

Capítulo 6

Aspectos do comportamento dos herbicidas diuron e tebutiuron em solos das áreas de recarga do Aquífero Guarani no Estado de São Paulo

*Marcus Bariffouse Matallo
Luís Carlos Luchini
Marco Antonio Ferreira Gomes
Cláudio Aparecido Spadotto
Antonio Luiz Cerdeira
André Luiz de Souza Lacerda*



Introdução

A percolação de agrotóxicos no perfil do solo é uma preocupação constante. Apesar de escassos, os dados relativos à movimentação desses produtos em solos brasileiros justificam o propósito do estudo do seu comportamento para conhecer o potencial de risco que seu uso representa, tanto para a saúde humana como para o ambiente. A forma como um pesticida se comporta no ambiente é governada pelos processos de transformação, degradação e transporte a que está submetido. Qualquer esforço no sentido de conhecer o destino de um pesticida no ambiente é, de fato, um esforço no sentido de definir o papel desses processos; conseqüentemente, a avaliação do seu comportamento no ambiente deve incluir uma estimativa potencial de todos os processos que podem afetá-lo. Essas avaliações devem ser realizadas tanto no campo como em laboratório.

Os estudos de laboratório fornecem a base para o conhecimento do comportamento de um agrotóxico no campo. O desenvolvimento do coeficiente de sorção (K_f) é o ponto de partida comumente empregado para isso. O valor desse coeficiente é derivado de uma função exponencial conhecida como equação de Freundlich e que tem sido usada para descrever o comportamento adsorptivo da maioria absoluta dos pesticidas bem como outros elementos no solo.

A degradação biológica está diretamente relacionada com o destino de um agrotóxico no ambiente e, em-última análise, é um processo crítico que controla seu comportamento no solo e na água. A correta previsão de sua degradação é necessária para estimar seu tempo de permanência no ambiente. Estudos de campo e laboratório têm demonstrado que os microorganismos do solo podem degradar muitos agrotóxicos. Entretanto, a maioria desses estudos tem sido realizada em laboratório sob condições ideais de temperatura e umidade, gerando um contato íntimo entre a molécula do agrotóxico e os microorganismos, o que pode levar aos resultados superestimados de meia vida desses compostos. Por outro lado, a sorção pelas superfícies coloidais do solo, especialmente a matéria orgânica, limita o processo de degradação dos pesticidas reduzindo sua biodisponibilidade.

A maioria dos estudos de laboratório tem usado colunas de solo para caracterizar o transporte de agrotóxicos no perfil do solo. Colunas de solo

não desestruturadas permitem avaliar os efeitos da quantidade de água aplicada na lixiviação dos agrotóxicos, pois consideram a ocorrência de fluxos preferenciais no processo. Juntamente com a sorção pelas superfícies coloidais, o fluxo de água no solo é o principal fator que controla o movimento de um pesticida no seu perfil. Assim, para conhecer o movimento de um agrotóxico através do perfil do solo, é essencial o conhecimento das propriedades físicas e químicas da molécula, aliado às condições edáfo-climáticas.

As áreas de recarga do Aquífero Guarani são constituídas predominantemente por solos arenosos, cuja gênese teve grande contribuição do Arenito Botucatu. Assim, dependendo da região, já que suas áreas de recarga estendem-se por mais de 100.000 Km² em território nacional abrangendo 8 estados, os solos variam de Neossolos do tipo litólicos a Latossolos psamíticos. Porém, quando se leva em consideração aqueles predominantes e que são mais usados pela agricultura, destacam-se o Latossolo Vermelho Distrófico psamítico e o Neossolo Quartzarênico.

A recarga de lençóis subterrâneos ocorre naturalmente pela percolação da água de chuva por meio de um solo não saturado, onde o movimento vertical da água é controlado tanto pela força da gravidade quanto pela força de capilaridade.

