

## INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES DE SOLOS E DE PESTICIDAS NO POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO DE SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS \*

LUCIANO MANSOR DE MATTOS \*\*  
ENIO FRAGA DA SILVA \*\*\*

O estudo apresenta os índices AF (*Attenuation factor*) e RF (*Retardation factor*), como metodologia de diagnóstico de susceptibilidade de solos e vulnerabilidade de água subterrânea à contaminação para pesticidas. Esta metodologia exige levantamento de informações pedológicas, climáticas, hidrológicas e de pesticidas. Os resultados são expressos em "rankings" comparativos, de potencial de mobilidade inerente dos pesticidas, e de suscetibilidade dos solos de sofrerem lixiviação, e conseqüentemente, de terem a água subterrânea atingida pelos pesticidas. O "ranking" referente aos solos mostra que o carbono orgânico ( $f_{oc}$ ) é o parâmetro que exerce maior influência no fluxo descendente de pesticidas nos solos, seguido pela distância da água subterrânea (d), ou seja, quanto maior o teor de  $f_{oc}$  do solo, menor é seu potencial de lixiviação e contaminação de água subterrânea, enquanto para solos com teores similares de  $f_{oc}$ , as maiores vulnerabilidades à contaminação da água profunda acontecem nos de menores profundidades. O "ranking" dos pesticidas destaca a importância do coeficiente de adsorção ( $K_{oc}$ ) nas suas mobilidades; quanto maior o valor de  $K_{oc}$ , menos móvel é a molécula, sendo que para as moléculas com  $K_{oc}$  muito elevados, a retenção nas camadas superficiais não permite seu deslocamento via lixiviação. Para as moléculas com valores reduzidos e similares de  $K_{oc}$ , o tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) passa a exercer forte influência. Quanto maior o valor de  $t_{1/2}$  maior será o potencial de contaminação de água subterrânea, afinal, maior será o tempo necessário para degradação durante o fluxo descendente do pesticida no solo.

- \* Parte da Dissertação de Mestrado do primeiro autor, apresentada ao Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (EESC/USP), para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Ambiental.
- \*\* Engenheiro Agrônomo, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo (ESALQ/USP) e M.Sc. em Engenharia Ambiental, EESC/USP, Consultor Ambiental. (e-mail: Immattos@uol.com.br).
- \*\*\* Pesquisador da Embrapa Solos, Rio de Janeiro (RJ). (e-mail: enio@cnpes.embrapa.br).

## 1 INTRODUÇÃO

A relação do homem com a natureza tem momentos distintos. Enquanto sobreviveu do extrativismo vegetal, da caça e da pesca, o seu modo de vida pouco alterou seu meio. Após esta fase, o homem passou a curvar o ecossistema às suas necessidades e a agricultura tornou-se uma das primeiras atividades econômicas da humanidade.

Sistemas de produção agrícola foram criados, nos quais cada vez mais o monocultivismo foi sendo empregado com o objetivo de se maximizar a relação produção por área de determinada cultura. Contudo, estes novos sistemas tiveram as relações naturais modificadas, perdendo em complexidade, estabilidade e biodiversidade. Assim, novas interações foram surgindo, e as ervas invasoras, pragas e doenças, que eram antes parte integrante de ecossistema equilibrado, surgem como empecilhos à produção nos novos sistemas fundamentados no monocultivismo. Para compensar a perda de mecanismos auto reguladores dos ambientes submetidos às monoculturas, após a Segunda Guerra Mundial, os fertilizantes minerais e pesticidas agrícolas foram introduzidos em grande escala na agricultura (MATTOS, 1998). Porém, as áreas agrícolas, com baixa diversidade de fauna e flora, são sistemas simples e ineficientes no controle de perturbações ambientais como a entrada de pesticidas (CARVALHO, 1996). As moléculas destes produtos químicos constituem-se em fonte não-pontual de contaminante, e uma vez aplicados excedem a função de combate específico, espalhando-se por todo o meio, sendo difícil conter sua dispersão e inativar sua ação perigosa (PARANÁ, 1992).

O uso de produtos químicos em áreas agrícolas representa grande ameaça, pois muitos processos envolvidos nas interações dos pesticidas com o ambiente ainda são desconhecidos e a natureza orgânica das moléculas de muitos produtos permite sua degradação, sendo que os destinos e conseqüências do transporte destas moléculas e seus resíduos necessitam ser estudados (MATTOS, 1998).

Os recursos hídricos agem como integradores dos processos biogeoquímicos de qualquer região. Sendo assim, quando pesticidas são introduzidos, os recursos hídricos, sejam superficiais ou subterrâneos, aparecem como o destino final principal dos pesticidas (FERRAZ, 1996). Solo e água atuam interativamente e qualquer ação que cause efeito adverso num destes elementos afetará o outro (RANIERI, 1986). Portanto, é necessário estar apto a classificar pesticidas em seus potenciais de lixiviação às águas subterrâneas e persistência em camada arável (SOMERVILLE & GREAVES, 1987).

O estudo de impacto de pesticidas ganhou interesse a partir de 1979, inspirado por descobertas de nematicidas em aquíferos subterrâneos de vários estados norte-americanos. A partir destes estudos, muitos outros casos de contaminação de solos, recursos hídricos, animais,

e mais crítico, de seres humanos, foram diagnosticados nas regiões temperadas, mas pouco foi levantado em regiões tropicais.

O objetivo do presente estudo é de apresentar os índices *Attenuation factor* (AF) *Retardation factor* (RF) como metodologia de diagnóstico de suscetibilidade de solos e vulnerabilidade de água subterrânea à contaminação por pesticidas.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo foi a Microbacia Hidrográfica do Córrego do Ceveiro (MHCC), localizada no município de Piracicaba (SP), com aproximadamente 2.200 ha, limitada a montante pela Vila Santana e a jusante pelo Distrito de Artemis e pelo Rio Piracicaba.

A MHCC apresenta atualmente baixa diversificação em relação ao uso da terra, com forte predomínio da cultura de cana-de-açúcar (Tabela 1) e solos relativamente rasos (Tabela 2).

TABELA 1 - USO DA TERRA NA MHCC

Tipo de uso da terra	Ocorrência (%)
Cana-de-açúcar	66,3
Pastagem	13,9
Culturas anuais	0,2
Vegetação natural	17,3
Outros usos / Urbanização	2,3

Fonte: FIORIO, 1998.

TABELA 2 – CLASSES DE SOLOS DA MHCC

Tipos de solo	Profundidades (m)	Ocorrência (%)
Solos Litólicos	0.5	45.62
Podzólicos Vermelho-Amarelo fase pouco profundo, Glei Pouco Húmico e Solos Aluviais	1.0	14.39
Cambissolos	1.5	3.75
Podzólicos Vermelho-Amarelo, Terra Roxa Estruturada Podzólica	2.0	7.83
Podzólicos Vermelho-Amarelo, Terra Roxa Estruturada	2.5	16.5
Podzólicos Vermelho-Amarelo fase arênico, Podzólico Vermelho-Escuro	3.0	9.96
Terra Roxa Estruturada, Terra Roxa Estruturada Podzólica	> 3.0	1.95

Fonte: MATTOS, 1998.

## 2.2 REPRESENTAÇÃO MATEMÁTICA DOS ÍNDICES AF E RF

Para a determinação da lixiviação e adsorção potencial de pesticidas nos solos da área de estudo, foram utilizados, respectivamente, os índices de mobilidade *Attenuation factor (AF)* e *Retardation factor (RF)*, propostos por RAO *et al.* (1985).

