

CAROLINA LOURENCETTI

Herbicidas mais empregados no cultivo de cana-de-açúcar no município de Araraquara (SP): desenvolvimento e validação de método de quantificação e avaliação do potencial de lixiviação em solos argiloso e arenoso (área de recarga do Sistema Aquífero Guarani).

**Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para a obtenção do título de
Doutor em Química**

Orientador: Profa. Dra. Maria Lúcia Ribeiro

**Araraquara
2006**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

FICHA CATALOGRÁFICA

L892h Lourencetti, Carolina
Herbidas mais empregados no cultivo de cana-de-açúcar no município de Araraquara (SP) : desenvolvimento e validação de método de quantificação e avaliação do potencial de lixiviação em solos argiloso e arenoso (área de recarga do Sistema Aquífero Guarani) / Carolina Lourencetti. -- Araraquara : [s.n], 2006
155 f. il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Maria Lucia Ribeiro

1. Herbidas. 2. Cana-de-açúcar – Aspectos ambientais – Araraquara (SP). 3. Cromatografia líquida. 4. Extração em fase sólida. I. Título.


Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação


CAROLINA LOURECENTTI

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Araraquara, 31 de maio de 2006.

BANCA EXAMINADORA


Profª Drª Maria Lucia Ribeiro (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara


Prof. Dr. Alberto José Cavalheiro
Instituto de Química – UNESP, Araraquara


Prof. Dr. Arquimedes Lavoretti
Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – USP, Piracicaba


Profª Drª Isabel Cristina Sales Fontes Jardim
Instituto de Química – UNICAMP, Campinas


Profª Drª Eny Maria Vieira
Instituto de Química – USP, São Carlos

DADOS CURRICULARES

1. Dados Pessoais

Nascimento: 22/02/1979

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Araraquara – SP

Estado civil: solteira

Filiação: Luiz Paulo Lourencetti
Neuza Silva Lourencetti

Profissão: Química

Endereço: Rua Amábile Fatore, 275. Araraquara – SP

2. Formação Acadêmica

2.1 Pós-graduação

Doutorado em Química: “Herbicidas mais empregados no cultivo de cana-de-açúcar no município de Araraquara (SP): desenvolvimento e validação de método de quantificação e avaliação do potencial de lixiviação em solos argiloso e arenoso (área de recarga do Sistema Aquífero Guarani)”. Orientadora: Profa. Dra. Maria Lúcia Ribeiro; bolsa: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. Instituto de Química-Unesp, Araraquara. Início: março 2004; término: maio 2006.

Mestrado em Química: “Resíduos de pesticidas organoclorados e bifenilas policloradas em composto de resíduos sólidos urbanos: metodologia e aplicação”. Orientadora: Profa. Dra. Mary Rosa Rodrigues de Marchi; bolsa: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo. Instituto de Química-Unesp, Araraquara. Início: março 2002; término: janeiro 2004.

Especialização em Administração da Produção e Gestão da Produtividade: “Usina de triagem e compostagem de resíduos sólidos urbanos: implementação, gerenciamento e produção de composto orgânico de boa qualidade”. Orientador: Prof. Dr. Marcus César Avezum Alves de Castro. Centro Universitário de Araraquara-Uniara, Araraquara. Início: 2003; término: 2004.

2.2 Graduação

Licenciatura em Química. Início: 2002; término: 2004.

Bacharelado em Química. “Estudo da disponibilização de metais em solo tratado com composto de resíduos sólidos urbanos utilizando extração fracionada”. Orientadora: Profa. Dra. Mary Rosa Rodrigues de Marchi; bolsa: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo. Instituto de Química-Unesp, Araraquara. Início: 1998; término: 2001.

3. Trabalhos científicos

3.1 Publicações

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

LOURENCETTI, C.; RIBEIRO, M. L.; SANTIAGO-SILVA, M.; PEREIRA, S. Y. Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar. Química Nova, 2005 (Submetido).

LOURENCETTI, C.; RIBEIRO, M. L.; QUEDA, O. Uso e conseqüências ambientais da vinhaça de cana-de-açúcar: uma breve revisão. *Revista Evidência*, 2005 (Submetido).

LOURENCETTI, C.; MARCHI, M. R. R.; Ribeiro, M. L. Determination of diurom, hexazinona and tebuthiuron in soil and soil-vinasse by SPE - HPLC/UV. (Em fase final de redação).

3.2 *Eventos científicos*

Completo:

LOURENCETTI, C.; SANTIAGO-SILVA, M.; RIBEIRO, M. L. Determination of hexazinone and tebuthiuron in soil by SPE-HPLC/UV. 7th International Symposium on Advances in Extraction Technologies, 2005, Campinas-SP. Apresentação oral.

LOURENCETTI, C.; RIBEIRO, M. L.; SANTIAGO-SILVA, M. Avaliação do risco de contaminação de água subterrânea por pesticidas: comparação entre modelos. XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2004, Cuiabá-MT.

Resumo:

LOURENCETTI, C.; RIBEIRO, M. L.; SANTIAGO-SILVA, M. Método analítico em pequena escala para determinação simultânea dos herbicidas hexazinona e tebutiuron em solo por EFS-CLAE-UV. 13^o Encontro Nacional de Química Analítica/1 Congresso Ibero-Americano de Química Analítica, 2005, Niterói-RJ.

LIMA, M. C. A.; LOURENCETTI, C.; RIBEIRO, M. L.; SANTIAGO-SILVA, M. “Desenvolvimento de método analítico para determinação de resíduos de amitraz em gordura de leite bovino”. 13^o Encontro Nacional de Química Analítica / 1^o Congresso Ibero-Americano de Química Analítica, 2005, Niterói-RJ.

LOURENCETTI, C.; SANTIAGO-SILVA, M.; RIBEIRO, M. L. Avaliação de diferentes marcas de cartucho C-18 na determinação do 2,4-D e 2,4-DCF na matriz água por SPE-CLAE/UV. 28^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas-MG.

FERRARINI, F. O. C.; GREGO, S. M. D.; LOURENCETTI, C. “Teoria da problematização aliando a experimentação química: uma investigação no ensino médio”. XVI Congresso de Iniciação Científica da Unesp realizado no Campus de Ilha Solteira no período de 04 a 10 de dezembro de 2004.

4. **Cursos, palestras, workshop**

I Escola de Química Ambiental do Instituto de Química da Unicamp, realizada em Campinas no período de 26 a 30 de julho de 2004.

Curso de extensão universitária “Perícias e Laudos Ambientais: conceitos, método, conteúdo e estrutura. Cuidados na elaboração, aspectos legais e outros aspectos essenciais”, registro acadêmico nº 703, realizado na Unesp, Campus de Rio Claro no período de 27 de setembro a 01 de outubro de 2004 com carga horária de 32 horas.

Workshop “Riscos Ambientais em APAs – Identificação de Problemas e Busca de Soluções na Área de Proteção Ambiental (APA), Perímetro Botucatu/SP” realizado na Faculdade de Ciências Agrônômicas da Unesp, Campus de Botucatu, no dia 26/11/2004 com carga horária total de 8 horas.

Curso ministrado durante a SIPAT do Departamento Autônomo de Água e Esgoto de Araraquara “Segurança em laboratórios” no dia 29 de novembro de 2004, com carga horária de 3 horas.

À Deus e à minha mãe,
que sempre me acompanham.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, muito mais do que uma “parceira de trabalho”, uma “pequena” grande amiga, que com seus “palpites”, contribuiu e muito para o meu crescimento profissional e pessoal. Esteve sempre disposta a atender todos os meus pedidos e se aventurar em busca de parceiros que pudessem colaborar com o desenvolvimento deste trabalho; foram vários telefonemas, diversas visitas, muita conversa. Em sua brilhante atuação como orientadora me mostrou que devemos sempre pensar e escrever de forma clara e crítica. Não posso me esquecer da “interdisciplinaridade”... Obrigada por apoiar minha escolha. Sempre serei muito grata por tudo o que fizeste por mim.

À Profa. Mary Rosa Rodrigues de Marchi, pelas sugestões no exame de Qualificação e discussões sobre validação e química ambiental.

Aos professores e pesquisadores Ricardo Hirata, Cláudio Spadotto, Arquimedes Lavorenti, Luiz Victor Silva do Sacramento e Denílson Teixeira, agradeço a ajuda e brilhantes sugestões. Em especial ao Prof. Arquimedes, que muito contribuiu no exame de Qualificação.

Aos geólogos José Luiz Galvão e Julio Cesar Arantes Perroni pelos ensinamentos e informações.

Aos agrônomos de Araraquara, para quem tanto perguntei sobre o uso de pesticidas.

Aos amigos do Grupo de Resíduos Sólidos e Contaminantes Orgânicos (GRESKO), pela convivência, discussão científica e comemorações.

Ao Allynson, pela ajuda com as coletas de solo.

Aos velhos e novos amigos do Instituto de Química e outros amigos, não menos importantes, que torceram por mim.

Aos funcionários do Instituto de Química, em especial as meninas da seção de pós-graduação, biblioteca e ao pessoal do laboratório de análise de solos.

À minha família, que sempre me apoiou e me incentivou para que eu continuasse estudando. Em especial à minha irmã, por não se incomodar com a luz acesa... e ao meu irmão pela ajuda com o preparo do solo.

Ao Chico, que com todo seu carinho e dedicação, me fez lembrar de algo que descobri quando criança. Espero nunca mais esquecer que “o essencial é invisível aos olhos”.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

“Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo,
qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim.”
(Francisco Cândido Xavier)

RESUMO

O potencial de contaminação das águas subterrâneas por pesticidas pode ser avaliado empregando estimativas direta, determinação do comportamento dos pesticidas em solo, e indireta, uso de modelos de previsão do potencial de lixiviação dos mesmos.

Considerando-se o aumento do uso das águas subterrâneas para abastecimento urbano, rural e industrial e a possibilidade de contaminação das mesmas por pesticidas utilizados em plantações localizadas em áreas de elevada vulnerabilidade natural à poluição, este estudo teve como objetivo geral avaliar o potencial de lixiviação de três herbicidas largamente empregados no cultivo da cana-de-açúcar, comparando resultados obtidos com o uso dos valores das propriedades (K_{oc} , $t_{1/2}$) determinadas em laboratório e disponíveis na literatura. A influência da adição de vinhaça de cana-de-açúcar ao solo foi investigada por ser uma prática comum nessa cultura.

O trabalho foi realizado em quatro etapas: seleção dos princípios ativos, desenvolvimento e validação do método, determinação das propriedades dos herbicidas ($t_{1/2}$; K_d e K_{oc}) e aplicação de índices que avaliam o potencial de lixiviação (GUS - *Groundwater Ubiquity Score* e LIX - *Leaching Index*).

Os herbicidas diurom, hexazinona e tebutiuram foram selecionados considerando o elevado uso no município de Araraquara e o potencial de lixiviação dos mesmos, obtidos aplicando-se os índices de GUS e LIX com dados dos pesticidas disponíveis na literatura.

Um método simples e eficiente para determinação simultânea dos três herbicidas em solo e solo tratado com vinhaça por CLAE-UV ($\lambda = 247$ nm), sendo as etapas de extração e *clean-up* realizadas em uma única etapa, é apresentado como contribuição. O uso da extração em fase sólida (C-18) e eluição com metanol (20 mL), evitando mistura água-solventes orgânicos, possibilitou a eliminação de longas etapas de concentração. Os seguintes parâmetros de validação foram determinados para amostras fortificadas em dois níveis (0,25 e 2,0 mg kg⁻¹ para hexazinona e tebutiuram e 0,26 e 2,5 mg kg⁻¹ para diurom): exatidão (76-119 %), precisão (1-10 %), intervalo de trabalho (0,25-2,5 mg Kg⁻¹ e 0,27-2,7 mg Kg⁻¹), linearidade (0,9989-0,9998), limite de detecção (0,025-0,050 mg Kg⁻¹) e quantificação (0,25-0,26 mg Kg⁻¹) e seletividade. Além desses parâmetros, um estudo de estabilidade dos herbicidas, em amostras de solo congeladas, demonstrou que é possível manter as amostras congeladas por até 20 dias sem alteração da integridade dos herbicidas. Valores dos limites de quantificação do método foram

similares aos estipulados como valores orientadores para alguns pesticidas no Estado de São Paulo ($0,25\text{mg kg}^{-1}$ para hexazinona e tebutiurum e $0,26\text{mg kg}^{-1}$ para diurom).

Valores de $t_{1/2}$, K_d e K_{oc} foram determinados em dois tipos de solo, argiloso (A) e arenoso (B), com e sem aplicação de vinhaça. O solo B foi coletado na área de recarga do Sistema Aquífero Guarani no município de Araraquara. Cinética de degradação de primeira ordem foi obtida para todos os herbicidas, sendo que a adição da vinhaça influenciou na degradação dos mesmos. Assim, em local onde há aplicação de vinhaça, especial atenção deve ser dada aos produtos de degradação dos pesticidas. Os resultados obtidos sugerem que o conteúdo de carbono orgânico, a quantidade dos nutrientes disponíveis e a estabilidade das moléculas são os fatores mais importantes que podem ter influenciado na degradação dos herbicidas. Não foi possível estabelecer uma correlação direta entre a adição de vinhaça e sorção de todos os herbicidas. Semelhante resultado foi verificado para o efeito combinado dos herbicidas no teste de adsorção (soluções individuais e mistas dos herbicidas). Dados obtidos com soluções individuais foram utilizadas para a determinação dos valores de K_d (isoterma Linear) e K_f (isoterma de Freundlich). A matéria orgânica apresentou-se como o principal fator para a sorção dos herbicidas diurom e hexazinona, sendo a sorção do tebutiurum influenciada pela argila.

Os resultados da aplicação dos índices de GUS e LIX, utilizando os parâmetros determinados em laboratório ($t_{1/2}$, K_{oc}), estão de acordo com a classificação de potencial de lixiviação prevista quando dados da literatura foram empregados para o cálculo desses índices. Esse fato demonstra que o emprego dos valores das propriedades dos pesticidas, determinados em condições diferentes das de uso, podem ser utilizadas em uma etapa preliminar para indicar quais pesticidas deveriam ser priorizados em estudos mais complexos, como os estudos de monitoramento ambiental.

Palavras-chaves: herbicidas, cana-de-açúcar, solo, cromatografia líquida, extração em fase sólida, potencial de lixiviação.

ABSTRACT

Potential of groundwater contamination by pesticides can be evaluated using direct, determination of pesticide behavior in soil, and indirect estimates, use of models to predict the potential of pesticides leaching.

Taking into account the increase of groundwater use for urban, rural and industrial supply, and the possibility of their contamination by pesticides, used in crops located in high natural vulnerability areas, the general objective of this study was evaluating the leaching potential of herbicides, more intensely used in sugarcane crops, comparing results obtained with properties values (K_{oc} , $t_{1/2}$) determined in laboratory and available in the literature. Influence of sugarcane vinasse addition in soil was investigated because this is a common practice in this culture.

The work was carried out in four steps: choice of active ingredient, method development and validation, herbicides properties determination ($t_{1/2}$; K_d and K_{oc}) and leaching indices application (Groundwater Ubiquity Score-GUS and Leaching Index-LIX).

Herbicides diuron, hexazinone and tebuthiuron were selected considering their intensive use in Araraquara town, and their leaching potential, obtained applying GUS and LIX indices using available herbicides properties in the literature.

This study presents, as contribution, an efficient and simple method to simultaneous determination of three herbicides in soil and soil treated with sugarcane vinasse by HPLC-UV ($\lambda = 247$ nm), with extraction and clean-up steps realized at the same time. Solid-phase extraction (C18) use and elution with methanol (20 mL), avoiding organic solvents/water mixtures, eliminated long concentrations steps. The following validation parameters for spiked samples at two levels (0.25 and 2.0 mg kg⁻¹ for hexazinone and tebuthiuron and 0.26 and 2.5 mg kg⁻¹ for diuron) were determined: accuracy (76-119 %), precision (1-10 %), linearity (0,9989-0,9998), range (0.25-2.5 mg Kg⁻¹ e 0.27-2.7 mg Kg⁻¹), detection (0.025-0.050 mg Kg⁻¹) and quantification (0.25-0.26 mg Kg⁻¹) limits and selectivity. Beside these parameters, herbicides stability study, using soil samples frozen, showed that is possible to keep samples frozen for up to 20 days without modification of herbicides integrity. Method quantification limits were similar to those stipulated as advisers values for some pesticides in the São Paulo State (0.25 mg kg⁻¹ for hexazinone and tebuthiuron and 0.26 mg kg⁻¹ for diuron).

Values of $t_{1/2}$, K_d and K_{oc} were determined in two kinds of soil, clay (A) and sandy (B), with and without vinasse application. Soil B was collected in the recharge area of the Guarani Aquifer System in the Araraquara town. First order degradation kinetic was obtained for all herbicides, considering the influence of vinasse addition in the degradation process. Thus, in places where there is vinasse application, special attention should be given to pesticides degradation products. The results obtained suggest that the organic carbon content, the available nutrients quantity, and the molecules stability are the most important factors which could have been influenced in the herbicides degradation. It was not possible to establish a straight correlation between vinasse addition and herbicides sorption. A similar result was verified when the herbicides combined effect was investigated in the adsorption test (mixed and individual solutions of herbicides). Data obtained using individual solutions were applied for K_d (Linear isotherm) and for K_f (Freundlich isotherm) values determination. The organic matter was considered as the main factor for diuron and hexazinone sorption, while tebuthiuron sorption was influenced by clay.

The results of GUS and LIX indices application, using parameters determined in laboratory ($t_{1/2}$, K_{oc}), agree with the leaching potential classification predicted when literature values were employed in these indices calculation. This fact shows that the use of herbicides properties, determined in different conditions of their use, can be utilized in a preliminary step to indicate which pesticides should be prioritized in studies more complex, as environmental monitoring studies.

