares. São Paulo, 2009.

SANTOS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N. Influência de diferentes manejos agrícolas na distribuição de metais pesados no solo e em plantas de tomate. **R. Bras. Ci. Solo**, 26:535-543, 2002.

SCHOLTZ, M. T., BIDDLEMAN, T. F. Modelling of the long term fate of pesticide residues in agricultural soils and their surface exchange with the atmosphere: Part I. Model description and evaluation. **Science of the Total Environment**. 368, 823–838. 2006.

SENESI, G. S.; BALDASSARRE, G.; SENESI, N.; RADINA, B. Trace elements inputs into soils by anthropogenic activities and implications for humans health. **Chemosphere**, Oxford, v. 39, n. 2, p. 343-377, 1999.

SILVA, J. P. S. da; NASCIMENTO, C. W. A. do; BIONDI, C. M.; CUNHA, K. P. V. da. Metais pesados em solos e plantas em pomares de manga, em Petrolina, Pernambuco. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**. vol.36 no.4 Viçosa July/Aug. 2012.

SILVA, C. G.; CORREIA, R. C.; SOARES, J. M. **Histórico e Importância Socioeconômica** cap. 1. Viticultura no Semiárido brasileiro/editores técnicos, Soares, J. M.A; Leão, P. C. de S. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica; Petrolina, PE: Embrapa Semi-Árido, 2009.

SILVA, C. M. M. S.; FAY, E. F.; **Agrotóxicos Aspectos Gerais: Agrotóxicos e Ambiente**, Embrapa: Brasília, 2004.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA VEGETAL. Recorde, venda de defensivo no país em 2013 atingiu US\$ 11,5 bi. 2014. Disponível em: < <http://www.sindiveg.org.br/noticiaonline.php?cod=2413> >. Acesso em: 19 de agosto de 2014

SINDICATO DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA AGRÍCOLA. Mercado de Defensivos: Câmara Temática de Insumos Agropecuários. 2013. Disponível em: < [http://www.sindag.com.br/noticia.php?News\\_ID=2331](http://www.sindag.com.br/noticia.php?News_ID=2331) > Acesso em: 05 de março de 2014.

SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA A. C. S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, v.24, n.3, p. 324-330, 2001.

SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F.; LUCHINI, L. C.; ANDRÉA, M. M. de. **Monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos: princípios e recomendações** -- Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente. -- (Embrapa Meio Ambiente. Documentos, 42). 2004.

TAIWO, L. B.; OSO, B. A. The influence of some pesticides on soil microbial flora in relation to changes in nutrient level, rock phosphate solubilization and P release under laboratory conditions. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Ibadan, Nigeria 1997.



TIKTAK, A.; HENDRIKS, R. F. A.; BOESTEN, J. J.T. I.; LINDEN, A. M. A. A spatially distributed model of pesticide movement in Dutch macroporous soils. **Journal of Hydrology**, available at SciVerse ScienceDirect. 470–471, 2012.

TOLEDO, H. H. B de; FERNÍCOLA, N. A. G. G. de e OLIVEIRA, S de S. **Poluentes Orgânicos Persistentes POPs**. Série Caderno de Referências Ambiental. CRA, 13: 385-416. 2002.

UEMURA, T. Experimental reproduction of “Itai-itai” disease: A chronic cadmium poisoning of humanus in rats and monkeys. J. **Veterinária Res.** 48:15-28, 2000.

VALEXPORT – Associação dos Produtores Exportadores de Hortigranjeiros e Derivados do Vale do São Francisco. **Valexport há 21 anos unindo forças para o desenvolvimento do Vale do São Francisco e da Fruticultura Brasileira**, Valexport, Petrolina. 2009. 18p.

VARMA, V.; CHAUBE, H. S. **Effect of Soil moisture and soil pH on persistence and degradation of Mancozeb in soil**. Indian Journal of agricultural Sciences. V. 12, December, 2002.

VAZ, F. L.; NETTO, A. M.; ANTONINO, A. C. D. Biodegradação de paclobutrazol por *Pseudomonas* spp., em sistemas de solo saturados. **Quim. Nova**, Vol. 35, 2012.