A massa dos pesticidas varia com o tempo, durante o fluxo descendente em uma camada de solo conhecida, devido à influência da degradação. Considerando tal fenômeno, torna-se possível representar matematicamente, de forma genérica, a variação desta massa em dada camada pela equação:

$$\partial M / \partial t = - M_0 * k \quad \text{[equação 1]}$$

onde  $\partial M / \partial t$  representa a variação da massa de pesticida (M) em relação ao tempo (t),  $M_0$  a massa inicial de pesticida que entra na camada estudada e  $k$  o coeficiente de degradação de primeira ordem (é usado o sinal de subtração no início do lado direito da equação por se tratar de variação de massa em relação ao tempo, ou seja, a massa inicial será superior à final, sendo esta diminuição de quantidade representada pelo sinal matemático). Isolando a relação de massa e integrando a equação 1, tem-se:

$$\int \partial M / M_0 = \int - k * dt \quad \text{[equação 2]}$$

Por propriedade matemática, sabe-se que:

$$\int 1/x * \partial x = \ln x \quad \text{[equação 3]}$$

onde  $x$  é uma incógnita qualquer e  $\ln$  o logaritmo neperiano. Aplicando-se esta propriedade matemática à equação 2, torna-se possível representá-la como:

$$\ln M = - kt + \text{cte} \quad \text{[equação 4]}$$

Para o tempo  $t = \text{zero}$ , a massa  $M$  considerada será a massa inicial  $M_0$ . Substituindo o valor de  $t$  por zero na equação 4, tem-se:

$$\ln M_0 = \text{cte} \quad \text{[equação 5]}$$

Compondo-se a equação 4 com a dedução verificada na equação 5, tem-se:

$$\ln M = - kt + \ln M_0 \quad \text{[equação 6]}$$

Dispondo a equação 6 de outra maneira (equações 7 e 8), ou seja, traçando uma relação entre massa de pesticida que atinge o limite inferior de determinada camada por massa de pesticida aplicada ( $M / M_0$ ), tem-se

representada a fração do pesticida que sofrerá lixiviação. Primeiramente tem-se:

$$\ln M / M_0 = -kt \quad [\text{equação 7}]$$

Isolando a relação  $M / M_0$  do logaritmo neperiano da equação 7 chega-se à equação geral de lixiviação:

$$M / M_0 = \text{EXP} (-kt) \quad [\text{equação 8}]$$

De acordo com RAO *et al.* (1985) nos estudos de pesticidas em solos devem ser consideradas duas zonas distintas, a zona de desenvolvimento radicular e a zona intermediária de vazão (entre a primeira e a zona saturada do solo). Portanto, deve-se calcular, separadamente, o tempo de viagem da massa de pesticidas em cada uma destas zonas, para então estimá-la na zona saturada. Sendo assim, a massa total de pesticidas ( $M_1$ ) que atravessa a zona de desenvolvimento radicular é dada por:

$$M_1 = M_0 \text{EXP} (-k_1 tr_1) \quad [\text{equação 9}]$$

onde  $M_0$  é a soma de pesticida aplicado na superfície do solo, e  $k_1$  e  $tr_1$ , o coeficiente de degradação de primeira ordem e tempo de percurso na zona de desenvolvimento radicular, respectivamente. A quantidade de pesticida que chega no fim desta zona irá, portanto, atingir a zona intermediária de vazão. Deste modo, tem-se:

$$M_2 = M_1 \text{EXP} (-k_2 tr_2) \quad [\text{equação 10}]$$

onde  $M_2$ ,  $k_2$  e  $tr_2$  são definidos na equação 9, exceto o subscrito "2", que designa valores para a zona intermediária de vazão. Substituindo  $M_1$  da equação 10 pela equação 9, tem-se:

$$M_2 = M_0 \text{EXP} \{-[(k_1 tr_1) + (k_2 tr_2)]\} \quad [\text{equação 11}]$$

Analisando a equação 11, fica evidente a exigência de estimativa dos tempos de percurso ( $tr_1$ ,  $tr_2$ ) e coeficientes de degradação de primeira ordem ( $k_1$ ,  $k_2$ ) nas duas zonas em questão. Os processos de transporte de água e solutos dentro da zona de desenvolvimento radicular são transientes, e o tempo de percurso ( $tr_1$ ) é uma complexa função de precipitação, irrigação, evapotranspiração e desenvolvimento radicular. Deste modo, é difícil obter estimativa de  $tr_1$ , mas por outro lado, a diferença anual entre precipitação somada a irrigação e evapotranspiração pode ser usada para estimar o valor de  $tr_2$ , pois os processos de fluxo na zona intermediária de vazão são essencialmente os mesmos. Por sua vez, grande quantidade de dados existem para estimar-se o coeficiente de degradação de primeira ordem ( $k_1$ ) na zona de desenvolvimento radicular,

baseados em medidas relativas à superfície do solo, porém existem poucos dados para mensurá-los na zona intermediária de vazão. Na ausência destas informações, RAO *et al.* (1985) sugerem considerar uma única zona e assumir  $k$  como  $k_1 + k_2$  e  $t$  como  $tr = tr_1 + tr_2$ , sendo a equação 11 substituída por:

$$M_2 = M_0 \text{EXP} (- k \text{tr}) \quad \text{[equação 12]}$$

O coeficiente de degradação de primeira ordem de determinado pesticida ( $k$ ) é dado como aproximação do tempo necessário para que se reduza à metade, por desintegração, a massa do pesticida. Este período é denominado como tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ). Sendo assim, considerando a relação  $M / M_0 = 0,50$  e  $t = t_{1/2}$ , e substituindo-os na equação 7, tem-se:

$$\ln 0,5 = (- k t_{1/2}) \quad \text{[equação 13]}$$

Sendo  $\ln 0,5 = - 0,693$ , chega-se finalmente à aproximação anteriormente referida, onde o coeficiente de degradação de primeira ordem é dado por:

$$k = 0.693 / t_{1/2} \quad \text{[equação 14]}$$

O tempo de percurso ( $tr$ ) pode ser aproximado para:

$$tr = [(d \text{RF } \theta_{FC}) / q] \quad \text{[equação 15]}$$

onde  $d$  é a distância da água subterrânea (ou de alguma profundidade desejada) a superfície [L], RF o fator de retardamento (a ser discutido),  $\theta_{FC}$  a quantidade de água no solo em capacidade de campo [volume fracional] e  $q$  a recarga líquida da água subterrânea [ $LT^{-1}$ ]. Finalmente, a fração de pesticida aplicado à superfície que atinge a zona saturada do solo é igual a relação  $M_2 / M_0$ , descrita por:

$$AF = (M_2 / M_0) = \text{EXP} (- k \text{tr}) \quad \text{[equação 16]}$$

onde AF é definido como *Attenuation factor*, que representa o índice de emissão de massa de pesticidas nos solos. Os limites de valores possíveis para AF estão entre 0 (zero) e 1 (um); quanto mais altos os valores de AF, maior a probabilidade dos compostos químicos serem lixiviados.

Substituindo as equações 14 (definição de  $k$ ) e 15 (definição de  $tr$ ) na equação 16, chega-se à equação geral do índice de mobilidade AF [adimensional]:

$$AF = \text{EXP} [(- 0.693 d \text{RF } \theta_{FC}) / (q t_{1/2})] \quad \text{[equação 17]}$$

sendo RF [adimensional] definido como:

$$RF = 1 + [(p_b f_{oc} K_{oc}) / \theta_{FC}] + [(n_a K_H) / \theta_{FC}] \text{ [equação 18]}$$

$$e n_a = [1 - (p_b / p_p)] - \theta_{FC} \text{ [equação 19]}$$

onde  $p_b$  é a densidade específica ou global do solo [ $ML^{-3}$ ],  $f_{oc}$  o carbono orgânico do solo [massa fracional],  $K_{oc}$  o coeficiente de adsorção do pesticida [ $L^3M^{-1}$ ],  $n_a$  a porosidade do solo na capacidade de campo [volume fracional],  $K_H$  a constante de Henry [adimensional] e  $p_p$  a densidade de partícula do solo [ $ML^{-3}$ ]. RF representa o índice de retardamento da lixiviação do pesticida nos solos devido a adsorção. Para pesticidas não voláteis e não adsorvíveis  $RF = 1$ , pois neste caso,  $K_H$  e  $K_{oc}$  são iguais a zero, respectivamente. Com aumento  $K_{oc}$ , RF torna-se maior. Quanto mais alto o valor de RF (menor a mobilidade do composto químico). Portanto, para a determinação do potencial de lixiviação e adsorção de pesticidas na área de estudo foram levantados os dados, respectivamente, das equações 17, 18 e 19. Como observado, a metodologia escolhida produz resultado qualitativo, requerendo dados de entrada que se caracterizam por serem quantitativos. Compilados de HELLING & DRAGUN (1980), LOAGUE *et al.* (1996) e KHAN *et al.* (1986), a Tabela 3 fornece classes relativas de mobilidade dos índices propostos. AF e RF produzem resultados qualitativos, agrupando os pesticidas em classes de comportamento comparativas nos solos.

