

Lixiviação potencial de ...
2007 TS-PP-2008.00529



CNPMA-7412-1

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA
Programa de Pós-graduação em Agricultura Tropical

LIXIVIAÇÃO POTENCIAL DE PESTICIDAS EM
LATOSSOLO CULTIVADO COM ALGODÃO

ELESSANDRA MARIOT

CUIABÁ-MATO GROSSO

2007

Lixiviação potencial de

2007

TS-2008.00529



7412-1

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA
Programa de Pós-graduação em Agricultura Tropical

**LIXIVIAÇÃO POTENCIAL DE PESTICIDAS EM
LATOSSOLO CULTIVADO COM ALGODÃO**

ELESSANDRA MARIOT

CUIABÁ – MATO GROSSO
2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA
Programa de Pós-Graduação Em Agricultura Tropical

**LIXIVIAÇÃO POTENCIAL DE PESTICIDAS EM LATOSSOLO CULTIVADO
COM ALGODÃO**

ELESSANDRA MARIOT
Engenheira Agrônoma

Orientadora: Prof.^a Dra. OSCARLINA L. S. WEBER

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agricultura Tropical da Universidade Federal de Mato Grosso, para obtenção do Título de Mestre.

Cuiabá – Mato Grosso
2007

Mariot, Elessandra.

Lixiviação potencial de pesticidas em latossolo cultivado com algodão./ Elessandra Mariot. Várzea Grande: Universidade Federal de Mato Grosso, 86p., 2007.

Tese de Mestrado – Agricultura Tropical 2007.

Orientador: Prof. Dr.Oscarlina Lúcia dos Santos Weber.

1. Contaminação 2. Água subterrânea 3. Sorção.
I.Título.

CDU 631

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA
Programa de Pós-graduação em Agricultura Tropical

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

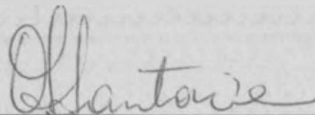
**Título: LIXIVIAÇÃO POTENCIAL DE PESTICIDAS EM LATOSSOLO
CULTIVADO COM ALGODÃO**

Autora: ELESSANDRA MARIOT

Orientadora: Dra. OSCARLINA LÚCIA DOS SANTOS WEBER

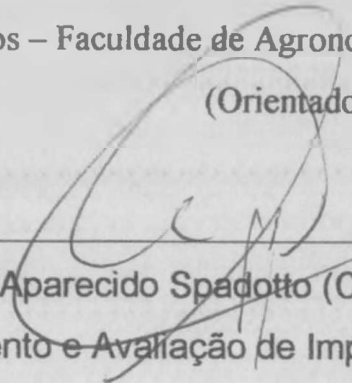
Aprovada em 15 de junho de 2005

Comissão Examinadora:

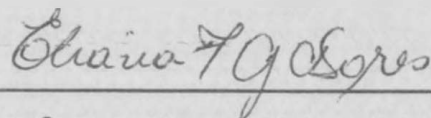


Profª Dra. Oscarlina Lúcia dos Santos Weber

Laboratório de Solos – Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária (UFMT)
(Orientadora)



Ph. D. Cláudio Aparecido Spadotto (Centro Nacional de Pesquisa de
Monitoramento e Avaliação de Impacto Ambiental - Embrapa)
(Co-orientador)



Profª. Dra. Eliana Freire Gaspar Soares

(Laboratório de Biocidas – Departamento de Química/ UFMT)



Prof. Dr. Sebastião Carneiro Guimarães

(Departamento de Fitotecnia e Fitossanidade/UFMT)

Agradecimentos

São muitas as pessoas que, de uma forma ou de outra, me ajudaram ao longo deste trabalho, seja na parte escrita, nas pesquisas de artigos, nos bate papos, nas brincadeiras, enfim, cada um contribuiu com a maneira que pôde. Posso correr o risco de me esquecer de alguém mas, resumidamente, lembrarei das pessoas que contribuíram na execução deste estudo.

À prof^a Oscarlina Lúcia dos Santos Weber, por ter aceito o desafio de me orientar, pela sua paciência, incentivos e contribuições dadas ao longo deste trabalho.

À prof^a Eliana Freire Gaspar de Carvalho Dores, o meu agradecimento, pela sua dedicação, paciência no decorrer deste. O meu respeito e admiração pela sua pessoa e pesquisadora.

Aos meus professores e Ms Leandro Carbo e Ms Marcelo Cunha, pela boa vontade em sempre me ajudar nos momentos de dúvida.

Ao prof^o Ph. D. Cláudio Aparecido Spadotto, por aceitar a coorientação do meu mestrado, pelas contribuições e sugestões que possam ser acatadas.

Aos colegas do laboratório de Biocidas do Instituto de Química, pela grande ajuda na execução dos trabalhos práticos.

À Associação Matogrossense de Produtores de Algodão (AMPA) e a Fundação de Apoio a Cultura do Algodão (FACUAL) pelo apoio e grande ajuda no decorrer deste trabalho.

Ao Departamento de Química da Universidade Federal de Mato Grosso e ao Laboratório de Solos da Faculdade de Agronomia, pelo espaço onde foi realizado o trabalho.

À CAPES, pela concessão da bolsa, que muito me ajudou ao decorrer deste trabalho.

À minha família, principalmente, aos meus pais Dorvalino Mariot (in memoriam) e Dirce Mariot, pelo apoio, incentivos e que apesar da distância, sempre torceram por essa grande conquista.

Ao meu amado filho João Felipe, por ser hoje a maior motivação da minha constante luta pela vida.

Aos meus colegas do laboratório de química, em nome de Denise Grazielle Góis, Luana de Souza, Eucarlos Martins, Prof. Mário José Pereira, Leia Leal pelo apoio, bate papos e brincadeiras.

À Karen Cristina Gonçalves, pela ajuda com o mapa de localização, figura da topossequência da área estudada, descrição das trincheiras no campo e companhia nas coletas das amostras de solos.

*À Deus,
Pela vida e dons concedidos;
À minha família, especialmente à minha mãe e meu filho, fonte de orgulho, pelo amor,
compreensão e incentivos, os grandes responsáveis por eu ter vencido mais esta etapa da minha
vida.*

DEDICO

LIXIVIAÇÃO POTENCIAL DE PESTICIDAS EM LATOSSOLO CULTIVADO COM ALGODÃO

RESUMO

A contaminação de solos e águas pelo uso de pesticidas pode comprometer os ecossistemas e a saúde do homem. Este estudo foi desenvolvido com objetivos de simular a lixiviação em laboratório; determinar o coeficiente de sorção; determinar os atributos físico-químicos do solo diretamente relacionados a lixiviação de pesticidas e verificar o potencial do índice LIX na previsão da lixiviação dos pesticidas metolacoloro, endossulfam, clorpirifós, carbendazim e diurom. Para tanto, coletou-se amostras de solo, deformada e indeformada, de um LATOSSOLO AMARELO distrófico típico cultivado com algodão do município de Primavera do Leste (MT), nos horizontes Ap (0-20 cm), A/B (20-40 cm) e Bw1 (40-92 cm). Para o ensaio de sorção utilizaram-se amostra deformada, enquanto para o teste de lixiviação, em laboratório, a amostra utilizada foi indeformada. Para a previsão do potencial de lixiviação utilizou-se do índice LIX. Os elevados valores de Koc e os baixos valores de LIX indicaram um baixo potencial de lixiviação para os isômeros alfa e beta endossulfam, o que foi confirmado no teste de lixiviação em laboratório. O clorpirifós apresentou baixos valores de LIX o que indica baixo potencial de lixiviação deste pesticida. Os pesticidas carbendazim, diurom e metolacoloro apresentaram baixo potencial de lixiviação. No entanto, em comparação com as demais moléculas estes deveriam ser classificados como potencialmente contaminantes de águas subterrâneas. O LIX não conseguiu prever adequadamente o potencial de lixiviação dos pesticidas estudados.

Palavras-chave: contaminação, água subterrânea, sorção.

LEACHING POTENTIAL OF PESTICIDES IN AN OXYSOL CULTIVATED WITH COTTON.

ABSTRACT

The soil and water contamination caused by the usage of pesticides can compromise the ecosystems and human health. This study aimed to simulate pesticides leaching in laboratory conditions; determine the soil sorption coefficient of pesticides and the physical-chemicals attributes of soil directly related to pesticides leaching. The pesticides studied were metolachlor, endosulfan, chlorpyrifos, carbendazim, and diuron. For this, deformed and non-deformed soil samples were collected of an Oxysol cultivated with cotton from the municipality of Primavera do Leste (MT), in the horizons Ap (0-20 cm), A/B (20-40 cm) and Bw1 (40-92 cm). For the sorption experiment, the deformed sample was used, whereas for the leaching test, in laboratory, the sample used was a non-deformed column. For evaluation of the leaching potential, the LIX index was used. The high values of Koc and the low values of LIX indicated a low leaching potential for the alfa and beta endosulfan isomers that was confirmed in the leaching test in the laboratory. Chlorpyrifos presented low LIX values what indicates low leaching potential of this pesticide. The LIX values for carbendazim, diuron and metolachlor indicated low leaching potential, however, comparing with the other molecules, these should be classified as potentially groundwater contaminant as observed in the leaching experiment in the laboratory. The leaching potential was not appropriately evaluated by the LIX index for the pesticides studied.

Keywords: contamination, underground water, sorption.

LISTA DE FIGURAS

	Página
1 Estrutura do carbendazim.....	34
2 Estrutura do clorpirifós.....	35
3 Estrutura do diurom.....	37
4 Fórmulas estruturais dos isômeros alfa e beta endossulfam.....	38
5 Fórmula estrutural do metolacloro.....	39
6 Localização da área de estudo.....	41
7 Esquema do método utilizado para os ensaios de sorção com o endossulfam e o clorpirifós.....	45
8 Esquema de sorção do metolacloro, do carbendazim e do diurom.....	47
9 Esquema de análise de resíduos de pesticidas em água.....	53
10 Esquema de análise de resíduos de pesticidas em solo.....	55
11 Sorção do carbendazim no horizonte Ap, A/B e Bw1 do latossolo amarelo da região de Primavera do Leste – MT.....	60
12 Sorção do clorpirifós no horizonte Ap, A/B e Bw1 do latossolo amarelo da região de Primavera do Leste – MT.....	62
13 Sorção do diurom no horizonte Ap, A/B e Bw1 do latossolo amarelo da região de Primavera do Leste – MT.....	63
14 Sorção do alfa endossulfam no horizonte Ap, A/B e Bw1 do latossolo amarelo da região de Primavera do Leste – MT.....	64
15 Sorção do beta endossulfam no horizonte Ap, A/B e Bw1 do latossolo amarelo da região de Primavera do Leste – MT.....	66
16 Sorção do metolacloro no horizonte Ap, A/B e Bw1 do latossolo amarelo da região de Primavera do Leste – MT.....	66

LISTA DE TABELAS

	Página
1 Classificação da persistência de pesticidas baseado no tempo de meia vida.....	17
2 Pesticidas usados com maior freqüência na cultura do algodão na região de estudo.....	43
3 Concentração, quantidade de ingrediente ativo por área e por coluna e lixiviação.....	49
4 Alguns parâmetros físico-químicos dos pesticidas estudados.....	59
5 Índices LIX dos pesticidas estudados.....	71

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1 Uso de pesticidas no Brasil.....	13
2.2 Cultura do algodoeiro de Mato Grosso.....	14
2.3 Comportamento dos pesticidas no solo.....	16
2.3.1 Propriedades físico-químicas dos pesticidas.....	16
2.3.1.1 Tempo de meia vida.....	16
2.3.1.2 Coeficiente de sorção.....	17
2.3.2 Sorção.....	18
2.3.2.1 Fatores que influem os fenômenos sortivos.....	21
2.3.3 Degradação.....	24
2.3.4 Lixiviação.....	28
2.3.5 Alguns estudos sobre sorção e lixiviação.....	31
2.4 Características físico-químicas dos pesticidas estudados.....	33
2.4.1 Carbendazim.....	33
2.4.2 Clorpirifós.....	35
2.4.3 Diurom.....	36
2.4.4 Endossulfam.....	37
2.4.5 Metolacoloro.....	38
3 MATERIAL E MÉTODOS	40
3.1 Região de coleta das amostras.....	40
3.2 Levantamento dos pesticidas utilizados na cultura do algodão.....	41
3.3 Amostragem do solo para caracterização química e física.....	42
3.4 Parte experimental.....	42
3.4.1 Sorção dos pesticidas.....	42
3.4.1.1 Preparo das soluções padrão.....	42
3.4.1.2 Sorção do endossulfam e do clorpirifós.....	43
3.4.1.3 Experimento de sorção do metolacoloro, do carbendazim e do diurom.....	46

SUMÁRIO

11	1 INTRODUÇÃO
13	2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA
13	2.1 Uso de pastilhas no Brasil
14	2.2 Cultura do algodão de fibra Girassol
16	2.3 Comportamento das pastilhas no solo
16	2.4 Características físicas e químicas das pastilhas
18	2.4.1 Tempo de meia vida
17	2.4.2 Coeficiente de absorção
18	2.4.3 Biotica
21	2.4.3.1 Fatores que influem na fermentação enzimática
24	2.4.3.2 Degradação
28	2.4.4 Lixiviação
31	2.4.5 Alguns estudos sobre sorção e lixiviação
33	2.4.6 Características físico-químicas das pastilhas estudadas
33	2.4.7 Carbenazim
36	2.4.8 Clorpirifos
36	2.4.9 Diquat
37	2.4.10 Endossulfam
38	2.4.11 Metolazol
40	3 MATERIAL E MÉTODOS
40	3.1 Fertilizantes
41	3.2 Características físicas e químicas das pastilhas de algodão
42	3.3 Amostragem do solo para caracterização química e física
42	3.4 Análises químicas
43	3.4.1 Sorção das pastilhas
43	3.4.1.1 Preparo das soluções padrão
43	3.4.1.2 Sorção de endossulfam e de clorpirifos
48	3.4.1.3 Experimento de sorção de metolazol, ou carbenazim e de diquat

3.4.1.4 Análises cromatográficas.....	48
3.4.2 Ensaio de lixiviação em laboratório.....	48
3.4.2.1 Coleta do solo indeformado.....	48
3.4.2.2 Quantidade de pesticidas aplicados nas colunas de lixiviação.....	49
3.4.2.3 Teste de percolação.....	50
3.4.2.4 Equipamentos.....	50
3.4.2.5 Condições cromatográficas.....	50
3.4.2.6 Preparo de soluções e padrões para a curva de calibração.....	50
3.4.2.7 Método de análise de pesticida na solução percolada.....	52
3.4.2.8 Análise dos pesticidas no solo da coluna de lixiviação.....	53
3.4.3 Avaliação do potencial do índice LIX na previsão da lixiviação.....	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
4.1 Carbono orgânico total e argila do solo.....	58
4.2 Propriedades dos pesticidas.....	58
4.2.1 Sorção do carbendazim.....	60
4.2.2 Sorção do clorpirifós.....	61
4.2.3 Sorção do diurom.....	62
4.2.4 Sorção do endossulfam.....	63
4.2.4.1 Sorção do alfa endossulfam.....	64
4.2.4.2 Sorção do beta endossulfam.....	65
4.2.5 Sorção do metolacloro.....	66
4.3 Simulação da lixiviação.....	67
4.3.1 Pesticidas na água percolada.....	68
4.3.2 Distribuição dos pesticidas nas camadas de solo da coluna de lixiviação.....	68
4.4 Índice LIX obtido para os pesticidas estudados.....	70
5 CONCLUSÕES.....	74
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76

1. INTRODUÇÃO

A contaminação de solos e águas pelo uso de pesticidas pode comprometer os ecossistemas ambientais e a saúde do homem. À agricultura, de um modo geral, cabe um papel fundamental na produção de alimentos e de bens indispensáveis à vida e ao bem estar da população mundial. Aumentos na produtividade agrícola têm sido obtidos, mas com riscos para o ambiente, pois há aplicação cada vez mais intensa de pesticidas.

Os pesticidas aplicados na agricultura são distribuídos de maneira diferente no ambiente dependendo das suas propriedades físico-químicas, das características ambientais e da sua forma de uso. Muitos trabalhos (Silva, 1994; Mattos, 1998; Spadotto et al., 2001; Souza, 2005; Carbo et al., 2007) reportam a dinâmica de pesticidas em ambientes temperados, porém, poucos estudaram seu comportamento em ambiente tropical. Diversos estudos realizados (Dores e De-Lamônica-Freire, 2001; Martins, 2004; Souza, 2005; Spadotto, 2001; Spadotto, 2002) têm identificado a presença destas substâncias em águas. Dores et al (2003) em monitoramento em águas subterrâneas detectaram presença de alguns herbicidas, mostrando a vulnerabilidade dessas águas à contaminação por estas substâncias. Como a cotonicultura é uma atividade que demanda intenso uso de pesticidas, dessa forma tem sido considerada como potencialmente poluidora. Entretanto, não existem dados suficientes que permitam uma avaliação adequada deste impacto.

Para prevenir contaminações do ambiente é preciso conhecer com detalhe o comportamento e o destino dos pesticidas após sua aplicação. O destino do pesticida no ambiente está diretamente relacionado com suas propriedades físico-químicas, quantidade e frequência de uso, método de aplicação, características bióticas e abióticas do ambiente e condições meteorológicas.

Os mecanismos que determinam a distribuição dos pesticidas no ambiente como a lixiviação, carreamento superficial, volatilização, sorção e degradação serão melhor discutidos no decorrer deste trabalho.

A lixiviação corresponde ao transporte vertical dos pesticidas no perfil do solo juntamente com a água da chuva ou irrigação que desce pelos poros. É importante mencionar que diversos fatores relacionados ao solo, ao clima e à molécula do pesticida influenciam essa descida no solo.

Os modelos preditivos do comportamento ambiental dos pesticidas têm sido muito úteis nas tomadas de decisão sobre o uso dessas substâncias, mas necessitam ser validados regionalmente. Regiões cotonícolas de Mato Grosso, em razão do grande uso de pesticidas, constituem-se áreas prioritárias para esse tipo de estudo, cujos objetivos foram: (1) simular a lixiviação em laboratório dos pesticidas metolaclo, endossulfam, clorpirifós, carbendazim e diurom; (2) determinar o coeficiente de sorção destas moléculas e (3) verificar o potencial do índice LIX na previsão de lixiviação das moléculas estudadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Uso de pesticida no Brasil

Apesar de ser um importante consumidor de pesticida, o Brasil, em 2006 apresentou um total consumido de US\$ 3,920 bilhões em 2006, representando um decréscimo de 7,6% quando comparado à safra anterior. No entanto, a previsão do setor de defensivos para 2007 é de aumento no faturamento das vendas, em torno de 10% em relação ao ano anterior, em função de vários fatores como: a) incremento na quantidade vendida do insumo; b) aumento da área plantada da cana-de-açúcar e do milho-safrinha; c) bons preços internacionais de soja, milho e algodão; d) cotações internacionais do café acima da média histórica, permitindo alcance de maior rentabilidade na exploração; e f) perspectivas favoráveis para o setor florestal (SINDAG, 2007).

Segundo dados do IBGE (2007), dentre os vinte e cinco produtos analisados, dezessete apresentaram variação positiva na estimativa de produção com relação ao ano anterior, com destaque para o algodão herbáceo em caroço com 31,2%.

Em 2006, segundo o SINDAG (2007), o mercado de defensivos apresentou desempenho diferenciado para os diversos cultivos. O consumo de defensivos aumentou no caso da cana-de-açúcar, do feijão (19,6%) e da fruticultura (4,3%). Em contrapartida, vendas em decréscimo foram notadas

para algodão, amendoim, banana, fumo, milho, trigo e uva. E diferente do que imaginávamos até então, a soja é a principal consumidora de defensivos no Brasil, tendo sido responsável, conforme dados do SINDAG (2007), em 2006, por 38,5% do valor total das vendas. Em segundo lugar, aparece a cana-de-açúcar (12,6%), seguida de algodão herbáceo (10,3%), milho (7,5%), café (4,9%) e citros (4,2%), o que perfaz, somente essas seis culturas, 78,0% do valor comercializado nesse ano. Considerando-se as vendas para tratamento de sementes de soja, algodão e milho, a participação desse conjunto de culturas passa para 81,7% do valor total comercializado.

Calcula-se que atualmente são usadas cerca de 1.500 substâncias diferentes com ação pesticida (ingredientes ativos) em todo o mundo. O Brasil está entre os principais consumidores mundiais de pesticidas. O consumo de pesticidas no Brasil é de aproximadamente 3,2 kg de ingrediente ativo por hectare, ocupando, assim, a quinta posição num "ranking" liderado pela Holanda, que consome, aproximadamente, 10 kg de ingrediente ativo por hectare (ISN, 2004). No exame do comportamento das vendas, em termos de valor, por Unidade da Federação, São Paulo se destacou como o maior Estado consumidor em 2006, representando 21,7% das vendas nacionais em termos de produto comercial e 20,6% em valor, ou seja, US\$ 808,2 milhões; seguido de Mato Grosso (17,9%), Paraná (13,4%), Rio Grande do Sul (10,4%), Minas Gerais (9,0%), Goiás (8,8%), Bahia (6,0%) e Mato Grosso do Sul (4,7%). As demais Unidades da Federação, juntas, responderam por 9,2% (SINDAG, 2007).

2.2 A cultura do algodoeiro no estado de Mato Grosso

O Brasil, segundo Agriannual (2007), se destaca como uma das maiores produtividades do mundo, graças ao alto grau tecnológico das lavouras do Centro-Oeste, onde a cotonicultura está cada vez mais profissionalizada. Mas o cotonicultor brasileiro vem enfrentando dificuldades financeiras para o plantio. Adversidades climáticas, que reduziram a

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that proper record-keeping is essential for the success of any business and for the protection of the interests of all parties involved. The document also outlines the various methods and techniques used to collect and analyze data, and provides a detailed description of the results of the study. The second part of the document discusses the various factors that can affect the accuracy of the data, and provides a detailed description of the methods used to minimize these effects. The document also outlines the various methods and techniques used to collect and analyze data, and provides a detailed description of the results of the study.

The following table shows the results of the study, and provides a detailed description of the methods used to minimize these effects. The document also outlines the various methods and techniques used to collect and analyze data, and provides a detailed description of the results of the study. The following table shows the results of the study, and provides a detailed description of the methods used to minimize these effects. The document also outlines the various methods and techniques used to collect and analyze data, and provides a detailed description of the results of the study.

The following table shows the results of the study, and provides a detailed description of the methods used to minimize these effects. The document also outlines the various methods and techniques used to collect and analyze data, and provides a detailed description of the results of the study. The following table shows the results of the study, and provides a detailed description of the methods used to minimize these effects. The document also outlines the various methods and techniques used to collect and analyze data, and provides a detailed description of the results of the study.

produtividade em duas safras seguidas, preços internacionais deprimidos e taxa de câmbio desfavorável diminuíram a rentabilidade e a competitividade frente ao produto em outros países. Ademais, os custos de produção no Brasil são muito elevados, em razão do atraso de adoção de plantio de variedades transgênicas, que poderiam reduzir as despesas com defensivos.

Mesmo assim, há previsão de aumento de área para a safra 2006/07. Afinal, trata-se de uma das poucas culturas com boa perspectiva de mercado. O algodão não tem os problemas de rentabilidade da soja e do milho no Centro-Oeste e se beneficia do menor custo de logística. O limite da expansão é a capacidade financeira do cotonicultor.

Diferentemente de concorrentes como a China, Estados Unidos, Índia, Paquistão, o Brasil, o quinto colocado, entre os maiores produtores mundas de algodão em pluma desfruta de condições excepcionais para expandir sua produção algodoeira. As lavouras brasileiras, na maioria das áreas, não precisam ser irrigadas e ainda conta a favor do crescimento a forte estrutura associativa dos produtores, organizados na Associação Brasileira de Produtores de Algodão (ABRAPA).

Além disto, na safra 2006/07, os lucros com o algodão podem diminuir muito nos Estados Unidos. As razões para isso são: o alto custo de produção, a redução da produtividade e diminuição da ajuda do governo (retirada do subsídio para a exportação do algodão). A possível redução de lucratividade tende a resultar em diminuição da área plantada naquele país na safra 2007/08 (Agrianual, 2007).