Keywords: herbicides, sugarcane, soil, liquid chromatographic, solid-phase extraction, leaching potential.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Formas e ocorrência da água subterrânea (PINTO, 1980 modificado).....	23
Figura 2.	Processos comuns de poluição de água subterrânea. A -lixão ou aterro; B -efluentes industriais; C -drenagem industrial; D -vazamento de tanques de armazenamento; E -saneamento in-situ; F -drenagem de pastos; G -vazamento de esgoto; H -lagoas de tratamento de esgoto ou efluente; I -intensificação agrícola (FOSTER et al., 2002).....	24
Figura 3.	Processos que induzem a atenuação de poluentes nos sistemas de água subterrânea (FOSTER; VENTURA; HIRATA, 1993).....	29
Figura 4.	Esquema conceitual dos fatores e processos que governam o destino dos pesticidas no solo (CHENG, 1990).....	32
Figura 5.	Processos de transporte dos pesticidas (CHILTON; LAWRENCE; STUART, 1998).....	33
Figura 6.	Coluna de EFS preenchida como solo (FRITZ, 2005 modificado).....	64
Figura 7.	Método para determinação de diurom, hexazinona e tebutiurom em solo e solo-vinhaça.....	65
Figura 8.	Fórmulas estruturais dos herbicidas diurom, hexazinona e tebutiurom.....	72
Figura 9.	Estrutura química do diurom e três sequenciais produtos de degradação (GOODY; CHILTON, HARRISON, 2002).....	74
Figura 10.	Imagem aérea da cidade de Araraquara (EMPRESA BRASILEIRA DE PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2006).....	75
Figura 11.	Área de afloramento do Sistema Aquífero Guarani no Estado de São Paulo (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, 2004).....	75
Figura 12.	Espectros de absorbância obtidos para diurom, hexazinona e tebutiurom.....	78
Figura 13.	Cromatograma (CLAE-UV 247 nm, C18 (150 x 4,6 mm DI, 5 µm), metanol:água (45:55), vazão de 1 mL min ⁻¹ , vol. injeção de 20 µL) dos herbicidas hexazinona (1) (10 mg L ⁻¹), tebutiurom (2) (10 mg L ⁻¹) e diurom (3) (12,7mg L ⁻¹).....	79
Figura 14.	Cromatograma (CLAE-UV 247 nm, C18 (150 x 4,6 mm DI, 5 µm), metanol:água (47:53) – metanol:água (55:45) em 25 min, vazão de 1 mL min ⁻¹ , vol. injeção de 20 µL) dos herbicidas hexazinona (1) (10 mg L ⁻¹), tebutiurom (2) (10 mg L ⁻¹) e diurom (3) (12,7 mg L ⁻¹).....	80
Figura 15.	Linearidade de resposta do detector para diurom.....	81
Figura 16.	Linearidade de resposta do detector para hexazinona.....	81
Figura 17.	Linearidade de resposta do detector para tebutiurom.....	81
Figura 18.	Curva analítica para diurom.....	82
Figura 19.	Curva analítica para hexazinona.....	82

Figura 20.	Curva analítica para tebutiurom.....	82
Figura 21.	Cromatograma (CLAE-UV 247 nm, C18 (250 x 4,6 mm DI, 5 μ m), metanol:água (50:50), vazão de 1 mL min ⁻¹ , vol. injeção de 20 μ L) (A) solução mista dos padrões (2,5 mg L ⁻¹) [hexazinona (1), tebutiurom (2); (B) amostra de solo fortificada (1,25 mg kg ⁻¹); (C) amostra de solo testemunha. Acetona como solvente extrator.....	86
Figura 22.	Cromatograma (CLAE-UV 247 nm, C18 (250 x 4,6 mm DI, 5 μ m), metanol:água (50:50), vazão de 1 mL min ⁻¹ , vol. injeção de 20 μ L) (A) solução mista dos padrões (2,5 mg L ⁻¹) [hexazinona (1), tebutiurom (2); (B) amostra de solo fortificada (1,25 mg kg ⁻¹); (C) amostra de solo testemunha. Metanol como solvente extrator.....	86
Figura 23.	Eficiência da recuperação dos herbicidas hexazinona e tebutiurom em amostras de solo fortificadas (0,25; 0,5 e 1,25 mg kg ⁻¹).....	87
Figura 24.	Cromatograma (CLAE-UV 247 nm, C18 (250 x 4,6 mm DI, 5 μ m), metanol:água (50:50), vazão de 1 mL min ⁻¹ , vol. injeção de 20 μ L). (A) solução mista dos padrões (0,5 mg/L) [hexazinona (1), tebutiurom (2); (B) amostra de solo-vinhaça fortificada (0,25 mg kg ⁻¹); (C) amostra de solo-vinhaça testemunha. Metanol como solvente extrator.....	88
Figura 25.	Eficiência da recuperação dos herbicidas diurom, hexazinona e tebutiurom em amostras de solo e solo-vinhaça fortificadas. Menor nível (0,25 mg kg ⁻¹ hexazinona e tebutiurom e 0,26 mg kg ⁻¹ diurom); maior nível (2,0 mg kg ⁻¹ hexazinona e tebutiurom e 2,57 mg kg ⁻¹ diurom). Solo-V – solo-vinhaça.....	89
Figura 26.	Cromatograma (CLAE-UV 247 nm, C18 (150 x 4,6 mm DI, 5 μ m), metanol:água (45:55), vazão de 1 mL min ⁻¹ , vol. injeção de 20 μ L) (A) solução mista dos padrões [hexazinona (1), tebutiurom (2) (5,0 mg L ⁻¹); diurom (3) (5,1 mg L ⁻¹); (B) amostra de solo fortificada (2,00 mg kg ⁻¹ - hexazinona e tebutiurom; 2,57 mg kg ⁻¹ - diurom); (C) amostra de solo testemunha. Metanol como solvente extrator.....	90
Figura 27.	Cromatograma (CLAE-UV 247 nm, C18 (150 x 4,6 mm DI, 5 μ m), metanol:água (45:55), vazão de 1 mL min ⁻¹ , vol. injeção de 20 μ L) (A) solução mista dos padrões [hexazinona (1), tebutiurom (2) (5,0 mg L ⁻¹); diurom (3) (5,1 mg L ⁻¹); (B) amostra de solo-vinhaça fortificada (2,00 mg kg ⁻¹ - hexazinona e tebutiurom; 2,57 mg kg ⁻¹ - diurom); (C) amostra de solo-vinhaça testemunha. Metanol como solvente extrator.....	90
Figura 28.	Estudo do tempo de congelamento (3, 10 e 20 dias) das amostras de solo e solo-vinhaça fortificadas com hexazinona e tebutiurom (0,25 mg kg ⁻¹).....	91
Figura 29.	Estudo do tempo de congelamento (20 dias) das amostras de solo e solo-vinhaça fortificadas. Menor nível (0,25 mg kg ⁻¹ hexazinona e tebutiurom e 0,26 mg kg ⁻¹ diurom); maior nível (2,0 mg kg ⁻¹ hexazinona e tebutiurom e 2,57 mg kg ⁻¹ diurom). Solo-V – solo-vinhaça.....	92
Figura 30.	Degradação do Diurom ($C_{inicial} = 1,49 \mu\text{g g}^{-1}$) nos solos A, AV, B e BV.....	101
Figura 31.	Degradação da hexazinona ($C_{inicial} = 0,328 \mu\text{g g}^{-1}$) nos solos A, AV, B e BV.....	101
Figura 32.	Degradação do Tebutiurom ($C_{inicial} = 0,996 \mu\text{g g}^{-1}$) nos solos A, AV, B e BV....	102

- Figura 33.** Classificação das isotermas de adsorção. C_s - quantidade de herbicida sorvido por grama do solo; C_e - concentração do herbicida na solução em equilíbrio com o solo (FALONE; VIEIRA, 2004 modificado)..... 107
- Figura 34.** Cromatogramas (CLAE-UV 247 nm, C18 (150 x 4,6 mm DI, 5 μ m), metanol:água (45:55), vazão de 1 mL min⁻¹, vol. injeção de 20 μ L). (A) amostra controle Solo A; (B) amostra controle Solo AV; (C) amostra controle Solo B; (D) amostra controle Solo BV; (E) solução mista dos padrões em CaCl₂ 0,01mol L⁻¹ [hexazinona (1), tebutiurom (2) (2,0 mg L⁻¹); diurom (3) (2,4 mg L⁻¹) 111
- Figura 35.** Representações das isotermas Linear (A e B) e de Freundlich (C e D) para o herbicida diurom..... 113
- Figura 36.** Representações das isotermas Linear (A e B) e de Freundlich (C e D) para o herbicida hexazinona..... 114
- Figura 37.** Representações das isotermas Linear (A e B) e de Freundlich (C e D) para o herbicida tebutiurom..... 115
- Figura 38.** Efeito da adição de vinhaça nos valores de K_d e K_f dos herbicidas diurom (A), hexazinona (B) e tebutiurom (C) nos solos A e B. Médias seguidas por letras distintas (para o mesmo solo/parâmetro) diferem entre si no nível de significância de 5 %. (a – valores maiores; b – valores menores). Solo A (principal constituinte: argila); Solo B (principal constituinte: areia)..... 118
- Figura 39.** Comparação entre os valores de K_d (A) e K_f (B) para os herbicidas nos solos A e B. Médias seguidas por letras distintas (para o mesmo herbicida/ parâmetro) diferem entre si no nível de significância de 5 %. (a – valores maiores; b – valores menores). Solo A (principal constituinte: argila); Solo B (principal constituinte: areia)..... 119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Classificação de problemas com a qualidade da água subterrânea (FOSTER et al., 2002).....	25
Tabela 2.	Atividades antrópicas potencialmente geradoras de carga contaminante ao aquífero (FOSTER et al., 2002 modificado).....	27
Tabela 3.	Fatores considerados por métodos usados na avaliação do potencial de lixiviação de pesticidas.....	39
Tabela 4.	Classificações do potencial de lixiviação dos pesticidas para diferentes métodos (LOURENCETTI et al., 2004).....	442
Tabela 5.	Estudos abordando a mobilidade de pesticidas no solo.....	45
Tabela 6.	Valores orientadores para pesticidas em solo e água subterrânea no Estado de São Paulo.....	56
Tabela 7.	Comparação para os limites de pesticidas em água potável.....	57
Tabela 8.	Propriedades dos herbicidas estudados (TOMLIM, 1995; WAUCHOPE et al., 1992 apud MATTOS; SILVA, 1999).....	71
Tabela 9.	Resultados obtidos após aplicação dos métodos de previsão de potencial de lixiviação.....	72
Tabela 10.	Resultados das análises do solo e solo-vinhaça	76
Tabela 11.	Análise granulométrica das amostras de solo.....	77
Tabela 12.	Análise química da vinhaça.....	77
Tabela 13.	Sensibilidade do sistema CLAE-UV para diurom, hexazinona e tebutiurom em diferentes comprimentos de onda.....	79
Tabela 14.	Tempo de retenção e repetitividade (intra e inter-dias) dos pesticidas estudados.....	80
Tabela 15.	Equações das curvas analíticas e coeficientes de correlação dos pesticidas estudados utilizando o método do padrão externo (CLAE-UV). Soluções preparadas em metanol e CaCl_2 $0,01\text{mol L}^{-1}$	82
Tabela 16.	Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do equipamento (CLAE-UV) para os pesticidas estudados.....	84
Tabela 17.	Eficiência da recuperação dos pesticidas estudados em função do uso de acetona e metanol como extratores.....	85
Tabela 18.	Eficiência da recuperação dos herbicidas hexazinona e tebutiurom em amostras de solo fortificadas ($0,25$; $0,5$ e $1,25\text{mg kg}^{-1}$).....	86
Tabela 19.	Eficiência da recuperação dos pesticidas estudados, diurom, hexazinona e tebutiurom.....	89
Tabela 20.	Estudo do tempo de congelamento (3, 10 e 20 dias) das amostras de solo e solo-vinhaça fortificadas com hexazinona e tebutiurom.....	91
Tabela 21.	Estudo do tempo de congelamento (20 dias) das amostras de solo e solo-vinhaça fortificadas com diurom, hexazinona e tebutiurom.....	92

Tabela 22.	Limites de detecção do método proposto para os três pesticidas estudados.....	94
Tabela 23.	Comparação entre métodos descritos na literatura com o método proposto para a determinação dos herbicidas diurom, hexazinona e tebutiurum em solo.....	96
Tabela 24.	Condições utilizadas em experimentos para investigação do tempo de meia-vida de pesticidas no solo.....	98
Tabela 25.	Concentração remanescente dos herbicidas em função do tempo.....	100
Tabela 26.	Equações da cinética de degradação dos herbicidas.....	103
Tabela 27.	Valores de tempo de meia-vida e constantes de degradação dos herbicidas.....	103
Tabela 28.	Classificação em ordem decrescente de persistência dos herbicidas.....	104
Tabela 29.	Estudos de adsorção de pesticidas em solo.....	110
Tabela 30.	Parâmetros obtidos pelas isotermas de adsorção Linear e de Freundlich.....	116
Tabela 31.	Classificação em ordem decrescente de adsorção dos herbicidas.....	119
Tabela 32.	Classificação em ordem decrescente de $t_{1/2}$ e adsorção.....	120
Tabela 33.	Coefficiente de adsorção dos herbicidas normalizado em função do conteúdo de matéria orgânica (K_{oc}).....	121
Tabela 34.	Resultados obtidos e classificação do potencial de lixiviação com a aplicação dos índices.....	123
Tabela 35.	Classificação em ordem decrescente de potencial de lixiviação dos herbicidas após aplicação dos índices estudados.....	124

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AF	Attenuation Factor
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DI	Diâmetro interno
EFS	Extração em Fase Sólida
EPA	Environmental Protection Agency
GUS	Groundwater Ubiquity Score
IBAMA	Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K_d	Coefficiente de sorção
K_f	Coefficiente de sorção - Freundlich
K_{oc}	Coefficiente de adsorção à matéria orgânica do solo
LD	Limite de Detecção
LIX	Leaching Index
LQ	Limite de Quantificação
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
OECD	Organization Of Economic Co-Operation and Development
RET	Registro Especial Temporário
RF	Retardation Factor
$t_{1/2}$	Tempo de meia-vida
TLPI	Temperature Leaching Potential Index
UGRHI	Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos
UV	Ultra-violeta
UV-Vis	Ultra-violeta visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	22
1.1 Água subterrânea: considerações gerais	22
1.2 Poluição das águas subterrâneas	23
1.3 Poluição das águas subterrâneas por atividades agrícolas	29
<i>1.3.1 Poluição das águas subterrâneas por pesticidas</i>	31
1.4 Avaliação da contaminação da água subterrânea por pesticidas	35
<i>1.4.1 Métodos para avaliação do potencial de contaminação das águas subterrâneas por pesticidas</i>	37
<i>1.4.2 Avaliação da mobilidade de pesticidas no solo</i>	44
1.5 Análise de resíduo de pesticidas em solo	47
1.6 Validação de métodos analíticos	49
1.7 Legislação	52
2. OBJETIVOS	59
3. PARTE EXPERIMENTAL	60
3.1 Seleção dos pesticidas para estudo	60
3.2 Especificação dos reagentes, solventes e padrões dos pesticidas	60
3.3 Equipamento e condições cromatográficas	61
3.4 Limpeza da vidraria	61
3.5 Obtenção, tratamento e armazenamento da amostra de solo e solo-vinhaça	61
3.6. Determinação da umidade e capacidade de campo das amostras de solo	62
3.7 Preparação das soluções dos padrões	62
3.8 Determinação da linearidade de resposta do detector (UV)	63
3.9 Determinação do limite de detecção e quantificação do equipamento (CLAE-UV)	63
3.10 Desenvolvimento e validação de método para determinação dos herbicidas hexazinona, tebutiurum e diurum em solo e solo-vinhaça	64
<i>3.10.1 Desenvolvimento de método para determinação da hexazinona e tebutiurum em solo e solo-vinhaça</i>	64
<i>3.10.2 Método para determinação de diurum, hexazinona e tebutiurum em solo e solo-vinhaça</i>	65
<i>3.10.3 Avaliação do método proposto</i>	65
<i>3.10.4 Estudo da estabilidade dos pesticidas em amostra congelada</i>	66

3.11 Estimativa do tempo de meia-vida dos herbicidas no solo	66
3.12 Estudo de adsorção	67
3.12.1. <i>Isotermas de adsorção</i>	68
3.12.2. <i>Coefficiente de adsorção dos herbicidas normalizado em função do conteúdo de matéria orgânica</i>	68
3.13 Avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas diurom, hexazinona e tebutiurom: aplicação do índice de GUS e LIX	69
3.14 Avaliação dos resultados (tempo de meia-vida e adsorção)	69
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
4.1 Considerações gerais	71
4.2 Seleção dos pesticidas para estudo	71
4.3 Local de estudo	74
4.4 Análise química e física das amostras de solo e análise química da vinhaça	76
4.5 Otimização das condições cromatográficas	77
4.6 Linearidade de resposta do detector (UV)	81
4.7 Obtenção das curvas analíticas (CLAE-UV)	82
4.8 Limite de detecção e quantificação do CLAE-UV	83
4.9 Desenvolvimento e validação de método para determinação dos herbicidas hexazinona, tebutiurom e diurom em solo e solo-vinhaça	84
4.9.1 <i>Desenvolvimento de método para determinação dos herbicidas hexazinona e tebutiurom em solo e solo-vinhaça</i>	84
4.9.2 <i>Avaliação da eficiência do método para determinação dos herbicidas hexazinona e tebutiurom em solo e solo-vinhaça</i>	86
4.9.3 <i>Avaliação da eficiência do método para determinação simultânea dos herbicidas diurom, hexazinona e tebutiurom</i>	88
4.9.4 <i>Estudo da estabilidade dos pesticidas em amostra congelada</i>	90
4.10 Limite de detecção e quantificação do método para determinação dos pesticidas diurom, hexazinona e tebutiurom	93
4.11 Comparação entre o método proposto e os descritos na literatura para a determinação de resíduo dos herbicidas diurom, hexazinona e tebutiurom em solo	95
4.12 Estimativa do tempo de meia-vida dos herbicidas diurom, hexazinona e tebutiurom	97
4.13 Estudo de adsorção	106

4.14 Avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas diurom, hexazinona e tebutiuron: aplicação do índice de GUS e LIX.....	123
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	126
6. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	128
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	129
ANEXO.....	147
APÊNDICE A.....	148
APÊNDICE B.....	150

1. INTRODUÇÃO

1.1 Água subterrânea: considerações gerais

Apesar de ser renovável, a água é um bem finito, pois apenas pequena parcela está prontamente disponível à espécie humana. Devido ao seu enorme armazenamento e a excelente qualidade natural, a água subterrânea têm sido considerada como o grande recurso estratégico da humanidade, apresentando-se como responsável pelo desenvolvimento social e econômico de países latino americanos (TUNDISI, 2003).