**TABELA 3 - ESCALA DE MOBILIDADE DE PESTICIDAS**

Índice	Classificação
Attenuation factor (AF)	POTENCIAL DE LIXIVIAÇÃO
= 0.0	nulo
0.0 a 1.0E-04	muito baixo
1.0E-4 a 1.0E-02	baixo
1.0E-02 a 1.0E-01	médio
1.0E-01 a 2.5E-01	alto
2.5E-01 a 1.0E+00	muito alto
Retardation factor (RF)	POTENCIAL DE ADSORÇÃO
= 1.0	muito baixo
1.0 a 2.0	baixo
2.0 a 3.0	médio
3.0 a 10.0	alto
> 10.0	muito alto

### 2.3 LEVANTAMENTO DOS DADOS DE ENTRADA

A representação matemática dos índices AF e RF mostra que nove diferentes tipos de dados de entrada são exigidos. Os valores necessários para compor o índice AF são  $d$ ,  $\theta_{FC}$ ,  $q$  e  $t_{1/2}$  além do próprio índice RF, que por sua vez requer os dados de  $\rho_b$ ,  $\rho_p$ ,  $f_{oc}$ ,  $K_{oc}$ ,  $K_h$  e também  $\theta_{FC}$ . Para levantamento, os mesmos foram divididos em três categorias, denominadas como **propriedades de solos** ( $\theta_{FC}$ ,  $\rho_b$ ,  $\rho_p$ ,  $f_{oc}$ ), **propriedades físico-químicas dos pesticidas** ( $t_{1/2}$ ,  $K_{oc}$ ,  $K_h$ ) e **características climáticas e hidrológicas** ( $q$ ,  $d$ ).

Foram abertas doze trincheiras como pontos de amostragens. O mapa pedológico da MHCC apresenta 31 unidades de mapeamento, separadas de acordo com a classe de solos, fases de mapeamento e suas características químicas e granulométricas. A ordenação de solos com características semelhantes é prática muito comum na ciência do solo, e os critérios podem seguir regras ou serem subjetivos. KHAN & LIANG (1989) e KHAN & LIANG (1996) usaram o método de extrapolação do *Soil Taxonomy*; LOAGUE *et al.* (1989) agruparam cinco séries de solos em três famílias, tendo o carbono orgânico do solo ( $f_{oc}$ ), quantidade de água na capacidade de campo ( $\theta_{FC}$ ) e densidade global do solo ( $\rho_b$ ) como propriedades determinantes da ordenação.

Os pontos de amostragens do presente estudo foram escolhidos em três sequências topográficas que melhor representam a formação de solo e uso da terra na área pesquisada (Tabela 4). Este critério permite trabalho de campo de forma ágil, pois classes de solos mais representativas ficam proximamente dispostas. Da mesma maneira GIAMBELLUCA *et al.* (1996) realizaram estudo de movimentação de pesticidas em área de cana-de-açúcar e abacaxi em vários solos, caracterizando a diversidade espacial de clima e solo a partir da seleção de nove pontos pouco distantes alinhados em grade.

Os doze pontos escolhidos (trincheiras) representam sete classes de solos e abrangem 61,85% da área de estudo cultivada com cana-de-açúcar. As trincheiras 2, 3, 4, 5, 9 e 11 são as mais representativas, abrangendo 48,54% da área plantada.

As amostragens das **propriedades de solos** ( $\theta_{FC}$ ,  $\rho_b$ ,  $\rho_p$ ,  $f_{oc}$ ) foram realizadas em seis camadas destas trincheiras, de 20 em 20 até a profundidade de 120 centímetros, salvo os casos em que os solos apresentaram profundidade inferior à máxima estipulada.

De acordo com MATTOS (1998) em capacidade de campo ( $\theta_{FC}$ ) o movimento de água no solo torna-se desprezível, e como o transporte de pesticidas nos solos ocorre por meio da água, este fenômeno somente acontecerá quando houver entrada de água em quantidade que exceda a capacidade de campo, havendo fluxo descendente por força da gravidade. Sendo assim, a capacidade de campo passa a ser parâmetro importante

no estudo de comportamento de pesticidas em solos. Os índices AF e RF exigem valores de capacidade de campo expressos em base *umidade % volume*. Para determiná-los, os perfis dos doze solos foram trabalhados nas seis profundidades citadas anteriormente (00-20, ...100-120 cm), com três repetições por camada. Com sonda, amostras indeformadas de solos foram coletadas em anéis de Kopeck, de bordas cortantes e volume conhecido. Após trabalhadas a campo, as amostras foram encaminhadas ao laboratório de Física do Solo (Departamento de Ciência do Solo/ESALQ/USP) para determinação da capacidade de campo pelo método indireto, descrito por KIEHL (1979).

**TABELA 4 - PONTOS DE AMOSTRAGENS (TRINCHEIRAS) NA MHCC**

Trinc.	Classe de solo	Área de cana (%)
1	Terra Roxa Estruturada, Ta eutrófico A moderado, textura média argilosa/argilosa (TRe)	0.76
2	Podzólico Vermelho Amarelo Abrupto, Ta álico, epidistrófico A moderado, textura arenosa/média argilosa (PVa a/mg)	12.93
3	Podzólico Vermelho Amarelo Abrupto, Ta álico A moderado, textura arenosa/média argilosa (PVa a/mg)	12.93
4	Podzólico Vermelho Amarelo Abrupto, Ta álico, epieutrófico A moderado, textura arenosa/média arenosa fase arênico (PVa a/ma ar)	10.45
5	Podzólico Vermelho Amarelo Abrupto, Ta álico epidistrófico A moderado, textura arenosa/média argilosa fase arênico (PVa a/mg ar)	10.45
6	Podzólico Vermelho Amarelo Abrupto, Ta álico epidistrófico A moderado, textura arenosa/média arenosa fase pouco profundo (PVa a/ma pp)	5.37
7	Podzólico Vermelho Amarelo Abrupto, Tb eutrófico epidistrófico A moderado, textura arenosa/média argilosa fase arênico (PVe a/mg ar)	4.15
8	Podzólico Vermelho Amarelo Abrupto, Ta distrófico epieutrófico, média arenosa/argilosa fase pouco profundo (PVD ma/arg pp)	3.03
9	Solos Litólicos, Tb distrófico A moderado, textura média argilosa substrato folhelhos da formação Corumbataí (Rd mg)	25.16
10	Podzólico Vermelho Amarelo Abrupto, Tb álico A moderado, textura média arenosa/argilosa fase pouco profundo (PVa a/mg pp)	3.03
11	Podzólico Vermelho Amarelo Abrupto, Ta álico epieutrófico A moderado, textura arenosa/média argilosa fase pouco profundo (PVa a/mg pp)	25.16
12	Podzólico Vermelho Amarelo Abrupto, Tb eutrófico epidistrófico A moderado, textura arenosa/média arenosa fase arênico (PVe a/ma ar)	12.93

A densidade de solo ( $\rho_b$ ) pode ser definida como a relação existente entre a massa e o volume total (partículas e poros) de uma amostra de solo. De acordo com KIEHL (1979) a densidade de solo depende da natureza, das dimensões e da forma como se acham dispostas as

partículas, sendo portanto valor variável para o mesmo solo, alterando-se de acordo com sua estruturação. Para determinação deste dado de entrada foram aproveitadas as amostras indeformadas usadas na determinação da capacidade de campo ( $\theta_{FC}$ ).