Com base nas estimativas levantadas pelo IBGE (2007), a área colhida no Brasil cresce de 899 mil hectares em 2006 para mais de 1,03 milhão de hectares em 2007. Desta forma, as estimativas de produção sofrem aumento de 26,9%, ou seja, de 2.884 mil toneladas em 2006 para 3.661 mil toneladas em 2007.

Em 2006 a área colhida de algodão em caroço foi estimada em aproximadamente 379 mil hectares. Certamente, com as constantes elevações no preço da commodity, a diminuição de área de plantio nos EUA

e o constante aumento do consumo na China, a área de plantio no estado do Mato Grosso tende a aumentar (Agrianual, 2007).

Apesar de todas as ameaças ao desenvolvimento da produção e exportação da fibra, o Brasil tem grande potencial para expandir sua área agrícola e seguir crescendo na cotonicultura. No entanto, a cultura do algodão requer a aplicação intensiva de insumos, especialmente de pesticidas, para garantir tais níveis de produtividade e qualidade de fibra.

2. 3 Comportamento dos pesticidas no solo

2.3.1 Propriedades físico-químicas dos pesticidas

2.3.1.1 Tempo de meia-vida ($t_{1/2}$)

O valor de meia-vida expressa o tempo em que 50% da quantidade inicial de um pesticida encontra-se dissipado, de alguma forma. Essa propriedade é dependente dentre outros fatores, da solubilidade, da temperatura, do pH, da sorção e da volatilização (Spadotto, 2002). A dissipação compreende os processos de mineralização, degradação, formação de resíduos ligados, absorção e transporte (volatilização, lixiviação e escoamento superficial) (Regitano, 2002). É um indicador da rapidez de decomposição de um pesticida no solo e pode ser classificada conforme anotado na Tabela 1.

A decomposição dos pesticidas segue, em geral, a equação logarítmica neperiana: onde: k é a constante de degradação, H é a quantidade do pesticida remanescente no solo e t é o tempo após a aplicação.

$$\ln(H) = - kt \quad (\text{eq. 1})$$

TABELA 1. Classificação de persistência de pesticidas baseado no tempo de meia vida (Ibama, 1990).

Número	Meia-vida (dias)	Classificação
1	< 30	Não persistente
2	30 – 180	Medianamente persistente
3	180 – 360	Persistente
4	> 360	Altamente persistente

2.3.1.2 Coeficiente de sorção (K_d)

Os guias dos defensivos normalmente trazem consigo alguns coeficientes relacionados à sorção das moléculas, os quais algumas vezes são motivos de confusão. Os principais coeficientes de sorção são o K_d (coeficiente de partição, ou de sorção linear), o K_f (coeficiente de Freundlich para sorção ou desorção) e o K_{oc} (coeficiente de partição ou de sorção linear normalizado para o carbono orgânico).

O coeficiente K_d refere-se à relação entre a fração sorvida e a fração em solução em equilíbrio de uma determinada molécula, desconsiderando-se o efeito da concentração. Isto é, o fenômeno de sorção é considerado linear, o que muitas vezes não é verdade (Regitano, 2002).

O coeficiente de Freundlich (K_f) é um parâmetro extraído da equação de Freundlich para isothermas ($S = K_f C_e^N$), na qual S representa a concentração sorvida da molécula, C_e , a concentração em solução em equilíbrio e N o grau de linearidade da isoterma. Nesse sentido, o K_f , assim como o K_d , refere-se a sorção, todavia, traz o efeito da concentração. Quando o valor de N é igual a 1, significa que a isoterma é linear e, portanto, $K_f = K_d$. Como a sorção da maioria das moléculas está relacionada à matéria orgânica do solo, o coeficiente K_{oc} foi convencionado para ser aplicado em modelos de simulação, pois com o valor de K_{oc} médio da literatura e com conteúdo de carbono orgânico do solo, pode-se estimar o valor de K_d (Regitano, 2002).

O valor de K_{oc} expressa o quanto um pesticida sorve à matéria orgânica expressa como teor de carbono orgânico de um determinado solo.

TABLE 1. Classification of the different types of boundary conditions.

Boundary Condition	Mathematical Form	Classification
Dirichlet	$u = g$	Essential
Neumann	$\frac{\partial u}{\partial n} = h$	Natural
Robin	$\alpha u + \beta \frac{\partial u}{\partial n} = \gamma$	Mixed

3.1.1. Classification of boundary conditions

The boundary conditions are classified into three types: Dirichlet, Neumann, and Robin. Dirichlet conditions specify the value of the function u on the boundary, while Neumann conditions specify the value of the normal derivative $\frac{\partial u}{\partial n}$. Robin conditions are a combination of Dirichlet and Neumann conditions, where both the function and its normal derivative are specified on the boundary.

Essential boundary conditions are those that specify the value of the function u on the boundary. Natural boundary conditions are those that specify the value of the normal derivative $\frac{\partial u}{\partial n}$ on the boundary. Mixed boundary conditions are those that specify both the value of the function u and its normal derivative $\frac{\partial u}{\partial n}$ on the boundary.

The classification of boundary conditions is important because it determines the type of solution that can be used to solve the problem. For example, Dirichlet conditions are typically solved using the method of images, while Neumann conditions are typically solved using the method of residues.

In the case of Dirichlet conditions, the boundary values are specified, and the problem is solved by finding a function that satisfies the boundary conditions and the Laplace equation. In the case of Neumann conditions, the normal derivative is specified, and the problem is solved by finding a function that satisfies the boundary conditions and the Laplace equation. In the case of Robin conditions, both the function and its normal derivative are specified, and the problem is solved by finding a function that satisfies the boundary conditions and the Laplace equation.

The classification of boundary conditions is also important because it determines the type of solution that can be used to solve the problem. For example, Dirichlet conditions are typically solved using the method of images, while Neumann conditions are typically solved using the method of residues.

O seu valor pode ser obtido experimentalmente por meio de dados de sorção (equação 2):

$$K_{oc} = \frac{K_d}{\% CO} \times 100 \quad (\text{eq.2})$$

Segundo Roy (1994), para o uso do K_{oc} descrever o comportamento de um pesticida no solo, deve-se reconhecer suas limitações quais sejam K_d (ou K_f) descreve corretamente o particionamento do soluto entre o solo e a solução, em situações de equilíbrio; Os valores de K_{oc} se aplicam a sistemas relativamente diluídos ou sistemas em que o termo $1/n$ da equação de sorção de Freundlich estiver próximo; Os valores de K_{oc} somente estimam a sorção como uma função do teor de carbono orgânico do solo ou os materiais deste e não levam em consideração a contribuição dos sítos hidrofóbicos inorgânicos do mineral. Esta última condição torna-se especialmente significativa em ambientes com baixa teor de carbono orgânico, caso dos aquíferos. Quando o teor de carbono orgânico for menor que 0,5 %, a fração mineral se torna dominante no comportamento sortivo de substâncias apolares.

A Agência de Proteção Ambiental considera que, para a análise preliminar de riscos de contaminação de águas subterrâneas por pesticidas, considera como contaminantes, em potencial, aqueles que atendem aos seguintes critérios: solubilidade em água maior do que 30 mg/L; coeficiente de sorção à matéria orgânica do solo – K_{oc} menor que 300 – 500; meia vida no solo maior que 2 – 3 semanas; meia vida na água maior que 25 semanas (Krueger & Seiker, 1984).

2.3.2 Sorção

O termo genérico refere-se aos processos de retenção de forma geral sem distinção aos processos específicos de adsorção, absorção e/ou precipitação. A sorção é fenômeno com características próprias, pois depende em grande parte da ação recíproca das partículas constitutivas de

adsorvente e do adsorvato. Por isso, uma substância pode adsorver intensamente um material e não adsorver outro (Regitano, 2002).

A seletividade é uma das características mais importantes da adsorção, isto porque, através deste fenômeno, métodos de extração e análises de boa eficácia foram implantados, possibilitando a construção de aparelhos sofisticados como, por exemplo, o CG (Cromatografia Gasosa), HPLC (Cromatografia Líquida de Alta Performance) e muitos outros tipos, que possuem como fundamento do método a adsorção.

O fenômeno da sorção pode atuar de diversas formas sobre a persistência e a mobilidade dos pesticidas no solo. Um dos aspectos a ponderar é a possibilidade de alteração nos padrões de degradação dos pesticidas. No caso da degradação biológica, realizada pela microfauna e microflora do solo, a adsorção tende a tornar os pesticidas menos disponíveis para os organismos, uma vez que diminui a concentração dos tóxicos na solução do solo (Alencar et al., 1998). Com respeito à degradação não biológica, também chamada degradação química, o efeito torna-se mais dependente da estrutura química do pesticida individual considerado. Nesse contexto, a decomposição pode ser acelerada devido a efeitos catalíticos da interação pesticida-adsorvente; ou desacelerada por diminuição da concentração do pesticida na solução do solo tornando-o menos provável o contato com reagentes decompositores naturais ou dificultando a exposição à luz solar, cujo componente ultravioleta é ativo agente de degradação (Alencar et al., 1998).

Moléculas de pesticidas fracamente adsorvidas, porém resistentes do ponto de vista da decomposição, estão sujeitas a lixiviação e penetram até camadas muito profundas do solo. Existem, então, riscos potenciais de elas atingirem e contaminarem águas subterrâneas (Cheng, 1990).

Já os pesticidas fortemente adsorvidos são resistentes à lixiviação. Eles podem ser incorporados a camadas mais profundas através do processo de atração. Caso permaneçam nas camadas mais superficiais do solo, dependendo da topografia e da cobertura vegetal do terreno, fica possível o carreamento de particulados contaminados pelas enxurradas ou

ventos e seu conseqüente acúmulo em locais mais ou menos distantes do foco original de aplicação. Os locais receptores mais importantes desse carreamento costumam ser rios, lagos e fontes. Nesses pontos, o acúmulo facilita a entrada dos tóxicos nas cadeias alimentares de organismos não-alvos (Cheng, 1990).

De forma geral, a forte adsorção de moléculas de um pesticida ao solo provoca aumento da persistência desse composto. Entende-se por persistência o período de tempo durante o qual certa substância permanece inalterada em determinado meio (Alencar et al., 1998).

Como usualmente a cinética da dessorção é lenta, ocorre a liberação contínua e em muito baixa concentração do próprio composto e/ou seus subprodutos, tóxicos ou não tóxicos; não são conhecidas as conseqüências em longo prazo desta situação. No entanto, a mudança brusca e imprevista das condições ambientais, alterando fatores como aeração, umidade, temperatura e pH do solo, poderia provocar uma liberação repentina e massiva do composto, de modo a causar intoxicações mais perceptíveis (Mendes, 1990).

O comportamento dos pesticidas no solo é tornado complexo pela existência de numerosas interações entre as fases sólidas, líquidas e gasosas, bem como entre os componentes vivos e não-vivos. A complexidade do sistema é um obstáculo para o entendimento preciso dessas interações (Alencar et al., 1998).

A adsorção de pesticidas nas superfícies sólidas dos solos depende principalmente das interações pesticida-água, pesticida-colóide, todas operando simultaneamente. O esclarecimento da atuação de cada componente em particular é adicionalmente dificultado pela ampla variedade de propriedades físico-químicas dos diferentes pesticidas, pela complexidade das superfícies coloidais e pela composição variável da solução do solo (Cheng, 1990).

A adsorção consiste no fenômeno da acumulação de moléculas, átomos ou íons de uma substância na superfície de outra. Dito de outra

forma, a adsorção é o aumento de concentração de uma substância na interface de um sistema de duas fases imiscíveis. Ela ocorre pelo fato que os átomos de qualquer superfície não possuem as forças de atração perpendiculares sobre o plano balanceadas e, portanto, têm certo grau de insaturação que pode ser satisfeito atraindo outras moléculas a partir do meio circundante (Mendes, 1993).

A adsorção de pesticidas depende dos teores de matéria orgânica, de argila e de óxidos de ferro e de alumínio, este último com efeito mais pronunciado em solos tropicais altamente intemperizados. A presença de alguns grupos funcionais como $-OH$ e $-NH_2$ na estrutura das moléculas favorece a adsorção dos produtos, principalmente na fração húmica dos solos (Spadotto, 2002).

No Brasil há diversos trabalhos sobre sorção de pesticidas em solos no (Lanças et al., 1994; Tavares et al., 1996; Mattos, 1998; Zanella et al., 2000; Oliveira Jr et al., 2001; Carbo et al., 2007) e no mundo (Sabatini; Austin, 1990; Cheah et al., 1997; Beltran et al., 1998; Singh, 2000; Sheng et al., 2001; Daniel et al, 2002; Nemeth-Konda et al., 2002).

2.3.2.1 Fatores que influenciam os fenômenos sortivos

a) Área superficial

A sorção é essencialmente um fenômeno de superfície. A área superficial de um material depende das dimensões de suas partículas. Com o aumento da superfície relativa, cresce também a proporção de átomos, moléculas ou íons situados externamente na superfície das partículas. As unidades estruturais situadas no interior do sólido têm suas forças de valência ou simples forças de atração intermolecular completamente compensadas. Outra é, entretanto, a situação dos átomos, moléculas ou íons superficiais, que não têm aquelas forças inteiramente compensadas. Em consequência desse estado de não saturação à superfície dos sólidos, as entidades aí situadas tendem a satisfazer suas forças residuais atraindo moléculas ou íons do meio circundante, que tanto pode ser uma fase gasosa como uma fase líquida (Senesi, 1992).

A área é fator determinante da extensão da adsorção, fenômeno exclusivamente de superfície. Mantendo-se constantes todos os outros fatores, a quantidade de uma substância adsorvida a outra é proporcional à área livre do adsorvente. É esta a razão de se usarem sob a forma pulverulenta os adsorventes com empregos práticos. Área ou superfície específica é a área livre capaz de ser recoberta pelo adsorvato, de uma amostra do adsorvente com massa unitária. Esta é uma grandeza importante na investigação quantitativa da adsorção (e na avaliação da capacidade de adsorção de um adsorvente). A medição dessa grandeza é delicada e exige cuidadoso trabalho experimental (Mendes, 1993).

Certos tratamentos conseguem aumentar grandemente a área específica, que atinge valores bem elevados nos bons adsorventes ($1.500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, por exemplo). Esses tratamentos, denominados ativação do adsorvente, são específicos para a substância em questão e podem ser químicos ou físicos, como a trituração, calcinação ou lavagem com soluções apropriadas. Muitas vezes a ativação provoca a formação de poros no sólido, o que he aumenta a superfície livre. Em outras, provoca a multiplicação de lugares da superfície favoráveis à adsorção: são os centros ativos, em que se vão fixar as moléculas do adsorvato (Mendes, 1993).

b) Temperatura

O segundo fator que influencia na adsorção é a temperatura, cujo aumento favorece a dessorção, diminuindo conseqüentemente a adsorção. Este fenômeno tem conseqüências práticas importantes: havendo interesse em dessorver uma substância, recorre-se ao aquecimento. Ao contrário, havendo interesse em aumentar a quantidade de substância adsorvida, recorre-se ao resfriamento. Esta idéia orienta, por exemplo, o processo de obtenção de alto vácuo por resfriamento de um recipiente que contenha um adsorvente apropriado, como é o caso das dessecadoras. Estas utilizam o cloreto de cálcio (CaCl_2) anidro e/ou sílica devidamente ativada a temperaturas relativamente altas. Com a diminuição gradativa da temperatura, aumenta a capacidade destas substâncias de adsorverem a umidade

presente no ar, diminuindo a pressão no interior deste aparelho (Senesi, 1992).

c) Pressão

Outro fator que governa a adsorção é a pressão, ou no caso de substâncias dissolvidas em fase líquida, a concentração. Na adsorção de um gás por um sólido, a quantidade de gás adsorvido cresce com o aumento da pressão, mantendo-se constantes os outros fatores. A curva que representa essa dependência dá-se o nome de isoterma de adsorção (Mendes, 1993).

Existem processos de separação de misturas gasosas que se baseiam na adsorção seletiva de um ou mais componentes pelo sólido adsorvente, como por exemplo, o PSA (Pressure Swing Adsorption) o qual possibilita a separação do oxigênio do ar através da adsorção no zeólito 5. Este fenômeno é possível devido o azoto (N_2) ser 2,5 vezes mais adsorvido que o oxigênio neste material (Ruthven, 1994).

d) Matéria orgânica

O material proveniente da acumulação e decomposição de restos de origem vegetal e animal é denominada matéria orgânica do solo. No solo esta é decomposta por microrganismos passando por diversas e complexas transformações até o momento em que não é mais possível reconhecer sua origem, quando então assume uma coloração escura (Regitano, 2002).

Logo, a matéria orgânica do solo forma-se a partir de carboidratos, ligninas, taninos, glicosídeos, ácidos orgânicos, sais orgânicos, ésteres, gorduras, óleos, compostos nitrogenados provenientes principalmente de proteínas ou aminoácidos, alcalóides, pigmentos como a clorofila, carotenóides, antocianinas e antoxantinas, entre outros componentes que são agregados ao solo provenientes de diversas fontes. Esta é formadora de sítios ativos, o que contribui para a maior sorção e formação de resíduos ligados de pesticidas (Vieira, 1999). Observado este fato, torna-se importante conhecer a dinâmica da matéria orgânica no solo.

The first part of the report is devoted to a general survey of the progress of the work during the year. It is found that the work has been carried on in accordance with the programme of work laid down at the beginning of the year. The following are the main results of the work:

1. The first part of the report is devoted to a general survey of the progress of the work during the year. It is found that the work has been carried on in accordance with the programme of work laid down at the beginning of the year.

2. The second part of the report is devoted to a detailed account of the work done in each of the departments. It is found that the work has been carried on in accordance with the programme of work laid down at the beginning of the year.

3. The third part of the report is devoted to a general summary of the work done during the year. It is found that the work has been carried on in accordance with the programme of work laid down at the beginning of the year.

The following are the main results of the work:

1. The first part of the report is devoted to a general survey of the progress of the work during the year. It is found that the work has been carried on in accordance with the programme of work laid down at the beginning of the year.

2. The second part of the report is devoted to a detailed account of the work done in each of the departments. It is found that the work has been carried on in accordance with the programme of work laid down at the beginning of the year.

3. The third part of the report is devoted to a general summary of the work done during the year. It is found that the work has been carried on in accordance with the programme of work laid down at the beginning of the year.

Dentre os componentes do solo capazes de influenciar os processos de retenção e transformação dos pesticidas, a matéria orgânica do solo (MOS) ocupa o papel mais importante, servindo como fonte de energia e nutrientes aos microrganismos (muitos deles capazes de metabolizar os defensivos agrícolas), fontes de sítios ativos no processo de retenção e como estabilizador estrutural e tampão químico para os defensivos agrícolas. Recentemente, muitas publicações têm enfatizado a estrutura micelar (e não macromolecular) da matéria orgânica do solo e seu potencial em promover interações hidrofóbicas com os pesticidas orgânicos (Regitano, 2002).

Por exemplo, solos com maior teor de matéria orgânica tendem a reter maior quantidade de pesticidas na camada superficial, diminuindo assim a sua movimentação. Além disso, solos com maior teor de matéria orgânica possuem maior atividade microbiana, o que possibilita uma degradação mais rápida dos pesticidas pela ação dos microrganismos. No entanto, alguns pesticidas possuem baixa afinidade com a matéria orgânica do solo e, portanto, apresentam alto potencial de lixiviação devido à menor retenção pelo solo. Diante disso, ao se analisar a possibilidade de contaminação do lençol freático por pesticidas é necessário que se leve em conta todos os fatores envolvidos (Scorza Jr., 2003).

A fração argila do solo ocupa um papel secundário, mas ainda importante na sorção dos defensivos agrícolas, principalmente quando o teor de MOS é menor que 1%. Quando o seu teor é maior que 1%, a MOS encontra-se revestindo grande parte das frações minerais do solo, principalmente os minerais de argila, tornando-se a fração mais exposta para que ocorram interações hidrofóbicas (Regitano et al., 2000).

2.3.3 Degradação

A degradação refere-se à mudança na estrutura química do pesticida, e o subproduto resultante desta transformação passa a exibir reatividade, toxicidade, propriedade e destino distintos ao da molécula original. Os defensivos são visualizados pelos microrganismos como uma outra fonte

qualquer de substrato orgânico, do qual eles podem obter os nutrientes e a energia necessária para as suas reações biossintéticas (Regitano, 2002). O autor salienta que estas transformações bioquímicas não implicam necessariamente na completa mineralização do defensivo às formas inorgânicas estáveis de C, H, N e P, podendo o pesticida estar sujeito somente a processos parciais de transformação.

Conforme Spadotto (2002), na ausência de informações quantitativas sobre a dependência funcional da degradação de compostos orgânicos no solo e parâmetros ambientais, o potencial de degradação de uma dada substância é descrito como um valor de meia-vida, assumindo degradação de primeira-ordem (equação 3). A meia-vida representa a combinação da influência da degradação em todas as fases, e a taxa de primeira-ordem de degradação é uma constante usualmente medida pela determinação da fração de um dado inicial quantificado do pesticida remanescente aplicado após um tempo (t) de acordo com:

$$M_t = M_0 \cdot \exp(-K \cdot t) \quad (\text{eq. 3})$$

E a taxa de degradação de primeira-ordem (k) do pesticida é obtido pela equação 4:

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad (\text{eq. 4})$$

onde:

M_0 é a massa inicial do pesticida no solo,

M_t é a massa remanescente no solo após um tempo t e ln um logaritmo natural.

Em um ambiente uni-dimensional e de porosidade homogênea, a equação da massa de conservação para um único pesticida não-reativo sofre um declínio que possivelmente pode ser descrito pela equação 5:

$$\frac{\partial \theta C}{\partial t} = - \frac{\partial q_s}{\partial z} \quad (\text{eq. 5})$$

onde:

C e q_s são concentração e fluxo do pesticida, respectivamente, θ representa o conteúdo volumétrico da água do solo, t é o tempo e z é a profundidade.

Ignorando o transporte da fase sorvida, dispersão hidrodinâmica, e difusão, o fluxo de massa da solução pode ser descrita conforme as equações 6,7 e 8:

$$q_s = q \cdot C \quad (\text{eq. 6})$$

onde: q é o fluxo de água do solo. Por isso,

$$\frac{\partial \theta C}{\partial t} = - \frac{\partial v C}{\partial z} \quad (\text{eq. 7})$$

ou

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial v C}{\partial z} \quad (\text{eq. 8})$$

onde: v é a velocidade efetiva de convecção do soluto para um pesticida não reativo e ela é dada pela equação 9:

$$v = \frac{q}{\theta} \quad (\text{eq. 9})$$

Portanto, quando se considera o fluxo de massa na fase solução do solo, os dois processos dominantes para transportes de pesticidas no solo são o vapor e a difusão líquida. Quando o fluxo de massa por convecção é pequeno ou desprezível, o pesticida está apto para mover-se através do solo somente por difusão líquida ou vapor. Muitos modelos de transporte químico no solo incluem um período de dispersão na equação de fluxo de massa para avaliação na velocidade da água, contudo para médias de fluxo de água em solos homogêneos, este tempo é relativamente sem importância.

Quando se conduz testes de avaliação de lixiviação, a mobilidade de convecção pode ser classificada pelo conceito de tempo de convecção (tc), o qual é definido segundo a equação 10:

$$tc = \frac{L}{v} = \frac{L.\theta}{q} \quad (\text{eq. 10})$$

onde: L representa a distância da água subterrânea. Para um pesticida reativo o tempo de convecção (tc') é representado pela equação 11:

$$tc' = \frac{L.\theta}{q} .RF \quad (\text{eq. 11})$$

onde: RF é o fator de retardação do pesticida e, caso não se considere a volatilização, o RF obtido pela equação 12:

$$RF = 1 + \frac{Ds.Kd}{\theta} = \frac{Ds.CO.Koc}{\theta} \quad (\text{eq. 12})$$

onde: Ds é para a densidade do solo; Kd é o coeficiente de sorção do pesticida; CO é o conteúdo de carbono orgânico total do solo e o Koc é a constante de primeira ordem normalizado para o conteúdo de carbono orgânico.