Embora toda a água situada abaixo da superfície da Terra seja evidentemente subterrânea, na hidrogeologia a denominação água subterrânea é atribuída apenas à água que circula na zona saturada. Assim, a água subterrânea é a água que ocupa todos os espaços vazios do sub-solo, podendo ser encontrada em sedimentos inconsolidados (aluviões, dunas), em rochas sedimentares (arenito, rochas carbonáticas) e em rochas ígneas e metamórficas (FEITOSA; MANOEL FILHO, 2000).

A percolação da água varia de intensidade em função do tipo de terreno percorrido. Algumas formações apresentam vazios relativamente importantes e contínuos, facilitando assim o fluxo descendente. Entretanto, se encontrar camadas menos permeáveis, a água será retardada e, eventualmente, preencherá todos os interstícios da região sobrejacente, formando zonas saturadas, que recebem a designação de lençóis subterrâneos. Quando um lençol subterrâneo é estabelecido em uma formação suficientemente porosa capaz de admitir uma quantidade considerável de água e permitir seu escoamento em condições favoráveis para utilização, recebe o nome de aquífero. Quando o lençol subterrâneo apresenta uma superfície livre, recebe a designação de lençol freático ou aquífero livre e a superfície livre, onde predomina a pressão atmosférica, é conhecida como superfície freática. Aquífero confinado, também chamado sob pressão, é um aquífero constituído entre camadas impermeáveis sendo a pressão da água no topo maior do que a pressão atmosférica. As áreas de recarga dos aquíferos confinados são aquíferos livres através dos quais os excessos de água de chuva conseguem penetrar por infiltração (PINTO, 1980). Na Figura 1 são apresentadas, de forma esquemática, essas considerações.

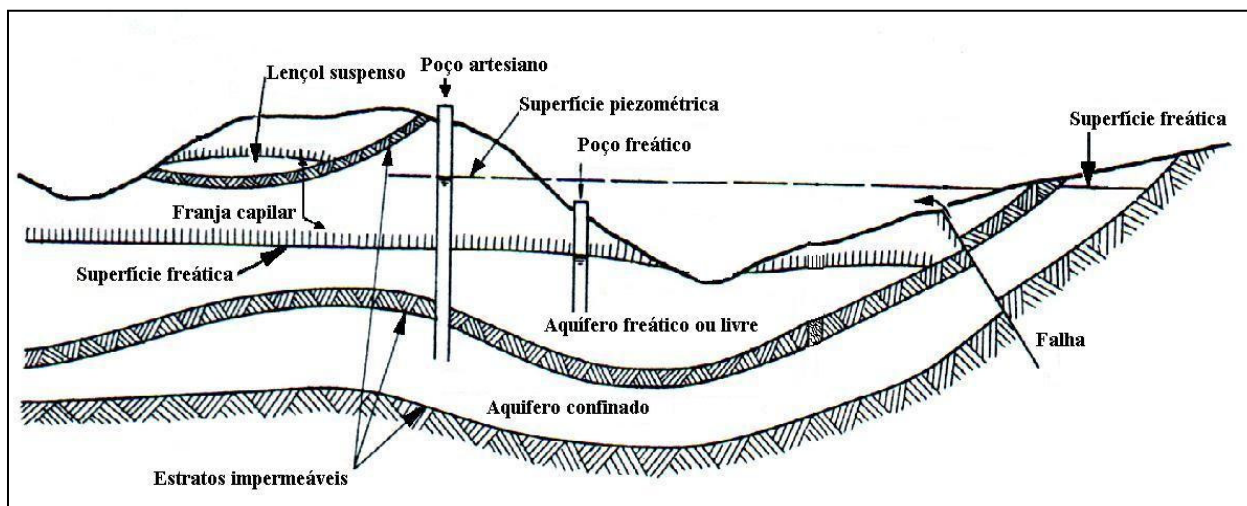


Figura 1. Formas e ocorrência da água subterrânea (PINTO, 1980 modificado).

Com o aumento populacional e desenvolvimento industrial e agrícola, a utilização do recurso hídrico subterrâneo tende a aumentar, sendo que o mesmo apresenta vantagens com relação às águas superficiais, isso é, excelente qualidade na maioria dos casos e baixo custo de tratamento. Entretanto, o uso desordenado e a ocupação indisciplinada do solo, que põe em risco a qualidade natural das águas, são fatores preocupantes para o uso deste recurso. Assim, a proteção das águas subterrâneas envolve dois aspectos complementares: problemas associados à superexploração, ou seja, a retirada sem controle e danosa de água, que faz com que a extração seja superior à recarga em certo aquífero, ou parte dele; e à contaminação de recurso hídrico subterrâneo, que leva, muitas vezes, à degradação irreversível da qualidade das águas do aquífero (HIRATA, 1993).

1.2 Poluição das águas subterrâneas

A preocupação a respeito da poluição das águas subterrâneas é recente e restrita em nosso país, uma vez que o usuário do recurso subterrâneo, particular ou governamental, ainda desconhece a sua importância e ignora as graves conseqüências de sua contaminação (HIRATA, 1993). Uma justificativa para esse fato é que ao contrário da contaminação das águas superficiais, identificada na maioria das vezes, a contaminação das águas subterrâneas não é visível e sua exploração é muito distribuída, dificultando assim a identificação do problema. A ação protetora ou de interrupção é aplicada tarde, além do que, quando a contaminação se torna perceptível, geralmente já atingiu uma larga extensão (CUSTODIO; LLAMAS, 1996).

Como a recarga das águas no subsolo ocorre, na maioria dos casos, devido à infiltração da água de chuva em excesso no solo, atividades realizadas neste solo podem ameaçar a qualidade da água subterrânea. A poluição de aquíferos ocorre onde o descarte da carga contaminante gerada pela atividade antrópica (urbana, industrial, agrícola, mineradora) (Figura 2) é inadequadamente controlada e certos componentes excedem a capacidade de atenuação das camadas do solo (FOSTER et al., 2002).

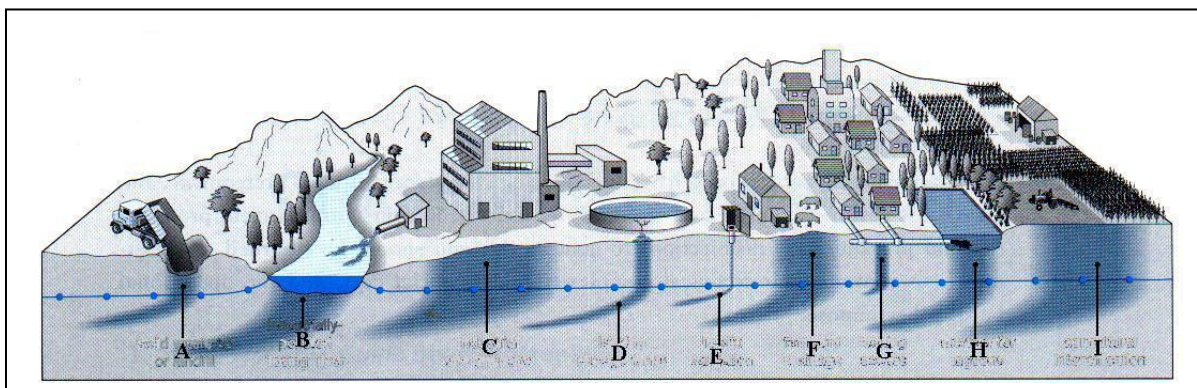


Figura 2. Processos comuns de poluição de água subterrânea. **A**-lixão ou aterro; **B**-efluentes industriais; **C**-drenagem industrial; **D**-vazamento de tanques de armazenamento; **E**-saneamento in-situ; **F**-drenagem de pastos; **G**-vazamento de esgoto; **H**-lagoas de tratamento de esgoto ou efluente; **I**-intensificação agrícola (FOSTER et al., 2002).

Há várias causas potenciais para a deteriorização da qualidade da água dos aquíferos e/ou suprimento de água.

Alguns dos problemas com a qualidade da água subterrânea são classificados por gênero, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Classificação de problemas com a qualidade da água subterrânea (FOSTER et al., 2002).

Tipo de problema	Causa	Contaminantes de interesse
Poluição de Aqüíferos	Inadequada proteção de aqüíferos vulneráveis contra descartes feitos pelo homem a partir de atividades domésticas e industriais e a intensificação da atividade agrícola	Microorganismos patogênicos, nitrato ou amônio, cloreto, sulfato, boro, arsênio, metais pesados, carbono orgânico dissolvido, hidrocarbonetos aromáticos e halogenados e pesticidas.
Contaminação perto de poços	Construção inadequada de poços permitindo ingresso direto de água superficial ou água subterrânea poluída pouco profunda	Principalmente microorganismos patogênicos
Intrusão salina	Água subterrânea salina (e algumas vezes poluída) induzindo ao fluxo de aqüíferos limpos como resultado de extração sucessiva	Principalmente cloreto de sódio, mas pode também ser incluídos contaminantes persistentes gerados pelo homem
Ocorrência de contaminação natural	Relacionada á evolução química da água subterrânea e solução de minerais (pode ser agravada pela poluição gerada pelo homem e/ou extração excessiva)	Principalmente fluoreto e ferros solúvel, algumas vezes sulfato de magnésio, arsênio, manganês, selênio e outras espécies inorgânicas

Devido a estas atividades, anteriormente descritas, e à falta de medidas adequadas de controle da contaminação das águas subterrâneas sérias conseqüências podem ser ocasionadas, entre elas (FOSTER, 1991¹ apud HIRATA, 1993):

(1) abandono do poço e perda de investimentos aplicados no desenvolvimento dos recursos hídricos;

¹ FOSTER, S.; ADAMS, B.; MORALES, M.; TENJO, S. **Groundwater protection policy**: a guide to requirements. CEPIS Technical Report: version preliminary. 78p.

(2) necessidade de introduzir custosos processos de tratamento para as captações de água subterrânea, factíveis quando existirem tecnologias apropriadas de forma operacional e econômica;

(3) custosos programas de longo prazo para reabilitar os aquíferos. Estudos têm mostrado, entretanto, que a completa descontaminação possui limitações técnicas, ainda não completamente resolvidas, o que pode ocasionar a perda do recurso hídrico.

Ao analisar as atividades do homem que podem gerar uma carga contaminante no subsolo, é importante reconhecer quais fontes são de emissão pontual e quais são de emissão difusa. Da mesma forma, devem ser distinguidas atividades onde a geração de carga é parte integral do sistema, daquelas onde estão envolvidos componentes acidentais e incidentais, sobretudo considerando-se a prevenção e controle de contaminação. A Tabela 2 apresenta um resumo dessas atividades assinalando aquelas de maior probabilidade de ocorrência.

Tabela 2. Atividades antrópicas potencialmente geradoras de carga contaminante ao aquífero. (FOSTER et al., 2002 modificado).

Atividade	Característica da carga contaminante	
	Distribuição	principal contaminante
URBANA		
Saneamento “in situ”	u/r P-D	n f o
Vazamento de esgotos (a)	u P-L	o f n
Lagoas de oxidação (a)	u/r P	o f n
Aplicação de águas residuais em superfície (a)	u/r P-D	n s o f
Rios e canais de recepção (a)	u/r P-L	n o f
Lixiviado de lixões/aterros sanitários	u/r P	o s h
Tanques de combustível	u/r P-D	o
Drenos de rodovias	u/r P-D	s o
INDÚSTRIA		
Vazamento de tanques/tubos (b)	u P-D	o h
Derramamento acidental	u P-D	o h
Lagoas de efluentes	u P	o h s
Lançamento de efluentes em superfície	u P-D	o h s
Canais e rios receptores	u P-L	o h s
Lixiviado de resíduos sólidos	u/r P	o h s
Drenos de pátios	u/r P	o h
Material em suspensão e gases	u/r D	s o
AGRÍCOLA (c)		
a. Área de cultivo		
- com agroquímicos	r D	n o
- com irrigação	r D	n o s
- com lodos/resíduos	r D	n o s
- com irrigação de águas residuais	r D	n o s f
b. Beneficiamento/criação de gado e animais		
- lagoas de efluentes sem revestimento	r P	f o n
- lançamento em superfície	r P-D	n s o f
- canais e rios receptores de efluentes	r P-L	o n f
EXTRAÇÃO MINERAL		
Desmonte hidráulico	r/u P-D	s h
Descarga de água de drenagem	r/u P-D	h s
Lagoa de decantação	r/u P	h s
Lixiviado de resíduos sólidos	r/u P	s h
(a) Pode incluir componentes industriais	n	Nutrientes
(b) Pode também ocorrer em áreas não industriais	f	Patógenos fecais
(c) Intensificação apresenta aumento no risco de contaminação	o	Compostos orgânicos sintéticos e/ou carga orgânica
u/r Urbano/Rural	s	Salinidade
P/L/D/R Pontual/Linear/Difuso/Regional	m	Metais

As fontes de poluição pontual são normalmente mais fáceis de serem identificadas, pois causam plumas de contaminação mais concentradas e mais definidas. Entretanto, quando essas atividades são pequenas e múltiplas, elas podem apresentar-se, essencialmente, como fontes difusas, devido à dificuldade de sua identificação e controle. As fontes de poluição difusa geralmente não apresentam plumas de

contaminação definidas, mas impactam uma área muito mais larga e assim maior volume do aquífero (FOSTER et al., 2002).

Embora exista preocupação com a poluição das águas subterrâneas principalmente em aquíferos não confinados ou freáticos, sobretudo em lugares nos quais a zona não-saturada é delgada e o lençol freático é pouco profundo, os perfis naturais do solo podem atenuar ativamente, embora nem todos, os poluentes. Assim, os lentos processos de poluição de aquíferos podem ser devido a vários fatores, entre eles (CUSTODIO; LLAMAS, 1996):

- ação da filtração mecânica: ação exercida sobre as partículas em suspensão, tais como areia, argila, algas, microorganismos, sendo muito pequena ou quase inexistente em aquíferos permeáveis devido à existência de grandes fendas ou canais de dissolução;
- ação das reações de óxido-redução: os processos de oxidação são muito importantes na diminuição da contaminação por produtos orgânicos e inorgânicos nitrogenados, ocorrendo predominantemente durante a infiltração no meio não-saturado ainda que possam ser realizados no meio saturado. As bactérias e outros microorganismos presentes no terreno são fatores importantes para os fenômenos de oxidação e redução. A redução anaeróbica diminui um tipo de contaminação, mas pode resultar em outro de mesma ou maior intensidade;
- adsorção e absorção pelo terreno: a retenção supõe um maior tempo de permanência no solo, o que permite que outros processos, como de oxidação e ação bacteriana, ocorram com maior intensidade. É importante considerar que o solo apresenta capacidade limitada de retenção;
- processos bioquímicos: estão estritamente ligados aos de óxido-redução;
- processos de precipitação e co-precipitação afetam principalmente os metais;
- troca de gases: liberação de gases provenientes de processos anaeróbicos ou aeróbicos com entrada de oxigênio, ocorrendo principalmente no meio não-saturado e em camadas permeáveis;
- desintegração radioativa: forma natural de eliminação de substâncias radioativas;
- processo de diluição: a dispersão da água contaminada no aquífero supõe certo grau de mistura. Quando existem bombeamentos, as próprias captações intervêm de forma importante no processo de mistura, sendo que as captações ocorrem simultaneamente em diferentes níveis.

A zona não-saturada é de especial importância não apenas por representar a primeira linha de defesa natural contra a poluição, mas também por possuir um ambiente favorável para a atenuação e eliminação de poluentes (Figura 3).

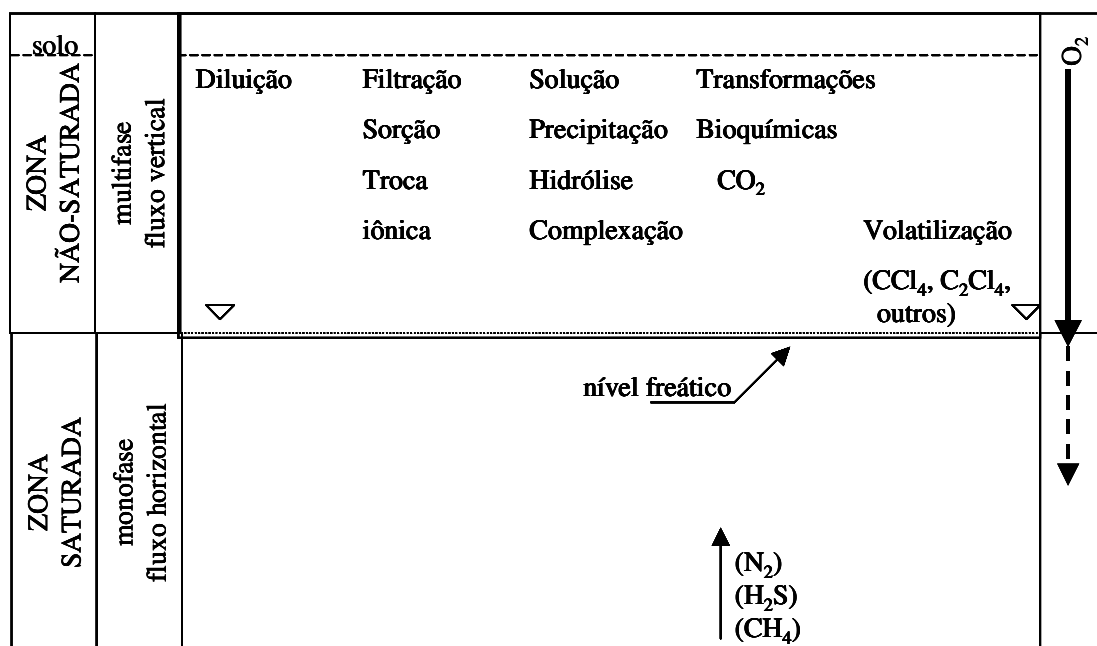


Figura 3. Processos que induzem a atenuação de poluentes nos sistemas de água subterrânea (FOSTER; VENTURA; HIRATA, 1993).

A maioria dos processos que causam atenuação e eliminação de contaminantes no subsolo são mais ativos na zona do solo biologicamente ativa, como resultado de seu maior conteúdo de argila e matéria orgânica e da sua população bacteriana (FOSTER; HIRATA, 1991).