Um dos principais problemas é o risco de deterioração do aquífero em decorrência do aumento dos volumes explorados e do crescimento das fontes de poluição pontuais e difusas como ocorre com o cultivo da cana-de-açúcar, em que o uso constante de herbicidas pré-emergentes potencializa o risco de contaminação da água subterrânea. O problema se agrava ainda mais quando se observa que as áreas de recarga, constituídas por materiais arenosos, com elevada macroporosidade, oriundos da decomposição do arenito Botucatu, estão sendo ocupadas por atividades agrícolas com número expressivo de aplicações de agrotóxicos (GOMES et al., 2001; GOMES et al., 2002). Este é um cenário extremamente favorável à lixiviação de produtos com alta mobilidade no perfil do solo.

Vários modelos matemáticos vêm sendo utilizados para acompanhar a dinâmica de agrotóxicos no solo. Por sua vez, devido à sua complexidade, modelos altamente detalhados podem não ser aplicáveis devido ao extenso requerimento de dados e à especialização necessária para interpretar e entender seus resultados. A busca por modelos mais complexos e sofisticados

levou aos modelos com extensos requerimentos de dados, parâmetros que são difíceis de medir, maior especialização necessária para aplicação e maior dependência computacional, o que conseqüentemente levou a aplicações mais difíceis e, portanto, menos acessíveis.

No entanto, segundo Decoursey (1992), trabalhos têm mostrado que as respostas de sistemas naturais complexos podem ser, freqüentemente, representados por modelos mais simples e com poucos parâmetros que incorporem as variáveis dominantes no comportamento; por exemplo, o trabalho de Rao et al. (1985) que assumiu alguns padrões desse tipo quando propôs o modelo *Attenuation Factor* (AF) uma vez que, segundo Leonard e Knisel (1988), o fato de assumir padrões gerais de comportamento dos agrotóxicos no ambiente pode não apresentar sérios problemas. De acordo com Rao et al. (1985), AF é definido como a fração da quantidade do herbicida aplicado na superfície do solo que lixivia através de uma dada profundidade do solo.

Fica claro então que qualquer modelo para avaliar lixiviabilidade deve levar em conta tanto a persistência como a mobilidade do pesticida, e uma excelente oportunidade para se prever o comportamento dos agrotóxicos de uma forma mensurável com capacidade para quantificar os processos que ocorrem no solo é a região de Ribeirão Preto. Localizada na parte norte do Estado de São Paulo, trata-se de uma importante área produtora de cana-de-açúcar com intensa utilização de agrotóxicos e, também, uma importante área de recarga do lençol subterrâneo do Aquífero Guarani, um dos maiores mananciais transfronteiriços de água doce do mundo, compreendendo áreas distribuídas por sete estados brasileiros, além de partes da Argentina, Uruguai e Paraguai, com aproximadamente 1.200.000 km² e uma população atual estimada em 15 milhões de habitantes (REBOUÇAS, 1994).

Metodologia

Área de estudo

Os solos selecionados para os estudos são representativos das áreas de recarga do Aquífero Guarani, localizadas na Microbacia do Córrego do Espriado em Ribeirão Preto e classificados como Latossolo Vermelho

Distrófico psamítico (LVdq) de textura média, pH de 5,2 e 0,52 % de carbono orgânico e Neossolo Quartzarênico (RQ) de textura arenosa, pH de 5,1 e 0,25 % de carbono orgânico (EMBRAPA, 1999).

Herbicidas estudados

Os herbicidas diuron (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilureia) e tebutiuron (N-(5-(1,1-dimeteleil)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-N,N'-dimetilureia), utilizados neste experimento, são herbicidas não ionizáveis, de caráter lipofílico (Kow H \approx 600), do grupo dos derivados da uréia e recomendados para uso na cultura da cana-de-açúcar em pré e pós-emergência no controle de plantas daninhas mono e dicotiledôneas (RODRIGUES; ALMEIDA, 1998).

Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

As análises do tebutiuron e diuron foram efetuadas segundo o método (modificado) proposto por Bonato et al. (1999) para o tebutiuron. Utilizou-se um cromatógrafo líquido Shimadzu mod. LC 2010 com duas bombas LC – 10AD, detector UV operando a 254 nm e injetor automático (SIL 10A) num volume de injeção de 30 μ l. A separação foi obtida com coluna C-18 Shimpack 150 x 4 mm (partículas com 5 μ m de diâmetro) protegida por pré-coluna C18 Shimpack. A fase móvel empregada foi metanol: água (60:40) num fluxo de 1,0 mL min⁻¹. Nessas condições, os tempos de retenção foram em média 5,6 minutos para o tebutiuron e 10,035 minutos para o diuron. As curvas de calibração foram obtidas com soluções em metanol de tebutiuron e diuron grau analítico (99,9 %) nas concentrações de 0,05 μ g mL⁻¹, 0,1 μ g mL⁻¹, 0,5 μ g mL⁻¹, 1,0 μ g mL⁻¹ e 5,0 μ g mL⁻¹. Todas as soluções usadas para análise por CLAE foram preparadas em metanol grau HPLC (MallinKrodt ChromAR). Os solventes utilizados no processo de extração foram todos grau pesticida (p.a.).

Sorção

Para a determinação dos coeficientes de adsorção os dois solos foram incubados por 24 horas a 25 °C com diuron e tebutiuron nas concentrações de 1,6; 3,0; 5,0; 7,5; 10,0 e 20,0 μ g mL⁻¹. Em seguida determinou-se por cromatografia a quantidade de cada herbicida em solução calculando-se por diferença a quantidade adsorvida. Os dados da isoterma de sorção de

cada herbicida ajustaram-se bem ao modelo linear, possibilitando a determinação dos respectivos coeficientes de sorção K_d . Ainda que existam situações especiais nas quais a adsorção possa ser explicada por outros fatores, a constante de adsorção de diuron e tebutiuron no Latossolo e no Neossolo também foi estimada a partir do teor de carbono orgânico do solo (Koc).

Degradação

Os solos foram coletados a diferentes profundidades, incubados a 25 °C e 60 % da capacidade máxima de retenção de água com 38,46 $\mu\text{g g}^{-1}$ de diuron e 37,26 $\mu\text{g g}^{-1}$ de tebutiuron, e extraídos pelo processo de extração em Soxhlet com 150 mL de metanol em dois ciclos alternados de 4 horas cada; tomando-se uma alíquota de 25 mL que foi evaporada em rotavapor (45 °C) até a secura, e ressuspensa com metanol a um volume final de 1 mL e analisado por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os dados de degradação apresentaram melhores ajustes ao modelo bi-exponencial (LAABS et al., 2000, 2002). A partir das equações ajustadas foi possível determinar os valores da taxa de degradação (k) e, conseqüentemente, da meia-vida ($t_{1/2}$).

Lixiviação

O solo foi coletado em colunas de PVC de 15 cm de diâmetro e 55 cm de comprimento, com o objetivo de mantê-lo estruturado. Após o acondicionamento das diversas amostras de solo nos tubos, estes foram definitivamente instalados em lisímetro, aplicando-se tebutiuron e diuron numa concentração equivalente à dose de 1,0 kg ha^{-1} e 1,5 kg ha^{-1} do produto comercial contendo 800 g kg^{-1} do respectivo ingrediente ativo. Do lixiviado coletado periodicamente foram retiradas alíquotas de 100 mL que foram filtradas em papel de filtro (Whatman nº 1) e alcalinizadas com 40 μL de uma solução 4M de NaOH. Após extração líquido - líquido com 12 mL de uma solução de diclorometano: isopropanol (9:1 v/v), a fase orgânica foi levada à secura por meio de corrente de N_2 a 35 °C, ressuspensa em 1 mL de metanol e analisadas por CLAE.