A densidade de partícula ( $\rho_p$ ) pode ser definida como a relação existente entre a massa e o volume de partículas de uma amostra de solo, ou seja, o volume de sólidos de uma amostra de terra, sem considerar a porosidade. Portanto, a densidade de partícula é grandeza invariável por se tratar apenas de uma relação entre seus componentes sólidos, sendo independente do manejo do solo. Para determinação destes valores, amostras de terra de cada camada amostrada foram coletadas em saquinhos plásticos, e posteriormente trabalhadas em laboratório pelo método dos balões volumétricos (KIEHL, 1979), com três repetições para cada camada.

Matéria orgânica do solo pode ser definida como a fração proveniente da acumulação e decomposição de restos de origem vegetal e animal que se acumula na camada superficial do solo, conferindo-lhe coloração escura. De acordo com Lepsch (1993) *apud* MATTOS (1998), as transformações da matéria orgânica são referidas como o *ciclo do carbono* ou *ciclo da vida*. MONTGOMERY (1993) traçou relação entre matéria orgânica e carbono orgânico do solo ( $f_{oc}$ ), onde 58% é assumido para representar a fração de carbono presente na matéria orgânica do solo. SPENCER (1987) resumiu sua importância quando diz que a quantidade de matéria orgânica exerce maior influência, em relação a qualquer propriedade de solo, no aumento da adsorção e decréscimo de lixiviação de pesticidas. Os valores de carbono orgânico da área de estudo foram determinados por amostras de terra retiradas de cada camada trabalhada, e então analisadas em laboratório.

**As propriedades físico-químicas dos pesticidas** ( $t_{1/2}$ ,  $K_{oc}$ ,  $K_h$ ) foram compiladas da literatura. O tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) corresponde ao tempo em que determinado químico atinge 50% de sua concentração original, em algum meio, dependendo de fatores como solubilidade, temperatura e pH, além de adsorção, volatilização e outros (MONTGOMERY, 1993), pressupondo-se que o restante não será nocivo ao meio em que se encontra a molécula. Por este motivo, convencionou-se o uso deste termo na comunidade científica internacional. RAO *et al.* (1985) lembram que este parâmetro é influenciado por grande número de fatores ambientais e de solos, e que um simples valor de tempo de meia-vida poderia não ser adequado para representar a taxa de degradação de um pesticida em diferentes solos, nos mesmos solos em diferentes ambientes ou em diferentes profundidades de um perfil de solo. O número e diversidade de microrganismos geralmente decresce com o aumento da profundidade do solo, resultante de decrescente fornecimento de vários substratos e oxigênio em camadas mais profundas. Para WILSON & McNABB (1993) *apud* RAO *et al.* (1985), a população microbiana na água

subterrânea é primitivamente oligotrófica e é de se esperar que suas atividades sejam consideravelmente menores que a da população microbiana da zona de desenvolvimento radicular. Porém, Rao & Davidson (1980) apud RAO *et al.* (1985) afirmaram que valores de tempo de meia-vida podem variar significativamente apenas entre as duas diferentes zonas de solos discutidas neste trabalho. Em estudos de campo, RAO *et al.* (1985) e RAO & WAGENET (1985) sustentaram esta afirmação, justificando o uso de um simples valor de tempo de meia-vida para cada pesticida, em determinada parcela, quando o objetivo é determinar o valor de AF. JURY *et al.* (1987) assumem que a taxa de degradação é proporcional a densidade de população microbiana, e a atividade desta é dependente da quantidade de carbono orgânico do solo, sendo que a última decresce com o aumento da profundidade. Portanto, em cenários heterogêneos, é recomendado por KLEVENO *et al.* (1992) assumir valores constantes de tempo de meia-vida para todas as profundidades do mesmo solo, sendo que sua proporcionalidade com o valor de carbono orgânico do solo irá permitir uma relação com o decréscimo da degradação. Logo, os valores médios de tempo de meia-vida exigidos neste trabalho foram levantados na literatura.

A existência de parâmetro de adsorção de determinado químico é um importante fator no cálculo de seu transporte e destino, sendo o coeficiente de adsorção de pesticidas ( $K_{oc}$ ), normalmente, usado para aplicação de operações matemáticas em solos, erosão, rios e águas subterrâneas (LYMAN *et al.*, 1982). Este parâmetro é definido como a proporção entre o químico adsorvido por unidade de peso de carbono orgânico do solo e concentração do soluto. O grau de adsorção pode afetar não somente a mobilidade do químico, mas também tornou-se importante parâmetro nos processos de destinos como lixiviação, volatilização, fotólise, hidrólise e biodegradação. LYMAN *et al.* (1982) expõem que os valores de coeficiente de adsorção de pesticidas, na maioria dos casos, já estão disponíveis na literatura, caso contrário, podem ser estimados pelos valores de solubilidade em água (S), ponto de fusão (MP) e coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ), estando estes certamente já publicados. Os valores para este parâmetro exigidos neste estudo foram praticamente todos levantados na literatura, salvo poucos casos em que foram calculados por valores indiretos.

A constante de Henry ( $K_H$ ) é definida por MONTGOMERY (1993) como a razão entre a pressão de um composto no ar e sua concentração na água em dada temperatura, sob condição de equilíbrio. Para composição dos índices AF e RF, valores adimensionais de  $K_H$  foram compilados da literatura.

As **características climáticas e hidrológicas ( $q$ ,  $d$ )**, exigidas como dados de entrada aos índices AF e RF, dividem-se em duas incógnitas, ou seja, a distância da água subterrânea ( $d$ ) e a recarga líquida da água subterrânea ( $q$ ). Como não houve possibilidade de levantar a variação do

lençol freático, então teve-se que estipular valor para  $d$ . O valor escolhido foi de 120 centímetros, a profundidade máxima de amostragem nas trincheiras (T), exceto nos pontos em que a profundidade total do solo não ultrapassou este valor, caso da T6, T8, T9 (60 cm), T10 e T11 (80 cm). Nas trincheiras restantes (T1, T2, T3, T4, T5, T7 e T12), amostradas até 120 centímetros, a profundidade total do solo (distância até a rocha) foi estimada. Para levantamento dos valores, estes pontos de amostragem foram tratados até a rocha e seus resultados estão representados na Tabela 5. Os valores das profundidades dos solos indicam que o  $d$  estipulado é adequado, pois como a área de estudo apresenta solos rasos, em torno de 100 centímetros, em apenas dois casos chegando a 300 e 400 centímetros, o valor de  $d = 120$  centímetros aponta o nível do lençol no terço médio dos solos, aproximando-se das condições naturais.

TABELA 5 - DISTÂNCIA DA ÁGUA SUBTERRÂNEA ( $d$ )

Trincheira	Classe de solo	profundidade (cm)	levantamento	$d$ estipulado (cm)
1	TRe	250	tradagem	120
2	PVa a/mg	200	tradagem	120
3	PVa a/mg	130	tradagem	120
4	PVa a/ma ar	250	tradagem	120
5	PVa a/mg ar	140	tradagem	120
6	PVa a/ma pp	60	trincheira	60
7	PVe a/mg ar	400	tradagem	120
8	PVd ma/arg pp	60	trincheira	60
9	Rd mg	60	trincheira	60
10	PVa a/mg pp	80	trincheira	80
11	PVa a/mg pp	80	trincheira	80
12	PVe a/ma ar	300	tradagem	120

MARANI & CHESTERS (1990) lembram que a quantidade de água influi na extensão do movimento de solutos nos solos, sendo assim a recarga líquida da água subterrânea ( $q$ ) é importante parâmetro em estudo de pesticidas. De acordo com RAO *et al.* (1985) a recarga líquida deve ser estimada por balanço de entrada e saída de água do solo a partir de sua capacidade de campo. A entrada é dada pela soma da precipitação e irrigação, e a saída pela evapotranspiração e escoamento superficial. Logo, estes valores foram compilados de dados meteorológicos históricos da região de Piracicaba-SP.