VEGA, A. B.; FRENICH, A. G.; VIDAL, J. L. M. Monitoring of pesticides in agricultural water and soil samples from Andalusia by liquid chromatography coupled to mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 538; p. 117 – 127; 2005.

WAALKES, M.P. Cadmium carcinogenesis in review. **J. Inorg. Biochem.**, 79: p.241-244, 2000.

XIAORONG, W.; MINGDE, H.; MINGAN, S. **Copper fertilizer effects on copper distribution and vertical transport in soils**. Geoderma, Amsterdam, v.138, p. 213–220, 2007.

## APÊNDICE A - QUESTIONÁRIO DE RECONHECIMENTO DA ÁREA

**Figura 1 A.** Questionário de reconhecimento das áreas

### QUESTIONÁRIO

Você está recebendo o questionário Pesquisa de Conhecimento da Propriedade.

a) Não escreva seu nome no formulário.

b) Leia com atenção cada pergunta e use de toda sinceridade ao responder.

1. Código da área: \_\_\_\_\_
2. Culturas exploradas na área: \_\_\_\_\_
3. Extensão da área, área implantada com a cultura:  
\_\_\_\_\_
4. Tempo de uso da área: \_\_\_\_\_
5. Quais os agrotóxicos mais utilizados no controle de pragas e doenças:  
\_\_\_\_\_
6. Grupo de agrotóxico mais utilizado: ☐ regulador vegetal; ☐ organofosforado; ☐ neonicotinoide; ☐ inorgânicos; ☐ avermectina; ☐ piretroides; ☐ outros \_\_\_\_\_
7. Como é feita a aplicação do agrotóxico na cultura: ☐ Pulverizador costal manual; ☐ Atomizador costal motorizado; ☐ Pulverizador tratorizado de barra; ☐ Aéreo; Outros  
\_\_\_\_\_
8. Quem recomenda os produtos utilizados no controle de pragas e doenças das plantas (representante comercial, assistência técnica, vizinho):  
\_\_\_\_\_

## APÊNDICE B – VALORES DE METAIS NOS POR ÁREA DE ESTUDO

**Tabela 1 B.** Valores dos metais tóxicos Cu, Zn, Cd e Pb por propriedade de cada grupo de área estudado (Grupo A e Grupo B), nos solos em cada etapa de avaliação (EI, EII e EIII)

| Área/Parâmetro  | Etapa I    |            |            |            | Etapa II |        |      |      | Etapa III |        |      |       |
|-----------------|------------|------------|------------|------------|----------|--------|------|------|-----------|--------|------|-------|
|                 | Cu         | Zn         | Cd         | Pb         | Cu       | Zn     | Cd   | Pb   | Cu        | Zn     | Cd   | Pb    |
| Grupo de área A |            |            |            |            |          |        |      |      |           |        |      |       |
| GAP1            | 10,29      | 26,56      | 1,51       | 3,59       | 9,33     | 58,61  | 3,13 | 1,01 | 9,38      | 47,70  | 2,59 | 9,06  |
| GAP2            | 10,42      | 33,35      | 1,70       | 4,65       | 10,21    | 59,53  | 3,30 | 1,64 | 10,42     | 62,76  | 3,06 | 9,08  |
| GAP3            | 10,39      | 18,73      | 1,93       | 6,90       | 11,75    | 60,90  | 3,20 | 1,62 | 10,83     | 40,47  | 2,89 | 9,70  |
| GAP4            | 27,45      | 186,58     | 2,16       | 3,47       | 33,4     | 189,29 | 3,45 | 1,25 | 31,48     | 130,69 | 2,99 | 11,40 |
| GAP5            | 26,24      | 37,25      | 2,07       | 6,41       | 26,59    | 69,51  | 3,45 | 4,43 | 25,17     | 41,17  | 2,87 | 13,33 |
| Grupo de área B |            |            |            |            |          |        |      |      |           |        |      |       |
| GBP6            | 13,62      | 30,59      | 2,38       | 8,12       | 17,2     | 26,43  | 3,66 | 2,25 | 12,38     | 26,54  | 3,01 | 11,64 |
| GBP7            | 29,43      | 75,81      | 2,46       | 6,73       | 15,96    | 19,34  | 3,75 | 2,65 | 14,76     | 17,53  | 3,02 | 12,42 |
| GBP8            | 15,39      | 25,51      | 2,51       | 4,95       | 83,32    | 19,64  | 3,67 | 1,66 | 71,38     | 22,16  | 2,75 | 10,57 |
| GBP9            | 16,50      | 43,57      | 2,43       | 6,50       | 238,49   | 3,66   | 3,77 | 4,11 | 178,90    | 3,01   | 2,91 | 14,16 |
| GBP10           | 15,27      | 200,45     | 2,57       | 9,07       | 3,67     | 3,77   | 3,91 | 4,63 | 2,75      | 2,92   | 3,29 | 12,02 |
| Referência      |            |            |            |            |          |        |      |      |           |        |      |       |
| RESERVA         | 5,39 ±0,09 | 6,89 ±0,22 | 2,55 ±0,07 | 5,77 ±0,08 |          |        |      |      |           |        |      |       |
| CONAMA          | 60,00      | 300,00     | 1,30       | 7,20       |          |        |      |      |           |        |      |       |