Avaliação, ajuste e validação do modelo *Attenuation Factor* (AF)

As equações aplicadas pelo modelo AF (RAO et al., 1985) são apresentadas a seguir:

$$AF = \exp(-tr \cdot k) \quad (1)$$

onde tr é o tempo de viagem, e k é a constante da taxa de primeira ordem de degradação do herbicida. O tempo de viagem é definido como:

$$tr = (L \cdot RF \cdot \frac{FC}{q}) \quad (2)$$

onde L representa o comprimento do lisímetro, FC é a capacidade de campo do solo, e q é a taxa de recarga líquida. O fator de retardo (RF) para o fluxo do herbicida é:

$$RF = 1 + \frac{(BD \cdot F_{oc} \cdot K_{oc})}{FC} + AC \cdot \frac{K_H}{FC} \quad (3)$$

onde BD é a densidade aparente do solo, F_{oc} é a fração de carbono orgânico do solo, K_{oc} é o coeficiente de sorção do herbicida normalizado pela fração de carbono orgânico, AC é a porosidade do solo preenchida por ar, e K_H representa adimensional da constante de Henry. O coeficiente de sorção do herbicida normalizado pela fração de carbono orgânico (K_{oc}) é definido como:

$$K_{oc} = \frac{K_d}{F_{oc}} \quad (4)$$

onde K_d é o coeficiente de sorção do herbicida. Para herbicidas com baixa volatilidade (baixos valores de K_H), o fator de retardo pode ser simplificado para:

$$RF = 1 + \frac{(BD \cdot F_{oc} \cdot K_{oc})}{FC} \quad (5)$$

Em um adendo pós-publicação, Hornsby e Rao (1998) apresentaram uma forma generalizada da Equação 1 para um solo com multicamadas como segue:

$$AF = \prod \exp(-tr_i k_i) \quad (6)$$

no qual Π representa o produto da expressão $\{\exp(-tr_i k_i)\}$ sobre todas as camadas, e o subscrito i designa uma dada camada; assim $i = 1, \dots, n$, onde n representa o número de camadas, e os valores de tr e k são únicos para cada camada.

As propriedades dos solos usadas no modelo estão apresentadas na Tabela 1, e o valor da recarga líquida média no local de instalação dos lisímetros (São Paulo, SP) foi de 442 mm no período do experimento.

Tabela 1. Valores das propriedades dos solos usados no modelo AF.

Propriedade	Latossolo (LVdq)				Latossolo (LVdq)		
	Profundidade (cm)						
	0 a 14	14 a 31	31 a 38	38 a 50	0 a 12	12 a 22	22 a 50
Capacidade de campo (%)	22,80	22,91	23,04	23,59	20,13	18,41	18,06
Densidade (g cm ⁻³)	1,20	1,07	1,26	1,48	1,20	1,07	1,26
Carbono orgânico (%)	0,55	0,26	0,11	0,04	0,24	0,15	0,02

Resultados e discussão

Sorção

De um modo geral pode-se observar que a adsorção dos herbicidas nos solos estudados é bastante baixa, com o diuron mais adsorvido do que o tebutiuron nos dois solos. Seus baixos valores de K (Tabela 2) permitem uma movimentação no perfil do solo, principalmente do tebutiuron, podendo contaminar, além de outras fontes de água, o lençol freático (ROQUE, 1998; GCODY et al., 2002).

Sendo compostos não ionizáveis, o pH do solo é um fator sem nenhuma influência na dissociação dos herbicidas diuron e tebutiuron, conseqüentemente não participando do processo adsorptivo. Assim, apesar de fraca, a adsorção desses compostos é devida ao seu caráter lipofílico e ao teor de carbono orgânico presente nos solos, seguindo o relacionamento apresenta-

Tabela 2. Coeficientes de adsorção para os herbicidas diuron e tebutiuron em diferentes tipos de solo.

Herbicida	Tipo de solo	pH		Kf	Kd	Koc
		Carbono orgânico (%)				
Diuron	RQ	5,1	0,25	3,7	2,17	868
	LVdq	5,2	0,52	8,1	4,30	827
Tebutiuron	RQ	5,1	0,25	0,11	0,40	160
	LVdq	5,2	0,52	0,40	0,66	127

do por Weber (1996) entre compostos não iônicos e a matéria orgânica do solo.