A maioria dos compostos orgânicos xenobióticos, tais como agroquímicos em geral, não se perpetuam no ambiente, pois podem ser biodegradados pela ação de organismos vivos presentes na natureza, que atacam a estrutura molecular destes compostos orgânicos. Os microrganismos pela sua capacidade degradadora, participam de forma significativa na eliminação ou redução de acentuados níveis de pesticidas empregados na agropecuária. No entanto, dependendo da natureza qualitativa e quantitativa do composto empregado e das características

gerais do solo, pode ocorrer o acúmulo em índices considerados tóxicos (Vidal, 2001).

De acordo com García (1997), assim como outras substâncias químicas, os pesticidas se degradam no ambiente pela influência de fatores bióticos e abióticos, mediante diversas reações. Os produtos finais do processo de degradação dos biocidas são: dióxido de carbono, água, sais minerais, metabólitos naturais e substâncias húmicas, as quais incorporam algumas destes por meio de reações de polimerização, oxidação e redução.

2.3.4 Lixiviação

Na agricultura moderna, grande parte do controle de pragas, plantas daninhas e doenças é, ainda, realizado por meio de métodos químicos com a utilização de pesticidas. Esses, por sua vez, ao serem depositados no solo passam por diferentes processos de dissipação como, por exemplo, escoamento superficial e lixiviação. A importância e magnitude de cada um desses processos de dissipação dependem de vários fatores como natureza e propriedade dos solos, topografia, característica físico-química dos pesticidas, práticas de manejo do solo, tipo de cultura, condições climáticas etc.

Diante das crescentes evidências sobre a presença de pesticidas no lençol freático e em águas superficiais em regiões temperadas (Leistra e Boesten, 1989; Domagalski e Dubrovsky, 1992; Legrand et al., 1992; Faasen, 1995) e tropicais (Caldas et al., 1999; Dores e De-Lamonica-Freire, 2001; Laabs et al., 2002), pesquisadores no mundo inteiro têm somado esforços para criar alternativas que minimizem o impacto desses produtos no ambiente.

Dentre os principais processos de dissipação de pesticidas no solo, o transporte de pesticidas por lixiviação tem sido apontado na literatura como o principal mecanismo causador da contaminação de lençol freático e águas superficiais (Flury, 1996). Carter (2000) relata que o transporte de pesticidas por lixiviação pode chegar a 1% do total aplicado e, em casos excepcionais, a 5%. Para ilustração de quanto representa esta porcentagem, toma-se

como exemplo o herbicida atrazina. Considerando que a legislação brasileira (BRASIL, Ministério da Saúde, portaria nº1469 de 29/12/2000) determina que a concentração máxima admissível de atrazina em água potável seja de 2 µg/L, este limite pode representar aproximadamente 0,1% da dose aplicada considerando esta de 2,5 kg/ha e que 100 mm de água chegue ao lençol freático por ano. Ou seja, o processo de lixiviação pode transportar 10 vezes o valor máximo admitido da presença de atrazina em água potável estabelecido pela legislação brasileira.

Segundo Mattos (1998) quando se introduz ao meio ambiente, os pesticidas inevitavelmente migrarão aos solos, podendo passar por fotodecomposição, volatilização, degradação biológica e química, absorção por plantas ou adsorção, e serem transportados por escoamento superficial (superfície), fluxo de capilaridade (transição) ou serem diretamente lixiviados perfil de solo abaixo (subsolo). Diante desse cenário, torna-se evidente a necessidade de se estudar a lixiviação de pesticidas em solos agrícolas brasileiros com intuito de adquirir um melhor entendimento sobre os processos e mecanismos que o governam e, em um futuro próximo, adquirir conhecimento suficiente para que se estabeleçam algumas áreas de risco de contaminação ambiental por pesticidas.

Diversos estudos têm mostrado que pesticidas considerados pouco móveis foram transportados para camadas mais profundas do solo (Kladivko et al., 1991; Flury et al., 1995; Traub-Eberhard et al., 1995; Laabs et al., 2000; Reichenberger et al., 2002), evidenciando assim a ocorrência do transporte preferencial de pesticidas através dos macroporos.

A lixiviação corresponde ao transporte vertical dos pesticidas no perfil do solo juntamente com a água da chuva ou irrigação que desce pelos poros. Esta forma de transporte tem sido apontada como a principal causadora da contaminação de águas subterrâneas (lençol freático). É importante mencionar que diversos fatores relacionados ao solo, ao clima e à molécula do pesticida influenciam essa descida no solo. Por exemplo, solos com maior teor de matéria orgânica tendem a reter maior quantidade de pesticidas na camada superficial, diminuindo assim a sua movimentação.

Além disso, solos com maior teor de matéria orgânica possuem maior atividade microbiana, o que possibilita uma degradação mais rápida dos pesticidas pela ação dos microrganismos. No entanto, alguns pesticidas possuem baixa afinidade com a matéria orgânica do solo e, portanto, apresentam alto potencial de lixiviação devido a uma menor retenção pelo solo. Diante disso, ao se analisar a possibilidade de contaminação do lençol freático por pesticidas é necessário que se leve em conta todos os fatores envolvidos (Scorza Jr., 2003).

Modelos matemáticos para simulação da lixiviação de pesticidas em solos têm sido desenvolvidos como ferramentas para auxiliar em avaliações quantitativas sobre o impacto ambiental desses compostos em recursos hídricos (Nofziger e Hornsby, 1986; Hutson e Wagenet, 1992; Jarvis 2000; Leistra et al., 2002; Tiktak et al., 2002). De uma maneira geral, esses simuladores são divididos em dois grandes grupos (Boesten, 2000): (i) simuladores para fluxo cromatográfico (SFC) e, (ii) simuladores para fluxo preferencial (SFP).

A dinâmica do pesticida no solo é governada por processos de retenção, transformação e transporte, e pela interação entre eles (Spadotto, 2001). Um tipo de transporte dos biocidas para as águas subterrâneas (aqüíferos) ocorre através da lixiviação destes junto com o movimento da água, provenientes das chuvas ou da irrigação, pelos horizontes dos solos através dos poros. A contaminação, por lixiviação de pesticidas, dos aqüíferos é uma das maiores preocupações dos pesquisadores em geral, pois os aqüíferos são protegidos da luz solar e de outros fatores que aceleram a degradação dos pesticidas (Souza, 2005).

Como a maior parte da água doce e potável disponível no nosso planeta encontra-se no sub-solo, a contaminação destas águas por biocidas se tornou uma grande preocupação para os pesquisadores, pois uma vez contaminada a descontaminação de um aqüífero é complicada, cara e freqüentemente não é aplicada (Carbo, 2003). A principal via de contaminação destas águas é a lixiviação, que corresponde ao transporte

estivada micropiana, o que

possibilita uma alta taxa

de crescimento das plantas

devido à alta disponibilidade

de nutrientes, ao mesmo tempo

em que a alta disponibilidade

de nutrientes (Scott et al., 2002)

Modelos matemáticos

mostram que a alta disponibilidade

de nutrientes favorece o tipo

de crescimento (Körner e Hönlé,

1992) e que a alta disponibilidade

de nutrientes favorece o tipo

de crescimento (Scott et al., 2002)

devido à alta disponibilidade

de nutrientes (Scott et al., 2002)

A disponibilidade de nutrientes

favorece o crescimento e a

taxa de crescimento das plantas

devido à alta disponibilidade

de nutrientes (Scott et al., 2002)

devido à alta disponibilidade

de nutrientes (Scott et al., 2002)

devido à alta disponibilidade

de nutrientes (Scott et al., 2002)

devido à alta disponibilidade

de nutrientes (Scott et al., 2002)

devido à alta disponibilidade

de nutrientes (Scott et al., 2002)

devido à alta disponibilidade

de nutrientes (Scott et al., 2002)

vertical dos biocidas no perfil do solo juntamente com a água da chuva ou irrigação que desce pelos poros (Scorza Jr., 2004).

A lixiviação depende da capacidade dos pesticidas de adsorção ao carbono orgânico (K_{oc}) presente no solo, da sua solubilidade em água e do seu tempo de meia-vida no solo. Como estas propriedades são diferentes entre os biocidas, alguns podem permanecer no solo por mais tempo e de forma acumulativa.

Cohen et al. (1984) estabeleceram que defensivos agrícolas com K_{oc} menor que $300L.kg^{-1}$ e $t_{1/2}$ maior que 21 dias são considerados lixiviadores, ao passo que aqueles com K_{oc} maior que $500L.kg^{-1}$ e $t_{1/2}$ menor que 14 dias são não lixiviadores.

Yen et. Al. (1984) consideram como lixiviadores os pesticidas com K_{oc} menor que $512L.kg^{-1}$ e $t_{1/2}$ maior que 11 dias.

2.3.5 Alguns estudos sobre sorção e lixiviação

Nemeth-Konda et. al. (2002) estudaram o comportamento de seis pesticidas, dentre esses, o carbendazim, em solos utilizados na agricultura da Hungria, encontrando um K_{oc} de 2805. Os autores verificaram que à medida que a concentração do carbendazim na solução aumentava, a percentagem de sorção foi diminuindo, devido à diminuição dos sítios sortivos nos solos. A alta sorção do carbendazim pode ser devido a sua baixa solubilidade em água e a hidrofobicidade.

Souza et al. (2000) realizaram um estudo na microbacia do Espriado localizada nas cidades de Ribeirão Preto, Cravinhos e Serrana (SP) para avaliar a sorção e dessorção de diurom em três tipos de solos: Areia Quartzosa (AQ), Latossolo Vermelho Escuro (LE) e Latossolo Roxo (LR) em camadas de 0-10 cm e 10-20 cm, utilizando quatro modelos matemáticos: Linear, Lambert, Freundlinch e Langmuir. O modelo que melhor descreveu a adsorção de diurom foi o de Freundlinch, onde os solos LE e LR tiveram alta adsorção e, conseqüentemente baixa dessorção do diurom na camada mais inferior. Já o Ap apresentou baixa adsorção, sendo o pesticida recuperado em grande percentagem na primeira extração. Em função disso, surge uma

...the ... of ...

A ... of ...

... the ... of ...

... the ... of ...

... the ... of ...

... the ... of ...

preocupação com este pesticida que é aplicado em lavouras com esse tipo de solo, pois o mesmo pode, por infiltração, atingir o lençol freático.

Mattos (1998) realizou um estudo através de um "screening" para verificar a influência das propriedades dos solos e dos pesticidas no potencial de contaminação de águas subterrâneas, verificando que o carbono orgânico é o fator que exerce maior influência no fluxo descendente desses compostos, seguido pela distância do lençol freático, pois em solos com teores similares de carbono orgânico, a maior vulnerabilidade à contaminação da água subterrânea acontece nos de menores profundidade. Neste "ranking" elaborado pelos autores, o diuron foi classificado com uma mobilidade média no solo, mas essa classificação pode apresentar uma pequena variação em função do tipo de solo que este for aplicado.

Sheng et al. (2001) realizaram um estudo em Michigan (EUA) sobre o potencial de contribuição das argilas do tipo esmectita e a matéria orgânica (MO) na retenção do diuron e outros sete pesticidas em solos. Os autores verificaram que o diuron foi mais fortemente sorvido na MO do que nesse tipo de argila.

Oliveira Jr et. al. (2001) realizaram um estudo de sorção dos herbicidas alaclor, atrazina, dicamba, hexazinone, imazetapir, metsulfuron metil, nicosulfuron, simazina e sulfometuron metil em seis solos brasileiros. Os autores verificaram que os herbicidas com caráter de ácido fraco (dicamba, imazetapir, metsulfuron, nicosulfuron e sulfometuron) ficaram mais sorvidos nos solos do que as triazinas de caráter base fraca e o herbicida não iônico e apolar (alaclor). Os coeficientes de sorção (K_d) apresentaram uma correlação altamente significativa com o carbono orgânico do solo para todos os herbicidas, exceto para o imazetapir e nicosulfuron.

Spadotto et al. (2001) avaliaram o potencial de lixiviação de dezenove pesticidas nos primeiros 60 cm de um Latossolo Vermelho da região de Guairá, São Paulo, considerando as propriedades do solo e do pesticida e a taxa de recarga líquida. Dentre os pesticidas, o carbofuran e o diuron apresentaram baixo potencial de lixiviação nesse tipo de solo e menor risco

de contaminação do lençol freático, sendo que o carbofuran apresentou um potencial de lixiviação maior do que o diurom.

Matallo et al (2003) ao determinarem a lixiviação do diurom em solos com diferentes texturas, observou um maior potencial de lixiviação em Nitossolo. Observou que o diurom apresentou potencial de risco de contaminação do lençol freático.

2.4 Características físico-químicas dos pesticidas estudados

2.4.1 Carbendazim

Dentre os fungicidas orgânicos com ação sistêmica dentro da planta, os benzimidazóis são os mais conhecidos e um dos mais utilizados, devido à sua eficácia. Os fungicidas sistêmicos desse grupo, como o benomil, o tiofanato metílico, o tiabendazol e o carbendazim se caracterizam por uma alta seletividade, atuando em poucos processos do metabolismo dos fungos.

Uma das grandes preocupações do uso desses produtos é que ao entrar em contato com o solo podem ser lixiviados até o lençol freático e afetar a vida aquática, principalmente no caso do carbendazim, uma molécula resistente e recalcitrante¹.

Entre os benzimidazóis, o primeiro composto desenvolvido foi o tiabendazol, introduzido em 1961 como um vermífugo utilizado em medicina humana e veterinária. Em seguida, foram introduzidos o benomil, o carbendazim e o fuberidazol (Silva; Melo, 1997).

O benomil, introduzido em 1967, é o mais utilizado na agricultura para controlar uma ampla gama de fungos patogênicos, além de apresentar propriedades acaricidas (Rajagopal et al. 1984). Este produto é imóvel no solo e tem baixa solubilidade em água, mas uma vez dissolvido, degrada-se rapidamente a carbendazim. Entre outros fungicidas, os benzimidazóis podem atingir o solo, não só pela incorporação direta, mas também através

¹ Termo usado por alguns autores para indicar substâncias que podem persistir no ambiente por muitos anos sem modificações.

do tratamento de sementes, por aplicação na parte aérea da planta ou incorporação de folhas ou frutos tratados no solo (Silva; Melo, 1997).

O destino ambiental desses fungicidas está relacionado com as propriedades químicas e físicas dos produtos, quantidade e frequência de uso, condições meteorológicas, etc. Devido à quantidade e frequência de uso para controle de determinadas doenças, os fungicidas benzimidazóis têm causado sérios problemas com o surgimento de novas pragas resistentes (Rajagopal et al. 1984).

Nome químico: metil 2 benzimidazolilcarbamato

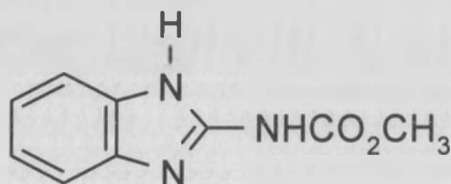


FIGURA 1. Estrutura do carbendazim

Segundo Tomlin (2001-2002) e Silva e Melo (1997) o carbendazim (MBC), produto de hidrólise do benomil e da ciclização degradativa do tiofanato metílico, é um composto sólido, branco, estável, pouco solúvel em água (29 mg L⁻¹ - pH 4; 8 mg L⁻¹ - pH 7; 7 mg L⁻¹ - pH 8 a 24 °C), em acetona e etanol (300 mg L⁻¹), clorofórmio (100 mg L⁻¹), acetato de etila (135 mg L⁻¹), entre outros; lipofílico apresentando um log Kow = 1,38 (pH 5) e pouco volátil com uma pressão de vapor de 9,0 x 10⁻⁵ Pa (20 °C), 1,5 x 10⁻⁴ Pa (25 °C) e 1,3 x 10⁻³ Pa (50 °C) e quanto à toxicidade, pertence à classe III, medianamente tóxico.

O tempo de meia-vida do carbendazim no solo é maior que 350 dias (pH 5 e pH 7) e 124 dias (pH 9); apresenta um Koc entre 200-250 e pKa 4,2; degrada-se lentamente em solução alcalina (22 °C). A degradação do carbendazim se processa principalmente por microorganismos e seu menor produto de degradação é 2-aminobenzimidazole (Exttoxnet, 2004).

O carbendazim é um fungicida sistêmico do grupo benzimidazólico, possui classe toxicológica III (medianamente tóxico) e é recomendado para o

do tratamento da amarelão, por isso, a incorporação de folhas em lulas tem

CD: tratamento diferencial, classe
propriedades químicas e físicas das
uso condições morfológicas, as
uso para controle de temperatura,
tem causado: séria - problema - esse
resistência (Ribeiro et al, 1984)

Nome químico: 2,6-dicloro-4-nitrofenol



FIGURA 1. Estrutura química do 2,6-dicloro-4-nitrofenol.

Segundo Tonin (2001-2002)
(MBC), grupo de hidrois do 2,6-dicloro-4-nitrofenol
tolerância média à sua toxicidade
água (20 mg L⁻¹ - pH 4 - 5 mg L⁻¹)
acetato e etanol (200 mg L⁻¹)
(75 mg L⁻¹) em outros: hidrônio (100 mg L⁻¹)
e pouco volátil com uma pressão de vapor
Pa (20 °C) e 1,3 x 10⁻³ Pa (60 °C) e
III: medicamento fóssil

O tempo de meia-vida do 2,6-dicloro-4-nitrofenol em
pH 5 e pH 7) e 124 dias (pH 9); estabilidade em água
degrada-se lentamente em solução aquosa
carbamato em processo rápido
produto de degradação é 2-amino-6-nitrofenol
O carbamato é um fungo
possui classe fotocíclica III (grupo de hidrois do 2,6-dicloro-4-nitrofenol)

tratamento de sementes na dosagem de $0,08 \text{ L ha}^{-1}$ visando o controle de tombamento. Apesar de não ser recomendado para a cultura do algodão o clorpirifós é um inseticida do grupo químico dos organofosforados e possui classe toxicológica II. Quando utilizado em misturas, apresenta incompatibilidade com substâncias alcalinas, tais como, calda bordalesa e calda sulfocálcica (Andrei, 2005).

2.4.2 Clorpirifós

O clorpirifós ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{NO}_3\text{PS}$) é um pesticida cloro-organofosforado de amplo espectro de ação. Este foi introduzido comercialmente pela Dow Chemical Co. com o nome de "Dursban" e "Lorsban" no ano de 1965 (Worthing, 1979).

A nomenclatura deste pesticida, segundo a IUPAC, é o, O-dietil-O-(3,5,6-tricloro-2-piridil) tiofosfato. O clorpirifós é produzido pela reação de 3,5,6-tricloropiridin-2-ol com O,O-dietil fosforocloritoato formando cristais incolores, com ponto de fusão entre $41,5$ e $44,0 \text{ }^\circ\text{C}$, possuindo também, um moderado odor de enxofre.

O clorpirifós é moderadamente persistente nos solos, sua meia-vida é geralmente entre 60 e 120 dias, podendo variar de 2 semanas a 1 ano, dependendo do tipo do solo, do clima, e de outras circunstâncias, como por exemplo o pH. O clorpirifós apresentou menor persistência nos solos que possuem pH mais elevado. O clorpirifós adsorvido está sujeito à degradação pela luz UV, hidrólise química e por microorganismos presentes no solo. Desta maneira, ele é degradado mais rapidamente, no solo, quanto maior for o coeficiente de adsorção. (Exttoxnet, 2004).

Este pesticida apresenta a fórmula estrutural mostrada na Figura 2.

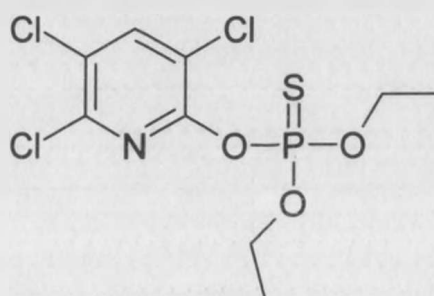


FIGURA 2. Estrutura plana do clorpirifós

Este pesticida é moderadamente tóxico aos seres humanos. O envenenamento pelo clorpirifós pode afetar o sistema nervoso central, o sistema cardiovascular, e o sistema respiratório. É também um agente irritante da pele e dos olhos. Estudos nos seres humanos sugerem que a absorção do clorpirifós pela pele é limitada (Worthing, 1979).

2.4.3 Diurom

O diurom pertence ao grupo das uréias que se caracterizam pela presença de hidrogênios amídicos, os quais podem ser substituídos por hidrogênios alifáticos dando origem a herbicidas com baixa atividade. Os derivados tri-substituídos são os que apresentam a mais alta atividade herbicida. O subgrupo mais conhecido é o das feniluréias e inclui os derivados N'-aril-N,N-dimetiluréia (monuron, diuron, isoproturon, etc.) e N'-aril-N-metoxi-N-metiluréia (monolinuron, linuron, etc.). A substituição de um dos radicais metila dos derivados N'-aril-N,N-dimetiluréia por radicais maiores, dá origem a compostos com menor atividade herbicida, porém, com maior seletividade (neburon, buturon), (Exttoxnet, 2007).

As uréias herbicidas agem por inibição da fotossíntese. A seletividade deste grupo é determinada por fatores toxicocinéticos, tais como absorção e transporte pela planta, e também por fatores bioquímicos, como, por exemplo, a degradação de uréias substituídas a compostos não fitotóxicos pela planta do algodão (Carbo, 2003).

O diurom é registrado para a cultura do algodoeiro como herbicida sistêmico de pré (2,5 a 4,0 L.ha⁻¹) e pós-emergência (1,6 a 3,2 L.ha⁻¹) para o controle de algumas ervas de folha estreita, guanxuma, trapoeraba, entre outras, via pulverização. Quando usado como pré-emergente é usado em cobertura total e no tratamento de faixas é reduzido proporcionalmente as áreas a serem tratadas. Após a emergência da cultura faz-se pulverizações dirigidas, quando a cultura atinge 50 cm e as plantas daninhas 10 cm. As intoxicações acidentais devem ser tratadas com antídoto universal,

Este pesticida é

anteriormente pelo cloro

sistema cardiovascular e

infância da pele e dos ali

apoiado do clorimato de

2.4.3. Dicum

O dicum penetra

presença de hidratos

hidratos alifáticos de

derivados tri-substituídos

metilatos. O adjuvante

derivados N-alk-1,1-dim

alk-1,1-dim-1,1-dim

um dos radicais metila dos

matos, de origem a com

maior seletividade (reduz

As várias hidratos

desta grupo é determinado

transporte pelo plasma

exemplo a degradação de

pela planta do algodão (C-1)

O dicum é registrado

estânico de pro (2,5 a 4,0)

controle de pragas evas

outras, via pulverização

coletiva total e no sistema

âreas e sementes tratadas. A

ingidas, quando a cultura

intoxicações acidentais

composto de duas partes de carvão ativado, uma parte de óxido de magnésio e uma parte de ácido iônico (tanina) (Andrei, 2005).

Nome químico: 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia

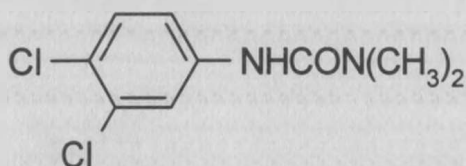


Figura 3. Estrutura do diuron

A solubilidade em água do diuron é de 42 mg L⁻¹ a 25 °C, 5,3 % em acetona e apresenta baixa solubilidade em hidrocarbonetos; log Kow = 2,85 (25 °C) e pressão de vapor de 1,1 x 10⁻⁶ Pa; estável à oxidação e à umidade; não corrosivo; decompõe-se a 189-190 °C e quanto à toxicidade, pertence a classe II, altamente tóxico. O diuron é um herbicida sólido, branco, usado para controlar uma larga variedade de ervas daninhas e gramíneas, inibindo a fotossíntese, em áreas de agricultura, tais como o algodão, o trigo, entre outros. É moderada a altamente persistente nos solos, com um tempo de meia-vida de 90 dias, sua mobilidade está relacionada à matéria orgânica (Koc = 480) e ao tipo do resíduo, é relativamente estável em água neutra. Seus metabólitos são mais persistentes do que o composto original (Exttoxnet, 2007).