Os dados de entrada das **propriedades físico-químicas dos pesticidas e características climáticas e hidrológicas** tiveram sempre valores constantes, porém, os de **propriedades de solos** variaram com a

profundidade. De acordo com KLEVENO *et al.* (1992) como os dados de **propriedades de solos** são levantados por camadas, os resultados dos índices AF e RF são também obtidos para cada camada. Sendo o índice AF relativo à lixiviação, então os valores cumulativos de AF (ou seus valores finais, que potencialmente atingem a água subterrânea) de cada um dos doze pontos amostrados foram computados pela multiplicação dos valores de AF acumulados nas suas respectivas camadas superiores.

## 2.4 LEVANTAMENTO DE PESTICIDAS UTILIZADOS EM CANA-DE-AÇÚCAR

Levantamentos estatísticos oficiais referentes ao uso, potencial de impacto e histórico de contaminações são premissas básicas a qualquer país que se comprometa a estudar, de forma representativa, o comportamento de pesticidas no meio ambiente. 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 faltam dados confiáveis de uso dos mesmos (MATTOS, 1998). Portanto, não havendo fontes oficiais seguras, a seleção de pesticidas para este estudo seguiu critérios como consultas à entidades científicas, pesquisadores, literatura e conhecimento empírico. Foram selecionados dez pesticidas para estudo na MHCC, cinco herbicidas e cinco inseticidas. O uso de pesticidas na cultura de cana-de-açúcar distribui-se aproximadamente em 86% de herbicidas, 9% de inseticidas e 5% de maturadores, porém, os históricos de contaminações dos inseticidas são mais significativos. Os herbicidas escolhidos foram *Ametrina*, *Diuron*, *Hexazinona*, *Tebuthiuron* e *Trifluralina*, e os inseticidas *Aldicarb*, *Dodecacloro*, *Endosulfan*, *Fenthion* e *Heptacloro*. Dentre os herbicidas selecionados, exceto a *Trifluralina* (entra na rotação de cultura do amendoim), todos contam com registro para uso em cana-de-açúcar. Já para os inseticidas, a realidade no campo é preocupante, pois apenas *Fenthion* está registrado para uso em cana-de-açúcar, sendo *Aldicarb* e *Endosulfan* liberados para outras culturas e *Dodecacloro* e *Heptacloro* proibidos em solo brasileiro.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O entendimento dos "ranking" de pesticidas e do "ranking" de solos dependem, respectivamente, da interpretação dos dados de propriedades físico-químicas dos pesticidas (Tabela 6) e das propriedades de solos (Tabela 7). Os resultados dos "rankings" comparativos de potencial de mobilidade inerente dos pesticidas, e de suscetibilidade dos solos de sofrerem lixiviação e terem a água subterrânea correspondente atingida,

calculados pelo índice *Attenuation factor* (AF), estão representados na Tabela 8.

TABELA 6 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS PESTICIDAS

Molécula (unidade)	$t_{1/2}$ (dias)	$K_{oc}$ (mL/g)	$K_{II}$ (adimensional)
<i>Ametrina</i>	60 <sup>*1</sup>	300 <sup>*1</sup>	5.66E-08 <sup>*2</sup>
<i>Diuron</i>	90 <sup>*1</sup>	480 <sup>*1</sup>	5.97E-08 <sup>*2</sup>
<i>Hexazinona</i>	90 <sup>*1</sup>	54 <sup>*1</sup>	8.18E-11 <sup>*3</sup>
<i>Tebuthiuron</i>	360 <sup>*1</sup>	80 <sup>*1</sup>	1.04E-08 <sup>*2</sup>
<i>Trifluralina</i>	60 <sup>*1</sup>	8000 <sup>*1</sup>	1.99E-03 <sup>*2</sup>
<i>Aldicarb</i>	30 <sup>*1</sup>	30 <sup>*1</sup>	6.03E-08 <sup>*2</sup>
<i>Dodecacloro</i>	3650 <sup>*4</sup>	27831 <sup>*4</sup>	3.44E-01 <sup>*4</sup>
<i>Endosulfan</i>	50 <sup>*1</sup>	12400 <sup>*1</sup>	4.20E-03 <sup>*2</sup>
<i>Fenthion</i>	34 <sup>*1</sup>	1500 <sup>*1</sup>	2.25E-04 <sup>*2</sup>
<i>Heptacloro</i>	300 <sup>*2</sup>	24000 <sup>*2</sup>	9.41E-02 <sup>*2</sup>

Fontes: <sup>\*1</sup> WAUCHOPE (1992) *et al.*; <sup>\*2</sup> MONTGOMERY (1993); <sup>\*3</sup> fornecido pela Du Pont do Brasil S.A. <sup>\*4</sup> software PETE.

Comparando-se os dados apresentados nas Tabela 6 e 8 é possível perceber que o coeficiente de adsorção de pesticidas ( $K_{oc}$ ), seguido do tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ), são as propriedades físico-químicas dos pesticidas mais relevantes no resultado final do "ranking" de pesticidas, obtido pela metodologia do índice AF.

As moléculas *Tebuthiuron*, *Hexazinona* e *Aldicarb* aparecem no "ranking" de pesticidas (última linha horizontal da Tabela 8) como as mais lixiviáveis. De acordo com a Tabela 6, estas três moléculas são as que apresentam os menores valores de coeficiente de adsorção de pesticidas ( $K_{oc}$ ), o que sugere menor retenção aos solos, e conseqüentemente, maior potencial de lixiviação. De acordo com a equação 17, quanto maior o tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ), maior será o resultado de AF, ou seja, com necessidade de maior tempo de degradação, a molécula passa a oferecer maior potencial de lixiviação às camadas mais profundas e lençol freático, além de sofrer cada vez menos degradação em seu fluxo vertical descendente.

Os valores de  $t_{1/2}$  de *Tebuthiuron*, *Hexazinona* e *Aldicarb* na Tabela 6 confirmam a importância deste parâmetro. Primeiramente, devido aos menores  $K_{oc}$ , estas três moléculas diferenciam-se como mais lixiviáveis, mas entre elas, seus valores de  $t_{1/2}$  ditaram seus posicionamentos no "ranking" de pesticidas da Tabela 8. *Tebuthiuron* vem em primeiro, com  $t_{1/2}$  de 360 dias, bem mais alto que *Hexazinona*, segunda do "ranking",  $t_{1/2}$  de 90 dias, e que *Aldicarb*, terceiro com  $t_{1/2}$  de apenas 30 dias.