As propriedades físicas e químicas dos solos assim como a matéria orgânica podem variar espacialmente (KOGAN; PEREZ, 2003), a adsorção será igualmente afetada pela variabilidade espacial e, por conseguinte, a lixiviação e degradação do diuron e tebutiuron.

Degradação

O método de extração por Soxhlet mostrou-se eficiente para o tebutiuron nas três concentrações estudadas, variando entre 75 % e 89 %. As curvas de degradação do diuron e do tebutiuron em duas profundidades apresentaram uma rápida degradação inicial, seguida por um período de longa persistência no Latossolo e também no Neossolo, típica do modelo bi-exponencial ajustado (Fig. 1). A Tabela 3 apresenta os valores de $t_{1/2}$ para os herbicidas nos dois solos. Meias-vidas próximas a 2 dias mostram a rápida degradação inicial de diuron e tebutiuron, prolongando-se por até 1.386 dias no Neossolo, indicando serem produtos com lenta velocidade de degradação e com média a alta persistência nesse solo. Ainda que a meia-vida seja uma característica intrínseca de cada produto determinada pela sua degradação e independente da dose, é muito afetada pelas condições ambientais, especialmente a temperatura e umidade do solo (KOGAM; PÉREZ, 2003).

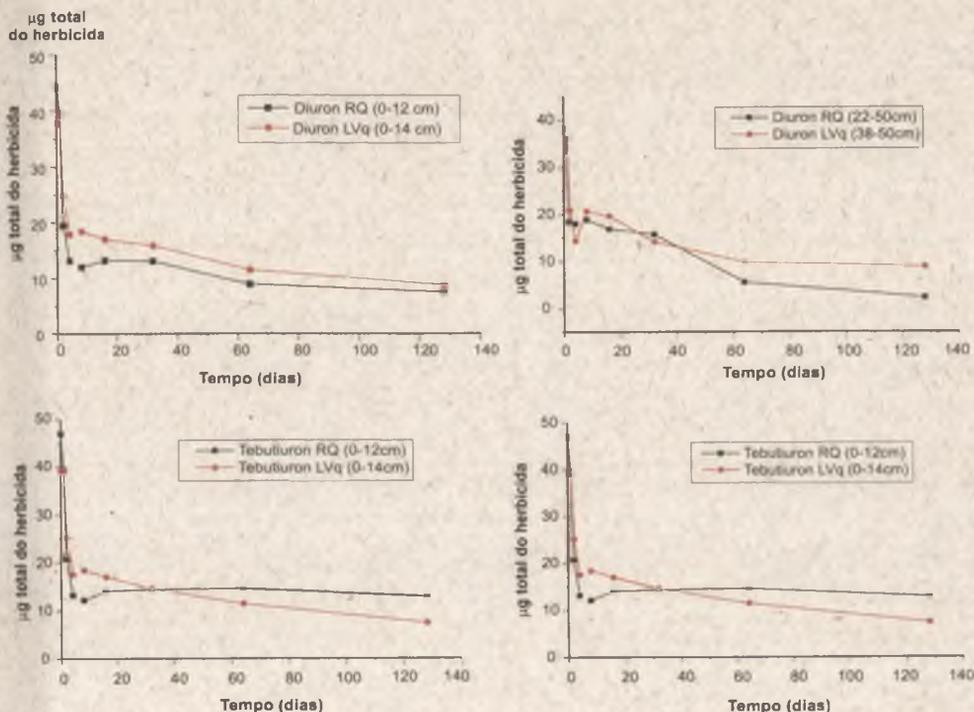


Fig. 1. Curvas de degradação do diuron e tebutiuron nos solos RQ e LVq em função do tempo de incubação.

Tabela 3. Valores de $t_{1/2}$ em dias para o diuron e tebutiuron no Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico psamítico (LVdq) e Neossolo Quartzarênico (RQ) a diferentes profundidades, calculados a partir do modelo bi-exponencial.