Obs.: valores de metais em em mg kg<sup>-1</sup>



## APÊNDICE C – CORRELAÇÃO DE PEARSON

**Quadro 1 C.** Correlação linear de Pearson entre variáveis físicas, metais tóxicos e fertilidade dos solos

| Matriz de correlação linear dos componentes físicos analisados nos solos                                      |           |           |             |              |               |              |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-------------|--------------|---------------|--------------|
|                                                                                                               | <b>Dp</b> | <b>Ds</b> | <b>Poro</b> | <b>Areia</b> | <b>Argila</b> | <b>Silte</b> |
| <b>Dp</b>                                                                                                     | 1,000     | -0,514    | -0,310      | 0,614        | -0,616        | -0,418       |
| P valor                                                                                                       |           | 0,128     | 0,383       | 0,058        | 0,057         | 0,229        |
| <b>Ds</b>                                                                                                     |           | 1,000     | -0,974      | 0,044        | -0,394        | 0,251        |
| P valor                                                                                                       |           |           | <0,0001     | 0,902        | 0,258         | 0,483        |
| <b>Poro</b>                                                                                                   |           |           | 1,000       | 0,119        | 0,268         | -0,394       |
| p valor                                                                                                       |           |           |             | 0,742        | 0,454         | 0,259        |
| <b>Areia</b>                                                                                                  |           |           |             | 1,000        | -0,778        | -0,862       |
| p valor                                                                                                       |           |           |             |              | 0,008         | 0,001        |
| <b>Argila</b>                                                                                                 |           |           |             |              | 1,000         | 0,353        |
| p valor                                                                                                       |           |           |             |              |               | 0,316        |
| <b>Silte</b>                                                                                                  |           |           |             |              |               | 1,000        |
| Matriz de correlação linear entre as variáveis de física do solo com as de química e metais tóxicos - Época I |           |           |             |              |               |              |
|                                                                                                               | <b>Dp</b> | <b>Ds</b> | <b>Poro</b> | <b>Areia</b> | <b>Argila</b> | <b>Silte</b> |
| <b>pH</b>                                                                                                     | -0,244    | -0,407    | 0,384       | 0,088        | 0,444         | -0,490       |
| p valor                                                                                                       | 0,496     | 0,242     | 0,272       | 0,807        | 0,197         | 0,150        |
| <b>CE</b>                                                                                                     | -0,379    | -0,309    | 0,236       | -0,606       | 0,479         | 0,518        |
| p valor                                                                                                       | 0,280     | 0,384     | 0,511       | 0,062        | 0,161         | 0,125        |
| <b>MO</b>                                                                                                     | -0,337    | -0,212    | 0,142       | -0,091       | 0,210         | -0,032       |
| p valor                                                                                                       | 0,340     | 0,556     | 0,695       | 0,800        | 0,560         | 0,929        |
| <b>P</b>                                                                                                      | -0,620    | -0,250    | 0,106       | -0,609       | 0,436         | 0,555        |
| p valor                                                                                                       | 0,055     | 0,485     | 0,768       | 0,061        | 0,0207        | 0,095        |
| <b>K</b>                                                                                                      | -0,094    | -0,055    | 0,024       | -0,471       | 0,567         | 0,244        |
| p valor                                                                                                       | 0,795     | 0,879     | 0,947       | 0,169        | 0,086         | 0,496        |
| <b>Na</b>                                                                                                     | 0,060     | 0,184     | -0,204      | -0,521       | 0,365         | 0,481        |
| p valor                                                                                                       | 0,867     | 0,610     | 0,571       | 0,122        | 0,298         | 0,158        |
| <b>Ca</b>                                                                                                     | -0,205    | -0,277    | 0,240       | -0,419       | 0,511         | 0,212        |
| p valor                                                                                                       | 0,568     | 0,438     | 0,503       | 0,227        | 0,130         | 0,556        |
| <b>Mg</b>                                                                                                     | -0,212    | -0,108    | 0,061       | -0,127       | 0,270         | -0,028       |
| p valor                                                                                                       | 0,555     | 0,765     | 0,866       | 0,725        | 0,449         | 0,938        |
| <b>SB</b>                                                                                                     | -0,215    | -0,173    | 0,123       | -0,414       | 0,549         | 0,175        |
| p valor                                                                                                       | 0,555     | 0,632     | 0,733       | 0,233        | 0,100         | 0,628        |
| <b>CTC</b>                                                                                                    | -0,219    | 0,087     | 0,026       | -0,561       | 0,526         | 0,412        |
| p valor                                                                                                       | 0,541     | 0,810     | 0,942       | 0,091        | 0,118         | 0,236        |
| <b>Cu</b>                                                                                                     | -0,324    | -0,305    | 0,254       | -0,138       | 0,208         | 0,039        |
| p valor                                                                                                       | 0,360     | 0,390     | 0,478       | 0,702        | 0,563         | 0,914        |
| <b>Zn</b>                                                                                                     | -0,575    | -0,455    | 0,364       | -0,022       | 0,033         | 0,006        |