TABELA 7 - PROPRIEDADES DE SOLOS POR PERFIL AMOSTRADO

Perfil (cm)	$\theta_{rc}$ (%)	$\rho_b$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_p$ (g/cm <sup>3</sup> )	$f_{oc}$ (g/kg)	Perfil (cm)	$\theta_{rc}$ (%)	$\rho_b$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_p$ (g/cm <sup>3</sup> )	$f_{oc}$ (g/kg)
TRINCHEIRA 1 - TEe					TRINCHEIRA 2 - PVa a/mg				
00-20	30	1,70	2,57	9,86	00-20	16	1,68	2,44	1,74
20-40	34	1,61	2,47	8,12	20-40	27	1,78	2,40	1,74
40-60	30	1,39	2,46	5,22	40-60	29	1,71	2,42	0,58
60-80	33	1,47	2,44	1,74	60-80	31	1,73	2,45	1,74
80-100	30	1,48	2,42	4,06	80-100	27	1,73	2,48	0,58
100-120	30	1,41	2,56	4,06	100-120	28	1,71	2,43	1,74
TRINCHEIRA 3 - PVa a/mg					TRINCHEIRA 4 - PVa a/ma ar				
00-20	16	1,60	2,44	8,12	00-20	22	1,74	2,47	9,28
20-40	35	1,62	2,35	1,74	20-40	21	1,72	2,53	8,12
40-60	33	1,68	2,43	0,58	40-60	22	1,63	2,45	8,70
60-80	30	1,69	2,44	1,74	60-80	20	1,60	2,45	6,38
80-100	31	1,66	2,43	1,74	80-100	19	1,64	2,55	6,38
100-120	32	1,60	2,36	1,74	100-120	16	1,63	2,49	6,38
TRINCHEIRA 5 - PVa a/mg ar					TRINCHEIRA 6 - PVa a/ma pp				
00-20	14	1,67	2,41	8,12	00-20	10	1,69	2,47	11,60
20-40	16	1,73	2,48	6,38	20-40	15	1,74	2,44	9,28
40-60	23	1,63	2,44	5,80	40-60	28	1,56	2,52	5,22
60-80	29	1,62	2,44	5,80	60-80	-	-	-	-
80-100	28	1,64	2,47	7,54	80-100	-	-	-	-
100-120	29	1,63	2,50	7,54	100-120	-	-	-	-
TRINCHEIRA 7 - PVe a/mg ar					TRINCHEIRA 8 - PVd ma/arg pp				
00-20	16	1,67	2,47	3,48	00-20	28	1,63	2,33	12,76
20-40	14	1,72	2,40	8,12	20-40	39	1,32	2,42	6,38
40-60	25	1,68	2,43	0,58	40-60	42	1,18	2,29	3,48
60-80	28	1,63	2,35	1,74	60-80	-	-	-	-
80-100	27	1,67	2,41	1,74	80-100	-	-	-	-
100-120	27	1,62	2,40	1,74	100-120	-	-	-	-
TRINCHEIRA 9 - Rd mg					TRINCHEIRA 10 - PVa a/mg pp				
00-20	33	1,55	2,38	6,38	00-20	22	1,79	2,40	13,34
20-40	35	1,51	2,37	3,48	20-40	31	1,50	2,42	13,34
40-60	44	1,29	2,70	6,38	40-60	34	1,45	2,38	13,34
60-80	-	-	-	-	60-80	36	1,43	2,45	13,34
80-100	-	-	-	-	80-100	-	-	-	-
100-120	-	-	-	-	100-120	-	-	-	-
TRINCHEIRA 11 - PVa a/mg pp					TRINCHEIRA 12 - PVe a/ma ar				
00-20	21	1,73	2,49	1,74	00-20	12	1,69	2,50	12,18
20-40	31	1,63	2,34	1,74	20-40	12	1,66	2,55	12,18
40-60	30	1,59	2,34	3,48	40-60	12	1,72	2,47	8,70
60-80	31	1,55	2,33	1,74	60-80	30	1,66	2,35	8,70
80-100	-	-	-	-	80-100	29	1,67	2,36	8,70
100-120	-	-	-	-	100-120	28	1,68	2,41	15,08

**TABELA 8 - "RANKING" DE MOBILIDADE DE PESTICIDAS E VULNERABILIDADE DE CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS SOB DIFERENTES TIPOS DE SOLOS**

Moléculas → Solos ↓	AMETRI- NA	DIURON	HEXAZI- NONA	TEBU- THURON	TRIFLU- RALINA	ALDI- CARB	DODECA- CLORO	ENDOSUL- FAN	FENTHION	HEPTA- CLORO	RANKING de SOLOS
T1											8
AF	2.0E-19	7.3E-20	4.4E-04	8.3E-02	0	3.9E-08	3.5E-26	0	2E-151	8E-268	
classificação	4	5	2	1	9	3	6	9	7	8	
T2 a mg											2
AF	5.5E-07	1.0E-06	2.2E-02	3.2E-01	1E-123	4.5E-05	1.1E-07	4E-228	7.5E-44	9.0E-74	
classificação	5	4	2	1	9	3	6	10	7	8	
T3											4
AF	7.0E-11	8.6E-11	5.5E-03	2.1E-01	1E-222	3.5E-06	2.5E-13	0	7.4E-77	5E-133	
classificação	5	4	2	1	9	3	6	10	7	8	
T4											10
AF	1.6E-26	1.0E-27	1.5E-04	4.9E-02	0	3.1E-08	4.2E-38	0	4E-219	0	
classificação	4	5	2	1	8	3	6	8	7	8	
T5											9
AF	2.4E-24	2.5E-25	2.2E-04	5.8E-02	0	3.7E-08	1.7E-34	0	1E-198	0	
classificação	4	5	2	1	8	3	6	8	7	8	
T6											7
AF	1.4E-15	2.5E-16	7.9E-03	1.9E-01	0	9.7E-05	1.7E-22	0	1E-127	3E-229	
classificação	4	5	2	1	9	3	6	9	7	8	
T7											5
AF	9.6E-12	6.9E-12	7.4E-03	2.1E-01	2E-256	1.3E-05	2.7E-15	0	1.7E-87	1E-153	
classificação	4	5	2	1	9	3	6	10	7	8	
T8											6
AF	1.0E-12	4.7E-13	8.4E-03	2.1E-01	2E-290	3.2E-05	3.0E-17	0	2.9E-98	4E-174	
classificação	4	5	2	1	9	3	6	10	7	8	
T9											3
AF	1.5E-09	1.2E-09	1.9E-02	2.9E-01	2E-204	1.1E-04	2.5E-12	0	6.7E-70	2E-122	
classificação	4	5	2	1	9	3	6	10	7	8	
T10											11
AF	9.0E-29	4.1E-30	8.1E-05	3.9E-02	0	1.0E-08	1.7E-41	0	8E-239	0	
classificação	4	5	2	1	8	3	6	8	7	8	
T11											1
AF	1.6E-06	2.1E-06	4.4E-02	3.9E-01	7E-124	4.5E-04	1.0E-07	5E-229	3.2E-43	3.9E-74	
classificação	5	4	2	1	9	3	6	10	7	8	
T12											12
AF	7.9E-38	9.2E-40	6.5E-06	1.5E-02	0	1.5E-10	2.8E-55	0	0	0	
classificação	4	5	2	1	7	3	6	7	7	7	
<b>RANKING de PESTICIDAS</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>9</b>	<b>3</b>	<b>6</b>	<b>10</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	

O "ranking" de pesticidas da Tabela 8 posiciona os pesticidas *Ametrina*, *Diuron* e *Dodecacloro* em posições intermediárias (4°, 5° e 6° respectivamente) de potencial de mobilidade. *Ametrina* e *Diuron*, de acordo com a Tabela 6, apresentam valores intermediários de  $K_{oc}$ , quando comparados aos valores de todos os outros químicos estudados, ou seja, superiores aos  $K_{oc}$  dos mais lixiviáveis (*Tebuthiuron*, *Hexazinona* e *Aldicarb*) e inferiores aos restantes (*Dodecacloro*, *Fenthion*, *Heptacloro*, *Trifluralina* e *Endosulfan*).

O valor de  $K_{oc}$  inferior de *Ametrina* (300 mL/g) em relação ao *Diuron* (480 mL/g) foi determinante nas posições destas moléculas no "ranking" de pesticidas. Mesmo com  $t_{1/2}$  inferior ao *Diuron* (90 dias), a *Ametrina* (60 dias) mostrou-se mais lixiviável, devido a maior influência de  $K_{oc}$  no resultado final. O menor  $K_{oc}$  da *Ametrina* faz com que esta molécula seja menos retida no solo, proporcionando maior risco de atingir camadas profundas do que o *Diuron*.