2.4.4 Endossulfam

Segundo Vidal (2002), este tipo de inseticida, assim como os demais organoclorados, possui na sua composição carbono, hidrogênio e cloro. Todos eles são caracterizados por alta lipofilicidade e estabilidade química, e podem ser divididos em três grupos. O primeiro, e também o mais antigo é o dos difenilalifáticos, do qual o DDT é o exemplo mais representativo. Derivados deste composto incluem DDD, metoxiclor e dicofol. O segundo grupo é o dos ciclodienos, dos quais o dieldrin surgido no mercado em 1984 é um dos exemplos mais conhecidos. devido à sua estabilidade no solo e resistência à ação do sol ou água, compostos deste tipo foram fundamentalmente utilizados como termiticidas, sendo os mais efetivos,

duradouros e econômicos termiticidas desenvolvidos até agora. O terceiro grupo é o dos policloroterpenos, dos quais o toxafeno é o melhor sucedido, foi introduzido no mercado em fim dos anos cinqüenta. Quimicamente o toxafeno é mistura complexa mais reprodutível de, pelo menos, 175 derivados clorados do canfeno, não podendo atribuir-lhe uma fórmula química própria (EXTONET, 2007).

O endossulfam é um inseticida e acaricida de ação de contato e ingestão, do grupo químico éster do ácido sulfuroso muito utilizado nas áreas de algodão para controle de pulgão, curuquerê, ácaro branco, bicudo, lagarta rosada e das maçãs. Sua dosagem está entre 1,0 (350g de i. a.) a 2,5 litros ha⁻¹, sendo aplicado via pulverização. Tanto classe toxicológica e a periculosidade ambiental deste pesticida são I, além de ser inflamável. A degradação deste químico envolve hidrólise e oxidação em vários metabólitos sulfúricos livres e conjugados polares, ou a formação de metabólitos contendo grupos sulfúricos. Os dois últimos são herbicidas aplicados em pré e pós-emergência da cultura (Andrei, 2005). A Figura 4 apresenta a fórmula estrutural do organoclorado Endossulfan e seus isômeros α -Endossulfan e β -Endossulfan

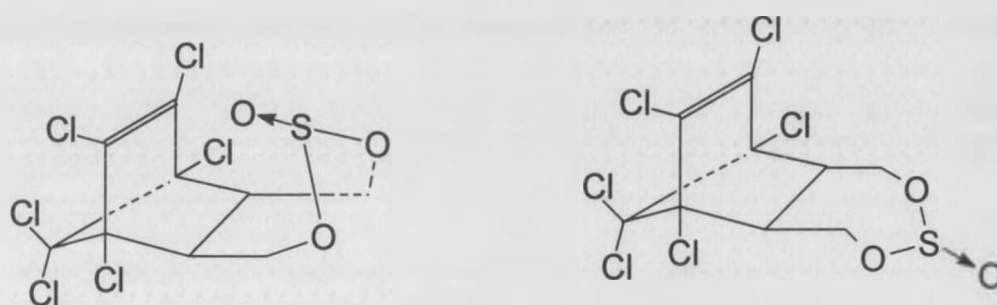


Figura 4. Fórmulas estruturais dos Isômeros alfa e beta do endossulfan

2.4.5 Metolacloro

As amidas acíclicas são denominadas de acordo com os seus ácidos fundamentais (acetamida, butanamida, pentanamida, etc.), uma vez que são geralmente derivadas de ácidos alifáticos, pela substituição da hidroxila carboxílica por um grupo amino. Das acetamidas com atividade pesticida, as

cloroacetamidas apresentam maior aplicação prática. Um dos primeiros representantes deste subgrupo foi o alidocloro, seguido por outros compostos, entre eles, o metolacloro (Cunha, 2003), cuja estrutura do metolacloro está representada na Figura 5.

O metolacloro é usualmente aplicado em culturas antes das plantas emergirem do solo e são usadas no controle de determinadas folhas largas e plantas daninhas em campos como o de algodão e milho, inibindo a síntese do sistema de proteína. Este pesticida apresenta solubilidade em água de 530 mg L⁻¹ (20°C), pressão de vapor 1,7 mPa (20 °C), indicativo de ser pouco volátil. Seu coeficiente de sorção é 200 mL g⁻¹ (Extoxnet, 2007).

Conforme dados obtidos por Spadotto (2001) o metolaclor e o diuron apresentam a mesma meia-vida (t_{1/2} = 90 dias), porém, o valor de K_{oc} (480 mL/g) do Diuron é mais alto que o do Metolaclor (K_{oc} = 200 mL/g). Os pesticidas com maiores potenciais apresentam valores de K_{oc} igual a 200 mL/g ou menor.

O metolacloro é um herbicida seletivo do grupo das acetanilidas e tem ação residual sendo recomendado para o controle de ervas daninhas na pré-emergência. Não possui registro para a cultura do algodão, porém, tem sido utilizado na dose de 2,5 L.ha⁻¹ na cultura da soja (em solos de textura média) para o controle de Capim colchão, Capim marmelada, Capim carrapicho, Capim pé-de-galinha e Trapoeraba. Trata-se de uma molécula extremamente móvel no ambiente e tóxico para peixes (ambientes aquáticos) e animais silvestres. Sua aplicação é realizada via terrestre (forma mais comum) ou aérea. Possui classe toxicológica II (Andrei, 2005).

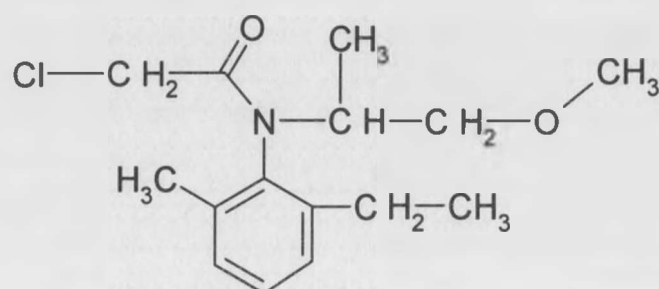


Figura 5. Fórmula estrutural do metolacloro

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Região de coleta das amostras

O estudo foi realizado numa fazenda da micro-bacia do córrego Chico Nunes (Figura 6), pertencente ao município de Dom Aquino - Mato Grosso, localizada nas coordenadas de 15° 25' de latitude Sul e 54° 32' de longitude Oeste. A 47 km do local do estudo, encontra-se a cidade de Primavera do Leste, ponto de referência que mais se destaca, localizando-se a 230 km da capital Cuiabá. Esta área foi escolhida para o estudo por apresentar solos característicos da região e do Estado e por ser cultivada com algodão próximo a um curso d'água, representando assim, potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas.

Segundo a Prefeitura Municipal de Primavera do Leste (2002), os solos característicos da região são de textura média com as seguintes classes predominantes: Latossolos Amarelos (antigo Latossolo Vermelho Amarelo - LVA - 64%, Latossolos Vermelhos (antigo Latossolo Vermelho Escuro LE) - 15%, Neossolos quartzarênicos (antigas Areias Quartzosas AQ) - 20%, Gleyssolos - 1%.

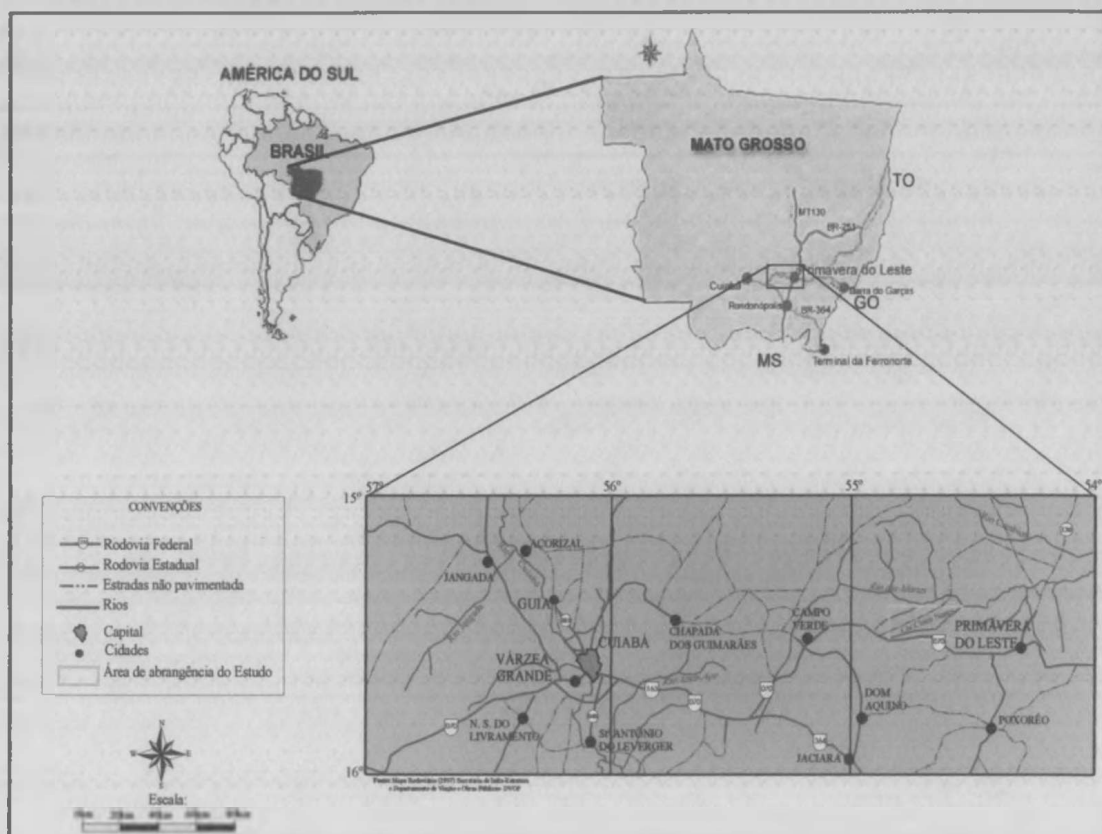
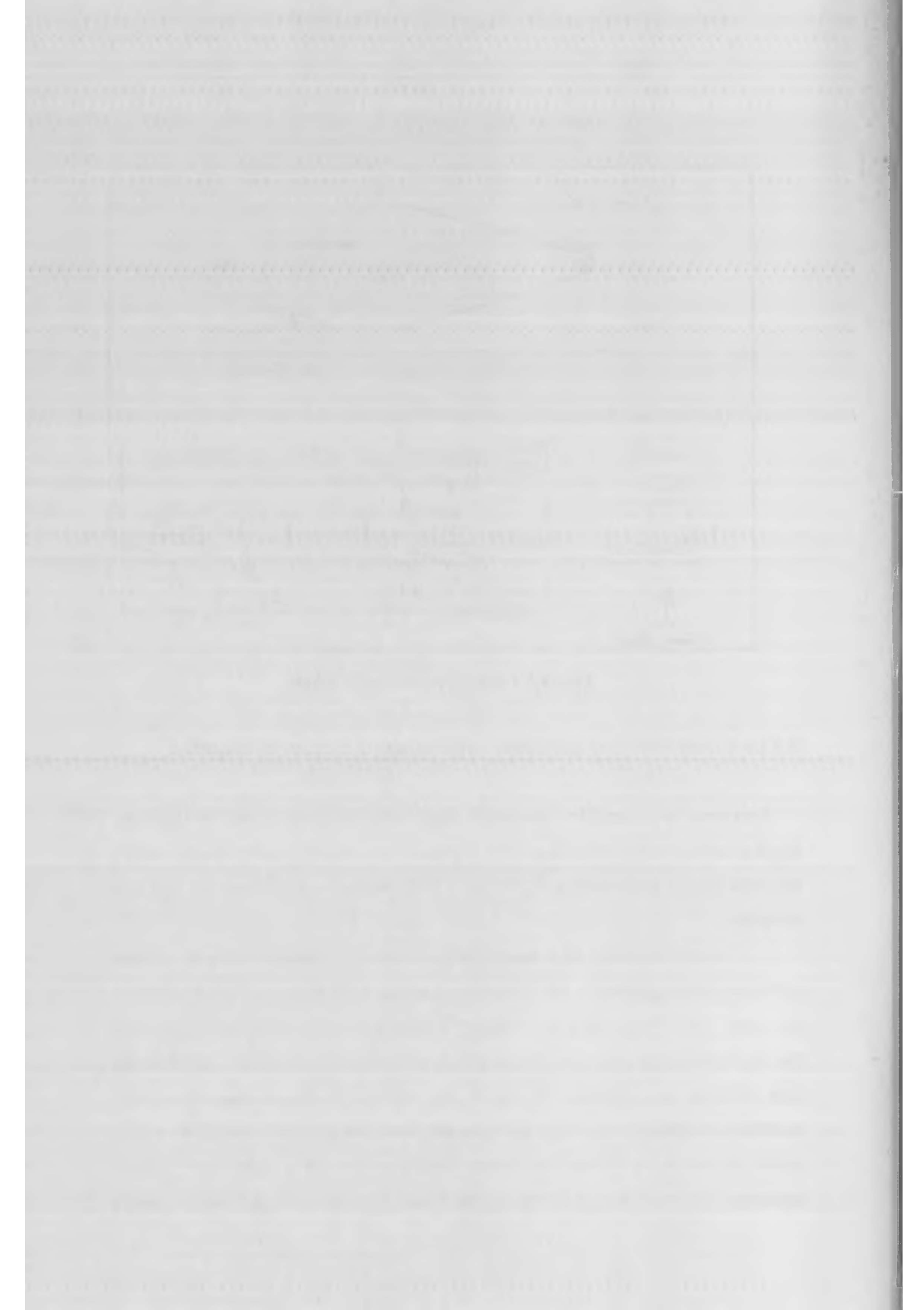


Figura 6. Localização da área de estudo

3.2 Levantamento dos pesticidas utilizados na cultura do algodão

Enquanto os impactos de pesticidas mais nocivos já são estudados regularmente nos principais países agrícolas do mundo desenvolvido desde os anos 70, no Brasil ainda é gritante a falta de dados confiáveis de uso dos mesmos.

Para caracterizar as classes de pesticidas e os seus principais grupos químicos empregados na atividade agropecuária do município de Primavera do Leste - MT, foi gerado um relatório baseado nas informações fornecidas por agrônomos da região sobre os produtos utilizados com maior frequência nas lavouras de algodão da região de estudo. Foram somadas a esse relatório informações obtidas junto à propriedade agrícola estudada sobre quais as fórmulas comerciais mais utilizadas nessa cultura bem como, dosagem, época e forma de aplicação. Cinco pesticidas foram selecionados



para este estudo, o carbendazim, o clorpirifós, o diurom, o endossulfam e o metolacoloro.

O levantamento dos pesticidas utilizados na cultura de algodão feito por Dores et al (2003) na região de estudo está na Tabela 4. Das 45 substâncias utilizadas nas lavouras de algodão de Primavera do Leste – MT, distribuem-se em 64,4 % para inseticidas, 28,9 % para herbicidas e 6,7 % para fungicidas. Cabe ressaltar que os inseticidas e fungicidas estudados ainda estão entre os mais utilizados segundo SILVIE et al., (2007); BÉLOT & ZAMBIASI, (2007).

3.3 Amostragem do solo para caracterização química e física

No presente estudo utilizou-se de um Latossolo Amarelo distrófico típico, classe dominante na região (64%), que caracteriza pela presença de horizonte B latossólico (Bw_1). As amostras foram secas, destorroadas e passada em peneira de 2 mm e determinados os teores de carbono orgânico. A determinação do carbono orgânico foi realizada no Laboratório de Solos da FAMEV/UFMT seguindo os procedimentos metodológicos da Embrapa (1997a), que consiste, na oxidação da matéria orgânica do solo com solução de dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico e determinação titulométrica com sulfato ferroso amoniacal.

3.4 Parte Experimental

3.4.1 Sorção dos pesticidas

3.4.1.1 Preparo das soluções padrão

A partir dos pesticidas endossulfam e aldrin 99,2% (Dr. Ehrenstorfer GmbH) foram feitas soluções estoque, para a qual pesou-se separadamente 0,01 g, dissolveu-se em acetona e transferiu-se para balões volumétricos de 100 mL, aferindo o volume. Ao final, obteve-se soluções estoque numa

concentração de 100 µg mL⁻¹. A partir desta solução foram retiradas alíquotas e utilizadas nos testes de sorção.

Tabela 2. Pesticidas usados com maior freqüência na cultura do algodão na região de estudo

N	Nome comercial	Ingrediente ativo	Categoria de uso
1	U-46, Aminol	2,4 D	herbicida
2	Orthene	Acefato	inseticida
3	<i>Mospilan, Nomolt, Saurus</i>	<i>Acetamiprid</i>	<i>inseticida</i>
4	Fastac	alfa cipermetrina	inseticida
5	<i>Priori</i>	<i>Azoxistrobin</i>	<i>fungicida</i>
6	Laser	Benfuracarb	inseticida
7	Turbo	Beta ciflutrina	Inseticida
8	<i>Derosal, Bendazol</i>	<i>Carbendazim</i>	<i>Fungicida</i>
9	<i>Marshal</i>	<i>Carbosulfan</i>	<i>Inseticida</i>
10	Galgotrin	Cipermetrina	Inseticida
11	Select	Cletodim	Herbicida
12	Gamit	Clomazone	Herbicida
13	Clorpirifos	Clorpirifós	Inseticida
14	Pólo	Diafentiuon	Inseticida
15	<i>Direx, Diuron, Karmex, Gramocil</i>	<i>Diuron</i>	<i>Herbicida</i>
16	Endossulfan, Dissulfan, Thiodan	Endossulfam	Inseticida
17	Pirefos	Esfenvalerato	Inseticida
18	Fenitrotion	Fenitrotion	Inseticida
19	Sumisoya, Flumizin	Flumioxazin	Herbicida
20	Polaris, Gliz, Zapp QI	Glifosato	Herbicida
21	Cobra	Lactofen	Herbicida
22	Karate	lambdacialotrina	Inseticida
23	Match	Lufenuron	Inseticida
24	Nocaute	Metamidofós	Inseticida
25	Dual Gold	Metolaclo	Herbicida
26	<i>Lannate</i>	<i>Metomil</i>	<i>Inseticida</i>
27	Azodrin	monocrotofós	Inseticida
28	Rimon, Galaxy	Novaluron	Inseticida
29	Gramoxone, Gramocil	Paraquat	Herbicida
30	Mentox	Parathion metil	Inseticida

3.4.1.2 Sorção do endossulfam e do clorpirifós

Foi utilizado o método proposto por Souza *et al.* (2000) modificado pelo Laboratório de Análises de Resíduos de Biocidas (LARB) da Universidade Federal de Mato Grosso – UFMT.

Pesou-se de 5 g de solo seco ao ar e peneirado em malha de 2 mm, transferiu-se para um tubo de centrifugação com tampa ao qual foram

adicionados 25 mL de CaCl_2 0,01 M, em seguida contaminou-se com o pesticida nas seguintes concentrações: 0; $0,5 \mu\text{g.mL}^{-1}$ (125 μL); $1 \mu\text{g.mL}^{-1}$ (250 μL); $2 \mu\text{g.mL}^{-1}$ (500 μL); $4 \mu\text{g.mL}^{-1}$ (1000 μL); $8 \mu\text{g.mL}^{-1}$ (2000 μL), a partir da solução estoque de 100 $\mu\text{g/mL}$, em duplicata. Agitou-se por um período de 24 h. Findo este período, a amostra foi centrifugada a 2500 rpm, sendo em seguida decantada a solução sobrenadante em um proveta de 25 mL.

Transferiu-se, em seguida, a solução para um cartucho de 3 mL com fase sólida (C18), previamente condicionada com 5 mL de metanol e 5 mL de água destilada, adaptado a um sistema de extração a vácuo. Terminado o processo de extração do pesticida da fase aquosa para o cartucho, o passo seguinte foi eluir os cartuchos com 10 mL de acetato de etila, 5 mL de uma mistura de hexano:acetato de etila (7:3) e 5 mL de hexano, coletando-se o eluato em um balão de fundo cônico de 50 mL, com funil contendo sulfato de sódio anidro, com finalidade de reter resquícios de água. Lavou-se o sulfato de sódio com 3 mL de hexano, para retirar traços do pesticida que pudessem ter ficado retidos, adicionou-se em seguida gotas de tolueno ao eluato e concentrou-se o mesmo em evaporador rotatório para, em seguida, retomar com tolueno para frasco de 2 mL e adicionar 40 μL de aldrin como padrão interno. A quantificação foi feita em CG-MS.

O esquema do método do ensaio de sorção para o endossulfam e o clorpirifós acham-se apresentados na Figura 07.

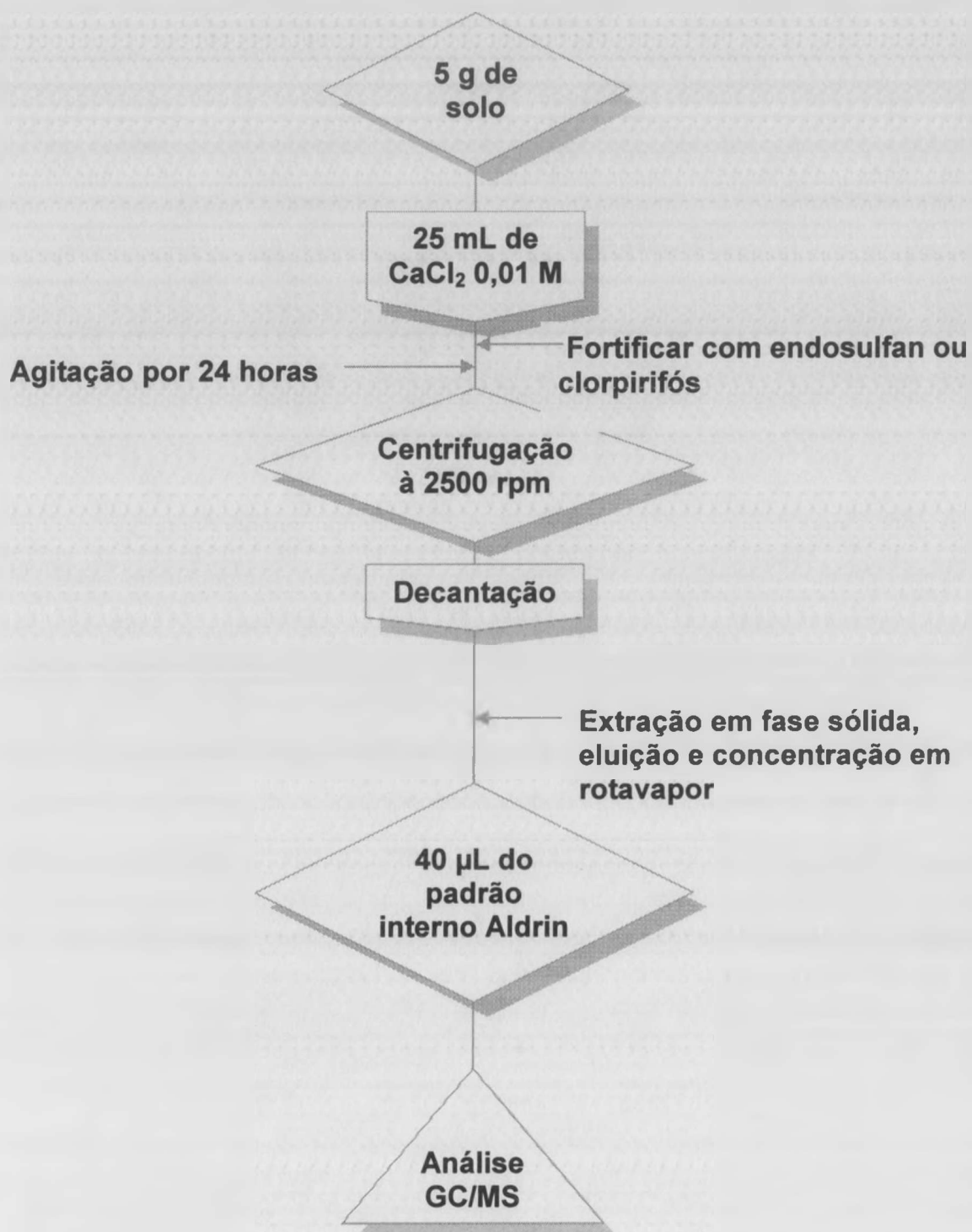


Figura 7. Esquema do método utilizado para os ensaios de sorção com o endosulfam e o clorpirifós

3.4.1.3 Experimento de sorção do metolacloro, do carbendazim e do diurom

O método proposto foi o de Souza *et al.* (2000), resumidamente

Pesou-se 5 g de solo seco ao ar e passado em peneira de malha de 2 mm, transferiu-se para um tubo de centrifugação com tampa ao qual foram adicionados 25 mL de CaCl_2 0,01 M, em seguida contaminou-se com o pesticida nas seguintes concentrações: 0; $0,5 \mu\text{g.mL}^{-1}$ (125 μL); $1 \mu\text{g.mL}^{-1}$ (250 μL); $2 \mu\text{g.mL}^{-1}$ (500 μL); $4 \mu\text{g.mL}^{-1}$ (1000 μL); $8 \mu\text{g.mL}^{-1}$ (2000 μL), a partir da solução estoque de 100 $\mu\text{g/mL}$, em duplicata. Agitou-se por um período de 24 h. Findo este período, a amostra foi centrifugada a 2500 rpm, sendo em seguida decantada a solução sobrenadante em um proveta de 25 mL.