|                                                                                    |           |            |           |           |           |           |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| p valor                                                                            | 0,082     | 0,185      | 0,300     | 0,949     | 0,925     | 0,984     |
| <b>Cd</b>                                                                          | -0,417    | 0,115      | -0,232    | -0,546    | 0,140     | 0,702     |
| p valor                                                                            | 0,229     | 0,751      | 0,518     | 0,101     | 0,699     | 0,023     |
| <b>Pb</b>                                                                          | -0,197    | 0,030      | -0,071    | -0,249    | 0,151     | 0,249     |
| p valor                                                                            | 0,584     | 0,933      | 0,844     | 0,486     | 0,676     | 0,486     |
| Matriz de correlação linear entre as variáveis de metais tóxicos e química do solo |           |            |           |           |           |           |
|                                                                                    | <b>SB</b> | <b>CTC</b> | <b>Cu</b> | <b>Zn</b> | <b>Cd</b> | <b>Pb</b> |
| <b>Ph</b>                                                                          | 0,374     | 0,208      | 0,275     | 0,394     | 0,110     | 0,040     |
| p valor                                                                            | 0,041     | 0,269      | 0,140     | 0,030     | 0,560     | 0,831     |
| <b>CE</b>                                                                          | -0,226    | -0,188     | -0,061    | -0,073    | 0,102     | -0,390    |
| p valor                                                                            | 0,229     | 0,319      | 0,745     | 0,699     | 0,591     | 0,032     |
| <b>MO</b>                                                                          | 0,202     | 0,139      | 0,440     | 0,569     | 0,290     | -0,413    |
| p valor                                                                            | 0,284     | 0,462      | 0,014     | 0,001     | 0,119     | 0,028     |
| <b>P</b>                                                                           | 0,540     | 0,508      | 0,456     | 0,551     | 0,378     | 0,051     |
| p valor                                                                            | 0,002     | 0,004      | 0,011     | 0,001     | 0,038     | 0,786     |
| <b>K</b>                                                                           | -0,158    | -0,185     | 0,041     | 0,069     | -0,055    | -0,442    |
| p valor                                                                            | 0,403     | 0,325      | 0,827     | 0,713     | 0,771     | 0,014     |
| <b>Na</b>                                                                          | 0,023     | 0,020      | -0,182    | 0,082     | 0,093     | -0,233    |
| p valor                                                                            | 0,903     | 0,914      | 0,335     | 0,666     | 0,623     | 0,214     |
| <b>Ca</b>                                                                          | 0,928     | 0,920      | 0,164     | 0,151     | 0,134     | 0,788     |
| p valor                                                                            | <0,0001   | <0,0001    | 0,386     | 0,423     | 0,479     | <0,0001   |
| <b>Mg</b>                                                                          | 0,665     | 0,626      | 0,597     | 0,519     | 0,205     | 0,213     |
| p valor                                                                            | <0,0001   | 0,0002     | 0,0005    | 0,003     | 0,275     | 0,256     |
| <b>SB</b>                                                                          | 1,000     | 0,975      | 0,333     | 0,310     | 0,171     | 0,668     |
| p valor                                                                            |           | <0,0001    | 0,071     | 0,095     | 0,365     | <0,0001   |
| <b>CTC</b>                                                                         | 0,975     | 1,000      | 0,345     | 0,239     | 0,160     | 0,683     |
| p valor                                                                            | <0,0001   |            | 0,061     | 0,202     | 0,396     | <0,0001   |
| <b>Cu</b>                                                                          | 0,333     | 0,345      | 1,000     | 0,440     | 0,188     | 0,050     |
| p valor                                                                            | 0,071     | 0,061      |           | 0,014     | 0,317     | 0,791     |
| <b>Zn</b>                                                                          | 0,310     | 0,239      | 0,440     | 1,000     | 0,288     | -0,027    |
| p valor                                                                            | 0,095     | 0,202      | 0,014     | 0,121     |           | 0,886     |
| <b>Cd</b>                                                                          | 0,171     | 0,160      | 0,188     | 0,288     | 1,000     | -0,177    |
| p valor                                                                            | 0,365     | 0,396      | 0,317     | 0,121     |           | 0,346     |
| <b>Pb</b>                                                                          | 0,668     | 0,683      | 0,050     | -0,027    | -0,177    | 1,000     |
| p valor                                                                            | <0,0001   | <0,0001    | 0,791     | 0,886     | 0,346     |           |