Com relação aos pesticidas restantes, *Dodecacloro*, *Fenthion*, *Heptacloro*, *Trifluralina* e *Endosulfan*, todos apresentam valores muito baixos de AF, caracterizando-se por baixa lixiviação e alta adsorção, salvo o *Dodecacloro*. Este resultado de potencial de lixiviação do *Dodecacloro*, comparável ao da *Ametrina* e *Diuron*, foi produzido pelo índice AF em função do altíssimo valor de  $t_{1/2}$  desta molécula, em torno de 3.650 dias (ou 10 anos). Porém, este resultado não condiz com o perfil da molécula, que não se lixivia, de acordo com MATTOS (1998). Sendo assim, o modelo AF, no caso do *Dodecacloro*, mostrou-se não adequado para a molécula. Como RF mostrou-se eficaz para a mesma molécula julgou-se que a influência do alto valor de  $t_{1/2}$  superestimou o resultado de potencial de lixiviação.

No "ranking" de pesticidas, após o *Dodecacloro* ( $t_{1/2}$  = 3.650 dias), tem-se na sequência a molécula *Fenthion* (7°) ( $t_{1/2}$  = 34 dias), o *Heptacloro* (8°) ( $t_{1/2}$  = 300 dias), a *Trifluralina* (9°) ( $t_{1/2}$  = 60 dias) e o *Endosulfan* (10°) ( $t_{1/2}$  = 50 dias). Com exceção do *Fenthion*, quanto menor o valor de  $t_{1/2}$ , menos lixiviável a molécula se apresenta. Observando seus respectivos valores de  $K_{oc}$  (Tabela 6) percebe-se que o *Fenthion*, apesar de ter valor de  $t_{1/2}$  inferior aos demais, apresenta maior potencial de lixiviação pois seu valor de  $K_{oc}$  (1.500 mL/g) é significativamente menor que os restantes, conferindo-lhe maior mobilidade.

Comparando-se os valores de propriedades de solos da Tabela 7 com os resultados do "ranking" de solos (última linha vertical da Tabela 8) percebe-se a relevância do carbono orgânico dos solos ( $f_{oc}$ ) e da profundidade da água subterrânea ( $d$ ) no resultado de AF. A T11 e T2, ambas com  $f_{oc}$  até 1,74 g/kg em todas as camadas (exceto na T11, de 40-60 cm, com 3,48 g/kg), aparecem como as duas trincheiras mais suscetíveis à lixiviação. Apesar de ser um pouco mais orgânica, a T11 aparece em primeiro lugar no "ranking" de solos, pois apresenta profundidade ( $d$ ) menor do que a T2, ou seja, coloca em maior risco a

água subterrânea mais rasa. Logo após estas duas trincheiras aparece a T9 (3°), com teores de  $f_{oc}$  entre 3,48 e 6,38 g/kg e bem pouco profunda ( $d = 60$  cm). Em seguida aparecem T3 (4°), T7 (5°), T8 (6°) e T6 (7°). A T3, mais suscetível à lixiviação deste grupo, caracteriza-se por uma camada superficial (00-20 cm) com teor significativo de 8,12 g/kg de  $f_{oc}$ , seguida de camadas praticamente ausentes de  $f_{oc}$ . Já a T7, seguinte no "ranking" dos solos, assemelha-se a anterior, porém, com presença significativa de material orgânico nas duas primeiras camadas (00-20 e 20-40 cm) e praticamente ausente nas demais, proporcionando maior retenção superficial de movimento das moléculas no seu perfil em relação a T3. As duas trincheiras menos suscetíveis à lixiviação deste grupo são T8 e T6. Apesar de mais rasas (ambas com  $d = 60$  cm) que T3 e T7, o que sugere maior risco de contaminação de água subterrânea, apresentaram-se com menor potencial de lixiviação devido a seus teores mais elevados de  $f_{oc}$  na camada superficial de 00-20 cm (T8 com 12,76 g/kg e T6 com 11,60 g/kg). A T8 apresenta diminuição de seus teores orgânicos nas duas camadas inferiores subseqüentes (20-40 e 40-60 cm), enquanto a T6 ainda apresenta alto teor também na camada subseqüente à superfície (20-40 cm), o que torna a T6 menos suscetível à lixiviação em relação a T8.

T1 (8°), T5 (9°) e T4 (10°) caracterizam-se por solos profundos e com predominância de altos teores de  $f_{oc}$ . Analisando-se os teores de  $f_{oc}$  destas três trincheiras na Tabela 7, T5 (de 8,12 a 5,80 g/kg) é um pouco menos orgânica que a T4 (9,28 a 6,38 g/kg), o que explica sua maior suscetibilidade à lixiviação em relação à última. Porém, a T1 (9,86 a 8,12 g/kg até 40 cm), apesar de exibir maior quantidade de material orgânico, principalmente nas duas primeiras camadas, aparece com maior potencial de lixiviação que T4 e T5. Seria de se esperar que a T1 tivesse menor suscetibilidade, já que mostrou mesmo valor de  $d$  e valores superficiais maiores de  $f_{oc}$ . Contudo, neste caso, as diferenças entre os teores de  $f_{oc}$  das T1, T5 e T4 são muito pequenas com mesmo  $d$ . Nesta situação, segundo MATTOS (1998), o valor de capacidade de campo ( $\theta_{FC}$ ) ganha relevância no resultado do "ranking" de solos. Observando a Tabela 7 é possível perceber que a T1 apresenta valores de  $\theta_{FC}$  mais elevados que T4 e T5. De acordo com a equação 18, com aumento de  $\theta_{FC}$ , tem-se a diminuição do potencial de adsorção (RF), e conseqüentemente, de acordo com a equação 17, aumento do potencial de lixiviação, afinal, são fenômenos inversamente proporcionais, sendo RF um dos parâmetros de entrada para o cálculo de AF. Ainda relativo à equação 17, percebe-se que  $\theta_{FC}$  também aparece como dado de entrada de AF, e desta vez, aparentemente de maneira contraditória ao exposto acima, ou seja, quanto maior o valor de  $\theta_{FC}$ , menor o produto AF. Porém, o valor de RF exerce maior influência no resultado final de AF do que todos os outros parâmetros de entrada deste índice, inclusive  $\theta_{FC}$ .

T10 (11°) e T12 (12°) aparecem no "ranking" de solos (Tabela 8) como as menos suscetíveis à lixiviação de pesticidas, exibindo ambas os mais altos teores de  $f_{oc}$  entre os solos estudados. Novamente  $f_{oc}$  foi determinante no "ranking", mas entre as mesmas, a T10 (13,34 g/kg), apesar de um pouco mais orgânica que T12 (12,18 g/kg) até 40 cm, apresentou-se com maior potencial de lixiviação devido a sua menor profundidade ( $d$ ).

A interpretação dos resultados apontam a grande importância do carbono orgânico do solo ( $f_{oc}$ ) no "ranking" de solos, seguido da distância da água subterrânea ( $d$ ). Em estudo usando os índices AF e RF, MATTOS (1998) mostra que um terceiro dado de entrada, a recarga líquida ( $q$ ), é também um parâmetro de forte influência no resultado de estudos de lixiviação, porém, como no presente estudo os "rankings" (Tabela 8) consideram apenas valores médios anuais de precipitação, não é possível interpretar sua influência temporal, mas apenas a influência espacial do material orgânico.

#### 4 CONCLUSÃO

O "ranking" de solos ilustra que o carbono orgânico ( $f_{oc}$ ) é o parâmetro que exerce maior influência no fluxo descendente de pesticidas nos solos, seguido da distância da água subterrânea ( $d$ ), ou seja, quanto mais orgânico é determinado solo, menor é o seu potencial de lixiviação e contaminação de água subterrânea. Para solos com teores similares de material orgânico, as maiores vulnerabilidades à contaminação de água subterrânea acontecem nos solos de menores profundidades. O "ranking" de pesticidas destaca a importância do coeficiente de adsorção ( $K_{oc}$ ) nas suas mobilidades. Quanto maior o valor de  $K_{oc}$ , menor será a mobilidade da molécula, sendo que para as moléculas com  $K_{oc}$  muito elevados, a retenção nas camadas superficiais não permite seu deslocamento via lixiviação. Para as moléculas mais móveis, com valores reduzidos e similares de  $K_{oc}$ , o tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) passa a exercer forte influência na lixiviação, pois quanto maior o valor de  $t_{1/2}$ , maior será o potencial de contaminação de água subterrânea, afinal, maior será o tempo necessário para degradação durante o fluxo descendente do pesticida no solo.