Após esse processo, procedeu-se a filtração em membrana filtrante Milipore de 47 mm de diâmetro e porosidade de 0,45 μm . Retirou-se, com micropipeta exatamente 1 mL do filtrado, transferindo-se para frasco auto sampler de 2 mL ao qual foi adicionado 50 μL do padrão interno terbutilazina (concentração de 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$). Este foi analisado em cromatógrafo líquido de alta eficiência com detector de ultravioleta com arranjos de diodos (HPLC/DAD).

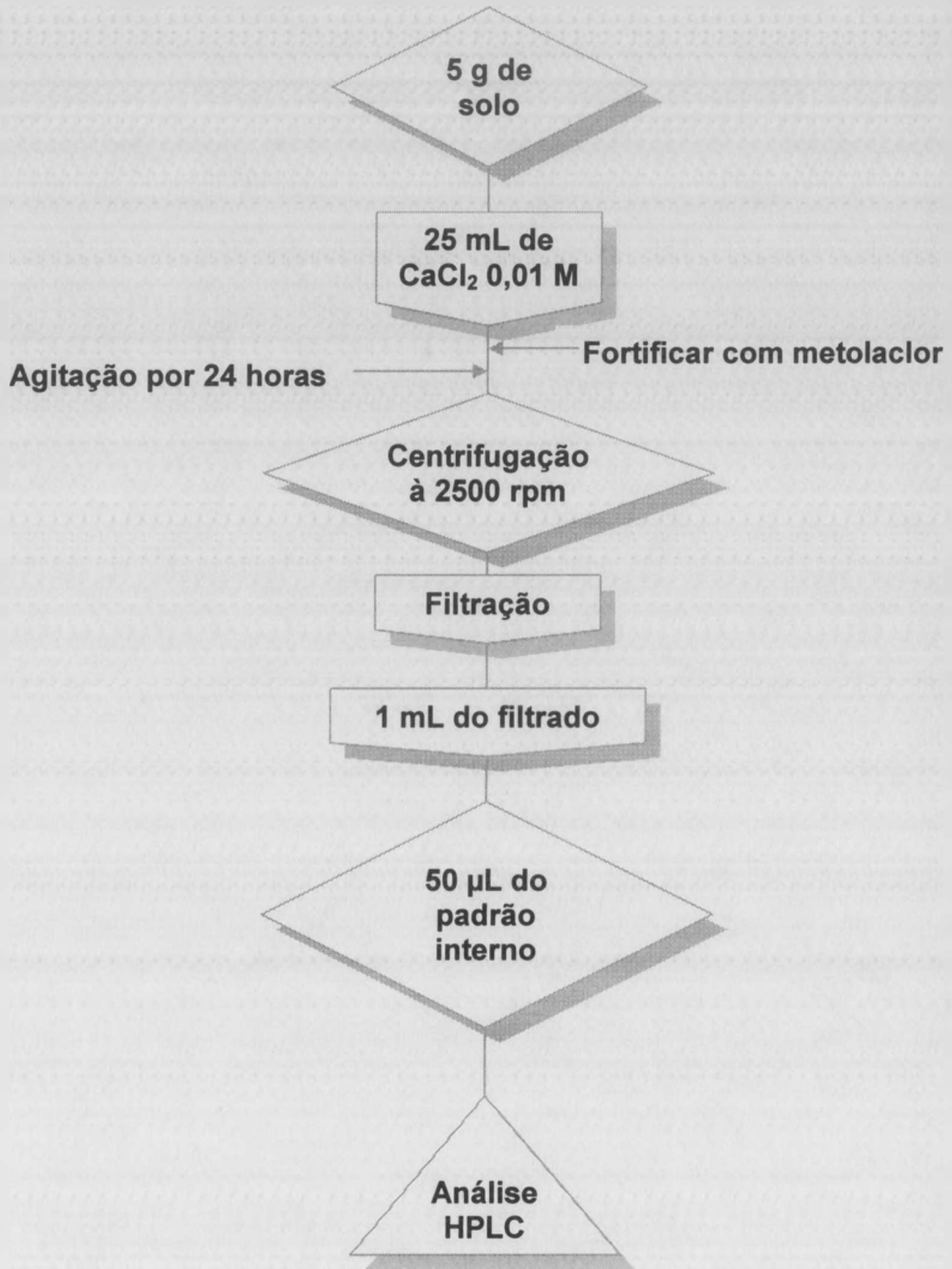


Figura 8. Esquema do ensaio de sorção do metolachloro, do carbendazim e do diuron.

3.4.1.4 Análises cromatográficas

Para análise do endossulfam e clorpirifós utilizou-se um cromatógrafo a gás modelo HP 6890 com detector de massa modelo HP 5973, equipado com uma coluna HP 19091M – 433, fase HP-5 para análise de traços (5 % de fenil metil siloxano), capilar, 30,0 m x 250 µm nominal e amostrador automático com oito vias.

Para obter uma boa separação dos pesticidas na coluna, as condições de análise foram as seguintes: Volume injetado: 1 µL, Gás de arraste: He, Fluxo do gás: 1 mL.min⁻¹, Temperatura do forno: 92 °C (2,5 min.), gradiente de 15 °C.min⁻¹ até 175 °C (13 min.), gradiente de 20 °C.min⁻¹ até 280 °C (1,0 min).

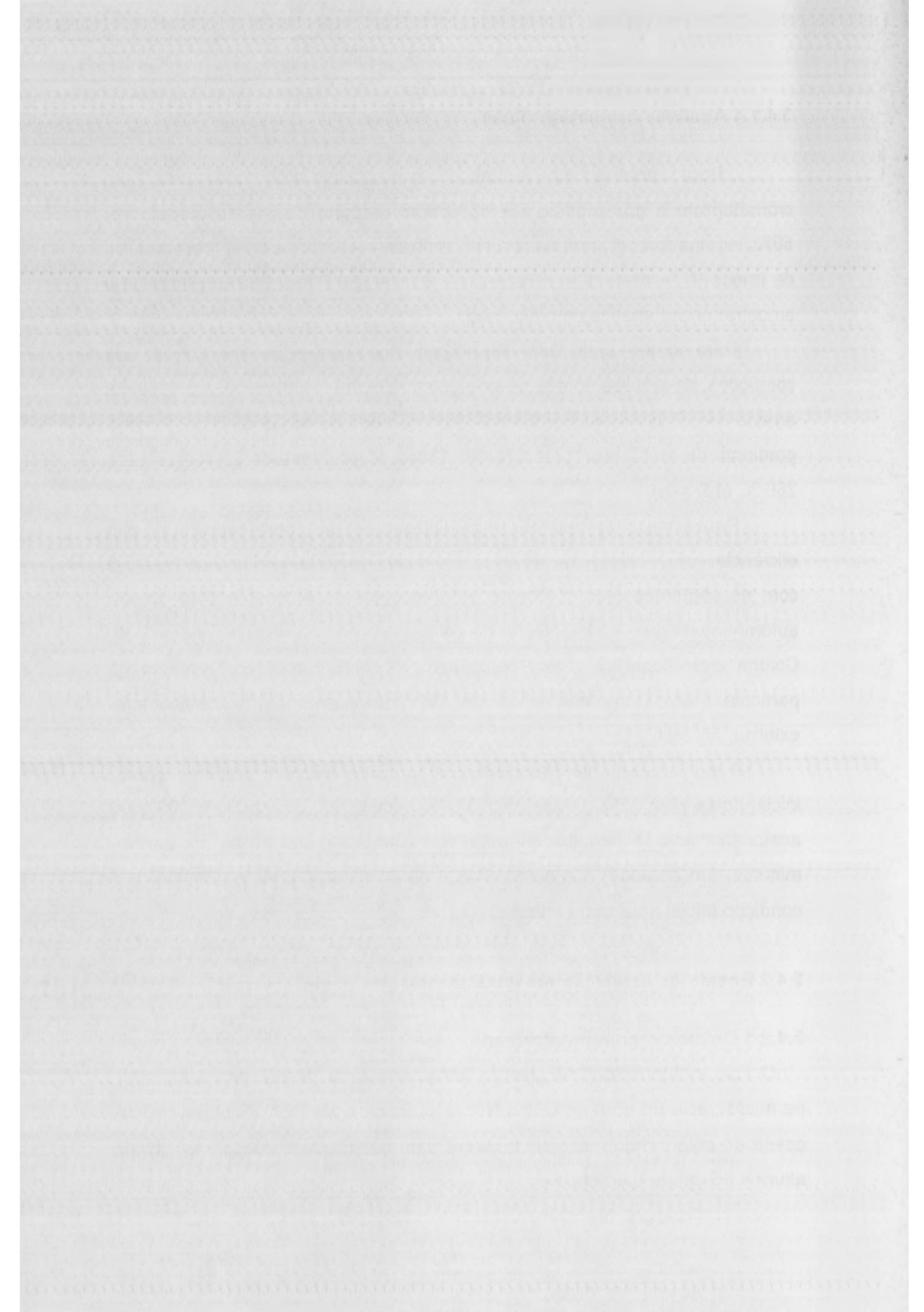
Para análise do metolacloro foi utilizado o cromatógrafo líquido de alta eficiência com detector de arranjos de diodo, modelo Varian Pro Star 5.5 com as seguintes especificações :Bomba quaternária modelo 240; Injetor automático modelo 410; Detector de UV com Arranjo de diodos modelo 330; Coluna cromatográfica (Fase estacionária: OmniSpher C18; Tamanho da partícula: 5 µm; Comprimento: 25 cm; Diâmetro interno: 4,6 mm e Diâmetro externo: 3/8 inch).

A eluição das amostras no cromatógrafo foi feita em gradiente linear, iniciando-se com 25% de acetonitrila e 75% de água, chegando a 100% de acetonitrila aos 15 minutos, permanecendo nessa condição até os dezoito minutos, em seguida, acrescentou-se mais 3 minutos para que voltasse à condição inicial para outra injeção.

3.4.2 Ensaio de lixiviação em laboratório

3.4.2.1.Coleta do solo indeformado

O solo indeformado foi coletado, próximo à área de plantio de algodão, na micro-bacia do córrego Chico Nunes, município de Dom Aquino – MT. A coleta do solo indeformado foi feita em uma coluna de PVC com 50 cm de altura e 15 cm de diâmetro.



3.4.2.2 Quantidades dos pesticidas aplicados nas colunas de lixiviação

Para o cálculo das quantidades dos pesticidas estudados a serem aplicadas verificou-se a dosagem por hectare usada pelos produtores de algodão e a concentração do ingrediente ativo nos produtos comerciais. Multiplicando-se a dosagem pela concentração do produto comercial obteve-se a quantidade de ingrediente ativo por hectare. Então, multiplicou-se a quantidade de ingrediente ativo por metro quadrado pela área da coluna ($A_s = 0,018 \text{ m}^2$), obtendo-se assim, a quantidade de ingrediente ativo a ser aplicado (Tabela 3).

Tabela 3. Concentração, quantidade do ingrediente ativo por área e por coluna de lixiviação.

Pesticida	Produto Comercial	Dose (L ha^{-1})	Concentração do Ingrediente Ativo (g L^{-1})	Quantidade de	Quantidade de
				ingrediente ativo hectare (g ha^{-1})	ingrediente ativo por coluna (mg)
Carbendazim	Derosal	1,0	500	500	0,884
Clorpirifós	Nufós	1,5	480	720	1,272
Diuron	Diuron Nortox	4,0	500	2000	3,534
Endossulfam	Dissulfan	2,5	350	875	1,546
Metolaclo	Dual Gold	2,5	960	2400	4,241

Fonte: SOUZA, L (2005) Simulação em laboratório da lixiviação de biocidas usados na cultura de algodão em Latossolo Amarelo do município Dom Aquino, Mato Grosso.

As soluções estoque foram preparadas a partir dos produtos comerciais, diluindo $50 \mu\text{L}$ do produto comercial em 100 mL de água, para cada pesticida estudado, e a quantidade a ser aplicada na coluna foi determinada em função da massa de ingrediente ativo apresentada na Tabela 3, o que forneceu a quantidade a ser aplicada de $3,536 \text{ mL}$ de Derosal, $5,3 \text{ mL}$ da solução estoque de Nufós, $14,136 \text{ mL}$ de Diuron Nortox,

8,84 mL da solução estoque de Dissulfan e 8,84 mL da solução estoque de Dual Gold.

A aplicação foi feita com o auxílio de uma pipeta semi-automática de 100-1000 µL espalhando-se uniformemente pela área superficial da coluna.

3.4.2.3 Teste de percolação

Utilizou-se seis tubos de PVC com solo indeformado devidamente acondicionados, os quais foram colocados em um recipiente com água (deixando-a mais ou menos cinco centímetros fora da água), a fim de saturá-la. Em seguida, retirou-se a coluna da água colocando-a sobre a base de um lisímetro (entre a coluna e o lisímetro colocou-se uma camada de lã de vidro) a fim de escoar o excesso de água e restaurar sua capacidade de campo. Aplicaram-se os pesticidas conforme descrito no item 3.4.2.2, após trinta minutos uma camada de lã de vidro foi colocada sobre a coluna. A primeira chuva de 200 mm por 24 horas foi simulada (aplicação de 2,5 mL de água por minuto na coluna bomba peristáltica) com água deionizada e a água das 24 horas foi coletada em uma garrafa de 4 L. Após 24 horas de repouso, uma segunda chuva de 200 mm foi reaplicada por mais 24 horas onde a água percolada foi coletada num intervalo de 12 em 12 horas em garrafas de vidro âmbar com tampas de plástico com batoque de teflon, capacidade de aproximadamente 3 L e mantidas no refrigerador até sua extração e análise. Após o final da percolação, o solo foi seccionado de 10 em 10 cm e os resíduos dos pesticidas estudados, nas águas coletadas e nas camadas do solo foram analisadas pelo método para cromatografia a gás com detecção por espectrometria de massa (CG/EM).

3.4.2.4 Equipamentos

Os equipamentos utilizados nos ensaios foram: balança analítica, BEL MARCK 210 A; base de um lisímetro; bomba de vácuo PHYWE; bomba peristáltica Pump Drive PD 5002 da Heidolph; coluna de PVC com 50 cm de altura e 15 cm de diâmetro; cromatógrafo a gás HP 6890, com detector de espectrometria de massa HP 5973; estufa de esterilização e secagem

Nevoni NV 1.4; microseringas de 50 e 100 μ L *Hamilton*; mufla Fornitec UL1400; pipeta semi-automática 100-1000 mL da Boeco; sistema de filtração a vácuo *Millipore*; sistema de extração/eluição a vácuo para cartuchos SPE *J. T. Baker*.

3.4.2.5 Condições cromatográficas

O equipamento utilizado neste estudo foi um cromatógrafo a gás modelo HP 6890 com detector de espectrometria de massa modelo HP5973, equipado com uma coluna HP 19091M – 433, HP-5 para análise de traços (5 % de fenil metil siloxano), capilar, 30,0 m x 250 μ m diâmetro interno x 0,25 μ m, amostrador automático com oito vias.

Para obter uma boa resolução dos pesticidas, as condições de análise foram as seguintes: volume injetado: 1 μ L, gás de arraste: He, fluxo do gás: 1 mL min⁻¹, programação de temperatura do forno: 92 °C (2,5 min), gradiente de 15 °C min⁻¹ até 175 °C (13 min), gradiente de 20 °C min⁻¹ até 280 °C (9 min).

3.4.2.6 Preparo de soluções e padrões para a curva de calibração

As soluções estoque foram preparadas a partir dos padrões primários dos princípios ativos com concentração de 100,0 μ g mL⁻¹ de cada um, em tolueno, conservando-as em freezer por até seis meses.

As soluções de trabalho, para a curva de calibração, foram preparadas a partir das soluções estoque, diluindo-se as alíquotas calculadas de cada uma com tolueno, utilizando-se o alfa-HCH como padrão interno. As concentrações das soluções de trabalho foram: 0,1; 0,5; 1,0; 5,0; 10,0 μ g mL⁻¹.

3.4.2.7 Método de análise de pesticida na solução percolada

Para a análise, filtrou-se 500 mL da amostra de água (em membrana de fibra de vidro com tamanho de poro 1,2 μm) e o pH foi ajustado entre 6,5 a 7,5. Usando um sistema de extração a vácuo (20 mmHg) os cartuchos, contendo 1 g da fase sólida C-18 (sílica porosa ligada a radicais octadecil), foram condicionados passando-se 10 mL de metanol e 10 mL de água deionizada para então percolar a amostra de água pelo cartucho. Em seguida, os cartuchos foram centrifugados e eluídos com 10 mL de acetato de etila, 10 mL hexano:acetato de etila (7:3) e 5 mL hexano, recolhidos nos balões em formato de pêra passando por um funil contendo sulfato de sódio anidro. Adicionou-se mais 5 mL de hexano sobre o funil com sulfato de sódio para lavagem de eventuais resíduos que pudessem ter ficado retidos no mesmo. Então foram adicionadas 5 gotas de tolueno ao eluato recolhido no balão que foi concentrado em evaporador rotatório a 45 °C sob pressão de 270 mbar e rotação de 90 rpm, até quase a secura. O concentrado foi retomado com tolueno e transferido para um frasco de 1,5 mL (com tampa rosqueada com septo de teflon) que continha 50 μL de uma solução do padrão interno alfa-HCH a 101,4 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e armazenado em refrigerador até sua injeção no cromatógrafo. O esquema simplificado de extração de água encontra-se na figura 4.

A identificação dos pesticidas foi determinada pelo tempo de retenção e utilizando o monitoramento de íons selecionados, pela medida de um íon principal (target ion) e dois íons secundários (qualifier ions) característicos do espectro de massa de cada substância.

A quantificação dos pesticidas nas amostras de água foi realizada por meio de curva de calibração com uso de padrão interno (50 μL de solução de alfa-HCH a 101,4 $\mu\text{g L}^{-1}$), obtido por meio de soluções padrão com massas aproximadas de 0,1 μg ; 0,5 μg ; 1,0 μg ; 5 μg e 10 μg de cada substância em frasco de amostrador automático de 1,5 mL

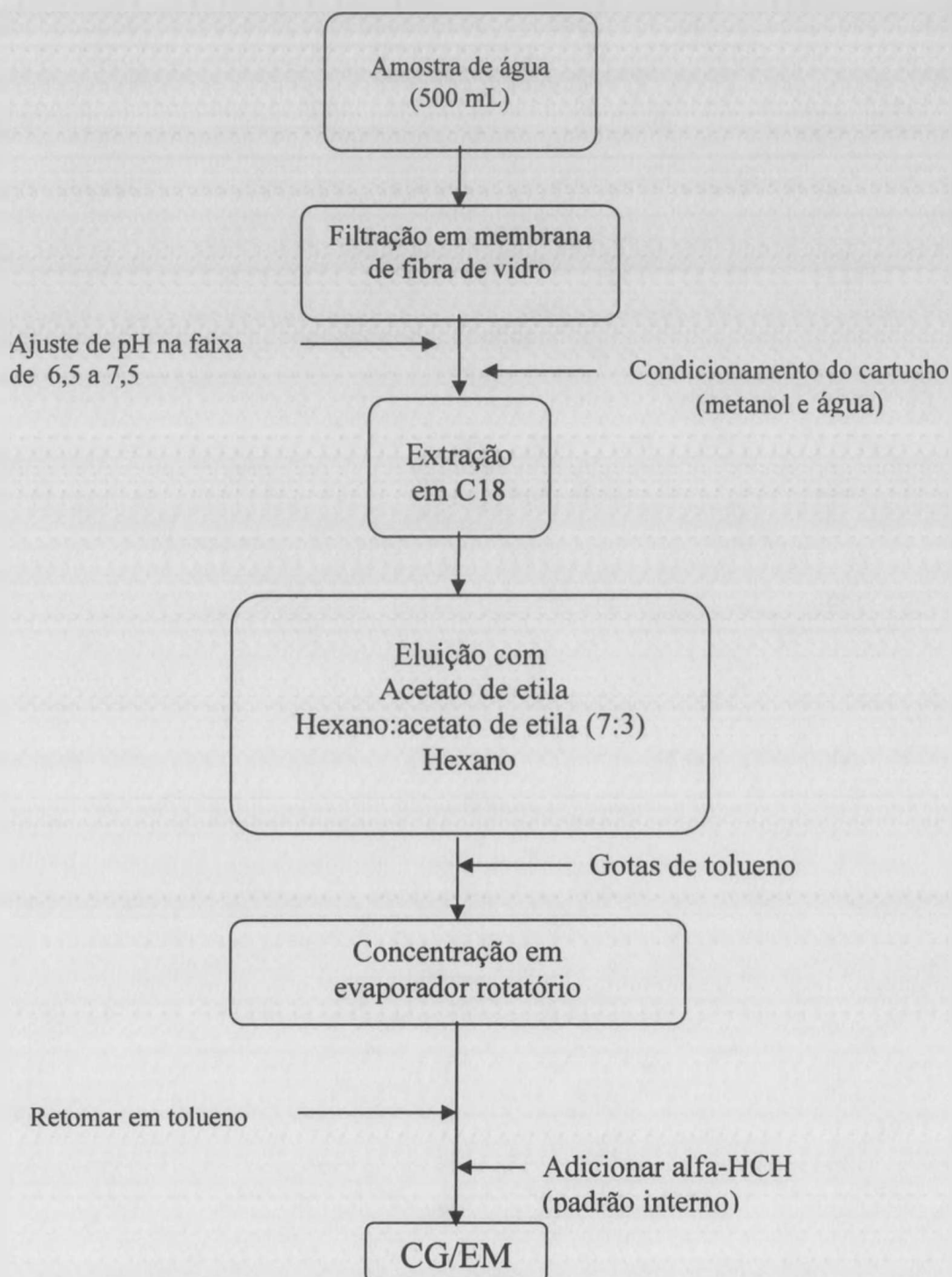


Figura 9. Esquema da análise de resíduos dos pesticidas em água

3.4.2.8 Análise dos pesticidas no solo da coluna de lixiviação

Para a análise do solo seccionou-se a coluna de 10 em 10 cm guardando-se em embalagens de alumínio e armazenando em geladeira

para então ser analisado. A umidade das amostras foi determinada por gravimetria: de cada amostra retirou-se 5 g de solo colocando-o em um cadinho, previamente tarado, e levados a secar em estufa a 105° C.

Para a análise dos pesticidas: pesou-se 20 g de solo, adicionou-se 50 mL da solução extratora (acetona:acetato de etila:água, 2:2:1) e levou a agitar por 4 horas num agitador horizontal com velocidade de 90 rpm. Em seguida, o extrato foi passado em papel filtro de faixa média e o filtrado transferido para o balão de rotavapor de 125 mL. Adicionou-se 5 gotas de tolueno ao filtrado e concentrou-se em evaporador rotatório a 40°C, na rotação de 80 rpm e pressão de 700 mbar. O concentrado aquoso foi transferido para funil de separação com capacidade de 250 mL. Adicionou-se 30 mL de diclorometano ao balão de rotavapor, agitou-se vagarosamente e transferiu-se para o funil de separação, esta operação foi repetida, adicionando-se 30 mL de solução saturada de cloreto de sódio. Agitou-se fortemente o funil, liberando a pressão quando necessário, e deixou-se em repouso, para separação de fases. Preparou-se um sistema de filtração constituído por balão de rotavapor, funil de vidro, lã de vidro e aproximadamente 2 g de sulfato de sódio anidro, através do qual filtrou-se a fase diclorometânica. Esta extração foi repetida mais duas vezes adicionando-se 25 mL de diclorometano. Após o último processo de filtração, adicionou-se 10 mL de diclorometano ao funil de modo a lavar o sulfato de sódio, com supostos resíduos ainda presentes. Adicionou-se à solução filtrada de diclorometano, 5 gotas de tolueno e concentrou-se em evaporador rotatório. Retomou-se com tolueno transferindo para frasco de amostrador automático com capacidade de 1,5 mL. O processo de extração de solo simplificado está mostrado na Figura 6.