## ANEXO A - CLASSIFICAÇÃO DOS AGROTÓXICOS

**Quadro 1 A.** Classificação dos agrotóxicos mais utilizados pelos produtores de uva do Vale do São Francisco

| Princípio ativo   | Classe                         | Grupo químico                   | Classe toxicológica | Classe ambiental |
|-------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------|------------------|
| Abamectina        | Fungicida/inseticida/Acaricida | Avermectina                     | III                 | II               |
| Acetamiprido      | Inseticida                     | Neonicotinoide                  | III                 | II               |
| Ácido Giberélico  | Regulador de crescimento       | Giberelina                      | IV                  | IV               |
| Azoxistrobina     | Fungicida                      | Estrobilurina                   | IV                  | III              |
| Benalaxil-M       | Fungicida                      | Acilalaninato                   | III                 | II               |
| Bifentrina        | Inseticida/acaricida           | Piretróide                      | III                 | III              |
| Boscalida         | Fungicida                      | Anilida                         | III                 | III              |
| Captana           | Fungicida                      | Dicarboximida                   | I                   | III              |
| Carbosulfano      | Inseticida/acaricida           | Metilcarbamato de benzofuranila | II                  | II               |
| Carbendazim       | Fungicida                      | Benzimidazol                    | III                 | III              |
| Cialotrina        | Fungicida/Acaricida            | Alquilenobis (ditiocarbamato)   | III                 | II               |
| Cianamida         | Regulador de crescimento       | Carbimida                       | I                   | II               |
| Cimoxanil         | Fungicida                      | Acetamidas e Oxazolidinedionas  | III                 | II               |
| Ciproconazol      | Fungicida                      | Triazol.                        | III                 | II               |
| Clorotalonil      | Fungicida                      | Isoftalonitrila                 | I                   | II               |
| Cresoxim-metilico | Fungicida                      | Estrobilurinas Anilida          | III                 | II               |
| Deltametrina      | Inseticida                     | Piretroide                      | III                 | I                |
| Difeconazol       | Fungicida                      | Triazol                         | I                   | II               |
| Dimetomorfe       | Fungicida                      | Morfina                         | II                  | II               |
| Ditianon          | Fungicida                      | Quinona                         | I                   | II               |
| Diuron            | Herbicida                      | Ureia                           | IV                  | II               |
| Enxofre           | Fungicida/Acaricida            | Inorgânico                      | IV                  | III              |
| Etefom            | Regulador de crescimento       | Etileno                         | II                  | III              |
| Famoxadone        | Fungicida                      | Oxazolidinadiona                | III                 | II               |
| Fenamidona        | Fungicida                      | Imidazolinona                   | III                 | II               |