Solo	Profundidade (cm)	Diuron		Tebutiuron	
		$t_{1/2}$	$t'_{1/2}$	$t_{1/2}$	$t'_{1/2}$
LVdq	0 a 14	1,7	138,6	1,5	99,0
	38 a 50	1,1	173,3	1,0	34,6
RQ	0 a 12	2,1	231,0	1,3	-
	22 a 50	0,9	49,5	1,2	1.386,0

Lixiviação

O processo de extração adotado permitiu uma recuperação de tebutiuron e diuron na ordem de 62 % (± 5 %) e 76 % (± 4 %) respectivamente, com a eliminação de interferentes. A quantidade total de tebutiuron e diuron lixiviados foi superior no Neossolo Quartzarênico (RQ), indicando sua maior mobilidade num solo de composição textural do tipo areia (Tabela 4). Esse fato evidencia que algumas características específicas desse solo, tais como baixo teor de argila e baixo teor de matéria orgânica, são parâmetros que contribuíram para a maior mobilidade de diuron e tebutiuron. Essas considerações corroboram as afirmações de Nichols (1991) que considera que a sorção de compostos não ionizáveis, como o tebutiuron e o diuron, está relacionada com o teor de matéria orgânica dos solos mais do que qualquer outra propriedade. Neste estudo, verificou-se que a camada compreendida nos primeiros 60 cm de solo apresenta teores de carbono orgânico muito inferiores para o RQ, quando comparado com o LVdq, destacando a influência desse atributo na mobilidade dos herbicidas, sendo assim responsável pela maior mobilidade desses herbicidas através das colunas com esses solos.

O potencial de lixiviação do tebutiuron e diuron, de acordo com o índice GUS proposto por Gustafson (1989), classifica esses produtos como lixiviáveis estando francamente relacionados com seu coeficiente de lipofilicidade (Kow). Uma vez que estes diferem entre si, é de se esperar que a relativa baixa sortividade do tebutiuron aliada à sua alta persistência no solo sejam os principais fatores responsáveis pela sua maior mobilidade em relação ao diuron. A combinação desses fatores é citada por Gomes et al. (2001) e Spadotto et al. (2002) como responsável pela alta lixivabilidade do tebutiuron e do herbicida hexazinone em solos da região da Microbacia do Espreado.

Tabela 4. Quantidade média de tebutiuron e diuron (μg) nos eluatos coletados periodicamente.

Tebutiuron (μg)		Diuron (μg)	
LVdq	RQ	LVdq	RQ
119,30	799,6	12,2	9,8

No Neossolo Quartzarênico, tanto o tebutiuron como o diuron apresentaram valores de concentração do eluato muito maiores do que no Latossolo Vermelho-Amarelo e, conseqüentemente, um maior risco potencial de alcançar o lençol freático que, na área estudada, encontra-se, em média, a 8 m de profundidade, conforme levantamento do nível piezométrico realizado pelo Instituto de Pesquisa Tecnológica (1994) e que teve como linha de base o leito do Córrego do Espreado. Estudos de simulação realizados por Pessoa et al. (1999) e Cerdeira et al. (2000) mostraram risco potencial do tebutiuron para o lençol freático a partir do Neossolo Quartzarênico considerando um período de quatro anos de evento.

Previsão da lixiviação do tebutiuron em solo arenoso através do modelo AF

O modelo apresentou previsões da quantidade lixiviada muito boas para os dois herbicidas no Neossolo, enquanto que no Latossolo as previsões ficaram bem abaixo da quantidade determinada analiticamente (Tabela 5). As diferenças podem ser atribuídas a várias causas, que podem ser fatores ligados à concepção do modelo e/ou aos dados e parâmetros usados no mesmo ou ainda devido a limitações na etapa analítica.

Tabela 5. Valores médios da quantidade dos herbicidas diuron e tebutiuron determinados no eluato dos lisímetros e as previsões feitas pelo modelo AF.