A identificação e quantificação dos pesticidas foram feitas conforme descrito para as amostras de água, item 2.4.2.7

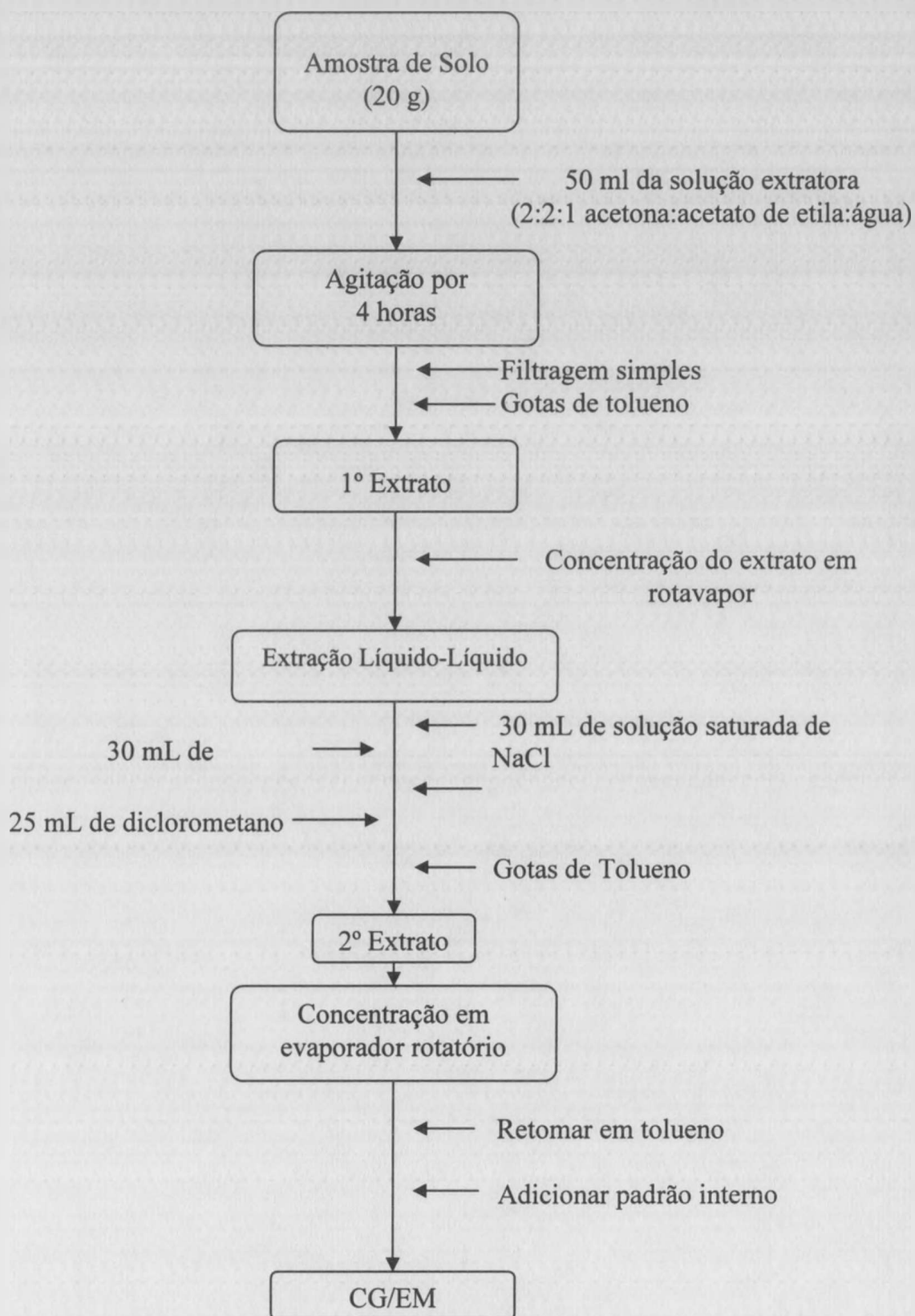


Figura 10. Esquema da análise de resíduos dos pesticidas em solo

3.4.3 Avaliação do potencial do índice LIX na previsão da lixiviação

Cálculo do índice LIX

Existem vários índices de previsão de lixiviação, dentre os quais podemos destacar, GUS, CDFA, AF e RF, LIX.

Diversos autores têm proposto métodos para determinar o potencial de lixiviação de alguns pesticidas. O índice "Groundwater Ubiquity Score" (GUS) desenvolvido por Gustafson (1989) tem sido usado como a primeira etapa em abordagem de aproximações sucessivas para especificar quais produtos deveriam merecer estudos mais demorados e caros de lixiviabilidade. Entretanto, o índice GUS é empiricamente baseado e apresenta o problema da previsão de valores negativos para pesticidas com meia-vida curta e/ou grande coeficiente de sorção (Spadotto, 2002).

Gustafson (1989) delineou simultaneamente e examinou graficamente as propriedades de químicos para determinar o potencial de lixiviação de tais compostos. O modelo proposto considera duas propriedades de pesticidas: meia-vida no solo e coeficiente de partição entre o carbono orgânico do solo e da água (K_{OC}). Este índice é calculado através do valor de meia-vida ($t_{1/2}$) do composto no solo e do coeficiente de sorção normalizado em relação ao teor de carbono orgânico (K_{OC}) do solo. Trata-se de um índice empírico que classifica os compostos de acordo com sua tendência de lixiviação. Pesticidas com $GUS < 1,8$ são considerados não-lixiviadores; com $GUS > 2,8$ são lixiviadores; aqueles com $1,8 < GUS < 2,8$ são intermediários.

Califórnia Department of Food and Agriculture (CDFA): estabelece que os pesticidas com $K_{OC} < 512 \text{ L kg}^{-1}$ e $t_{1/2} > 11$ dias, são classificados como produtos lixiviadores em potencial (Yen et al.¹.apud Spadotto, 2002).

Cohen et al. (1984) estabeleceram que pesticidas com $K_{OC} < 300 \text{ L kg}^{-1}$ e $t_{1/2} > 21$ dias são considerados lixiviadores, aqueles com $K_{OC} < 500 \text{ L kg}^{-1}$ e $t_{1/2} < 14$ dias são não-lixiviadores.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, segundo Cohen (1995), considera como contaminantes em potencial aqueles pesticidas que atendem aos seguintes critérios: solubilidade em água maior

do que $300\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; K_{oc} menor que 300 a 500; meia vida no solo maior que 2 a 3 semanas; meia vida na água maior que 25 semanas.

Segundo Spadotto (2002), existem ainda os índices AF (Attenuation factor) e RF (Retardation factor). O AF é definido como um índice de emissão de massa de pesticidas nos solos. Os limites de valores possíveis para AF estão entre zero e um; quanto mais altos os valores de AF, maior o potencial de lixiviação destes compostos. O RF representa um índice de retardamento da lixiviação do pesticida nos solos devido à sorção. Quanto mais alto o valor de RF, menos móvel será o composto químico. O RF é calculado a partir da densidade do solo [mL^{-3}], do f_{OC} o carbono orgânico do solo [massa fracional], do K_{OC} o coeficiente de sorção do pesticida [L^3m^{-1}], da porosidade do solo na capacidade de campo [volume fracional], da constante de Henry [adimensional] e da densidade de partícula do solo [mL^{-3}]. Para pesticidas não voláteis e não adsorvíveis $\text{RF} = 1$, pois neste caso, K_H e K_{OC} são iguais a zero, respectivamente.

No presente trabalho optou-se por utilizar o índice de lixiviação LIX (equação 13) proposto por Spadotto (2002) o qual, difere do GUS, por não gerar valores negativos o que facilita a interpretação dos resultados.

$$\text{LIX} = \exp(-k \cdot K_{oc}) \quad (\text{eq. 13})$$

onde: k é a constante de primeira-ordem (dia^{-1}), e K_{oc} é o coeficiente de sorção de carbono orgânico do pesticida (mL g^{-1} C.O.). O índice LIX varia entre zero e um, representando, respectivamente, mínimo e máximo potencial de lixiviação.

O índice LIX é usado para avaliar o potencial de lixiviação de compostos químicos e poder extrapolar para ambientes semelhantes e não para simular o transporte de pesticidas em uma dada situação de campo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Carbono orgânico total e argila do solo

Os teores de carbono orgânico total (COT) obtidos para os horizontes, Ap, A/B e Bw₁ foram 1,56%; 1,47% e 0,99 %, respectivamente. Enquanto que a granulometria apresentada foram: Ap (argila = 631 g Kg⁻¹, silte=38 g Kg⁻¹ e areia=331 g Kg⁻¹); A/B (argila = 698 g Kg⁻¹, silte=30 g Kg⁻¹ e areia=272 g Kg⁻¹); Bw₁ (argila = 631 g Kg⁻¹, silte= 24 g Kg⁻¹ e areia= 346 g Kg⁻¹), respectivamente.

Observou-se que os teores de COT apresentaram níveis baixos que segundo Tomé Jr (1997) teor de carbono acima de 5% é considerado alto. Observou-se também que o COT diminuiu em profundidade, tendência normal, pois, em geral, a camada arável é que mais acumula os resíduos orgânicos. De maneira geral, a análise granulométrica revelou que a argila é a fração mineral em maior quantidade, cuja classificação textural é argilo-arenosa.

4.2 Propriedades dos pesticidas

As propriedades físico-químicas utilizadas no índice LIX para determinação do potencial de lixiviação dos pesticidas nos três horizontes do solo são: K_d, K_{oc}, meia vida (t_{1/2}) e COT (%).

Os valores de Koc para o carbendazim, carbofuram e diuron foram obtidos por Carbo (2003), e os pesticidas clorpirifós, endossulfam e seus metabólitos (alfa e beta endossulfam) e metolacloro tiveram seus coeficientes de sorção determinados no presente estudo (Tabela 10).

Os valores de Kd variaram entre 1,4 e 405 mL g⁻¹. Observou-se tendência de aumento nos valores do coeficiente de sorção (Kd) nos horizontes de superfície (Ap) cujo teor de carbono orgânico foi maior (1,56%). No entanto, verificou-se maior variação nos valores dos coeficientes de sorção normalizado para o carbono orgânico do solo (Koc), os quais oscilaram entre 141 a 25.962 mL g⁻¹.

Tabela 4- Alguns parâmetros físico-químicos dos pesticidas estudados

Pesticidas	Horizontes	Kd	Koc	t _{1/2} ¹	k	CO% ²
		mL g ⁻¹		dias		
Alfa endossulfam	Ap	288	18.462	43	0,01612	1,56
	A/B	209	14.218	43	0,01612	1,47
	Bw1	44	4.444	43	0,01612	0,99
Beta endossulfam	Ap	405	25.962	128	0,00541	1,56
	A/B	230	15.646	128	0,00541	1,47
	Bw1	42	4.242	128	0,00541	0,99
Carbendazim	Ap	27	1.731	128	0,00541	1,56
	A/B	15	1.020	128	0,00541	1,47
	Bw1	15,5	1.566	128	0,00541	0,99
Clorpirifós	Ap	45	2.885	14,5	0,04779	1,56
	A/B	23	1.565	14,5	0,04779	1,47
	Bw1	17	1.717	14,5	0,04779	0,99
Diuron	Ap	14	897	42	0,01650	1,56
	A/B	2,6	177	42	0,01650	1,47
	Bw1	1,4	141	42	0,01650	0,99
Metolaclor	Ap	3	192	34	0,02038	1,56
	A/B	3,9	265	34	0,02038	1,47
	Bw1	1,7	172	34	0,02038	0,99

¹ Tempo de meia-vida (dias) (Martins, 2005), ²C.O.= Carbono orgânico

A matéria orgânica do solo exerce a maior influência em relação a qualquer outra propriedade do solo sobre o aumento da sorção e decréscimo da lixiviação de pesticidas (Spencer, 1987).

Os teores de carbono orgânico nos horizontes diminuíram com a profundidade, seus teores foram 1,56% no Ap, 1,47% no A/B e 0,99% no

Bw1. Segundo Tomé Jr., (1997) os teores de carbono orgânico considerados elevados são aqueles acima de 5%.

4.2.1 Sorção do carbendazim

A Figura 11 ilustra a sorção do carbendazim nos horizontes Ap, A/B e Bw1 do Latossolo Vermelho Amarelo distrófico típico estudado.

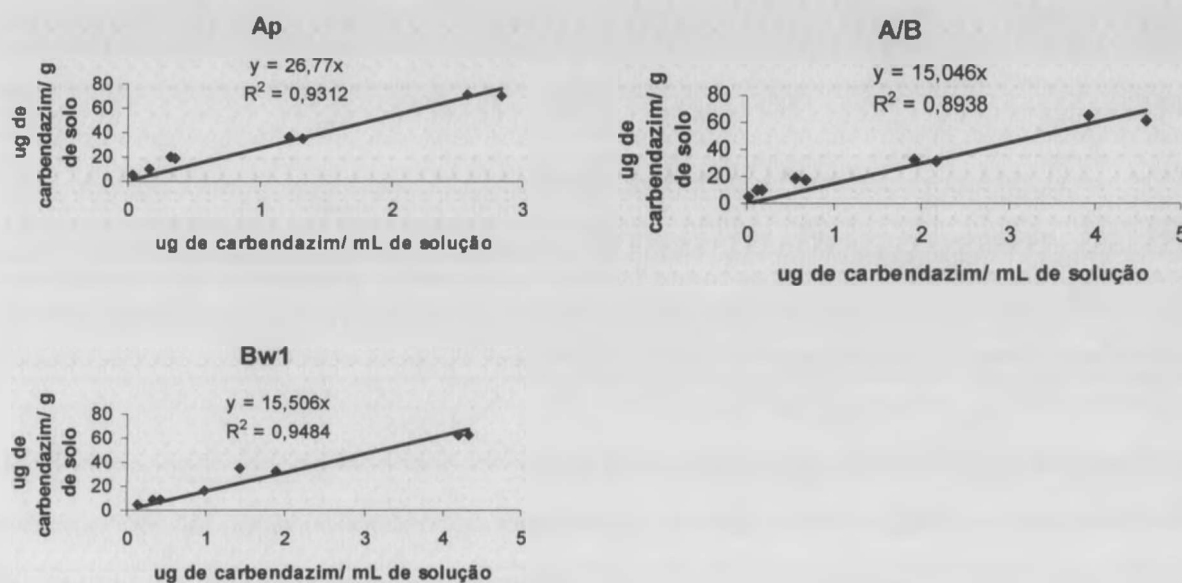


Figura 11 - Sorção do carbendazim nos horizontes Ap, A/B e Bw1 do Latossolo Vermelho Amarelo distrófico típico.

O ajuste ao modelo linear em todos os horizontes foi muito bom. A adsorção maior foi observada no Ap, e isto, provavelmente, se deve à maior quantidade de carbono orgânico (1,56%) cujo Koc foi de 1.731. A alta sorção do carbendazim pode ser devido a sua baixa solubilidade em água e hidrofobicidade como concordam Nemeth-Konda et al. (2002) e Martins (2006).

Segundo Dores et al, (2005), o carbendazim apresentou coeficiente de sorção intermediária. A dissipação em campo foi rápida, enquanto que, em laboratório, degradou-se mais rapidamente em solo seco do que em solo úmido.

Os valores de Koc encontrados neste trabalho estão de acordo com aqueles descritos por Carbo (2007), sendo eles, 1716 no Ap, 1024 no A/B e 1567 no Bw1.

4.2.2 Sorção do clorpirifós

Para os horizontes A/B e Bw1 o modelo linear (Figura 12) se ajustou bem aos pontos enquanto que o ajuste no horizonte Ap foi inferior. Para efeito de cálculo do Koc utilizou-se o modelo linear para os três horizontes. Os valores de Koc obtidos foram de 2.885, 1.565 e 1.717, nos horizontes, Ap, A/B e Bw1, respectivamente, concordando com os valores de Koc obtidos por Martins (2006) para a mesma classe de solo. Ou seja, o autor, encontrou 2.897, 1.591 e 1727 para os mesmos horizontes acima citados.

Dores et al, (2005) encontraram clorpirifós em baixas concentrações, possivelmente, devido ao seu elevado coeficiente de sorção ao solo, o que lhe confere baixa mobilidade. Analisando as considerações de Cohen (1995), que afirmou que pesticida considerado como potencialmente contaminante tem $Koc > 500 \text{ mg.L}^{-1}$ e meia vida maior que duas ou três semanas. Dessa forma, os valores de Koc e de meia vida obtidos no perfil do solo foi de aproximadamente 2000 mg L^{-1} e de 14,5 dias, respectivamente. Razão pela qual esta substância é considerada potencialmente contaminante.

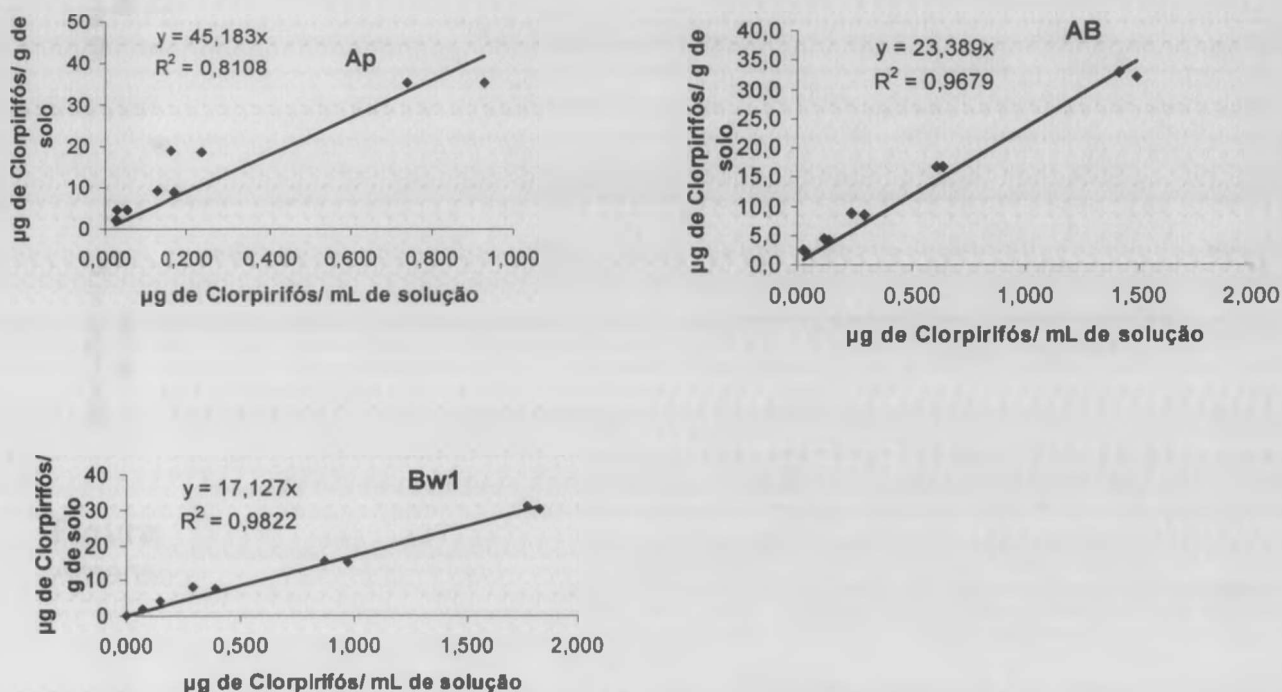


Figura 12 – Sorção do clorpirifós nos horizontes Ap, A/B e Bw1 em Latossolo Amarelo da região de Primavera do Leste – MT.

4.2.3 Sorção do diurom

O modelo linear se ajustou bem aos pontos para o horizonte Bw1 enquanto que o ajuste foi inferior no horizonte Ap e A/B (Figura 13). Para efeito de cálculo do Koc utilizou-se o modelo linear para os três horizontes.

O diuron apresentou coeficiente de sorção ao solo relativamente baixo, observação também feita por Spadotto (2001). O valor de Koc encontrado no horizonte Ap foi aproximadamente sete vezes maior do que nos horizontes A/B e Bw1 (Tabela 4), situação semelhante à descrita por Dores et al. (2005).

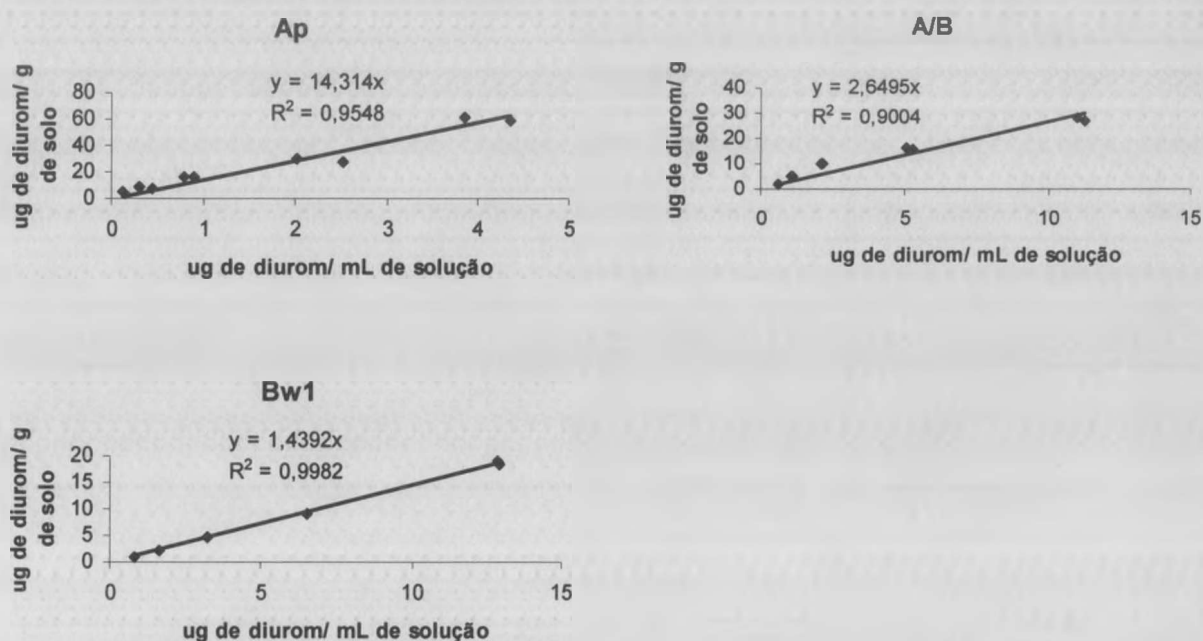


Figura 13 – Sorção do diurom no horizonte Ap, A/B e Bw1 do Latossolo Amarelo da região de Primavera do Leste – MT.

Os valores de Koc médios encontrados nos horizontes Ap, A/B e Bw1 foram 897,177 e 141, respectivamente. Gomes (2002), Homsby et al (1996) encontraram um valor de Koc de 480 mL.g^{-1} , enquanto que Souza et al. (2000) em Latossolo Roxo encontrou o valor de 618 no Aquífero Botucatu, que apresenta um teor de matéria orgânica maior que o Latossolo mato-grossense. Estes valores de Koc obtidos estão em concordância com Carbo, (2003). Carbo (2007) aponta os seguintes valores de Koc para os horizontes acima citados, 917, 180 e 145, os quais estão próximos aos obtidos no presente estudo.

Com relação ao tempo de meia vida obteve-se 40 dias (Tabela 4) para o pesticida estudado, o qual está muito próximo ao descrito por Carbo (2003) que foi de 38 dias.