Cada um dos processos descritos anteriormente continuará atuando na zona saturada, mas geralmente em taxas menores. Nessa zona, a redução das concentrações dos poluentes dependerá principalmente da diluição, resultado da dispersão hidrodinâmica, que acompanha o fluxo da água subterrânea. Contudo, a zona não-saturada pode ser complexa e sua capacidade de atenuação dos poluentes, difícil de prever. No caso de poluentes persistentes e móveis, a zona não-saturada poderá apenas induzir um atraso no tempo de chegada à água subterrânea, sem atenuação benéfica alguma (FOSTER; VENTURA; HIRATA, 1993).

1.3 Poluição das águas subterrâneas por atividades agrícolas

O cultivo e manejo do solo exercem grande influência na qualidade das águas subterrâneas e nas taxas de recarga de alguns aquíferos. Algumas práticas agrícolas são

capazes de causar contaminação difusa por nutrientes e pesticidas, especialmente em áreas com solos pouco espessos e com boa drenagem, e ocasionar um aumento da salinidade das águas, especialmente em regiões mais áridas (FOSTER; HIRATA, 1991).

Os tipos de atividades agrícolas que geram contaminação difusa mais preocupante das águas subterrâneas são as relacionadas com extensas áreas de monocultura. Agricultura envolvendo o cultivo de culturas perenes apresenta menor perda por lixiviação do que em locais onde as plantações sazonais são praticadas, devido ao menor distúrbio e aeração do solo e também aumento da demanda de nutrientes pelas plantas (CHILTON; LAURENCE; STUART, 1996).

O impacto das atividades agrícolas modernas sobre a qualidade das águas subterrâneas tornou-se conhecido em alguns países industrializados durante a década de 1970, entretanto estava restrito ao uso de fertilizantes, principalmente compostos nitrogenados (FOSTER; VENTURA; HIRATA, 1993).

Um outro fator preocupante é o efluente principal da indústria do álcool, a vinhaça de cana-de-açúcar. A vinhaça ou vinhoto possui altas concentrações de potássio, cloreto, nitrogênio total, cálcio, sulfato, fósforo total, concentração significativa de alguns metais e demanda bioquímica de oxigênio (DBO) elevada que podem causar sérios danos aos cursos superficiais de água. Devido a esse problema, optou-se pela disposição da vinhaça no solo, por aspersão ou irrigação por canais, como fertilizante. A vinhaça também é disposta em lagoas e valas de infiltração. Tais áreas são conhecidas como “áreas de sacrifício”. Ambas as práticas representam uma ameaça local à qualidade da água subterrânea. Embora estudos demonstrem a atenuação do solo sobre os principais indicadores de poluição (nitrogênio, carga orgânica) é necessário continuar com tais estudos por tempo prolongado e realizá-los em solos mais permeáveis, antes de chegar a uma conclusão final (FREIRE; CORTEZ, 2000).

Recentemente, uma Decisão de Diretoria da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (Decisão de Diretoria 35 de 09 de março de 2005) homologou a Norma Técnica P4.231 – Vinhaça – Critérios e Procedimentos para aplicação no solo agrícola (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, 2005). Esta norma apresenta como objetivo dispor sobre os critérios e procedimentos para a aplicação da vinhaça, gerada pela atividade sucroalcooleira no processamento de cana de açúcar, no solo do Estado de São Paulo. A norma suspende, imediatamente, a prática de armazenamento e/ou disposição de vinhaça ou lodo em áreas de sacrifício, eliminando-se aquelas que ainda estão sendo

utilizadas nas unidades produtoras. Outra consideração é sobre a impermeabilização dos canais mestres ou primários de uso permanente para distribuição de vinhaça durante o período da safra que deverá ser feita com geomembrana impermeabilizante ou outra técnica de igual ou superior efeito. A decisão apresenta uma equação para o cálculo da dosagem de vinhaça a ser aplicada para o enriquecimento do solo agrícola. O cálculo considera a profundidade e a fertilidade do solo, a concentração de potássio na vinhaça e a extração média desse elemento pela cultura.

A atividade agrícola, especialmente o uso de pesticidas, é considerada uma das atividades mais difíceis de ser avaliada, uma vez que o comportamento dos diversos pesticidas utilizados é ainda pouco conhecido em subsuperfície e sua aplicação é ampla. Embora a maior preocupação devido a essa atividade seja a contaminação por fertilizantes inorgânicos, nitrato principalmente, a literatura tem apresentado trabalhos que relatam a presença de diversas classes de pesticidas em água subterrânea (ADAMSKI; PUGH, 1996; GOMES; SPADOTTO; LANCHOTE, 2001; SOUZA et al. 2004; DORES, 2004). Sendo assim, maior atenção deve ser destinada a essas substâncias que são utilizadas em larga escala na agricultura (HIRATA, 1993).

1.3.1 Poluição das águas subterrâneas por pesticidas

A descoberta do elevado potencial de certas substâncias orgânicas sintéticas para o controle de organismos não desejáveis, induziu o rápido aumento do seu uso como pesticidas (CHENG, 1990).

Pesticidas, agrotóxicos, defensivos agrícolas, praguicidas e biocidas são denominações dadas a substâncias químicas, naturais ou sintéticas, destinadas a matar, controlar ou combater de algum modo as pragas que atacam, lesam ou transmitem enfermidades às plantas, aos animais e ao homem (ZAMBRONE et al., 1986).

O aumento do uso de pesticidas sintéticos está relacionado com o aumento crescente da população e conseqüentemente do consumo de alimentos (BARBOSA, 2004a). Esse evidente crescimento resultou na descoberta de traços de pesticidas em diversos compartimentos ambientais, principalmente os pesticidas organoclorados. Considerando a toxicidade dos pesticidas, há um consenso do seu impacto na qualidade da saúde humana e do ambiente, fato este relatado na literatura desde 1960 (CHENG, 1990).

A partir do ano 1975, houve uma drástica mudança nas características gerais dos pesticidas. As alterações envolvem os pesticidas com solubilidade em água

extremamente baixa, forte sorção (extremamente hidrofóbicos e com alto coeficiente de partição) e baixa mobilidade, para substâncias mais solúveis em água, fraca sorção (mais hidrofílicos e baixo coeficiente de sorção) e mais móveis. Parte dessa mudança é devido a problemas ambientais (bioacumulação e magnificação) e ao aumento da resistência da peste a compostos sintéticos inicialmente desenvolvidos (BARBOSA, 2004b).

A entrada dos pesticidas no ambiente incluem meios diretos, aplicação intencional dos pesticidas ao solo para o controle de plantas ou pestes indesejáveis, e indiretos, aplicação foliar para o controle de plantas indesejáveis pós-emergentes e para o controle de insetos (RACKE et al., 1997). É importante ressaltar que, em alguns casos, menos de 0,1 % da quantidade de pesticidas aplicados alcançam a peste alvo, enquanto o restante (99,9 %) tem potencial para se mover para outros compartimentos ambientais como as águas superficiais e subterrâneas (YOUNOS; WEIGMANN; WATER, 1988¹ apud SABIK; JEANNOT; RONDEAU, 2000).

Ao atingir o solo, o destino dos pesticidas é influenciado pelos processos de retenção, transformação e transporte e pelas interações entre esses processos (CHENG, 1990) (Figura 4).

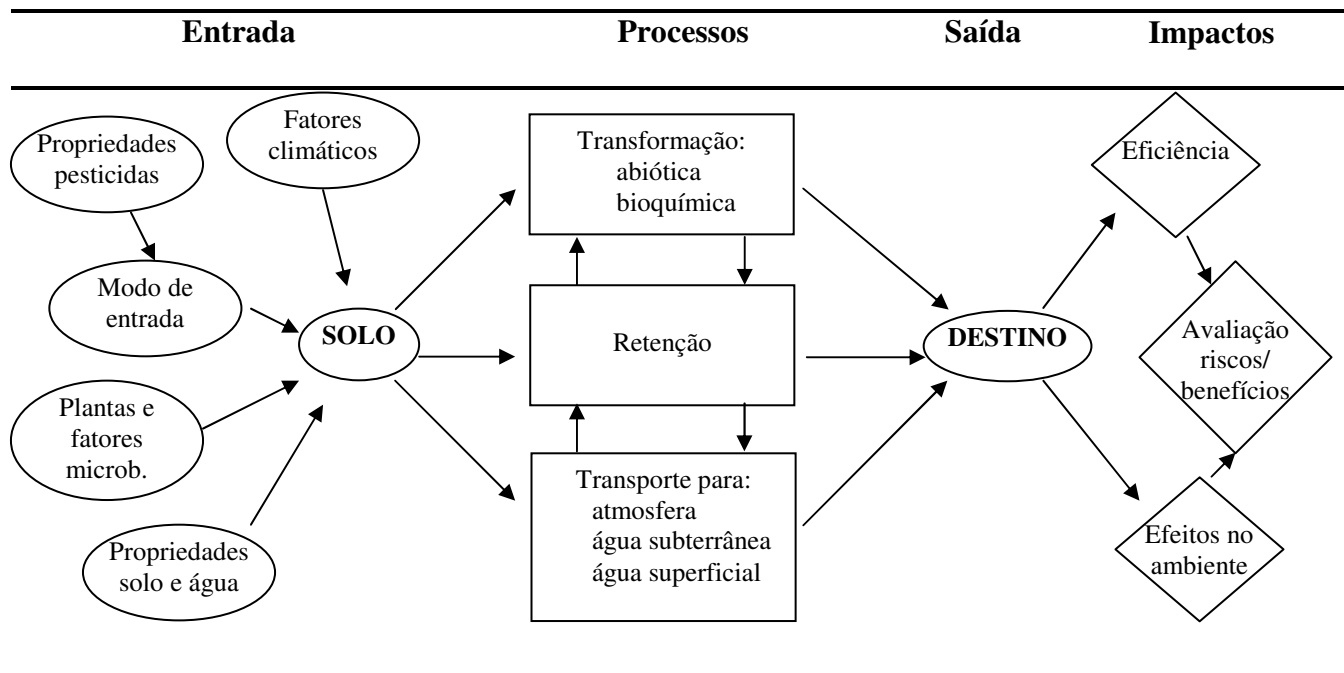


Figura 4. Esquema conceitual dos fatores e processos que governam o destino dos pesticidas no solo (CHENG, 1990).

¹ YOUNOS, T. M.; WEIGMANN, D. L.; WATER, J. *Poll Control Fed*, v. 60, p. 1199, 1988.

O processo de retenção é uma consequência da interação entre os pesticidas e a superfície ou componentes do solo. Esses processos são frequentemente definidos como adsorção ou simplesmente sorção; podem ser reversíveis ou irreversíveis, retardando ou prevenindo o movimento do pesticida e influenciando na sua disponibilidade para a absorção pelas plantas ou microorganismos. Os processos de transformação podem ser catalisados por constituintes do solo ou induzidos fotoquimicamente. A ação de microorganismos do solo é um importante fator para a transformação dos pesticidas. A degradação, resultante do processo de transformação, tende a diminuir a toxicidade dos pesticidas, embora ocasionalmente, os metabólitos possam ser mais tóxicos do que a molécula inicial. Enquanto os processos de transformação estimam o tempo que o pesticida poderá permanecer no ambiente, os processos de transporte determinam o compartimento ambiental onde o pesticida poderá estar presente. O processo de transporte do pesticida é determinado pela volatilização, lixiviação e escoamento superficial (Figura 5) (CHENG, 1990).

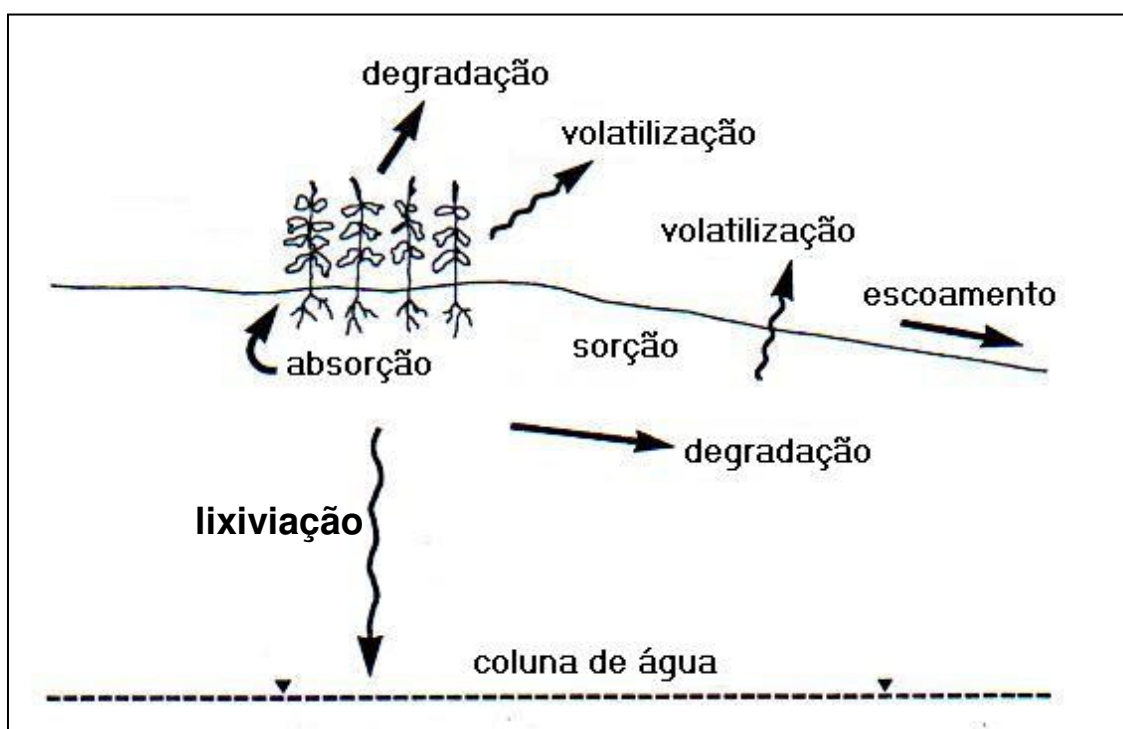


Figura 5. Processos de transporte dos pesticidas (CHILTON; LAWRENCE; STUART, 1998).

A volatilização comanda a distribuição do pesticida do solo para a atmosfera; a lixiviação e o escoamento superficial são responsáveis, respectivamente, pelo movimento do pesticida até as águas subterrânea e superficial. A avaliação do destino

do pesticida no solo requer a investigação da cinética dos processos individuais e os efeitos de todos os processos combinados (CHENG, 1990).

Diversos fatores estão relacionados com o destino dos pesticidas no solo. Estrutura molecular e solubilidade do pesticida, hidrofobicidade da matéria orgânica, textura, acidez e temperatura do solo são alguns dos fatores mais importantes que influenciam a adsorção de uma substância. A adsorção rege os mecanismos de biodisponibilidade e movimentação dos pesticidas nos solos e está diretamente relacionada com o potencial de degradação e lixiviação de um poluente (DORES; DELAMONICA-FREIRE, 1999).

Por muitos anos, a mobilidade dos pesticidas foi identificada como característica-chave na avaliação do potencial de lixiviação exigindo o uso de mecanismos como o coeficiente de sorção para ordenar o potencial de mobilidade de pesticidas no solo. Entretanto, mobilidade por si só não constitui um bom indicador de lixiviação e de potencial de contaminação de água subterrânea. A combinação mobilidade/persistência é que determina se o composto será degradado durante seu tempo de permanência na zona não-saturada do solo (SPADOTTO; FILIZOLA; GOMES, 2001).

Os primeiros estudos para a investigação da persistência de pesticidas em solo foram realizados com o objetivo de avaliar a bioatividade dos mesmos com a preocupação de evitar dano às plantas sensíveis (BLANCO; OLIVEIRA, 1989). Chilton, Lawrence e Stuart (1998) relataram que a poluição das águas subterrâneas por pesticidas era um assunto pouco relevante, enfatizando ainda que até a década de 1980 o íon nitrato era considerado como o contaminante mais importante para o problema da poluição de águas subterrâneas relacionado com práticas agrícolas.

O estudo de impacto por pesticidas ganhou interesse a partir de 1979, inspirado por descobertas de nematicidas em aquíferos de vários estados norte-americanos. A partir desse fato, muitos outros casos de contaminação de solo, recursos hídricos, animais e mais crítico, de seres humanos por pesticidas, foram diagnosticados nas regiões temperadas, mas pouco investigado em regiões tropicais (MATTOS; SILVA, 1999; RACKE, 2003).

Em uma revisão da literatura nacional e internacional, Dores (2004), em seu trabalho de doutorado, relata que pesticidas vêm sendo encontrados, mesmo que em baixas concentrações, em amostras de água subterrânea de diferentes países, tais como Grã-Bretanha, Alemanha, Estados Unidos, Grécia, Bulgária, Espanha, Portugal e Brasil.

É importante ressaltar que o entendimento da poluição de águas subterrâneas por pesticidas requer o conhecimento da relação entre os seguintes fatores: uso e características do solo, clima, propriedades do aquífero e propriedades intrínsecas do pesticida (WORRALL; KOLPIN, 2004).

1.4 Avaliação da contaminação da água subterrânea por pesticidas

A preocupação com a qualidade das águas superficial e subterrânea tem levado alguns países a lançarem programas que avaliem a qualidade das mesmas. Nos Estados Unidos, o Programa Nacional de Avaliação da Qualidade da Água (NAWQA) do Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS) tem estudado mais de cinquenta principais bacias e aquíferos. Durante os anos de 1992 a 1998, os estudos incluíram análises de 76 pesticidas, de centenas atualmente registrados para uso, e sete metabólitos em mais de 8000 amostras de águas de rios e poços na área urbana e rural. Os resultados demonstraram que os pesticidas foram mais freqüentemente encontrados em poços rasos (pouco profundos) tanto na área urbana quanto rural. Embora na maioria dos poços, nos quais os pesticidas foram detectados, as concentrações foram abaixo dos padrões de potabilidade da EPA (Environmental Protection Agency). Cerca de 25 % das amostras de poços nas áreas urbana e rural e cerca de 10 % das amostras provenientes dos principais aquíferos apresentaram detecção de dois ou mais pesticidas (GILLIOM, 2001).