|                        |                       |                               |     |     |
|------------------------|-----------------------|-------------------------------|-----|-----|
| Fenarimol              | Fungicida             | Pirimidini crbinol            | III | II  |
| Folpete                | Fungicida             | Dicarboximida                 | IV  | III |
| Formetanate hcl        | Inseticida/acaricida  | metilcarbamato de fenila      | I   | II  |
| Fosetil AL             | Fungicida             | Fosfonato                     | IV  | III |
| Glifosato              | Herbicida             | Glicina                       | IV  | III |
| Glufosinate – ammonium | Regulador vegetal     | Sal de amônio homoalanina     | III | -   |
| Hexitiazox             | Acaricida             | Tiazolidinacarboxamida        | II  | II  |
| Hidróxido de cobre     | Bactericida/Fungicida | Inorgânico                    | III | IV  |
| Imibenconazol          | Fungicida             | Triazol                       | II  | II  |
| Imidaclopride          | Inseticida            | Neonicotinóide                | III | III |
| Indoxacarbe            | Inseticida            | Oxadiazina                    | I   | III |
| Iprodione              | Fungicida             | Dicarboximida                 | II  | III |
| Lambda-cialotrina      | Inseticida            | Piretroide                    | III | II  |
| Mancozebe              | Fungicida/Acaricida   | Alquilenobis (ditiocarbamato) | III | II  |
| Metomil                | Inseticida            | Metilcarbamato de oxima       | I   | II  |
| Metconazol             | Fungicida             | Triazol                       | III | II  |
| Metil                  | Inseticida            | Oxadiazina                    | I   | III |
| Metiram                | Fungicida             | Alquilenobis (ditiocarbamato) | III | III |
| Metalaxil              | Fungicida             | Acilalanianato                | I   | II  |
| Miclobutanil           | Fungicida             | Triazol                       | I   | II  |
| Oxido de cobre         | Bactericida/Fungicida | Inorganico                    | IV  | IV  |
| Paraquate              | Herbicida             | Bipiridílios                  | I   | II  |
| Piraclostrobina        | Fungicida             | Estrobilurina                 | II  | II  |
| Pirimetamil            | Fungicida             | Anilino pirimidina            | III | II  |
| Piriproxifem           | Inseticida            | Éter piridiloxipropílico      | I   | II  |
| Propinebe              | Fungicida             | Alquilenobis (ditiocarbamato) | II  | IV  |
| Sulfato de cobre       | Bactericida/Fungicida | Inorgânico                    | IV  | III |

|                    |                      |                 |     |     |
|--------------------|----------------------|-----------------|-----|-----|
| Tebuconazole       | Fungicida            | Triazol         | I   | II  |
| Tetraconazol       | Fungicida            | Triazol         | II  | II  |
| Tiamexotam         | Inseticida           | Neonicotinóide  | III | I   |
| Tiofanato-metilico | Fungicida            | Benzimidazol    | I   | II  |
| Triclorfom         | Inceticida/Acaricida | Organofosforado | II  | III |
| Trifumizole        | Fungicida            | Imidazol        | IV  | II  |
| Zoxamide           | Fungicida            | Benzamida       | III | II  |

Classe toxicológica I - compostos altamente tóxicos para seres humanos; classe II - moderadamente tóxicos; classe III - pouco tóxicos; e classe IV - compostos considerados praticamente sem toxicidade para seres humanos.

Classe ambiental I - Altamente Perigoso ao Meio Ambiente; Classe ambiental II - Muito Perigoso ao Meio Ambiente; Classe ambiental III - Perigoso Ao Meio Ambiente; Classe ambiental IV - Pouco Perigoso ao Meio Ambiente.