4.2.4 Sorção do endossulfam

As sorções do endossulfam e de seus respectivos isômeros (alfa e beta endossulfam) acham-se ilustradas nas Figuras 14 e 15.

4.2.4.1 Sorção do alfa endossulfam

O ajuste ao modelo linear no horizonte Ap (Figura 14) foi melhor que nos demais horizontes. Para efeito de cálculo do Koc utilizou-se dos dados obtidos pelo modelo linear. Existiu uma elevada incerteza nos dados de sorção do solo do horizonte A/B, podendo ter ocorrido alguma falha no processamento das amostras. Apesar desta incerteza, observou-se certa coerência quando se fez a correlação de tais resultados com os teores de carbono orgânico dos horizontes em questão.

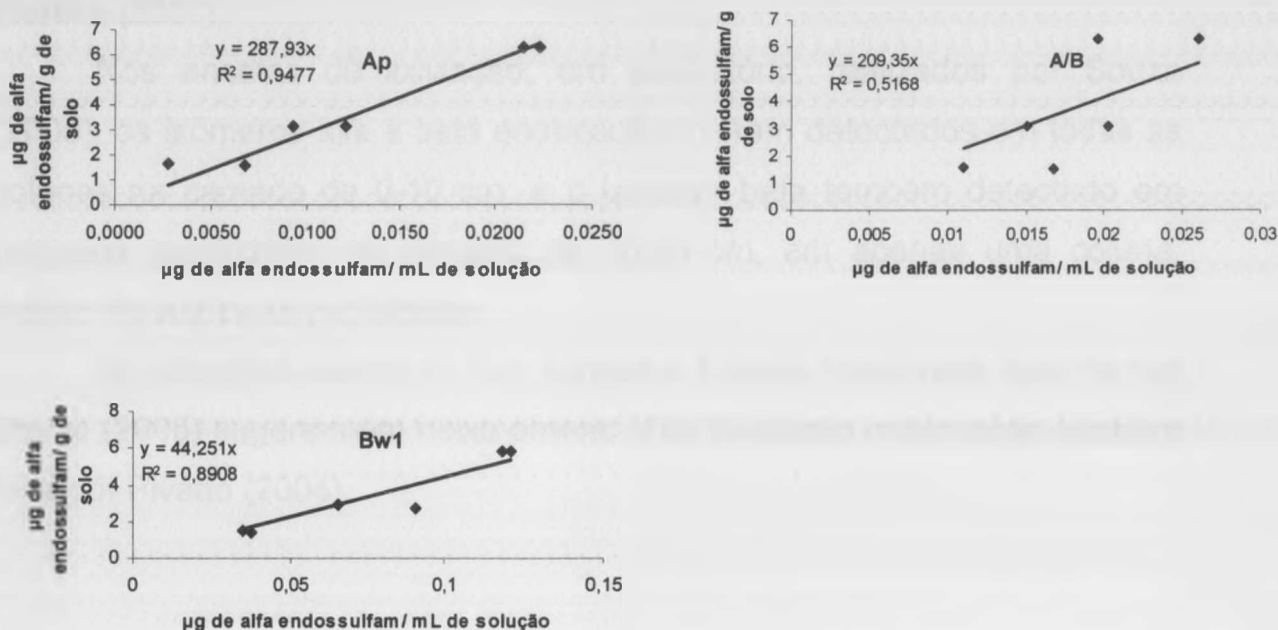


Figura 14. Sorção do alfa endossulfam no horizonte Ap, A/B e Bw1 do Latossolo Amarelo da região de Primavera do Leste – MT.

Os valores de Koc diminuíram com a profundidade, o que vem de encontro aos teores de carbono orgânico encontrados no solo. Martins (2006) encontrou um valor de Koc diferente no horizonte A/B (22.040) o que discorda do encontrado no presente trabalho (14.218).

Os isômeros alfa e beta endossulfam apresentaram elevados valores de coeficiente de sorção nos horizontes Ap e A/B, reduzindo no horizonte Bw1, exatamente como concorda Dores et al, (2005).

4.2.4.1 Sorção do alfa endossulfam

O ajuste ao modelo linear no horizonte Ap (Figura 14) foi melhor que nos demais horizontes. Para efeito de cálculo do Koc utilizou-se dos dados obtidos pelo modelo linear. Existiu uma elevada incerteza nos dados de sorção do solo do horizonte A/B, podendo ter ocorrido alguma falha no processamento das amostras. Apesar desta incerteza, observou-se certa coerência quando se fez a correlação de tais resultados com os teores de carbono orgânico dos horizontes em questão.

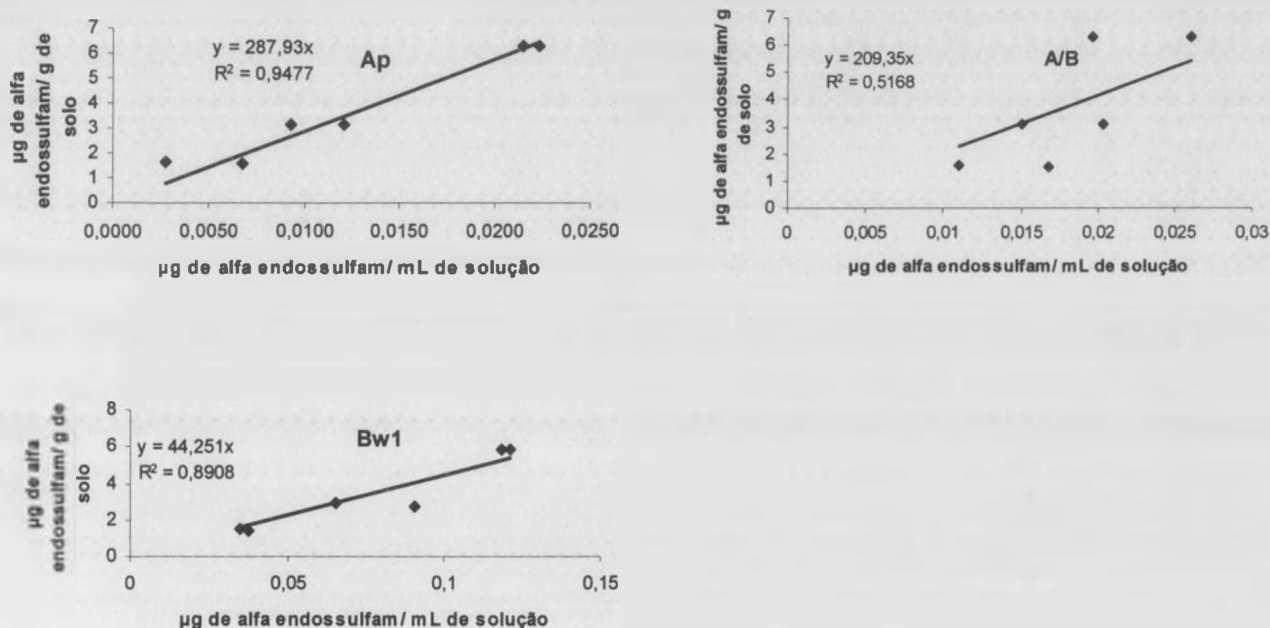


Figura 14. Sorção do alfa endossulfam no horizonte Ap, A/B e Bw1 do Latossolo Amarelo da região de Primavera do Leste – MT.

Os valores de Koc diminuíram com a profundidade, o que vem de encontro aos teores de carbono orgânico encontrados no solo. Martins (2006) encontrou um valor de Koc diferente no horizonte A/B (22.040) o que discorda do encontrado no presente trabalho (14.218).

Os isômeros alfa e beta endossulfam apresentaram elevados valores de coeficiente de sorção nos horizontes Ap e A/B, reduzindo no horizonte Bw1, exatamente como concorda Dores et al, (2005).

O elevado coeficiente de sorção tanto do alfa quanto do beta endossulfam indicaram um baixo potencial de lixiviação o que vem de encontro aos valores de LIX próximos e iguais a zero.

4.2.4.2 Sorção do beta endossulfam

Igualmente ao alfa endossulfam, para esta molécula também existiu uma elevada incerteza na sorção no solo do horizonte A/B, podendo ter ocorrido alguma falha no processamento das amostras. Apesar desta incerteza, observou-se que houve um aumento na sorção nos horizontes com maior teor de carbono orgânico (Figura 15). Os valores de Koc encontrados nos horizontes Ap e Bw1 estão de acordo com os obtidos por Martins (2007).

Nos ensaios de lixiviação, em laboratório, realizados por Souza (2005), os isômeros alfa e beta endossulfam foram detectados em todas as colunas na camada de 0-10 cm; e o isômero beta também detectado em pequena quantidade, na camada de 10-20 cm, em apenas uma coluna, indício da sua baixa mobilidade.

Os elevados valores de Koc somados à baixa mobilidade descrita por Souza (2005) sugerem um baixo potencial de lixiviação observação também feita por Pivatto (2004).

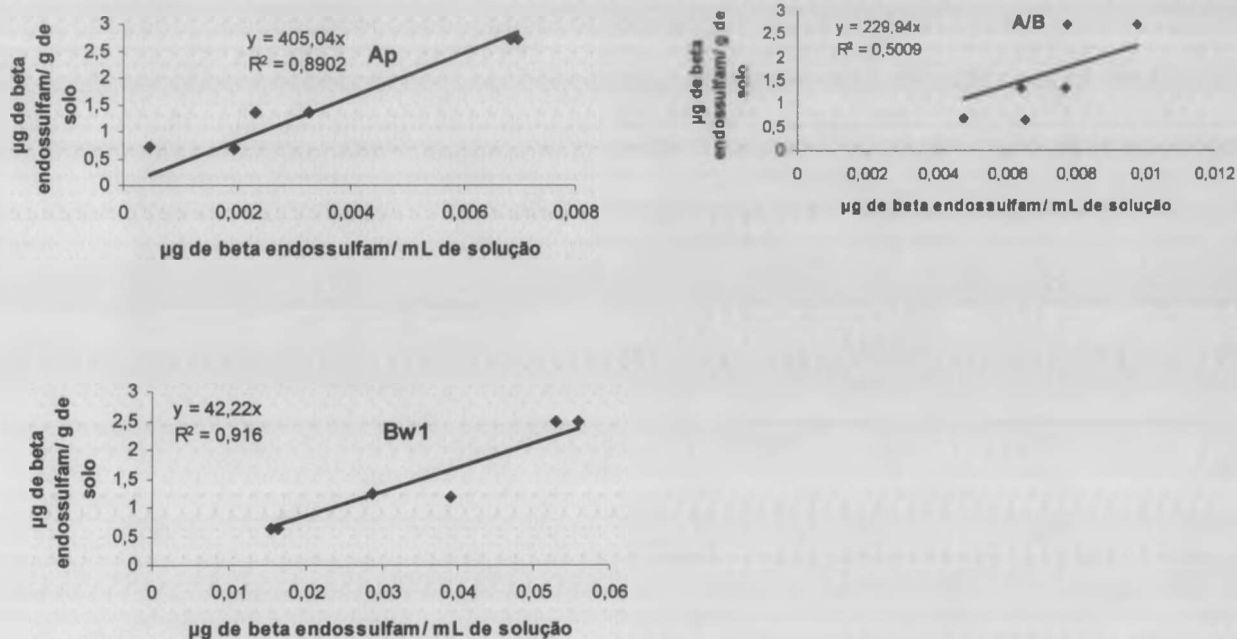


Figura 15 – Sorção do beta endossulfam no horizonte Ap, A/B e Bw1 do Latossolo Amarelo da região de Primavera do Leste – MT.

4.2.5 Sorção do metolacoloro

Do mesmo modo que o clorpirifós, o ajuste dos pontos ao modelo linear no horizonte Ap foi inferior ($R^2 = 0,60$) (Figura 16). Para efeito de cálculo do Koc utilizou-se o modelo linear para os três horizontes.

Os valores de Koc foram muito próximos aos encontrados por Martins (2007), 199, 265 e 182 para os horizontes, Ap, A/B e Bw1, respectivamente. O baixo coeficiente de sorção do metolacoloro indica um alto potencial de lixiviação bem como concorda Dores et al., (2005).

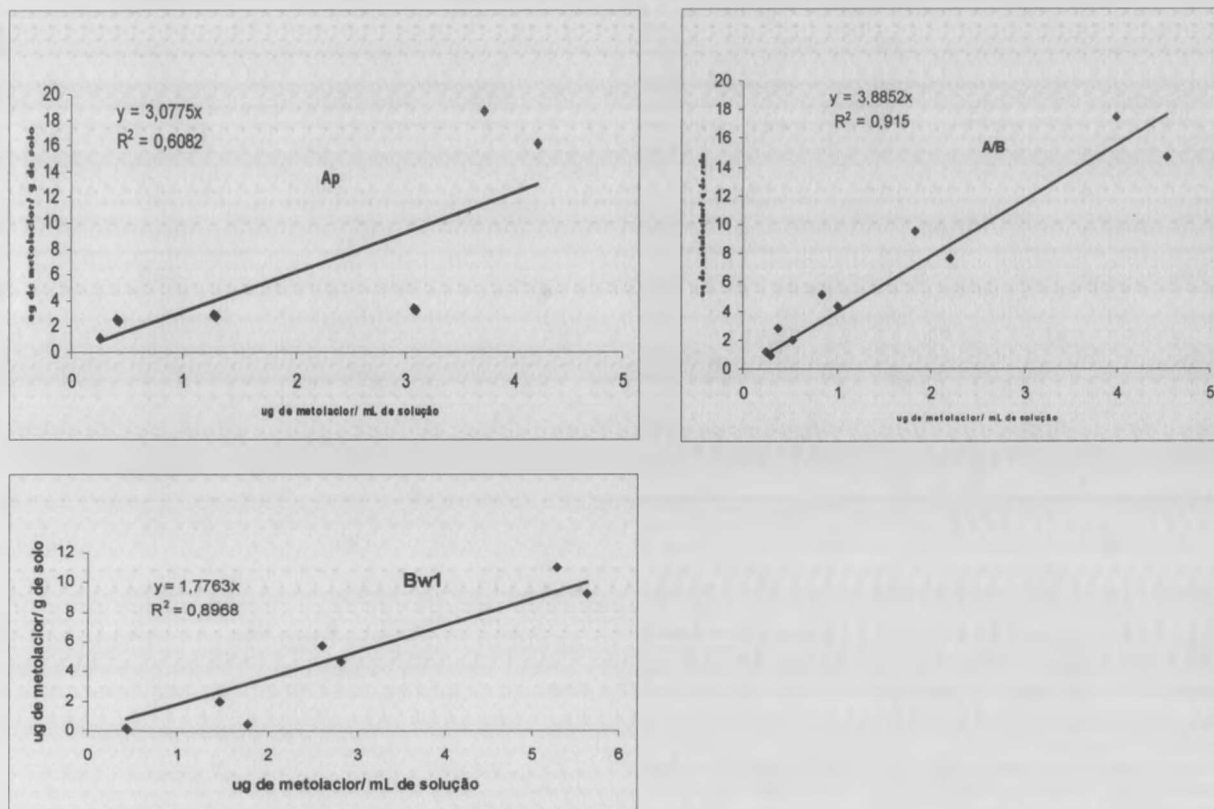


Figura 16 – Sorção do metolachloro no horizonte Ap, A/B e Bw1 do Latossolo Amarelo da região de Primavera do Leste – MT.

Accineli et al. (2001) encontraram um valor de meia vida do metolachloro de 37,5 dias na camada de 0 a 20 cm, no entanto, entre os 80 e 100 cm de profundidade tal pesticida não sofreu degradação.

O coeficiente de sorção do horizonte Ap é muito próximo ao encontrado em Extoxnet (2007) que relata um valor de 200 mL.g^{-1} .

Os baixos valores de Koc do metolachloro juntamente com o tempo de meia vida acima de três semanas sugerem um maior potencial de contaminação deste pesticida de acordo com Cohen (1995).

4.3 Simulação da lixiviação

Souza (2005), simulou em laboratório a lixiviação dos pesticidas em coluna de lixiviação e determinou os pesticidas tanto na água percolada quanto nas camadas do solo, que resumidamente foram o seguinte:

4.3.1 Pesticidas na água percolada

A permeabilidade do solo na coluna mostrou-se diferente com a massa de água coletada, sendo que, os valores médios variaram de 248 ug a 1669 ug.

O clorpirifós foi detectado na primeira coluna com concentração de 19,97 $\mu\text{g L}^{-1}$ na água percolada da primeira chuva (24 horas); de 0,40 $\mu\text{g L}^{-1}$ nas primeiras 12 horas e de 0,39 $\mu\text{g L}^{-1}$ nas últimas 12 horas. Estes valores de concentração, que diminuíram com o passar da chuva, demonstraram que já havia resíduo de pesticida nesta coluna.

O metolacoloro foi detectado em todas as amostras de água. A maior quantidade desta molécula foi nas últimas 12 horas de chuva tendo sido percolada de 1,2 a 5,9 % do total adicionado. Este tipo de movimentação é controlado pela adsorção ao solo dos pesticidas.

O alfa endossulfam, o beta endossulfam e o sulfato de endossulfam não foram detectados nas águas percoladas. Quanto ao solo, o alfa e o beta endossulfam foram detectados na primeira camada, o beta também foi detectado na segunda camada de apenas uma coluna. Já o sulfato de endossulfam se apresentou nas duas primeiras camadas de todas as colunas, em apenas uma coluna também na terceira e quinta camada. Isto demonstra que o sulfato de endossulfam tem um alto potencial de contaminação das águas subterrâneas quando comparado ao seu composto original, mas de forma lenta devido a sua baixa movimentação.

O alfa endosulfan apareceu apenas em três colunas e somente na primeira camada, isto poderia ser explicado pelo fato do alfa endosulfan ser facilmente degradado.

4.3.2 Distribuição dos pesticidas nas camadas de solo da coluna de lixiviação

Os isômeros alfa e beta endossulfam foram detectados em todas as colunas na primeira camada (0 a 10 cm), sendo o isômero beta detectado também, na segunda camada de apenas uma coluna em pequena quantidade, o que indica baixa mobilidade. O fato do endossulfam não ser

encontrado nas águas percoladas e de ter sido encontrado na primeira camada de solo era esperado, pois Pivatto (2004) descreve que o endossulfam tem alto coeficiente de sorção ao carbono orgânico (K_{oc}) o que sugere que esta substância tem baixo potencial de contaminação de águas subterrâneas em condições ambientais similares à estudada.

O sulfato de endossulfam, metabólito do endossulfam, foi detectado nas duas primeiras camadas de todas as colunas, em uma coluna foi detectado também na terceira e quinta camada. Isto provavelmente se deve à maior polaridade em relação ao sulfato de endossulfam e também à sua adsorção ao solo. Nas colunas onde se detectou concentrações mais baixas do alfa e beta endossulfam, o sulfato de endossulfam foi detectado em concentrações mais altas, isto sugere uma provável degradação na coluna durante o experimento.

O clorpirifós foi detectado na primeira camada de todas as colunas apresentando pouca mobilidade neste tipo de solo. Conforme Martins (2004) o clorpirifós é classificado como sendo um inseticida de baixo potencial de contaminação de águas subterrâneas, quando aplicado a solos com características semelhantes aos utilizados neste estudo, pois apresenta alto coeficiente de sorção.

O metolacloro foi o que apresentou maior mobilidade, pois foi encontrado em todas as camadas de todas as colunas de solo e também em todas as águas percoladas. Dore e De-Lamônica-Freire (1999) encontraram o metolacloro, dentre outras substâncias, nas águas subterrâneas na região do presente estudo o que nos alerta quanto à grande possibilidade de contaminação do metolacloro nestas águas.

Os pesticidas foram detectados em maior quantidade nos primeiros 10 cm, mesmo o metolacloro que apresentou grande mobilidade na coluna, ficou retido em grande quantidade na primeira camada. Estes resultados mostram que quanto à contaminação por lixiviação das águas subterrâneas o metolacloro apresenta grande potencial, mas estes pesticidas estão sujeitos ao carreamento superficial uma vez que se encontraram retidos na camada superficial do solo, podendo ser transportados nos sedimentos.

Pode se observar que os pesticidas se apresentaram em maior quantidade na primeira camada (0 – 10 cm), mesmo o metolacloro que apresentou grande mobilidade na coluna, acaba sendo encontrado em grande quantidade na primeira camada. Este fato nos mostra que quanto à contaminação por lixiviação das águas subterrâneas apenas o metolacloro apresenta risco, enquanto que, as demais substâncias, apresentam maior potencial de contaminação por carreamento.

Grandes variações foram observadas entre as colunas tanto na concentração dos pesticidas detectados na água percolada quanto nas camadas de solo. Essa variabilidade elevada deve-se, provavelmente, à compactação do solo (densidade do solo varia de 2,53 a 3,25 g cm⁻³), à existência de resíduos no solo e à variabilidade natural das propriedades do solo.

O Departamento de Iowa de Recursos Naturais encontrou 2,4-D, Atrazine, Carbofuran, e Metolacloro em águas subsuperficiais, enquanto foram detectados 2,4-D, Aldicarb, Atrazine, Carbofuran, Dicamba, Metolacloro, e Simazine em poços das áreas com problemas de contaminação no programa de monitoramento de Recursos Naturais do Departamento de Wisconsin. Através do programa de monitoramento de Recursos Naturais do Departamento de Minnesota foram encontrados 2,4-D, Aldicarb, Atrazine, Dicamba, Metolacloro, Picloram, e Simazine em poços de áreas com lençol freático sujeitas à contaminações (Spadotto, 2001).

4.4 Índice LIX obtido para os pesticidas estudados

Na Tabela 5 são apresentados os resultados obtidos pelo índice LIX. O tempo de meia vida foi determinado sem levar em consideração os diferentes horizontes. Os pesticidas com LIX acima de 0,001 mostraram uma tendência de lixiviação nas colunas. Já os pesticidas com LIX igual ou menor a 10⁻⁵, praticamente não apresentaram potencial de lixiviação. Porém, mesmo os baixos valores de LIX não serviram para mostrar o potencial de lixiviação. Os valores de LIX abaixo de 0,1 e acima de 0,001 demonstraram potencial de lixiviação, dados também obtidos por Souza (2004).

O carbendazim e o clorpirifós apresentaram um baixo potencial de lixiviação segundo o índice aplicado, pois as duas molécula foram encontradas nos primeiros dez centímetros nas colunas, reforçando suas características de baixa mobilidade, fato também observado por Dores e De-Lamônica-Freire (2001), que encontraram um valor de LIX igual a 0,10 para o carbendazim. Souza (2004) encontrou valores de LIX iguais a 0,1 e zero para o carbendazim e para o clorpirifós, respectivamente.

Tabela 5. Índices LIX dos pesticidas estudados.

Pesticidas	Horizontes	Kd	Koc	T1/2 ¹	k	C.O % ²	LIX
Alfa endossulfam	Ap	288	18.462	43	0,01612	1,56	0
	A/B	209	14.218	43	0,01612	1,47	0
	Bw1	44	4.444	43	0,01612	0,99	7,86E-32
Beta endossulfam	Ap	405	25.962	128	0,00541	1,56	9,03E-62
	A/B	230	15.646	128	0,00541	1,47	1,63E-37
	Bw1	42	4.242	128	0,00541	0,99	1,06E-10
Carbendazim	Ap	27	1.731	128	0,00541	1,56	8,52E-05
	A/B	15	1.020	128	0,00541	1,47	0,004
	Bw1	15,5	1.566	128	0,00541	0,99	0,00021
Clorpirifós	Ap	45	2.885	14,5	0,04779	1,56	1,31E-60
	A/B	23	1.565	14,5	0,04779	1,47	3,34E-33
	Bw1	17	1.717	14,5	0,04779	0,99	2,30E-36
Diuron	Ap	14	897	42	0,01650	1,56	3,69E-07
	A/B	2,6	177	42	0,01650	1,47	0,0539
	Bw1	1,4	141	42	0,01650	0,99	0,0976
Metolaclor	Ap	3	192	34	0,02038	1,56	0,0198
	A/B	3,9	265	34	0,02038	1,47	0,0045
	Bw1	1,7	172	34	0,02038	0,99	0,0302

¹ Tempo de meia-vida (Martins, 2005), ²C.O.= Carbono orgânico

O diuron foi detectado nos primeiros vinte centímetros da coluna o que resulta em uma correlação positiva com os valores de LIX onde o mesmo apresenta um baixo potencial de lixiviação, especialmente no horizonte Ap (Dores e De-Lamônica-Freire, 2001). No entanto, sabe-se que apesar deste pesticida estar mais retido no horizonte Ap, ele também tem um potencial maior à lixiviação (LIX igual a 0,05 no horizonte A/B e 0,09 no horizonte Bw1), confirmando os resultados de Spadotto (2002), que encontrou um LIX de 0,02 para o diuron. O mesmo valor foi encontrado por Souza (2004).