No Brasil, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb) realiza desde 1990 monitoramentos dos principais aquíferos do Estado. O último relatório apresentado, referente ao período de 2001 a 2003, aborda coletas e análises semestrais de 162 poços de monitoramento. Os parâmetros analisados baseiam-se no padrão de potabilidade de água da Portaria 1469/00 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2000); entretanto as únicas substâncias orgânicas analisadas na região metropolitana de São Paulo foram: 1,2-dicloroetano, tetracloroetileno, cloreto de vinila, clorofórmio e benzeno. Essas moléculas foram escolhidas com base nos valores orientadores para solo e água subterrânea, baseados na portaria 1469/00. Embora a lista dos valores orientadores demonstre preocupação com contaminantes orgânicos (benzeno, tolueno, xilenos, estireno, naftaleno, diclorobenzeno, hexaclorobenzeno, tetracloroetileno, tricloroetileno, 1,1,1-tricloroetano, 1,2-dicloroetano, cloreto de vinila, pentaclorofenol, triclorofenol, fenol, aldrin, dieldrin, DDT, endrin e lindano), somente pesticidas que tiveram seu uso proibido no Brasil são contemplados, não abordando

assim os que possuem registro para uso (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, 2004).

Um trabalho interessante realizado no Brasil foi a avaliação da presença de um dos pesticidas utilizados em larga escala atualmente, tebutiuram, em amostras de água subterrânea de um poço semi-artesiano de 53 metros de profundidade localizado na microbacia do Córrego Espreado, município de Ribeirão Preto, localizada sobre a área de recarga do Sistema Aquífero Guarani. O monitoramento, realizado entre 1995 e 1999, demonstrou que o tebutiuram estava presente em todas as amostras analisadas, embora em concentrações abaixo do nível crítico para padrão de potabilidade estabelecidos pela Comunidade Econômica Européia ($0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ por pesticida em uso e de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para pesticidas totais). Os autores alertam para o perigo de contaminação da água subterrânea pelo herbicida estudado, sendo que a concentração do mesmo pode aumentar devido à existência de condições ambientais favoráveis à preservação da molécula em profundidade, tais como: baixa temperatura, baixa atividade biológica e ausência de luz (GOMES; SPADOTTO; LANCHOTTE, 2001).

Programas de monitoramento ambiental, realizados por meio de estudos de campo bem planejados, são considerados, por diversos autores, como melhor procedimento de avaliação e conseqüentemente minimização da poluição da água subterrânea (COHEN et al., 1995; ALBANIS et al., 1998; AZEVEDO et al., 2000; FILIZOLA et al., 2002). Estes estudos podem ser realizados analisando-se diretamente a água e/ou o solo, uma vez que o potencial de contaminação da água subterrânea por pesticidas depende da mobilidade dos mesmos no solo. Devido ao grande número de princípios ativos utilizados na agricultura, as análises exigem métodos multi-resíduos eficientes e capazes de detectar limites máximos de resíduos estabelecidos por legislação (LMR) e concentrações consideradas de alerta para a saúde humana (SABIK; JEANNOT; RONDEAU, 2000). Outro problema é o elevado custo e o consumo de tempo devido ao grande número de análises que devem ser realizadas (SPADOTTO et al., 2004). Além disso, quando se trabalha com a matriz de água subterrânea deve-se ressaltar outras limitações na interpretação dos resultados de monitoramento, tais como: fator de diluição e repetitividade na coleta das amostras em um mesmo ponto. Quando estes dados não estão disponíveis, o que ocorre na maioria dos casos, outro procedimento deve ser encontrado para simular a realidade. Esses apresentam diferentes graus de dificuldade, desde a previsão do potencial de lixiviação por meio de critérios, índices e modelos matemáticos até a construção de mapas de vulnerabilidade com o

auxílio de programas computacionais de sistemas de informações geográficas (SEGURA; LOUREIRO, 1996; COHEN et al., 1995; DIAZ-DIAZ; LOAGUE, 2001; HANTUSH, MARIÑO; ISLAM, 2000), servindo como etapa preliminar aos estudos de monitoramento.

Goody, Chilton e Harrison (2002) enfatizam a necessidade de compreensão mais detalhada do movimento e transporte dos pesticidas e de seus produtos de degradação em ambas as zonas do solo, não-saturada, onde o retardamento e degradação ocorrem, e na zona saturada, no aquífero. Esse entendimento é focado como uma prevenção contra o perigo de poluição dos corpos de águas superficiais e subterrâneos (FARRAN, CHENTOUF, 2000).

Neste sentido, a avaliação da mobilidade de pesticidas no solo pode envolver aproximações diretas ou indiretas. Estimativas indiretas são baseadas na medida de parâmetros que utilizam modelos para avaliação do potencial de lixiviação dos pesticidas no solo (OLIVEIRA JÚNIOR, KOSHINEN e FERREIRA, 2001). Tais modelos são representações físicas, conceituais ou matemáticas da realidade (COHEN et al., 1995). A investigação das estimativas diretas tem sido realizada estudando-se o comportamento dos pesticidas no solo (RACKE et al., 1997; OLIVEIRA JUNIOR, KOSHINEN; FERREIRA, 2001).

1.4.1 Métodos para avaliação do potencial de contaminação das águas subterrâneas por pesticidas

Cohen et al. (1995), em sua revisão, apresentou o uso de modelos matemáticos para simular o carreamento superficial e a lixiviação de pesticidas para a água subterrânea. Os modelos apresentados são designados com três diferentes propósitos: triagem, regulamentação/exposição e pesquisa. Modelos de triagem (*screening*/índice) geralmente requerem menor número de dados e são utilizados como advertência para estabelecer prioridades e identificar problemas potenciais. Modelos com o objetivo de estabelecer regulamentos podem requerer maior número de dados e são frequentemente aplicados em avaliações quantitativas de impactos químicos potenciais. Os modelos de pesquisa requerem grande número de dados e apresentam diversos tipos de aplicação.

Técnicas de triagem e índices para avaliação da lixiviação de pesticidas têm sido propostos como estágio inicial para indicar o potencial do impacto dessas substâncias no ambiente, podendo ser aplicados em avaliações de risco de contaminação da água subterrânea por pesticidas (RAO, HORNSBY; JESSUP, 1985; COHEN et al., 1995;

PARAÍBA et al., 2003). Essas técnicas são baseadas em propriedades físico-químicas (determinadas de forma empírica ou com solução padrão) com o auxílio de cálculos simples ou de gráficos (COHEN et al., 1995).

Alguns pesquisadores têm tentado estabelecer valores limites para determinada propriedade física ou conjunto de propriedades que, quando excedidos, indicariam que o pesticida apresenta potencial de lixiviação e assim possibilidade de contaminar a água subterrânea. Outros têm proposto modelos analíticos ou numéricos simples, os quais empregam propriedades medidas ou estimadas dos pesticidas e do solo com o objetivo de prever a possibilidade de lixiviação dos mesmos. Alguns dos métodos para previsão da lixiviação de pesticidas apresentados na literatura são: o fator de retardamento RF (*Retardation Factor*) e o fator de atenuação AF (*Attenuation Factor*), apresentados por Rao, Hornsby e Jessup (1985), o índice GUS (*Groundwater Ubiquity Score*) proposto por Gustafson (1989), os critérios de *screening* da EPA (COHEN, 1995), o LIX (*Leaching IndeX*) proposto por Spadotto (2002) e o modelo TLPI (*Temperature Leaching Potential Index*) conforme mostrado por Paraíba e Spadotto (2002). Esses métodos podem ser utilizados para selecionar quais substâncias devem merecer maior atenção durante estudos específicos de estimativa da lixiviação de pesticidas no solo e também para obtenção de indicadores ambientais. Alguns dos fatores que influenciam o transporte da molécula de pesticida do solo até a água subterrânea, considerando a persistência e a mobilidade do pesticida no solo, são abordados por esses métodos. Tais fatores envolvem as propriedades físicas e químicas do pesticida (solubilidade, pressão de vapor, coeficiente de partição octanol/água e coeficiente de sorção no solo), as condições ambientais (clima, textura e conteúdo de água do solo), as características da paisagem (topografia e presença de sistemas de drenagem e redes de entrada de escoamento de águas superficiais) e as práticas de manejo (agricultura, seleção da cultura e método de aplicação do pesticida) (ALBANIS et al., 1998; SABIK, JEANNOT; RONDEAU, 2000; MARTÍNEZ et al., 2000). Cohen et al. (1995) alertam para as incertezas inerentes aos modelos de representação do ambiente, pois diferentes locais apresentam variações no tipo de solo, clima, cultura e outros fatores que, em muitos casos, não são considerados pelos modelos.

Os métodos para avaliação do potencial de lixiviação de pesticidas contemplam, isoladamente ou em conjunto, as propriedades dos pesticidas, as condições meteorológicas (ou climáticas), as características topográficas e as práticas de manejo. Há, portanto, métodos muito simples, como os critérios de *screening* da EPA e os

índices GUS e LIX, que consideram somente as propriedades do pesticida (K_{oc} e $t_{1/2}$), assim como modelos mais simples (como RF, AF, e TLPI) e outros com grande complexidade, que necessitam de conjunto variável de dados e parâmetros.

Embora a comparação entre métodos para previsão da lixiviação e do potencial de contaminação da água subterrânea por pesticidas seja restrita na literatura, trabalhos recentes podem ser citados, como a comparação entre o índice GUS e os critérios da EPA (FERRACINI et al., 2001) e entre os índices GUS e LIX (SPADOTTO, 2002).

Um trabalho recente (LOURENCETTI et al., 2005) compara alguns métodos descritos na literatura para avaliação do potencial de lixiviação de pesticidas e a possibilidade de contaminação das águas subterrâneas, apresentando os fatores considerados (Tabela 3) e as equações relacionadas na construção dos mesmos (1 a 5d).

Tabela 3. Fatores considerados por métodos usados na avaliação do potencial de lixiviação de pesticidas.

	<i>GUS</i>	<i>EPA</i>	<i>LIX</i>	<i>AF/RF</i>	<i>TLPI</i>
<u>Propriedades dos pesticidas</u>					
K_{oc}	X	X	X	X	X
K_H	-	X	-	X	X
$t_{1/2}$ (solo)	X	X	-	X	X
$t_{1/2}$ (água)	-	X	-	-	-
S	-	X	-	-	X
ΔH_v	-	-	-	-	X
P_v	-	-	-	-	X
K_d	-	-	-	-	X
E_a	-	-	-	-	X
k	-	-	X	-	X
<u>Propriedades do solo</u>					
FC ou θ_{FC}	-	-	-	X	X
ρ	-	-	-	X	X
δ ou na	-	-	-	X	X
OC ou f_{OC}	-	-	-	X	X
<u>Características climáticas e hidrológicas</u>					
T	-	-	-	-	X
L , d ou z	-	-	-	X	X
q ou J_w	-	-	-	X	X

K_{oc} = coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo ($m^3 kg^{-1}$) ($mL g^{-1}$ para os cálculos de GUS e LIX); K_H = coeficiente de partição ar-água do pesticida (adimensional); $t_{1/2}$ = tempo de meia-vida do pesticida (dia); S = solubilidade do pesticida em água ($g m^{-3}$); ΔH_v = entalpia de volatilização ($kJ mol^{-1}$); P_v = pressão de vapor do pesticida (Pa); K_d = coeficiente de sorção do pesticida; E_a = energia de ativação da degradação do pesticida ($kJ mol^{-1}$); k = taxa de degradação do pesticida no solo (dia^{-1}); FC ou θ_{FC} = capacidade de campo do solo (fração); ρ = densidade do solo ($kg m^{-3}$); δ ou na = porosidade do solo na capacidade de campo (fração); OC ou f_{OC} = carbono orgânico do solo (fração); T = temperatura do solo (K); L , d ou z = profundidade da água subterrânea (ou da profundidade considerada) a uma superfície (m); q ou J_w = recarga líquida da água subterrânea ($m dia^{-1}$).

$$GUS = \log(t_{1/2}) \times (4 - \log K_{oc}) \quad (1)$$

Na qual:

$t_{1/2}$ = representa a meia-vida de degradação do pesticida;

K_{oc} = coeficiente de sorção normalizado ao teor de carbono orgânico do solo.

$$LIX = \exp(-k \times K_{oc}) \quad (2)$$

Na qual:

k = constante de degradação de primeira ordem do pesticida no solo.

$$AF = \exp\left(\frac{-0,693 \times L \times RF \times FC}{q \times t_{1/2}}\right) \quad (3)$$

Na qual:

L = profundidade da água subterrânea (ou uma profundidade considerada) a partir da superfície do solo;

q = recarga líquida da água subterrânea;

FC = capacidade de campo do solo.

$$RF = 1 + \left(\frac{\rho \times OC \times K_{oc}}{FC}\right) + \left(\frac{\delta \times K_H}{FC}\right) \quad (4)$$

Na qual:

ρ = densidade do solo;

OC = teor de carbono orgânico do solo;

δ = porosidade do solo na capacidade de campo;

K_H = coeficiente de partição ar-água do pesticida.

$$TLPI = \frac{1000 \times q}{k(L,t) \times L \times RF(L,h) \times FC} \quad (5)$$

$$k(L,t) = \left(\frac{\ln(2)}{t_{1/2}}\right) \exp\left(\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_r + 273} - \frac{1}{T(L,t)}\right)\right) \quad (5a)$$

Na qual:

Ea = energia de ativação da degradação do pesticida;

R = constante dos gases ($8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

T_r = temperatura de referência (20 ou 25°C);

T = temperatura do solo.

$$RF(L,t) = 1 + \frac{\rho \times K_D(L,t)}{FC} + \frac{\delta \times H(L,t)}{FC} \quad (5b)$$

Na qual:

K_D = coeficiente de sorção do pesticida;

H representa o coeficiente de partição do pesticida ar-água.

$$K_D(L,t) = (OC \times K_{oc}) \exp\left(\frac{\Delta H_a}{R} \left(\frac{1}{Tr + 273} - \frac{1}{T(L,t)}\right)\right) \quad (5c)$$

Na qual:

ΔH_a = entalpia de sorção (kJ mol^{-1}).

$$H(L,t) = \left(\frac{Pm \times P_v}{S \times R \times (Tr + 273)}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{Tr + 273} - \frac{1}{T(L,t)}\right)\right) \quad (5d)$$

Na qual:

MM = peso molecular do pesticida (g mol^{-1});

P_v = pressão de vapor do pesticida;

S = solubilidade do pesticida em água;

ΔH_v = entalpia de volatilização.

As diferentes classificações compiladas da literatura (LOURENCETTI et al., 2005) para avaliação dos resultados da aplicação desses métodos estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Classificações do potencial de lixiviação dos pesticidas para diferentes métodos (LOURENCETTI et al., 2005).

<i>Modelo</i>	<i>Classificação</i>	<i>Modelo</i>	<i>Classificação</i>
GUS¹	Potencial de Lixiviação	LIX²	Potencial de lixiviação
< 1,8	Nulo	0	Nulo
1,8 a 2,8	Zona de transição	0,0 a 0,1	Zona de transição
≥ 2,8	Potencial de Lixiviação	≥ 0,1	Potencial de Lixiviação
Critérios EPA³		LTPI⁴	Potencial de lixiviação
Solubilidade em água	> 30 mg/L	0 a 24	Muito baixo
K _{oc}	< 300-500 mL/g	24 a 49	Baixo
K _H	< 10 ⁻² Pa m ³ /mol	49 a 74	Moderado
DT ₅₀ no solo	> 14-21 dias	74 a 89	Alto
DT ₅₀ na água	> 175 dias	89 a +∞	Muito alto
Fator de atenuação (AF)⁵	Potencial de lixiviação	Fator de retardamento (RF)⁵	Potencial de adsorção
0,0	Nulo	1,0	Muito baixo
0,0 a 1,0E-04	Muito baixo	1,0 a 2,0	Baixo
1,0E-04 a 1,0E-02	Baixo	2,0 a 3,0	Médio
1,0E-02 a 1,0E-01	Médio	3,0 a 10,0	Alto
1,0E-01 a 2,50E-01	Alto	> 10,0	Muito alto
2,5E-01 a 1,0	Muito alto		

¹GUSTAFSON (1989); ²SPADOTTO (2002); ³COHEN et al. (1995); ⁴PARAÍBA et al. (2003); ⁵MATOS; SILVA (1999).

Além dos parâmetros descritos na Tabela 3, Cohen et al. (1995) sugerem acrescentar aos critérios de *screening* da EPA as seguintes condições de vulnerabilidade do campo: recarga (precipitação > 25 cm ano⁻¹), presença de nitrato (altos níveis em água subterrânea são indícios de contaminação por pesticidas) e características do aquífero (não-confinado e solo poroso sobre o aquífero). Conforme tais autores, quando todas as características químicas e as condições do meio concordam com os critérios desse modelo, o potencial de contaminação de água subterrânea é alto.

Embora os resultados previstos pelo índice GUS (descritos na literatura) concordem na sua maioria com estudos de investigação da presença de pesticida em água subterrânea nos EUA, esse índice prediz valores negativos para moléculas com tempo de meia-vida curto e/ou alto coeficiente de sorção. Tal fato não encontra respaldo no conhecimento básico sobre o processo físico considerado (SPADOTTO, 2002). O propósito do uso do LIX, conforme enfatizado por Spadotto (2002), não é simular o transporte de pesticidas numa situação de campo, mas sim avaliar o potencial de lixiviação de um composto, comparando a sua lixiviabilidade com a de outra molécula

no mesmo cenário ambiental. Tal observação é válida também para os critérios da EPA e o índice GUS.

As aplicações dos modelos RF (*Retardation Factor*) e AF (*Attenuation Factor*) demandam levantamento de dados pedológicos, climáticos, hidrológicos, além de propriedades físicas e químicas dos pesticidas. Como as propriedades do solo podem ser levantadas por camadas (ou por horizontes), os resultados de RF e AF podem ser também obtidos para cada camada investigada. Os valores podem ser apresentados em *rankings* comparativos do potencial de lixiviação de cada pesticida nos solos estudados e, conseqüentemente, a possibilidade dos pesticidas atingirem a água subterrânea (MATTOS; SILVA, 1999).

O modelo TLPI (além dos mesmos parâmetros exigidos para o cálculo de RF e AF), por incluir a dependência sobre a temperatura do solo, necessita de dados mais difíceis de serem obtidos como a energia de ativação de degradação, a entalpia de sorção e de volatilização do pesticida. Hulscher e Cornelissen (1996) ressaltaram a importância da temperatura na cinética e equilíbrio de sorção de compostos orgânicos, apontando a inexistência de consenso quanto ao efeito prático da temperatura no processo de sorção, ou seja, não há relação linear entre o aumento da temperatura e o aumento/diminuição da sorção.