Solo	Diuron		Tebutiuron	
	Previsto	Determinado	Previsto	Determinado
	-----µg L ⁻¹ -----		-----µg L ⁻¹ -----	
Latossolo	1,0	12,2	12,8	119,3
Neossolo	10,0	9,8	703,9	799,6

Cada lisímetro constitui-se em um modelo físico do sistema solo real, e o AF, por sua vez, é um modelo matemático simplificado do sistema real que se pretende ajustar e validar para representar a lixiviação no lisímetro. É de se esperar que tanto o modelo físico quanto o matemático apresentem

algumas distorções com relação ao sistema real (SPADOTTO, 2002). Como o modelo AF, inicialmente proposto por Rao et al. (1985), foi concebido para fazer previsões em nível de campo, torna-se necessário trabalho adicional de ajuste para as condições de lisímetro. Fluxo preferencial da água no lisímetro pode ser especialmente importante no Latossolo, o que pode explicar as quantidades previstas pelo modelo AF, que não considera esse processo, sempre abaixo do determinado em laboratório. Por outro lado, é de se esperar que haja algum grau de adensamento do solo no lisímetro, quando comparado com as condições de campo. Isso também pode criar distorções nas estimativas do modelo, já que se trabalhou com dados das propriedades dos solos a partir de amostras coletadas a campo. Outro ponto a ser considerado é que pode ter havido encharcamento e conseqüente alagamento temporário do solo, principalmente no Latossolo, quando da ocorrência de chuvas intensas, o que causaria alteração na infiltração e percolação da água, assim como na lixiviação dos herbicidas no solo.

Conclusões

Tanto o tebutiuron como o diuron, aplicados na superfície de um Neossolo Quartzarênico e de um Latossolo Psamítico provenientes da região da Microbacia do Espreado, estão submetidos tanto a processos abióticos como bióticos; dessa forma, a mobilidade sozinha não é um bom indicador do potencial de contaminação desses herbicidas. A combinação das características de mobilidade, persistência e adsorção mostra que esses herbicidas lixiviaram através da camada de 50 cm e que o teor de matéria orgânica dos solos envolvidos foi determinante na capacidade de lixiviação dos mesmos. A combinação entre baixa capacidade adsortiva do tebutiuron e sua alta persistência no solo são fatores importantes na sua lixivabilidade por meio do perfil dos solos com potencial para alcançar o lençol freático. No entanto, para alcançar a zona saturada do Aquífero Guarani, esses herbicidas teriam que se deslocar verticalmente mais algumas dezenas de metros, condição mais difícil de ocorrer considerando que existe um fluxo preferencial em direção à calha do Córrego do Espreado. O modelo AF apresentou previsões da quantidade lixiviada muito boa para os dois herbicidas no Neossolo Quartzarênico, enquanto que no Latossolo de textura média as previsões ficaram bem abaixo da quantidade determinada

analiticamente. Os resultados mostram a necessidade de se aprofundar estudos em relação ao lençol freático e à zona não saturada do Aquífero Guarani, bem como em relação à lixiviação de herbicidas nessas áreas, a exemplo do que tem sido feito na Microbacia do Córrego do Espreado.