O alfa endossulfam apresentou baixa mobilidade nas colunas estudadas e baixos valores de LIX, próximos e iguais a zero. Para o beta endossulfam observou-se um resultado de LIX totalmente coerente com as informações obtidas através do teste de simulação, ou seja, os baixos valores de LIX foram condizentes com o comportamento do pesticida nas colunas, onde foi detectado apenas nos primeiros dez centímetros de todas as colunas. Dores e De-Lamônica-Freire (1999) encontraram um baixo valor de LIX para o endossulfam.

Os valores de LIX indicaram um baixo potencial de lixiviação da molécula. O beta endossulfam apareceu em todas as colunas na primeira camada e somente numa das colunas apareceu também na segunda camada, mas em pouca quantidade, enquanto o sulfato de endossulfam, metabólito do endossulfam, apareceu nas duas primeiras camadas de todas as colunas, na coluna C4 na terceira e quinta camada também, o que pode ser explicado pelo fato do sulfato de endossulfam ser mais polar que o endossulfam e ser menos adsorvido no solo.

Ao contrário dos resultados observados na simulação de lixiviação o metolaclopro não apresentou um valor de LIX maior que as demais moléculas estudadas. Dores et al, (2005), estudando a degradação do metolaclopro em um Latossolo no município de Jaciara obteve um valor de meia-vida de 91 dias em solo seco e 35 dias em solo úmido. Dores e De-Lamônica-Freire (1999) concordam quanto ao baixo valor de LIX encontrado para a molécula em questão.

Spadotto (2002) estudando o potencial de vários pesticidas encontrou um valor de LIX igual a 0,21 para o metolaclopro o que o classifica como potencialmente lixiviável. Diferente do ocorrido neste trabalho, tal índice foi calculado com dados de Koc e tempo de meia-vida obtidos da literatura.

Segundo esse autor, o índice LIX parece ser uma poderosa ferramenta para identificar como não lixiviáveis aqueles pesticidas com valores de LIX igual a zero e como lixiviáveis os pesticidas com LIX maior ou igual a 0,1, sendo que, os valores de LIX entre 0 e 0,1 são caracterizados como uma zona de transição. Pela simplicidade do índice, o LIX não

pretende ser um índice absoluto, o que certamente, não invalida o seu uso como um indicador do potencial de lixiviação pois, vários são os fatores que interferem nesse potencial. Desta forma, sugere-se a necessidade de novos estudos com base no LIX.

5 CONCLUSÕES

Na simulação da lixiviação, em laboratório, o metolacloro apresentou alto potencial de contaminação de águas subterrâneas em comparação aos outros pesticidas estudados;

A sorção do carbendazim foi diminuindo ao longo dos horizontes no Latossolo, aumentando a possibilidade de contaminação do lençol freático, se este passar pelo primeiro horizonte;

Os baixos valores de Koc e o elevado tempo de meia vida do diurom, somados aos seus valores de LIX de 0,05 (horizonte A/B) e 0,9 (horizonte Bw1) classificam-no como potencial contaminante de águas subterrâneas;

Os elevados valores de Koc e os baixos valores de LIX indicam um baixo potencial de lixiviação para os isômeros alfa e beta endossulfam, confirmados no teste de lixiviação, em laboratório, em que o alfa e o beta endossulfam não foram detectados nas águas percoladas nas colunas de lixiviação.

O clorpirifós apresentou baixos valores de LIX o que indica um baixo potencial de lixiviação deste pesticida;

Os pesticidas carbendazim, diurom e metolacloro apresentaram baixo potencial de lixiviação quando utilizou-se do índice LIX. No entanto, em

comparação com os demais pesticidas estudados, estes deveriam ser classificados como potencialmente contaminantes de águas subterrâneas.

O LIX não conseguiu prever adequadamente o potencial de lixiviação dos pesticidas estudados.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACCINELLI, C.; DINELLI, G.; CATIZONE, A. V. P. Atrazine and metolachlor degradation in subsoils. **Biology and Fertiliy of Soils**, v. 33, p. 495-500, 2001.

AGRIANUAL, Anuário da Agricultura Brasileira – FNP, São Paulo, p. 163-186. 2007.

ALENCAR, J. A.; LIMA, M. F.; CARVALHO, G. A.; OLIVEIRA, C. M. Descarte de embalagens de agrotóxicos. **Pesticidas: R. Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 8, p. 9-26, jan./dez. 1998.

ANDREI, E. **Compêndio de defensivos agrícolas**. 7ª edição. Organizações Andrei Editora Ltda, São Paulo. 2005, 1141p.

ARMSTRONG, A. C. et al. The validation of pesticide leaching models. **Pesticide Science**, Sussex, v. 48, n. 1, p. 47-55, 1996.

ASKARAN, S.; KOOKANA, R. S.; NAIDU, R. Determination of the insecticide imidacloprid in water and soil using high performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 787, n. 1-2, p. 271-275, 1997.

BELTRAN, J.; GERRITSE, R. G.; HERNANDEZ, F. Effect of flow on the adsorption and desorption of glyphosate, simazine and atrazine in columns of sandy soils. **European Journal of Soil Science**, v. 49, p. 149-156, 1998.

BOESTEN, J. J. T. I. From laboratory to field: uses and limitations of pesticide behaviour models for the soil/plant system. **Weed Research**, Oxford, v. 40, n. 1, p. 123-138, 2000.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n. 1469, de 29 de dezembro de 2000. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 19 jan. 2001. Republicada no Diário Oficial da República Federativa do Brasil n. 38 de 22 de fev. 2001 Seção 1 p. 39.

CALDAS, E. D. et al. Organochlorine pesticides in water, sediment and fish of Paranoá Lake of Brasília, Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 62, n. 2, p. 199-206, 1999.

CARBO, L. **Avaliação do comportamento de pesticidas em solos de lavouras de algodão na região de Primavera do Leste, Mato Grosso**. Cuiabá: UFMT, 2003. Dissertação (Mestrado em saúde e ambiente), Programa de Pós-graduação em saúde coletiva, Instituto Saúde Coletiva da Universidade Federal de Mato Grosso, 2003.

CARTER, A. How pesticides get into water – and proposed reduction measures. **Pesticide Outlook**, Cambridge, v. 11, n. 4, p. 149-156, 2000.

CHEAH, U.-B.; KIRKWOOD, R. C.; LUM, K. Y. Adsorption, desorption and mobility of four commonly used pesticides in Malaysian agricultural soils. **Pesticide science**, v. 50, p. 53-63, 1997.

CHENG, H. H. **Pesticides in the soil environment: process, impacts, and modeling**. Wisconsin, USA: Soil Society of América. p. 101990.

COHEN, S. Z.; CARSEL, R. F.; CREEGER, S. M.; ENFIELD, G. G. Potential for pesticide contamination of groundwater resulting from agricultural uses. In: KRUEGER, F.F.; SEIKER, J. N. (Ed.). **Treatment and dispersal of pesticides wastes**. Washington: American Chemical Society, p. 297-325, 1984.

COHEN, S. Z. et al. Potential for pesticide contamination of groundwater resulting from agricultural uses. In: KRUEGER, R. F.; SEIBER, J. N. **Treatment and disposal of pesticide wastes**. Washington: American Chemistry Society, p. 297-325, 1984.

COHEN, S. Z. et al. **Offsite transport of pesticides in water: mathematical models of pesticide leaching and runoff**. Great Britain: Pure and Appl. Chem, v. 67, n. 12, p. 2109-2148, 1995.

SILVIE, P; BÉLOT J; MICHEL, B. **Manual de Identificação de pragas e seus danos no cultivo do algodão**. 2. Ed. Boletim Técnico, 34. Cascavel: COODETEC/CIRAD-CA, 2007. 120p.

BÉLOT J.& ZAMBIASI, T.C. **Manual de Identificação das doenças, deficiências minerais e injúrias no cultivo do algodão**. 1. Ed. Boletim Técnico, 36. Cascavel: COODETEC/CIRAD-CA, 2007. 95p.

CONAB <http://www.conab.gov.br/> acessado em 12/02/05

CUNHA, M. L. F. **Determinação de resíduos de pesticidas em sedimentos dos principais rios do pantanal Mato-Grossense por CG/EM.** Cuiabá: UFMT, 2003. Dissertação (Mestrado em saúde e ambiente), Programa de Pós-graduação em Saúde Coletiva, Instituto Saúde Coletiva da Universidade Federal de Mato Grosso, 2003.

DANIEL, P. E.; BEDMAR, F.; COSTA, J. L.; APARICIO, V. C. Atrazine and metribuzin sorption in soils of the Argentinean humid pampas. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Buenos Aires, v. 21, n. 12, p. 2567-2572, 2002.

DOHERTY, J. **Visual PEST User's Manual.** Corinda, Australia: Watermark Numerical Computing, 2000. 12-6 p.

DOMAGALSKI, J. L.; DUBROVSKY N. M. Pesticide residues in ground water of the San Joaquin Valley, California. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 130, n.1-4, p. 299-338, 1992.

DORES, E. F. G. C. (COORD.), WEBER, O L.S., VECCHIATO, A. B., SHIRAIWA, S.; SALOMÃO, F.X.T., CUTRIM, A, GUIMARÃES, S. C., RIEDER, A., PINTO, A A. PEREIRA, M. J., NASCIMENTO, A. L. 2005. Estudo da contaminação de biocidas no ambiente e seu monitoramento em águas superficiais, subterrâneas e pluviais em regiões cotonícolas do Estado de Mato Grosso. **Relatório final - 2ª Fase.** Universidade Federal de Mato Grosso.

DORES, E. F. G. C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – análise preliminar. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 1, p. 27-36, 2001.

DORES, E. F. G. C.; DE-LAMÔNICA-FREIRE, E. M. Contaminação do Ambiente Aquático por pesticidas: Vias de contaminação e dinâmica dos pesticidas no Ambiente Aquático. **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente.** Curitiba, v. 9, p.1-18, 1999.

EMBRAPA - CENTRO NACIONAL DE PESQUISA DE SOLOS. **Manual de Métodos de Análise de Solo.** 2ª. Ed. Ver. Rio de Janeiro, 1997. 212 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos.** Rio de Janeiro, 1999, 412p.

Extension Toxicology Network, EXTOXNET – **Pesticides Information Profile**. Disponível em: < <http://extoxnet.orst.edu/pips/ghindex.html>>, acessado em 19/07/07.

FAASEN, R. Agricultural pesticide use...a threat to the European environment? **European Water Pollution Control**, Amsterdam, v. 5, p.34-40, 1995.

FLURY, M. Experimental evidence of transport of pesticides through field soils – a review. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 25, n. 1, p. 25-45, 1996.

FLURY, M. et al. Transport of anions and herbicides in a loamy and a sandy field soil. **Water Resource Research**, Washington, v. 31, n. 4, p. 823-835, 1995.

GARCÍA, J. E. Introducción a los plaguicidas. São José, Costa Rica: Editora Estatal a Distância, 1997. p. 118, 119.

GEVAO, B.; SEMPLE, K. T.; JONES, K. C. **Bound pesticide in soil: a review**. *Environmental Pollution*. v. 108, p. 3-14, 2000.

GOSS, D. W. Screening procedure for soils and pesticides for potential water quality impacts. *Weed Technology*, Laurence, v 6, p. 701-708, 1992.

HATIZIOS, K. K.; HOAGLAND, R. E. M. Crop safeners for herbicides. Academic Press, New York p. 10. 1988.

HORNSBY, A.G.; WAUCHOPE, R. D.; HERNER, A. E. **Pesticide properties in the environment**. New York: Springer-Verlag, 227p. 1996.

HUTSON, J. L.; WAGENET, R. J. **LEACHM**: Leaching Estimation and Chemistry Model. A process-based model of water and solute movement, transformations, plant uptake and chemical reactions in the unsaturated zone. Version 3. Ithaca: Cornell University, 1992. p. ir.

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente. **Manual de pesticidas para avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos**. 2 ed. Brasília, 1990.

IBGE – Dados de Mercado, 2007. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa_200706comentarios.pdf. Acessado em 17/07/07.

ISN - INSTITUTO SERRANO NEVES. Contaminação de recursos hídricos por pesticidas. Brasil, 2004. Disponível em: Acesso em: 23/04/05 http://www.jornalexpress.com.br/noticias/detalhes.php?id_jornal=8341&id_no

ticia=204.JARVIS, N. J. **The MACRO model (Version 4.2)**. Technical Description. 2000. Disponível em: <ftp://www.mv.slu.se/macro/doc/>.

KLADIVKO, E. J. et al. Pesticide and nutrient movement into subsurface tile drains on a silt loam soil in Indiana. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 20, n. 1, p. 264-270, 1991.

KLAR, A. E. **A água no sistema solo-planta-atmosfera**. São Paulo. Nobel, 1984.

KRUEGER, F.F.; SEIKER, J. N. (Ed.). **Treatment and dispersal of pesticides wastes**. Washington: American Chemical Society, 1984. p. 297-325.

LAABS, V; AMELUNG, W.; ZECH, W. Multi-residue analysis of corn and soybean pesticides in Brazilian oxisols using gas chromatography and mass-selective detector. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 28, n. 6, p. 1778-1786, 1999.

LAABS, V.; AMELUNG, W.; ZECH, W. Muli-residue analysis of corn and soybean pesticides in brazilian oxisols using gas chromatography and selective detection. *Journal of Environmental Quality*, v. 28 Bayreuth, Germany, 2000 p.

LAABS, V. et al. 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. et al. Pesticides in surface water, sediment, and rainfall of the Northeastern Pantanal basin, Brazil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 31, n. 5, p. 1636-1648, 2002.

LANÇAS, F. M.; VILEGAS, J. H. Y.; GALHIANE, M. S. Uso de técnicas cromatográficas para a avaliação de propriedades físico-químicas de pesticidas em solos. Determinação da adsorção/dessorção. **Revista Técnico Científica, Curitiba** v. 4, n. 4, p. 39-48, 1994.

LEGRAND, M. F.; Costentin E.; Bruchet, A. Occurrence of 38 pesticides in various French surface and ground waters. **Environmental Technology**, London, v. 12, n. 11, p. 985-996, 1992.

LEISTRA, M.; BOESTEN, J. J. T. I. Pesticide contamination of groundwater in WESTERN EUROPE. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 26, p. 369-389, 1989.

LEISTRA, M. et al. **PEARL model for pesticide behaviour and emissions in soil-plant systems; descriptions of the processes in FOCUS PEARL v 1.1.1**. Wageningen: Alterra, 2001. 115p.

- LEITE, L. F. C. E MENDONÇA, E. DE S. Modelo century de dinâmica da matéria orgânica do solo: equações e pressupostos. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 33, n. 4, p. 679-686, jul-ago, 2003.
- MARTINS, E. de L. Interações sortivas do pesticida clorpirifós em gleissolo e latossolo amarelo. (**Monografia** para conclusão de curso), 2004, 50p.
- MARTINS, E. de L. **Previsão da lixiviação de pesticidas utilizados na cultura do algodão em Mato Grosso**. Dissertação (Mestrado) – UFMT, 82p, 2006.
- MATTOS, L. M. **Uso do índice AF (Attenuation factor) e RF (Retardation factor) como metodologia de estudo de contaminação por pesticidas de solo e água subterrânea**. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo.
- MENDES, A., **Adsorção com Modulação da Pressão**. Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Maio de 1993.
- MONTGOMERY, J. H. Agrochemicals desk refernce: enviromental data Chelsea – Michigan. Lewis Publishers, 1993.
- MORAIS, S. L., RESENDE, M. O. O., **Comportamento sortivo dos herbicidas s-triazinas em solo e em ácido húmico**. Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente, v. 8, p. 157-170, 1998.
- NEMETH-KONDA, L.; FÜLEKY, GY.; MOROVJAN, GY.; CSOKAN, P. Sorption behaviour of acetochlor, atrazine, carbendazim, diazinon, imidacloprid and isoproturon on Hugarian agricultural soil. **Chemosphere**, v. 48, p. 545-552, 2002.
- NOFZIGER, D. L.; HORNSBY A. G. A microcomputer-based management tool for chemical movement in soil. **Applied Agricultural Research**, New York, v.1, n.1, p.50-56, 1986.
- OLIVEIRA JR, R. S.; KOSKINEN, W. C.; FERREIRA, F. A. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian Soils. **WEED RES.**, v. 41, n. 2, p. 97-110, 2001.
- PIVATTO, M. **Estudo da sorção do inseticida Endosulfan e seu metabólito Sulfato de Endosulfan em solos do tipo Glei Húmico e Latossolo Vermelho Amarelo**. Cuiabá: UFMT, 2004. Monografia (Graduação), Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de Mato Grosso, 2004.

RAO, P. S. C.; HORNSBY, A. G.; Jessup, R. E. Indices for ranking the potential for pesticide contamination of groundwater. **Soil and Crop Science Society of Florida**. V. 44. p. 1 – 8, 1985.

RAJAGOPAL, B. S., BRAHMAPRAKASH, G. P.; SETHUNATHAN, N. Degradation of carbofuran by enrichment cultures and pure cultures of bacteria from flooded soils. **Environmental Pollution Series**. A. v. 36, 1984.

REGITANO, J. B.; ALLEONI, L. R. F.; VIDAL-TORRADO, P.; CASAGRANDE, J. C. E TORNISIELO, V. L. Imazaquin sorption in highly weathered tropical soils. **Journal of environmental Quality**, v. 29, p. 894-900, 2000.

REICHENBERGER S. et al. Pesticide displacement along preferential flow pathways in a Brazilian Oxysol. **Geoderma**, Amsterdam, v. 110, n. 1-2, p. 63-86, 2002.

REGITANO, J. B. **Propriedades físico-químicas dos defensivos e seu destino no ambiente**. Aspectos práticos e ambientais, Piracicaba: ESALQ, p. 40-50, 07 e 08 nov. de 2002.

RESENDE, M.; Curi, N; Rezende, S. B.; Côrrea, G. F. **Pedologia: base para distinção de ambientes**. 4.ed. Viçosa: Neput, p.237-257, 2002.

ROY, W.R. & KRAPAC, I.G. Adsorption and desorption of atrazina and deethylatrazine by low organic carbon geologic materials. **J. Environ. Qual.**, 23:549-556, 1994.

RUTHVEN, D.M, FAROOQ, S., KNAEBEL, L. K.S., **"Pressure Swing Adsorption"**, VCH Publishers, 1994.

YEN, P.Y.; KOSKINEN, W.C.; SCHWIZER, E. E. Dissipation of alachlor in four soils as influence by degradation and sorption processes. **Weed Science**, v.42, p.233-240,1994.

SABATINI, D. A.; AL AUSTIN, T. Sorption and transport of pesticides in ground water: critical review. **Journal of Irrigation and Drainage Engineering**; v. 116; p. 3-15, 1990.

SENISI, N. **Binding mechanisms of pesticides to humic substances**. The Science Total of Environment. v. 123, p. 63-76, 1992.

SILVA, E. **Avaliação qualitativa de impactos ambientais do reflorestamento no Brasil**. 1994. 309 p. Tese (Doutorado) - UFV, Viçosa, 1994.

SINDAG - Defensivos Agrícolas: Expectativa De Aumento Da Demanda Em 2007. Disponível em: http://www.sindag.com.br/dados_mercado.php. Acessado em 17/07/07.

SHENG, G.; JOHNSTON, C. T.; TEPPEN, B. J.; BOYD, S. A. Potential Contributions of Smectite Clays and Organic Matter to Pesticide Retention in Soils. **J. Agric. Food Chem.**; v. 49; n. 6; p. 2899–2907. 2001.

SILVA, C. M. M. S.; MELO, I. S. Degradação de fungicidas benzimidazóis. In: MELO, I. S.; AZEVEDO, J. L. (eds.). **Microbiologia Ambiental**. Jaguariúna: EMBRAPA, 1997. Cap. 6, p. 141-165.

SINGH, D. Co-solvent effects on the adsorption of carbofuran by two Indian soils. **Pest. Manag. Sci.**; v. 56, p. 195-201, 2000.

SPADOTTO, C. A. Screening method for assessing pesticide leaching potential. **Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 12, jan/ dez, 2002.

SPADOTTO,, C. A. Relatório técnico sobre a conferência internacional organizada pela Embrapa Meio Ambiente, Campinas, Brasil, 2001.

SPADOTTO, C. A.; FILIZOLA, H.; GOMES, M.A.F. Avaliação do potencial de lixiviação de pesticidas em Latossolo da região de Guairá, SP. **R. Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 11, p.127-136, jan/ dez. 2001.

SPADOTTO, C.A. Comportamento de pesticidas em solos brasileiros. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 19-22, 2002.

SCORZA JÚNIOR, R. P. **Pesticide leaching in macroporous clay soils: field experiment and modeling**. Wageningen: Wageningen University and Research Centre, 2002. 234 p. Ph.D. Thesis.

SCORZA JR., R. P. **Contaminação de recursos hídricos por pesticidas: uma ameaça à agricultura moderna**. Disponível em: www.clubedofazendeiro.com.br/Cietec/Artigos/ArtigosTexto.asp?Codigo=916 - Acessado em 19/11/03 as 11:02 h

SENISI, N. **Binding mechanisms of pesticides to humic substances**. The Science Total of Environment. v. 123, p. 63-76, 1992.

SOUZA, M. D.; BOEIRA, R. C.; GOMES, M. A. F. Adsorção e dessorção de diuron em solos tropicais. **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 10; p. 113-124, 2000.

SOUZA, L. **Simulação** em laboratório da lixiviação de biocidas usados na cultura de algodão em Latossolo Amarelo do município Dom Aquino, Mato Grosso (**Monografia** para conclusão de curso), 2005, 46p.

SOUZA, Valéria de . Determinação de pesticidas em águas de poços tubulares em áreas de cultura de algodão na microrregião de Primavera do Leste, Mato Grosso. **In: XIII Congresso Brasileiro de Águas subterrâneas, 2004, Cuiabá - MT. Anais XIII Congresso Brasileiro de Águas subterrâneas, 2004.**

TAVARES, M. C. H.; LANDGRAF, M. D.; VIEIRA, E. M.; REZENDE, M. O. O. Estudo da Adsorção-Dessorção da Trifluralina em Solo e em Ácido Húmico. **Química Nova**; v. 19; n. 6; p. 605-608, 1996.

TIKTAK, A. et al. **Manual of FOCUS PEARL version 1.1.1.** Bilthoven: RIVM, 2000. 144p.

TOMÉ JR, J. B. **Manual para interpretação de análise de solo/ Guaíba.** Agropecuária, 1997, 247p.

TOMLIN. **A World Compendium The e-Pesticide Manual.** 12^a ed. CDS; version 2.1, 2001-2002.

TRAUB-EBERHARD, U. et al. Influence of different field sites on pesticide movement into subsurface drains. **Pesticide Science**, Sussex, v. 43, n. 2, p. 121-129, 1995.

VANCLOOSTER, M. et al. A European test of pesticide-leaching models: methodology and major recommendations. **Agricultural Water Management**, Amsterdam, v. 44, n. 1-3, p. 1-19, 2000.

VIDAL, R. **Ação dos herbicidas.** 1. ed. v. 1; Porto Alegre: Evangraf, 2002. p. 71-76.

VIEIRA, E. M. Estudo da adsorção/dessorção do ácido 2,4 Diclorofenoxiacético em solo na ausência e presença de matéria orgânica. **Química Nova.** 22(3) p.305 -308, 1999.

ZANELLA, R.; PRIMEL, E. G.; GONÇALVES, F. F.; MARTINS, A. F. Development and validation of a high-performance liquid chromatographic method for the determination of clomazone residues in surface water. **Journal of Chromatography A**; v. 904, p. 257-262. 2000.

WORTHING, R. C. **The pesticides Manual: A world compendium.** The British Crop Protection Council. Ed. 6, 1979, p. 655.