Devido à complexidade dos processos envolvidos no comportamento dos pesticidas no ambiente pode-se esperar que modelos que incluem maior número de fatores, tais como as propriedades do solo, dos pesticidas e as condições climáticas, resultem em melhor simulação da realidade. Entretanto, há relatos na literatura de que as respostas de sistemas naturais complexos podem, freqüentemente, ser representadas por modelos de baixa ordem e poucos parâmetros, desde que incorporem os componentes dominantes do comportamento ambiental dos pesticidas (DECOURSEY, 1992).

Embora os modelos não reflitam exatamente a realidade, os mesmos constituem ferramentas valiosas para avaliações simplificadas do comportamento dos pesticidas no ambiente (COHEN et al., 1995). Alguns métodos vêm sendo utilizados juntamente com sistemas de informações geográficas, em escala regional, para avaliar, de forma preliminar, a vulnerabilidade de contaminação da água subterrânea por fontes de poluição não pontuais, como os pesticidas (DIAZ-DIAZ; LOAGUE, 2001; HANTUSH, MARINÑO; ISLAM, 2000).

1.4.2 Avaliação da mobilidade de pesticidas no solo

A investigação das estimativas diretas tem sido realizada estudando-se o comportamento dos pesticidas no solo, seja pelos estudos de lixiviação, sorção no solo e persistência (determinação do tempo de meia-vida do pesticida no solo) (WEBER; WHITACRE, 1982; LAABS et al., 2000; FERRI et al., 2003; SINGH, 2003; MATALLO et al., 2003; LANDRRY; DOUSSET; ANDREUX, 2004). Estes estudos podem ser realizados tanto em laboratório como em campo. O método mais satisfatório para avaliação da mobilidade relativa de um dado pesticida no solo é o que melhor se aproxima das condições reais e apresente reprodutibilidade (WEBER; WHITACRE, 1982). Embora estudos de campo apresentem vantagens por utilizar condições naturais, estudos de laboratório são considerados importantes, sendo muitas vezes realizados em conjunto com estudos de campo e apontados como necessários para o entendimento de parâmetros ambientais responsáveis por efeitos simples (WINTON; WEBER, 1996).

Alguns dos fatores limitantes dos estudos de mobilidade de pesticidas em campo são os resultados altamente variáveis dos parâmetros quando comparados com estudos conduzidos com o mesmo princípio ativo em diferentes locais ou no mesmo local durante diferentes dias. Isso se deve principalmente às múltiplas forças de dissipação e transporte que agem simultaneamente no ecossistema (RACKE et al., 1997).

A Tabela 5 apresenta trabalhos que investigam a mobilidade de pesticidas no solo utilizando estudos de lixiviação, sorção e persistência dos pesticidas.

Tabela 5. Estudos abordando a mobilidade de pesticidas no solo.

Pesticida	Tipo de estudo	Deteção	Observações	Referências
Endosulfam	Lixiviação (coluna de solo desestruturado: 40 x 5 cm) (Laboratório)	Espectrometria de cintilação líquida	-----	Tornisielo et al., 1998
Acetocloro	Lixiviação (coluna de solo não desestruturado: 20 x 0,05 cm) (Laboratório)	Bioensaio (trigo)	Semeadura direta e preparo convencional	Ferri et al., 2003
Tebutiurum	Persistência (tempo de meia-vida) (Campo)	Bioensaio (aveia)	-----	Blanco e Oliveira, 1989
Atrazina, diurom, tebutiurum, bromacil, butidazol, prometom	Lixiviação (coluna: 30,5 x 9,7 cm) (Laboratório)	Espectrometria de cintilação líquida	Solo saturado e não-saturado	Weber e Whitacre, 1982
Tebutiurum e diurom	Lixiviação (coluna de solo não desestruturado: 55 x 15 cm, lisímetro) (Laboratório)	CLAE-UV	Condições naturais	Matallo et al., 2003
Diurom e metabólitos, arizalim	Lixiviação (coluna de solo não desestruturado: 20 x 15 cm, lisímetro) (Laboratório)	CLAE-UV	Simulação da chuva	Landrry, Dousset e Andreux, 2004
Diurom e metabólitos	Lixiviação - diferentes camadas do solo (Campo)	CLAE-UV	Análise de água subterrânea da mesma área estudada	Goody, Chilton e Harrison, 2002
Hexazinona, sulfumetrom metil, tebutiurum	Lixiviação (coluna de solo não desestruturado: 15 x 150 cm, lisímetro) (Laboratório)	Espectrometria de cintilação líquida	Água de chuva acidificada, pH 5,4 ou 4,2	Stone, Harris e Koskinen, 1993
Metalocloro	Sorção, lixiviação (coluna de solo desestruturado: 30 x 6 cm) (Laboratório)	CG-DCE	Influência de adubo orgânico	Singh, 2003
2,4-D, β -ciclodextrim	Lixiviação (coluna de solo não desestruturado: 10 x 5 cm) (Laboratório)	CLAE-UV	Influência do β -ciclodextrim na adsorção do 2,4-D	Morillo, Perez-Martinez e Gines, 2001
Azinfos-metil	Sorção e lixiviação (coluna de solo não desestruturado: 150x10mm) (Laboratório)	CLAE-UV	-----	Farran; Chentouf, 2000
Atrazina, simazina, monocrotofós, trifluralina, metaloclor, cloriprofos, endosulfam, λ -ciclotrim	Lixiviação, persistência, sorção (lisímetro) (Campo)	CG-MS	-----	Laabs et al., 2000

Os estudos de lixiviação têm sido realizados em laboratório com colunas de lixiviação de solo, desestruturado e não desestruturado, e com lisímetros, em campo ou laboratório (Tabela 5). Lisímetros são definidos como *containers* de solo representando o ambiente do campo, sendo utilizados dois tipos básicos, natural (perfil do solo) ou preenchido pela matriz (solo desestruturado), com drenagem livre ou controlada por sucção (WINTON; WEBER, 1996). Em estudos deste tipo, as concentrações dos pesticidas são avaliadas no lixiviado durante o experimento, e nas diferentes camadas do solo no final do experimento (LANDRRY; DOUSSET; ANDREUX, 2004). Embora a maioria dos estudos seja realizada em laboratório, as colunas de solo, desestruturadas e não desestruturadas, podem ser mantidas sob condições naturais (temperatura, pluviosidade, radiação solar).

Os processos de adsorção e dessorção, que ocorrem entre os pesticidas e as partículas do solo, são dois dos fatores que regulam a mobilidade dos pesticidas e, conseqüentemente, a contaminação das águas superficiais e subterrâneas. Esses processos variam conforme as características dos pesticidas e do solo, influenciando ainda na atividade biológica e persistência (SOUZA; BOEIRA; GOMES, 2000). Estudos de adsorção fornecem valores dos coeficientes de distribuição do pesticida entre as partículas e a solução do solo (K_d). Esses valores são específicos para uma determinada molécula, sendo normalmente relacionados com as propriedades do solo testado. A partir do K_d e da matéria orgânica do solo, obtém-se o coeficiente de adsorção normalizado em relação ao teor de carbono orgânico do solo (K_{oc}) (WEBER; WILKERSON; REINHARDT, 2004).

A matéria orgânica é apontada como um dos principais fatores que afetam a sorção e conseqüentemente a lixiviação de pesticidas (FARRAN; CHENTOUF, 2000). A aplicação de fertilizantes orgânicos como esterco, lodo, resíduos sólidos urbanos e vinhaça, é uma prática comum na agricultura brasileira. Geralmente a adição de matéria orgânica aumenta a adsorção de pesticidas e diminui sua mobilidade no perfil do solo. Entretanto, a aplicação de carbono orgânico pode resultar em aumento da mobilidade de pesticidas devido ao aumento do conteúdo de carbono orgânico dissolvido na solução do solo que complexa com os pesticidas, servindo como um veículo para o transporte dos mesmos para camadas mais profundas do solo (SINGH, 2003).

PRATA et al. (2000, 2001) ao avaliarem os efeitos da adição de vinhaça de cana-de-açúcar, subproduto da produção de álcool, nos processos de degradação e adsorção dos herbicidas diurom e ametrina no solo, verificaram que a degradação dos dois herbicidas foi maior para um dos solos tratados com vinhaça. A adição da vinhaça não influenciou na adsorção dessas duas moléculas no solo, sendo o estudo de sorção realizado pelo teste de

equilíbrio padrão. Entretanto, devido às diferentes propriedades dos diversos princípios ativos em uso, este resultado não pode ser generalizado para todos os pesticidas.

Estudos que avaliam a mobilidade dos pesticidas no solo, tais como, lixiviação, sorção e degradação, em laboratório ou em condições de campo, geralmente resultam em informações sobre as propriedades físicas e químicas dos pesticidas para condições semelhantes as que os pesticidas estão sendo aplicados. Essas propriedades podem ser utilizadas na aplicação de modelos (COHEN et al., 1995) para avaliação preliminar do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas. É importante ressaltar que métodos analíticos validados são requeridos para estudos que avaliam a mobilidade de pesticidas em solo.

1.5 Análise de resíduo de pesticidas em solo

A determinação de resíduos de pesticidas vem sendo apresentada como um desafio na literatura devido aos seguintes fatores: baixa concentração do pesticida no solo, exigindo métodos mais sensíveis; grande variedade de pesticidas com diferentes propriedades, necessitando de solventes, técnicas de extração e análise apropriados; diferentes interações com os constituintes do solo e difícil identificação dos produtos de degradação dos pesticidas, sendo que esses podem ser mais tóxicos do que os pesticidas aplicados (ANDREU, PICO, 2004).

O manual para análise de resíduos de pesticidas, elaborado pela DFG Pesticide Commission (DFG PESTICIDE COMMISSION, 1987² apud KREUZIG; KOINECKE, BAHADIR, 2000), apresenta o uso de agitação do solo com mistura de acetona e água, seguida por partição líquido-líquido com diclorometano, como procedimento para determinação de pesticidas (organoclorados, organofosforados, nitrogenados entre outros grupos) em amostras de solo.

Uma revisão da literatura apresentada por Andreu e Picó (2004) mostra os métodos mais relevantes para a determinação de pesticidas e seus produtos de degradação em solo. As etapas abordadas são: preparo da amostra, extração, *clean-up*, fracionamento e quantificação. Nesta revisão, Soxhlet é apontado como uma das técnicas mais frequentemente usadas desde que foi adotado em diversos procedimentos analíticos de referência para a determinação de pesticidas em solo. Entretanto, além de requerer consumo de tempo e solvente, esta técnica utiliza condições drásticas e o longo tempo de aquecimento pode modificar a estrutura dos

² DFG Pesticide Commission. S19, Weinheim: VCH, 1987.

pesticidas termicamente instáveis. Agitação e sonicação são apontadas como técnicas tradicionais para analitos orgânicos e podem ser realizadas à temperatura ambiente, porém também consomem elevado volume de solvente e necessitam de diversas etapas.

Tecnologias modernas, incluindo o uso de novas fontes de energia, vêm sendo descritas na literatura. Procedimentos de extração, baseados em técnicas experimentais como extração por energia de microondas, extração por fluido pressurizado (amostra inserida em um cartucho e extração dos analitos por solvente ou mistura de solventes a determinada temperatura e pressão), extração por fluido supercrítico (passagem de fluido, sobre condições supercríticas de temperatura e pressão, pelo solo) e extração por líquido pressurizado, entre outras técnicas, têm sido desenvolvidas para facilitar o pré-tratamento da amostra (ANDEU; PICÓ, 2004; RICHTER et al., 2003).

Método em pequena escala, combinando extração e *clean-up* em uma única etapa em uma coluna de vidro cromatográfica empacotada com sílica, foi proposto para a determinação de pesticidas organoclorados em amostras de solo (POLESE et al., 1996). Combinação semelhante, empregando dispersão em fase sólida com celite[®], foi apresentada para a determinação de poluentes orgânicos persistentes em amostras de composto de resíduos sólidos urbanos (LOURENCETTI et al., 2004).

Métodos desenvolvidos para determinação de pesticidas e/ou outros contaminantes orgânicos em solo, mesmo com cuidadosa seleção do mecanismo de extração inicial, freqüentemente requerem etapas de *clean-up* adicionais antes da quantificação dos analitos (SIMPSON; WYNNE, 2000).

Extração em fase sólida (EFS) é uma técnica de preparo de amostra que apresenta interações intermoleculares específicas entre a fase estacionária sólida e os analitos, resultando na remoção de interferentes e na concentração dos analitos. O objetivo principal do uso da EFS é retirar os analitos da amostra e inseri-los em um pequeno volume de solvente. Em geral, dois procedimentos podem ser obtidos com esta técnica: concentração dos analitos e remoção de substâncias não desejáveis da amostra (*clean-up*) (SIMPSON; WELLS, 2000). A concentração dos analitos vem sendo muito utilizada em estudos que avaliam a presença de pesticidas em amostras de águas superficiais e subterrâneas. Para isso, procedimentos são desenvolvidos e validados, considerando as seguintes etapas envolvidas: condicionamento do cartucho, aplicação da amostra, lavagem e eluição (MA et al., 2003; PINTO, JARDIM, 2002; AZEVEDO et al., 2000).

Considerando o elevado número de pesticidas que apresentam registro para uso, o desenvolvimento de métodos multi-resíduos, com o menor número de etapas de extração e

clean-up, representa uma tendência na análise de resíduos de pesticidas (MOTOHASHI et al., 1996). Sabik, Jeannot e Rondeau (2000) enfatizam que o método de preparo da amostra deve ser rápido, preciso, exato, consumir pouco solvente, apresentar fácil adaptação ao campo e requerer materiais de baixo custo.

1.6 Validação de métodos analíticos

A necessidade de se mostrar a qualidade de medições químicas, através de sua comparabilidade, rastreabilidade e confiabilidade, está sendo cada vez mais reconhecida e exigida. Dados analíticos não confiáveis podem conduzir a decisões desastrosas e a prejuízos financeiros irreparáveis. Para garantir que um novo método analítico gere informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, ele deve ser submetido a uma avaliação denominada validação. A validação de um método é um processo contínuo que começa no planejamento da estratégia analítica e continua ao longo de todo o seu desenvolvimento e aplicação (RIBANI et al., 2004). Assim a validação de um método analítico demonstra o seu desempenho antes de sua aplicação rotineira (ZOONER et al., 1999).

Dentro do âmbito geral de validação de métodos é possível distinguir dois tipos:

- validação no laboratório: consiste das etapas de validação dentro de um único laboratório, seja para validar um método novo que tenha sido desenvolvido localmente ou para verificar que um método adotado de outras fontes está bem aplicado.
- validação completa: envolve todas as características de desempenho e um estudo interlaboratorial que é utilizado para verificar como a metodologia se comporta com uma determinada matriz em vários laboratórios, estabelecendo a reprodutibilidade da metodologia e a incerteza expandida associada à metodologia como um todo.

O tipo de validação e a escolha dos parâmetros utilizados para o processo de validação são selecionados a partir da aplicabilidade do método analítico proposto. Infelizmente algumas definições são diferentes entre as diversas organizações (RIBANI et al, 2004). Tentativas de padronização destas diferenças vêm sendo apresentadas por representantes de indústrias farmacêutica (INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONISATION OF TECHNICAL REQUERIMENTS FOR REGISTRATION OF PHARMACEUTICALS FOR HUMAN USE, 2005), pela International Union of Pure and Applied Chemistry (THOMPSON et al., 2002) e pela United States Food and Drug Administration (1994). No Brasil, duas agências credenciadoras verificam a competência de laboratórios de ensaios, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária e o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização

e Qualidade Industrial. Dos parâmetros analisados por essas duas agências, três são diferentes de uma agência para a outra (RIBANI et al., 2004).

Diversos parâmetros empregados para a validação de métodos são discutidos na literatura (FRANCOTTE; DAVATZ; RICHERT, 1996; GONZÁLEZ; HERRADOR; ASUERO, 1999; ZONEN et al., 1999; BRITO et al., 2002; AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2003), sendo os principais definidos a seguir:

- Seletividade: capacidade do método em detectar o analito de interesse na presença de outros componentes da matriz. Se a seletividade não for assegurada, a linearidade, a exatidão e a precisão estarão seriamente comprometidas.

- Linearidade: é a capacidade de um método gerar resultados proporcionais à concentração do analito dentro de uma faixa analítica específica.

- Intervalo de trabalho: é a faixa do maior ao menor valor de concentração que possa ser determinado com precisão e exatidão usando a linearidade do método.

- Sensibilidade: é a capacidade de um método distinguir, com determinado nível de confiança, duas concentrações próximas. A sensibilidade é definida como o coeficiente angular da curva analítica.

- Exatidão: Representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro. A exatidão é sempre considerada dentro de certos limites, a um dado nível de confiança (ou seja, aparece sempre associada a valores de precisão). Estes limites podem ser estreitos em níveis de concentração elevados e mais amplos em níveis de traços.

- Precisão: é o parâmetro que avalia a proximidade entre várias medidas efetuadas em uma mesma amostra. A precisão de um procedimento analítico é usualmente expressada como a estimativa do desvio padrão ou coeficiente de variação de uma série de medidas. Precisão pode ser considerada em três níveis: repetitividade, precisão intermediária e reprodutibilidade.

Repetitividade: expressa a precisão das mesmas condições de operação sob um pequeno espaço de tempo. Repetitividade é também conhecida como precisão intra-ensaios.

Precisão intermediária: expressa as variações num mesmo laboratório, diferentes dias, diferentes analistas, diferentes equipamentos, entre outros.

Reprodutibilidade: expressa a precisão entre laboratórios, estudos colaborativos usualmente aplicados para padronização de metodologias.

- Limite de detecção: é a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, sob as condições experimentais estabelecidas.

- Limite de quantificação: é a menor concentração do analito, em uma amostra que pode ser quantificada com exatidão e precisão aceitáveis, sob as condições experimentais estabelecidas.

- Robustez: é a medida da capacidade do método em permanecer inalterado sob pequenas, mas estudadas variações nos parâmetros do método e prover uma indicação da sua dependência durante o uso normal.

Entre os critérios descritos anteriormente, a exatidão e a precisão são os principais critérios considerados para o propósito da validação de um método analítico. Quatro procedimentos têm sido utilizados para o estudo da exatidão e precisão de um método, sendo baseados em:

- uso de material de referência certificado;
- comparação do método proposto com o de referência;
- uso de ensaios de recuperação na matriz;
- estudos colaborativos.