Referências

- BONATO, P. S.; LANCHOTE, V. L.; DREOSSI, S. A. C. High Performance Liquid Chromatographic screening and gas chromatography-mass spectrometry confirmation of tebutiuron residues in drinking water. **Journal of High Resolution Chromatography**, New York, v. 22, n. 4, p. 239-241, 1999.
- CERDEIRA, L. C.; GOMES, M. A. F.; PESSOA, M. C. P. Y.; BONATO, P. S.; LANCHOTE, V. L. Tebutiuron in soil and groundwater in sugarcane area in Brazil. **Bolletino dei Chimici Igienisti**, Milão, v. 51, n. 4, p. 51-57, 2000.
- DECOURSEY, D. G. Developing models with more detail: do more algorithms give more truth? **Weed Technology**, Champaign, v. 6, p. 709-715, 1992.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília, DF: Embrapa-SPI; Rio de Janeiro: Embrapa-CNPq, 1999. 412 p.
- GOMES, M. A. F. **Agricultural utilization of the recharge area of Botucatu aquifer and implications on ground water quality**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 1998. 28 p. (SINSSEP Project Proposal).
- GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; LANCHOTE, V. L. Ocorrência do herbicida tebutiuron na água subterrânea da microbacia do Córrego do Espreado, Ribeirão Preto - SP. **Pesticidas; Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 11, p. 65-76, 2001.
- GOMES, M. A. F.; FILIZOLA, H. F.; SPADOTTO, C. A. Uso agrícola das áreas de afloramento do Aquífero Guarani e implicações na qualidade da água subterrânea. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SOJA E MERCOSOJA, 2., 2002, Londrina. **Anais...** Londrina: Embrapa Soja, 2002. p. 36-42. (Embrapa Soja. Documentos,180).
- GOODY, D. C.; CHILTON, P. J.; HARRISON, I. A field study to assess the degradation and transport of diuron and its metabolites in a calcareous soil. **Science of the Total Environment**, [Amsterdam], v. 29, p. 67- 83, 2002.
- GUSTAFSSON, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Elmsford, v. 8, n. 4, p. 339-357, 1989.

HORNSBY, A. G.; RAO, P. S. C. **Post publication addendum to Indices for ranking the potential for pesticide contamination of groundwater**. Disponível em: <<http://waterquality.ifas.ufl.edu/publications/>>. Acesso em: 03 mai. 2002.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Mapa de profundidade do nível d'água da microbacia do Córrego do Espraiado**. São Paulo, [s.n.], 1994. Escala 1:25.000.

LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A.; ALTSTAEDT, A.; ZECH, W. Leaching and degradation of corn and soybean pesticides in an Oxisol of the Brazilian Cerrados. **Chemosphere**, [Oxford], v. 41, n. 9, p. 1441-1449, 2000.

LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A.; ZECH, W. Fate of pesticides in tropical soils of Brazil under field conditions. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 31, p. 256-268, 2002.

LEONARD, R. A.; KNISEL, W. G. Evaluating groundwater contamination potential from herbicides use. **Weed Technology**, Champaign, v. 2, n. 2, p. 207-216, 1988.

NICHOLLS, P. H. Organic contaminants in soils and ground water. In: JONES, K. C. (Ed.). **Organic contaminants in the environment**. London: Elsevier Applied Science, 1991. p. 87-132.

PERES, T. B.; PAPINI, S.; MARCHETTI, M.; NAKAGAWA, L. E.; MARCONDES, M. ANDRÉA, M. M.; LUCHINI, L. C. Metodologia de extração de herbicidas de diversas matrizes. **Arquivos do Instituto Biológico**, São Paulo, v. 69, n. 4, p. 87-94, 2002.

PESSOA, M. C. P. Y.; GOMES, M. A. F.; SOUZA, M. D de.; CERDEIRA, A.; NEVES, M. C.; NICOLÉLLA, G. **Estudos de simulação da movimentação vertical de herbicidas me solos com cana-de-açúcar na microbacia do Córrego do Espraiado, Ribeirão Preto-SP**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 1999. 44 p. (Embrapa Meio Ambiente. Boletim de Pesquisa, 1).

RAO, P. S. C.; HORNSBY, A. G.; JESSUP, R. E. Indices for ranking the potential for pesticide contamination of groundwater. **Proceedings Soil and Crop Science Society of Florida**, Belle Glade v. 44, p. 1-8, 1985.

REBOUÇAS, A. C. Sistema aquífero Botucatu no Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA, 8., 1994, Recife. **Anais...** Recife: ABAS, 1994. p. 500-509.

ROCHA; G. A. **Mega reservatório de água subterrânea do Cone Sul: bases para uma política de desenvolvimento e gestão**. Curitiba: UFPR: IDRC, 1996. 25 p.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**. 4. ed. Londrina: Livro Ceres, 1998. 648 p.