O índice AF mostra que o coeficiente de adsorção dos pesticidas ( $K_{oc}$ ), propriedade inerente das moléculas, é fator determinante no comportamento dos pesticidas mais adsorvíveis, enquanto para os mais lixiviáveis, o carbono orgânico do solo ( $f_{oc}$ ) é o elemento chave.

#### Abstract

This study presents the AF (Attenuation factor) and RF (Retardation factor) indexes. AF and RF produce qualitative results grouping pesticides in comparative soil behavior

classes. This methodology requires the survey of pedological, climatological, hydrological and pesticide data. The results are expressed in comparative mobility "rankings" of pesticides and the soil susceptibility to leaching, and consequently, the capacity of having the underground water contaminated by pesticides. The soil "ranking" shows that soil organic carbon ( $f_{oc}$ ) is the parameter that most influences the descendent flux of pesticides, followed by the distance to the underground water ( $d$ ). The higher the soil value of  $f_{oc}$ , lower is its leaching potential and underground water contamination, whereas for soils with similar  $f_{oc}$  values, the highest vulnerability for deep water contamination occur in the least deep ones. The pesticide "ranking" shows the importance of the adsorption coefficient ( $K_{oc}$ ) in their mobility; the higher the  $K_{oc}$  value, less mobile is the molecule, being that for molecules with very high  $K_{oc}$ , the retention in the superficial layers does not permit its movement by leaching. For the molecules with low and similar  $K_{oc}$  values, the half-life time ( $t_{1/2}$ ) has a great influence. The higher the  $t_{1/2}$ , higher will be the underground water contamination potential, finally, the time necessary for the degradation during the descendent flux of the pesticide in the soil will be greater.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 CARVALHO, A. R. **Avaliação da qualidade da água e da interação entre o ecossistema aquático e o ecossistema terrestre de dois afluentes do Rio Jacaré-Guaçu, na APA Corumbataí (Itirapina/SP)**. São Carlos, 1996. Dissertação (Mestrado), USP.
- 2 FERRAZ, E.S.B. A bacia hidrográfica como unidade de estudo estrutura e processos (apresentação). In: WORKSHOP DO PROJETO *PiraCena*, 2., Piracicaba, 1996. **Anais...** Piracicaba, CENA, 1996. p. 7
- 3 FIORIO, P.R. **Avaliação cronológica do uso da terra e seu impacto no ambiente da Microbacia Hidrográfica do Córrego do Ceveiro da região de Piracicaba – SP**. Piracicaba, 1998. Dissertação (Mestrado), Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz/USP.
- 4 GIAMBELLUCA, T.W., LOAGUE, K., GREEN, R.E., MICHAEL, A.N. Uncertainty in recharge estimation: impact on groundwater vulnerability assessments for the Pearl Harbor Basin, Oahu, Hawaii, U.S.A. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 23, n. 1-2, p. 85-112, 1996.
- 5 HELLING, C.S., DRAGUN, J. Soil leaching tests for toxic organic chemicals. In: PROTOCOLS for environmental fate and movement of toxicants. Washigton : Assoc. Official Anal. Chem., 1980. p. 43-88.

- 6 JURY, W.A., GRUBER, J. A stochastic analyses of the influence of soil and climatic variability on the estimate of pesticide groundwater pollution potencial. **Water Resource Research**, v. 25, p. 2465-2474, 1989.
- 7 KHAN, M.A., LIANG, T., RAO, P.S.C., GREEN, R.E. Use of an interactive computer graphics and mapping system to assess the potential for groundwater contamination with pesticides. **EOS Trans. Am. Geophys. Union**, v. 67, 1986.
- 8 KHAN, M.A., LIANG, T. Mapping pesticide contamination potential. **Environmental Management**, v. 13, p. 233-242, 1989.
- 9 KHAN, M.A., LIANG, T. Grouping soils with similar properties for areal water budgeting and moisture mapping. **Agric. Syst**, v. 20, p. 195-217, 1996.
- 10 KIEHL, E.J. Manual de edafologia. São Paulo : Agronômica Ceres, 1979. 262 p.
- 11 KLEVENO, J.J., LOAGUE, K., GREEN, R.E. Evaluation of a pesticide mobility index: impact of recharge variation and soil profile heterogeneity. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 11, p. 83-99, 1992.
- 12 LYMAN, W.J., RHEEL, W.F., ROSENBLATT, D.H. **Handbook of chemical property estimation methods: environmental behavior of organic compounds**. New York : McGraw-Hill, 1982.
- 13 LOAGUE, K., YOST, R.S., GREEN, R.E., LIANG, T.C. Uncertainty in a pesticide leaching assessment for Hawaii. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 4, p. 139-161, 1989.
- 14 LOAGUE, K., BERNKNOPF, R.L., GREEN, R.E., GIAMBELLUCA, T.W. Uncertainty of groundwater vulnerability assessments for agricultural regions in Hawaii: Review. **Journal of Environmental Quality**, v. 25, n. 3, p. 475-490, 1996.
- 15 MATTOS, L.M. **Uso dos índices AF (Attenuation factor) e RF (Retardation factor) como metodologia de estudo de contaminação por pesticidas de solo e água subterrânea**. São Carlos, 1998. 188 p. Dissertação (Mestrado), USP.
- 16 MARANI, A., CHESTERS, G. Pesticide transformations and movement in soils. In: JORGENSEN, S.E. **Modelling in ecotoxicology (developments in environmental modelling)**. Amsterdam : Elsevier Science, 1990. Cap.14, p. 215-231.

- 17 MONTGOMERY, J.H. **Agrochemicals desk reference:** environmental data. Chelsea, Michigan : Lewis Publishers, 1993.
- 18 PARANÁ. Secretaria de Meio Ambiente, Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente. **Agrotóxicos, a realidade do Paraná.** Curitiba, 1992.
- 19 RANIERI, S.B.L. Avaliação de métodos e escala de trabalho para determinação de risco de erosão em bacia hidrográfica utilizando Sistemas de Informações Geográficas (SIG). São Carlos, 1996. Dissertação (Mestrado), USP.
- 20 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.
- 21 RAO, P.S.C., WAGENET, R.J. Spatial variability of pesticides in soils: methods for data analysis and consequences. **Weed Science**, v. 33, 1985.
- 22 SOMERVILLE, L., GREAVES, M.P. **Pesticide effects on soil microflora.** New York : Taylor and Francis, 1987.
- 23 SPENCER, W.F. Volatilization of pesticides residues. In: BIGGAR, J.W., SEIBER, J.N. **Fate of pesticides in the environment:** Agricultural Experiment Station. Division of Agriculture and Natural Resources. California : University of California, 1987. Cap. 6, p. 61-8, 1987. (Publication 3320).
- 24 WAUCHOPE, R.D., BUTTLER, T.M., HORNSBY, A.G., AUGUSTIJN-BECKERS, P.W.M., BURT, J.P. The SCS/ARS/CES pesticide properties database for environmental decision-making. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 123, p. 1-25, 1992.

#### Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Fazal Hussain Chaudhry (CRHEA/EESC/USP), por ensinar a relevância da matemática em estudos ambientais; ao Dr. Marco Antonio Ferreira Gomes (Embrapa Monitoramento Ambiental), pelas recomendações e opiniões em relação aos resultados; ao Prof. Dr. Arquimedes Lavorenti (ESALQ/USP), pelo auxílio na compilação de dados dos pesticidas pesquisados e indicação desta revista para publicação; à CAPES (Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa de estudo oferecida; à Simone, Mara, Dani e Peterson (ESALQ/USP), pela ajuda no levantamento de campo e laboratório.