Os materiais de referência certificados, quando disponíveis, são os materiais de controle preferidos, pois eles são reconhecidos diretamente por padrões ou unidades internacionais. O procedimento consiste em analisar um número suficiente de materiais de referência e comparar os resultados com os valores certificados. Entretanto, existem limitações como seu elevado custo, pequenas quantidades que podem ser adquiridas e estreita faixa de cobertura de matrizes e analitos.

A eficiência de um método recém desenvolvido pode ser avaliada pela comparação de resultados obtidos por ele com os fornecidos por um método que se conhece a exatidão e a precisão, mas nem sempre se encontra um método de referência preexistente.

O uso de estudos colaborativos para controle metodológico de desvios ou tendências nos erros sistemáticos é um tópico muito importante. Este estudo implica na aceitação de um considerável número de laboratórios em empenhar-se no desenvolvimento do método, o que nem sempre é possível.

Estudos de recuperação são definidos como a proporção da quantidade da substância de interesse, presente ou adicionada na porção analítica do material teste, que é extraída e passível de ser quantificada.

Alguns analitos quando incorporados naturalmente na matriz são quimicamente ligados aos constituintes da mesma, sendo assim, a simples adição na matriz não refletirá o que acontece na prática. A limitação do procedimento de recuperação é a de que a substância

adicionada não está, necessariamente, na mesma forma que a presente na amostra. Isso pode implicar, por exemplo, na presença de substâncias adicionadas em uma forma que proporcione melhor detecção, ocasionando avaliações excessivamente otimistas da recuperação. Assim, é recomendável que o analito seja adicionado na matriz e então deixado em contato por algumas horas antes da aplicação do método analítico. Isso permite que a interação analito-matriz ocorra o mais naturalmente possível. A concentração do analito adicionada em uma amostra controle corresponde ao nível de fortificação.

1.7 Legislação

A Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989 (BRASIL, 1989) dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins.

No Brasil, o certificado de registro de pesticidas e afins é concedido por um dos órgãos competentes pelo registro desses produtos: Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento (MAPA), Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), dependendo da finalidade apresentada a cada um. Cabe ao MAPA conceder o registro, inclusive o Registro Especial Temporário (RET), de produtos agrícolas, de florestas plantadas e de pastagens, desde que atendidas as diretrizes e exigências da ANVISA e IBAMA. A ANVISA fornece o registro, inclusive o RET, de produtos destinados ao uso em ambiente urbanos, industriais, domiciliares, públicos ou coletivos, ao tratamento de água e ao uso em campanhas de saúde pública, desde que atendidas as diretrizes e exigências do MAPA e IBAMA. O IBAMA concede o registro, inclusive o RET, para produtos destinados ao uso em ambientes hídricos, proteção de florestas nativas e outros ecossistemas, desde que atendidas as diretrizes e exigências do MAPA e ANVISA. Aos três órgãos compete controlar a utilização dos pesticidas sintéticos, bem como aqueles considerados de ocorrência natural, sujeitando as empresas produtoras à apresentação de dados que indiquem com boa margem de segurança que, quando utilizados de acordo com os critérios estabelecidos, serão eficientes para a finalidade proposta sem causar efeitos adversos aos seres humanos ou ao meio ambiente (OLIVEIRA-FILHO; FARIA; CASTRO, 2004).

As exigências dos órgãos competentes para o registro de uso dos pesticidas pretendem avaliar o risco de exposição humana e ambiental e possíveis conseqüências dessa exposição

(SEVER; BALLARD, 1990). A avaliação de risco é uma ferramenta usada para avaliar a probabilidade de um impacto adverso que um pesticida pode causar na saúde humana ou para o ambiente.

O IBAMA é responsável pelo registro e avaliação do potencial de periculosidade ambiental de pesticidas, seus componentes e afins. As exigências para essa avaliação compreendem os seguintes testes: parâmetros físicos e químicos, toxicidade para organismos não alvos, comportamento no solo, toxicidade para animais superiores, potencial genotóxico, embriofetotóxico e carcinogênico. A avaliação do comportamento do pesticida no solo envolve testes de biodegradabilidade, testes para a avaliação da mobilidade e testes para avaliação da adsorção/dessorção (INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS, 1996).

Metodologias apresentadas no Manual de Testes para a Avaliação de Ecotoxicidade de Agentes Químicos (BRASIL, 1998) eram indicadas para a realização desses testes como descrito na Portaria Normativa nº 84 de 15 de outubro de 1996 (INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS, 1996). Entretanto, a Portaria nº 59 de 24 de abril de 2001 (INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS, 2001) suspende a utilização do referido manual até que seja concluída sua revisão. O uso de metodologias reconhecidas internacionalmente é recomendado para laboratórios que realizam estudos de avaliação ambiental de produtos químicos.

Entre os testes internacionalmente aceitos, estão os apresentados pela Organization for Economic Co-operation and Development (OECD). Testes para estudo da adsorção/dessorção e biodegradação são apresentados nas respectivas normas da OECD: 106 – Adsorption-Desorption Using a Batch Equilibrium Method, de 21 de janeiro de 2000 (ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT, 2000) e 307 – Aerobic and Anaerobic Transformation in soil, de 24 de abril de 2002 (ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT, 2002).

Os resultados gerados pelo uso desses e de outros testes possibilitam uma compreensão maior do destino do pesticida no ambiente. A partir da avaliação do destino e do perigo do uso do pesticida, baseado na sua toxicidade, é possível determinar o risco da presença dos mesmos no ambiente. Quando o benefício e o risco da presença do pesticida são comparados, aproximações para o gerenciamento do uso do pesticida, mantendo a qualidade ambiental, podem ser estabelecidas (CHENG, 1990).

A avaliação de risco da presença de pesticidas é utilizada para o estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas em diversos países. Atualmente, todos os países que consideram seriamente a proteção do solo estão tentando encontrar um meio termo entre o uso de critérios numéricos (valores orientadores) e a avaliação do risco caso a caso. Internacionalmente, apesar de não existir uniformidade quanto à nomenclatura utilizada, os valores orientadores representam a base da política de proteção de solos e águas subterrâneas. A função destes valores numéricos é prover uma orientação quantitativa no processo de avaliação de áreas contaminadas e a tomada de decisão sobre as ações emergenciais, com o objetivo de proteger a saúde humana (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, 2001).

No Estado de São Paulo, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) é responsável pela prevenção e controle da poluição de solos e águas subterrâneas, devendo estabelecer valores orientadores com os seguintes objetivos:

- conhecer as concentrações naturais dos elementos legislados;
- subsidiar uma política de prevenção que defina ações para redução da quantidade de poluentes aplicados em futuras destinações finais do solo; e
- subsidiar uma política de gerenciamento de áreas contaminadas, com o objetivo de controlar os riscos à saúde humana e ambiental.

Para o estabelecimento de valores de referência da qualidade e valores de intervenção para solos e águas subterrâneas, a CETESB utiliza como base a metodologia holandesa (THE NETHERLANDS, 1994³ apud COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, 2001), uma vez que considera critérios científicos, usando modelagem matemática de avaliação de risco à saúde humana. Para os valores de intervenção, considerou-se somente os dados de toxicologia humana e não os de ecotoxicologia.

Os valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo são definidos/atualizados pela Decisão de Diretoria nº 195-2005 de 23 de novembro de 2005 (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, 2005). Nesta decisão, são definidos três níveis de valores orientadores:

- Valor de Referência de Qualidade (VRQ) é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, que define um solo como limpo ou a qualidade natural da água

³ The Netherlands, Ministry of Housing, Spatial, Planning and Environment. **Intervention values and target values:** soil quality standads. The Hague: The Netherlands, 1994, 19p. (DBO/0794013)

subterrânea; é determinado com base em interpretações estatísticas de análises físicas e químicas de amostras de diversos tipos de solos e de amostras de águas subterrâneas de diversos aquíferos do Estado de São Paulo. Deve ser utilizado como referência nas ações de prevenção da poluição do solo e das águas subterrâneas e de controle de áreas contaminadas. Para os pesticidas, esses valores são definidos como os limites de detecção das técnicas utilizadas para análise.

- Valor de Prevenção (VP) é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea. Este valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas. Foi determinado para o solo com base em ensaios com receptores ecológicos. Deve ser utilizado para disciplinar a introdução de substâncias no solo e, quando ultrapassado, a continuidade da atividade será submetida a nova avaliação, devendo os responsáveis legais pela introdução das cargas poluentes proceder o monitoramento dos impactos decorrentes.

- Valor de Intervenção (VI) é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição genérico. Para o solo, foi calculado utilizando-se procedimento de avaliação de risco à saúde humana para cenários de exposição Agrícola-Área de Proteção Máxima – APM_{ax}, Residencial e Industrial. Para a água subterrânea, considerou-se como valores de intervenção as concentrações que causam risco à saúde humana listadas na Portaria 518, de 25 de março de 2004, do Ministério da Saúde (BRASIL, 2004), complementada com os padrões de potabilidade do Guia da Organização Mundial de Saúde (OMS) (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2004). Em caso de alteração dos padrões da Portaria 518 do MS, os valores de intervenção para águas subterrâneas serão conseqüentemente alterados. A área será classificada como Área Contaminada sob Investigação quando houver constatação da presença de contaminantes no solo ou na água subterrânea em concentrações acima dos Valores de Intervenção, indicando a necessidade de ações para resguardar os receptores de risco.

Onze subdivisões são apresentadas para as substâncias contempladas: inorgânicos, hidrocarbonetos aromáticos voláteis, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, benzenos clorados, etanos clorados, etenos clorados, metanos clorados, fenóis clorados, fenóis não clorados, ésteres ftálicos, bifenilas policloradas e pesticidas organoclorados. Embora nenhum pesticida, com registro para uso esteja na lista dessas substâncias, houve um aumento significativo no número total das substâncias orgânicas quando comparado com a lista

publicada em 2001 (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, 2001).

A Tabela 6 apresenta os valores orientadores para os pesticidas estipulados nessa Decisão.

Tabela 6. Valores orientadores para pesticidas em solo e água subterrânea no Estado de São Paulo.

Pesticida	Referência de qualidade	Solo ($mg\ kg^{-1}$ massa seca)				Água subterrânea ($\mu g\ L^{-1}$)
		Prevenção	Intervenção			Intervenção
			Agrícola	Residencial	Industrial	
Aldrin	na	0,0015	0,003	0,01	0,03	(d)
Dieldrin	na	0,043	0,2	0,6	1,3	(d)
Endrin	na	0,001	0,4	1,5	2,5	0,6
DDT	na	0,010	0,55	2	5	(c)
DDD	na	0,013	0,8	3	7	(c)
DDE	na	0,021	0,3	1	3	(c)
β -HCH	na	0,011	0,03	0,1	5	0,07
γ -HCH	na	0,001	0,02	0,07	1,5	2

na – não se aplica para substâncias orgânicas

(c) somatória para DDT, DDD, DDE = $2\ \mu g\ L^{-1}$

(d) somatória para aldrin e dieldrin = $0,03\ \mu g\ L^{-1}$

A Tabela 7 enfatiza a semelhança entre valores limites para pesticidas em água potável legislados pelo Ministério da Saúde (BRASIL, 2004) e Conselho Nacional de Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis (BRASIL, 2005) no Brasil, pela Organização Mundial da Saúde (OMS) (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2004) e pela Agencia de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2002).

Tabela 7. Comparação para os limites de pesticidas em água potável.

Pesticidas	Brasil-MS VMP ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Brasil-Conama VM* ($\mu\text{g L}^{-1}$)	OMS VP ($\mu\text{g L}^{-1}$)	US EPA NMP ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Alaclor	20	20	20	2
Aldrin e dieldrin	0,03	0,005	0,03	-
Atrazina	2	2	2	3
Bentazona	300	-	-	-
carbaril	-	0,02	-	-
carbofuram	-	-	7	40
Clordano	0,2	0,04	0,2	2
cianazina	-	-	0,6	-
2,4-D	30	4	30	70
2,4-DB	-	-	90	-
DDT	2 (isômeros)	0,002	-	-
endossulfan	20	0,056 (α,β ,sulfato)	-	-
Endrin	0,6	-	0,6	2
fenoprop	-	-	-	-
glifosato	500	65	-	700
Heptacloro			-	0,4
Heptacloro epoxido	0,03 (soma)	0,01 (soma)	-	0,2
hexaclorobenzeno	1	-	-	-
lindano	2	0,02	2	0,2
malatim	--	0,1	-	-
metolacloro	10	0,03	10	-
metoxicloro	20	0,03	20	40
molinato	6	-	6	-
paration	-	0,04	-	-
pendimetalina	20	-	20	-
pentaclorofenol	9	-	-	-
permetrina	20	-	-	-
picloram	-	-	-	500
Propanil	20	-	-	-
simazina	2	-	2	4
trifluralina	20	0,2	20	-

VMP - valor máximo permissível

VM – valor máximo; * classes I e II (utilizadas para abastecimento humano)

VP – valores provisórios

NMP – nível máximo permitido

- não contemplados

Além dos apresentados na Tabela 7, a OMS ainda estipula valores para aldicarb ($10 \mu\text{g L}^{-1}$), clorotoluro ($30 \mu\text{g L}^{-1}$), diclorprop ($100 \mu\text{g L}^{-1}$), dimetoato ($6 \mu\text{g L}^{-1}$), fenoprop ($9 \mu\text{g L}^{-1}$), isoproturo ($9 \mu\text{g L}^{-1}$), MCPA ($2 \mu\text{g L}^{-1}$), mecoprop ($10 \mu\text{g L}^{-1}$), 2,4,5-T ($9 \mu\text{g L}^{-1}$), terbutilazina ($7 \mu\text{g L}^{-1}$).

A Comunidade Européia, empregando o princípio da precaução, não restringe o número de pesticidas e outras substâncias tóxicas em água potável (COMUNIDADE EUROPÉIA, 1998), estipulando limites máximos de concentração para substâncias individuais ($0,1 \mu\text{g L}^{-1}$) e soma total ($0,5 \mu\text{g L}^{-1}$). Os baixos valores regulamentados podem ser conflitantes com os limites de detecção das técnicas de análise de alguns pesticidas.

É importante ressaltar que, na maioria dos casos, os critérios empregados para o estabelecimento dos valores máximos da Organização Mundial da Saúde e dos Estados Unidos consideram condições climáticas e avaliações ecotoxicológicas de países temperados, condições essas diferentes no Brasil. Outro fator importante é o número restrito de pesticidas contemplados na lista dos valores orientadores para solos e águas subterrâneas e para água potável, na legislação nacional vigente. Esse fator é preocupante considerando o elevado número de princípios ativos com registro para comercialização na Agência Nacional de Vigilância Sanitária (2006).

2. OBJETIVOS

Considerando-se o aumento do consumo das águas subterrâneas para abastecimento urbano, industrial e rural e a possibilidade de contaminação das mesmas por pesticidas utilizados em plantações localizadas em áreas de elevada vulnerabilidade natural à poluição, como área de recarga de aquíferos; este estudo teve como objetivo geral avaliar o potencial de lixiviação de pesticidas, mais utilizados no cultivo da cana-de-açúcar (diurom, hexazinona e tebutiurom), em solo arenoso e argiloso, com e sem aplicação de vinhaça. Os objetivos específicos do projeto foram:

- selecionar os pesticidas mais empregados no cultivo de cana-de-açúcar no município de Araraquara-SP,
- desenvolver e validar metodologia analítica simples, rápida e eficiente (precisa e exata) para a determinação de resíduos dos pesticidas selecionados em solo com e sem aplicação de vinhaça,
- avaliar a persistência (tempo de meia-vida) de pesticidas pré-selecionados em solo com e sem aplicação de vinhaça, utilizando para isso a determinação em laboratório,
- determinar a adsorção dos pesticidas em solo utilizando testes de adsorção com soluções individuais e mistas dos padrões,
- aplicar índices para avaliação do potencial de lixiviação dos pesticidas selecionados a partir dos parâmetros dos pesticidas determinados em laboratório.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Seleção dos pesticidas para estudo

A seleção dos pesticidas mais frequentemente aplicados no cultivo da cana-de-açúcar no município de Araraquara-SP foi realizada a partir de um levantamento junto à Associação dos Plantadores de Cana-de-Açúcar da região de Araraquara-SP e em casas agropecuárias da mesma cidade.

Os índices de GUS (GUSTAFSON, 1989) e LIX (SPADOTTO, 2002) e os critérios de screening da EPA (COHEN et al., 1995) foram empregados para selecionar, entre os pesticidas mais usados, os que apresentam o maior potencial de lixiviação. Esses métodos foram aplicados empregando os valores das propriedades físicas e químicas dos pesticidas obtidos na literatura, seguindo as equações 1 e 2.

$$GUS = \log(t_{1/2}) \times (4 - \log K_{oc}) \quad (1)$$

$$LIX = \exp(-k \times K_{oc}) \quad (2)$$

sendo: $t_{1/2}$ = meia-vida de degradação do pesticida.

K_{oc} = coeficiente de sorção normalizado ao teor de carbono orgânico do solo.

k = constante de degradação de primeira ordem do pesticida no solo.

O potencial de lixiviação foi previsto utilizando os critérios de avaliação dos métodos empregados, apresentados na Tabela 4.

3.2 Especificação dos reagentes, solventes e padrões dos pesticidas

Os padrões dos pesticidas, hexazinona (99,9 %) e tebutiurom (99,9 %) (Riedel de Haën) foram adquiridos da Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH. Padrão do pesticida diurom (97,5 %, Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, Alemanha) foi disponibilizado pela Profa. Dra. Eliana F. G de Carvalho Dores, Universidade Federal do Mato Grosso. Acetona (Mallinckrodt Ultiam AR[®], Paris, Kentucky) e metanol (J.T. Baker, USA) foram grau pesticida. Água utilizada no sistema CLAE foi obtida a partir do sistema de purificação de água Millipore (Milford, MA, USA). Cloreto de cálcio anidro (Vetec, Química Fina Ltda, Rio de Janeiro) foi usado no estudo de adsorção. Cartuchos de EFS (extração em fase sólida) (AccuBOND II ODS-C18 (500 mg, 6 mL de capacidade)) foram adquiridos da Agilent Technologies, Inglaterra.

3.3 Equipamento e condições cromatográficas

Espectrômetro de absorvância UV-Vis (Spectrometer Lambda 14P, Perkin Elmer) foi empregado para obter o comprimento de onda máximo de absorção dos pesticidas estudados, sendo o comprimento de onda variado de 110 a 190nm.

Cromatógrafo a líquido Waters (Milford, MA, USA) modelo 501, injetor manual modelo UK, detector de absorvância UV-Vis variável modelo 486 e integrador Waters modelo 746 (atenuação igual a 64) foram utilizados para a determinação de hexazinona, tebutirom e diurom. Coluna analítica de aço inoxidável Gemini C18 (150 x 4.6 mm D.I., 5 µm; Phenomenex), fase móvel constituída de metanol-água (45:55 (v/v), vazão de 1 mL min⁻¹ e volume de injeção de 20 µL correspondem às condições cromatográficas otimizadas. O comprimento de onda utilizado para a detecção de todos pesticidas foi 247 nm.

Mesa agitadora orbital modelo MA – 140/CF, Marconi. Câmara de demanda bioquímica de oxigênio (DBD), TE – 391, Tecnal.

3.4 Limpeza da vidraria

O material utilizado foi imerso em solução de Extran 20 % (MA-02-neutro, Merck) e após aproximadamente 24 horas foi enxaguado em água corrente. A secagem da vidraria e de outros materiais foi realizada em estufa à temperatura de aproximadamente 130 °C, sendo o material volumétrico seco à temperatura ambiente.

3.5 Obtenção, tratamento e armazenamento da amostra de solo e solo-vinhaça

Uma amostra de solo de uso não agrícola (total de 10 kg) foi coletada, nos primeiros 20 cm do solo com o auxílio de uma pá, em diferentes pontos de uma área regular plana localizada em Araraquara, Estado de São Paulo, Brasil, conforme procedimentos descritos em Silva (1999), resultando em uma amostra composta. Essa coleta foi realizada no início de 2005. Cinco litros da amostra de solo foram tratados com 750 mL de vinhaça fornecida por uma usina de açúcar e álcool na região de Araraquara (correspondendo a dose aplicada na cultura de cana-de-açúcar na mesma região, 150 m³ ha⁻¹, baseada na profundidade de 10 cm de solo), homogeneizadas e mantidas por 3 dias à temperatura ambiente. Amostras de solo e solo tratado com vinhaça (solo-vinhaça) foram secas à temperatura ambiente (aproximadamente 3 % de umidade), peneiradas (0,84 mm), homogeneizadas, submetidas à quarteramento até atingir cerca de 500 g e armazenadas em sacos plásticos transparentes à temperatura ambiente, recebendo as identificações: solo e solo-vinhaça.

No início de 2006, o mesmo procedimento de coleta e tratamento da amostra do solo foi realizado com uma amostra composta coletada no mesmo local da coleta no início de 2005 e em um local localizado na área de recarga do Sistema Aquífero Guarani (informação verbal)⁴, correspondendo aos solos A e B, respectivamente.

As amostras dos solos e solos com aplicação de vinhaça foram submetidas à análise química (matéria orgânica, pH, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, acidez potencial, soma de bases, capacidade de troca catiônica e saturação de bases) no Laboratório de Solos do Instituto de Química de Araraquara - Unesp, (RAIJ et al, 2001). A determinação granulométrica (silte, areia e argila) do solo foi efetuada no Laboratório de Solo da Embrapa Pecuária Sudeste (RAIJ et al, 2001).

Essas amostras testemunhas (livre dos analitos de interesse) foram utilizadas para o desenvolvimento e validação do método para determinação dos pesticidas no solo (solo e solo-vinhaça) e para os estudos de estimativa do tempo de meia-vida e da adsorção dos pesticidas (Solos A, AV, B e BV).

3.6. Determinação da umidade e capacidade de campo das amostras de solo

A umidade das amostras de solo foi determinada mantendo cadinhos de porcelana (tarados) com 2 g de solo em uma estufa (105-110 °C) por 24 horas. A secagem na estufa foi repetida até obtenção da massa constante da cápsula resfriada à temperatura ambiente em um dessecador (EMPRESA.BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 1979).

A capacidade de campo, quantidade de água retida no solo após excesso de drenagem de água gravitacional e diminuição da velocidade de movimento da água, foi estimada adicionando 10 mL de água deionizada em uma coluna de vidro cromatográfica (35 cm x 1 cm diâmetro interno) contendo 10 g de solo. Todo o eluato foi recolhido em uma proveta. A diferença entre o volume inicial adicionado e o recolhido na proveta foi considerado como a capacidade de campo das amostras de solo (LUCHESE; FAVERO; LENZI, 2001).

3.7 Preparação das soluções dos padrões

Soluções estoque dos herbicidas foram preparadas em metanol, obtendo as seguintes concentrações: 200,0 mg L⁻¹ para hexazinona e tebutiurum e 254, 8 mg L⁻¹ para diurom. As soluções intermediárias mistas foram preparadas por diluições das soluções estoque. As soluções dos pesticidas foram preparadas a cada quatro meses para não comprometer os

⁴ Informação fornecida pelo Geólogo Julio Cesar Arantes Perroni. Coordenador de Operações – Departamento Autônomo de Água e Esgotos, em 2005.

resultados dos trabalhos analíticos. Essas soluções foram utilizadas para a obtenção das curvas analíticas e para a fortificação da amostra testemunha (livre dos analitos de interesse).

Soluções dos padrões, individuais e mistas, foram preparadas por diluições das soluções estoque com CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ no intervalo de concentração de $0,25$ a 25 mg L^{-1} . Essas soluções foram utilizadas para estudo de adsorção. Todas as soluções foram armazenadas a $-18 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.8 Determinação da linearidade de resposta do detector (UV)

A região linear de resposta do detector foi determinada por injeções no CLAE-UV, nas condições operacionais já otimizadas. Soluções de padrões mistas, preparadas em metanol, com concentrações entre $0,10$ e 10 mg L^{-1} (hexazinona e tebutiurum) e $0,13 \text{ mg L}^{-1}$ (diurom) foram injetadas três vezes. Gráficos das respostas relativas em função das concentrações foram construídos para cada herbicida.

Curvas analíticas foram construídas utilizando as misturas dos padrões preparadas em metanol e em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (utilizada no estudo de adsorção).

3.9 Determinação do limite de detecção e quantificação do equipamento (CLAE-UV)

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do instrumento para cada herbicida estudado, equações 6 e 7, foram determinados seguindo método recomendado pela IUPAC (CURRIE, 1999).

$$\text{LD} = 3 \times \text{Sd}/b \text{ (6)}$$

$$\text{LQ} = 3 \times \text{LD} \text{ (7)}$$

sendo “b” o coeficiente angular da curva analítica de cada herbicida estudado e “Sd” o desvio padrão da curva analítica.

Operacionalmente, o limite de detecção foi obtido como a menor concentração que resultou na distinção do sinal cromatográfico da linha de base; o limite de quantificação foi definido como a menor concentração que apresentou repetitividade do sinal cromatográfico.

3.10 Desenvolvimento e validação de método para determinação dos herbicidas hexazinona, tebutiurrom e diurom em solo e solo-vinhaça

3.10.1 Desenvolvimento de método para determinação da hexazinona e tebutiurrom em solo e solo-vinhaça

Após condicionamento do cartucho de EFS (10 mL de metanol a 5 mL min^{-1}) amostra de solo testemunha (solo) (4 g; 0,84 mesh; 2 % de umidade) foi empacotada seca sobre o sorvente do cartucho (C18), conforme Figura 6. Os solventes metanol e acetona (20 mL) foram utilizados, separadamente, como possíveis eluentes, sendo a velocidade de eluição igual a 2 mL min^{-1} (*manifold*). O eluato foi concentrado a aproximadamente 0,5 mL em rota-evaporador ($40 \text{ }^\circ\text{C}$) e o volume final foi ajustado para 2 mL com metanol. Uma alíquota de 20 μL do extrato final foi analisada por CLAE-UV. Esse procedimento foi repetido com amostra de solo fortificado com os herbicidas.

Branco do método foram obtidos realizando os mesmos procedimentos sem a adição da amostra de solo para avaliar a presença de possíveis interferentes provenientes dos solvente e do cartucho de extração.

Metanol foi utilizado como eluente para a determinação dos herbicidas em solo-vinhaça.

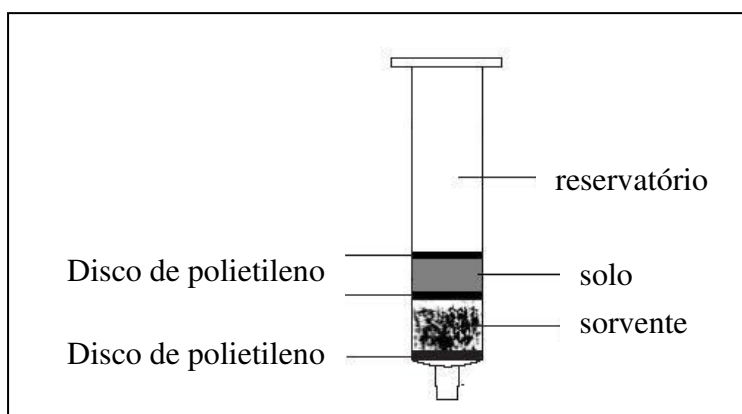


Figura 6. Coluna de EFS preenchida como solo (FRITZ, 2005 modificado).

3.10.2 Método para determinação de diurom, hexazinona e tebutiurom em solo e solo-vinhaça

O esquema a seguir (Figura 7) representa o método proposto para determinação de diurom, hexazinona e tebutiurom em solo e solo-vinhaça.

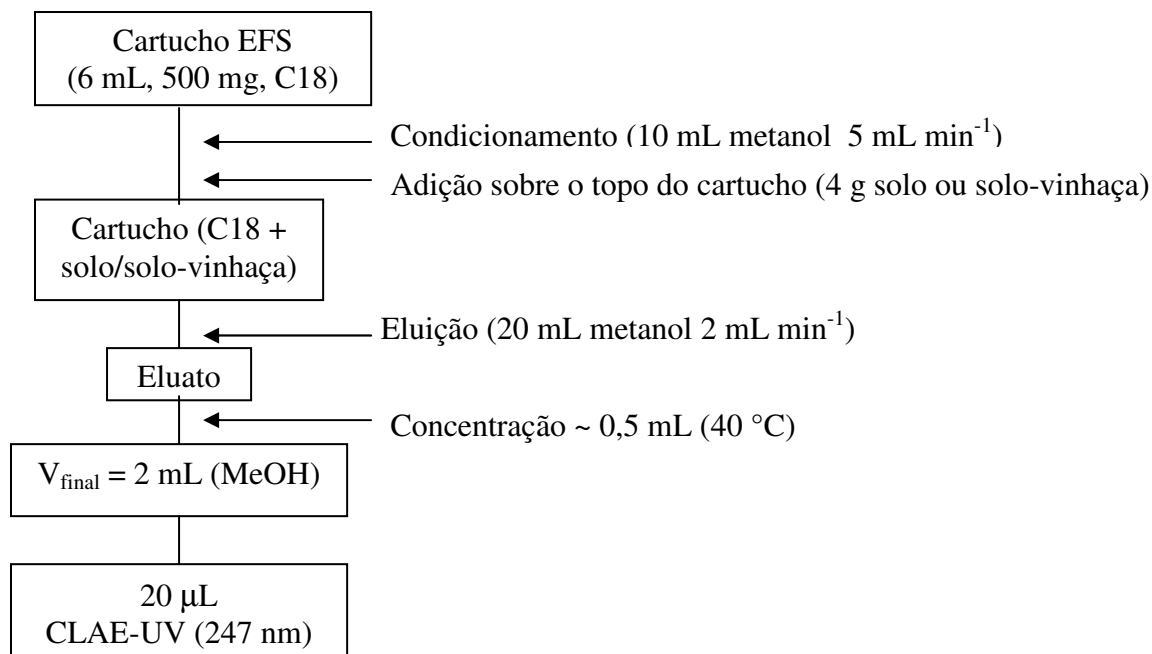


Figura 7. Método para determinação de diurom, hexazinona e tebutiurom em solo e solo-vinhaça.

3.10.3 Avaliação do método proposto

Em análise de resíduos de pesticidas a validação do método analítico proposto ocorre, usualmente, por meio de ensaios de recuperação, uma vez que esse procedimento gera todas as informações necessárias para a avaliação do procedimento analítico (AMARANTE JUNIOR et al., 2001). A exatidão é a concordância entre o valor real do analito na amostra e o estimado pelo processo analítico e a precisão é o parâmetro que avalia a proximidade entre várias medidas efetuadas em uma mesma amostra (BRITO et al., 2002). A validação do método foi realizada seguindo recomendações sugeridas por Thier e Zeumer (1987) para análise de resíduo de pesticidas. Os parâmetros determinados foram: seletividade, linearidade, precisão, exatidão, limite de detecção e de quantificação do equipamento e do método.

Fortificação das amostras

A fortificação das amostras do solo e solo-vinhaça foi realizada adicionando-se 1,00 mL (gota a gota) da mistura dos padrões a 40 g de amostra e agitando-se manualmente até

completa homogeneização. O tempo de contato entre os pesticidas e a amostra de solo, para simular as interações entre os pesticidas e as partículas do solo, foi de 24 horas.

Estudo de recuperação

A eficiência da determinação de diurom, hexazinona e tebutiurom foi avaliada por estudo de recuperação de amostras de solo e solo-vinhaça fortificadas e não fortificadas (amostra testemunha). Cinco repetições foram realizadas para cada nível de fortificação investigado. A exatidão e a precisão dos resultados foram determinadas pelos valores de porcentagem de recuperação e do coeficiente de variação, respectivamente.

Em análise de resíduos de pesticidas, um método analítico é considerado eficiente quando a recuperação do analito encontra-se na faixa de 70-120 % e é considerado preciso quando o coeficiente de variação, entre as amostras replicatas, não ultrapassa 20 % (THIER e ZEUMER, 1987).

3.10.4 Estudo da estabilidade dos pesticidas em amostra congelada

Amostras de solo e solo-vinhaça fortificadas (0,25 mg kg⁻¹ hexazinona e tebutiurom) foram congeladas (-18 °C) por 3, 10 e 20 dias antes da análise. Amostras de solo e solo-vinhaça fortificadas com diurom (0,255 e 2,57 mg kg⁻¹), hexazinona e tebutiurom (0,250 e 2,00 mg kg⁻¹) foram mantidas congeladas por 20 dias. Após esses períodos, as amostras foram descongeladas e quando atingiram a temperatura ambiente, foram analisadas.

3.11 Estimativa do tempo de meia-vida dos herbicidas no solo

O tempo de meia-vida dos herbicidas no solo foi estimado realizando estudo em laboratório com condições controladas de temperatura e umidade (ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT, 2002). Dois tipos de solo foram utilizados com dois tratamentos, com e sem aplicação de vinhaça. Este procedimento foi realizado em triplicata. O intervalo entre a coleta do solo e o início do experimento foi de 15 dias.

Em recipientes de alumínio (210 cm³ de capacidade) foram adicionados 50g de solo e quantidade de água suficiente para atingir cerca de 60-75% da capacidade de campo, sendo este valor mantido durante todo o experimento. Os recipientes foram fechados com tampas de alumínio e mantidos por 5 dias em câmara de demanda bioquímica de oxigênio (BOD) à 30 °C. Após esse período de pré-incubação, 0,4 mL da solução mista dos herbicidas foram adicionados em cada recipiente, resultando nas doses máximas recomendadas para diurom

(1,61 mg kg⁻¹), hexazinona (0,374 mg kg⁻¹) e tebutiurum (1,03 mg kg⁻¹). A umidade dos solos foi avaliada pesando os recipientes a cada 5 dias e adicionando água quando necessário. O experimento foi conduzido por 50 dias, sendo os recipientes retirados da câmara de DBO nos tempos 0, 1, 3, 5, 7, 14, 21, 28 e 50 dias após aplicação dos pesticidas. Os solos (recipientes) foram congelados por 2 dias, descongelados, secos à temperatura ambiente e submetidos à extração e análise dos herbicidas por CLAE-UV.

O experimento consistiu de 108 recipientes: 2 tipos de solo (A e B), 2 tratamentos (sem e com adição de vinhaça), 3 repetições e 9 tempos.

Gráficos foram construídos, a partir das concentrações dos herbicidas remanescentes no solo, para a obtenção do melhor modelo cinético de degradação dos herbicidas.

3.12 Estudo de adsorção

O teste de adsorção dos herbicidas diurom, hexazinona e tebutiurum, baseados no Procedimento 106 da Organisation for Economic Co-Operation and Development (2000) foi realizado com os solos A, AV, B e BV. Para cada solo foram utilizadas cinco concentrações (5, 10, 15, 20 e 25 mg L⁻¹) dos herbicidas presentes em mistura e em solução individual. Essas concentrações resultaram nas doses de aplicação dos herbicidas: 5, 10, 15, 20 e 25 mg kg⁻¹.

O contato entre 1 g de solo e 9 mL de solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ foi mantido por aproximadamente 15 horas em um erlenmeyer (125 mL). Após esse período, 1 mL dos padrões, individuais e mistura, dos herbicidas diurom, hexazinona e tebutiurum, preparados em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, foi adicionado para que fossem obtidas concentrações finais dos padrões de 0,5; 1; 1,5; 2,0 e 2,5 mg L⁻¹. Os erlenmeyers foram fechados com papel alumínio, agitados por 24 horas em agitador horizontal (180 rpm) à temperatura ambiente (~27 °C) e mantido em repouso por 15 min. Um mililitro do sobrenadante foi filtrado em membrana filtrante (0,45 µm de poro, 13 mm), seguida de análise dos herbicidas por CLAE-UV (volume injetado 20 µL).

Para o cálculo dos pesticidas sorvidos no solo, utilizou-se a equação (8):

$$C_s = (C_i - C_e) v/m \quad (8)$$

sendo:

C_s: quantidade de herbicida sorvido por grama do solo (µg g⁻¹);

v: volume da solução no meio reacional (10 mL);

m: massa de solo (1 g);

C_i: concentração inicial do herbicida (mg L⁻¹);

C_e: concentração do herbicida na solução em equilíbrio com o solo (mg L⁻¹).

O mesmo procedimento foi utilizado para avaliação da sorção dos herbicidas nas paredes do erlenmeyer (branco: solução dos herbicidas em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ nas cinco diferentes concentrações sem o solo) e para as amostras testemunhas (solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e amostras dos solos A, AV, B e BV). Todos os experimentos foram realizados em duplicata, totalizando 178 experimentos.

3.12.1. Isotermas de adsorção

Isotermas de adsorção Linear e de Freundlich foram obtidas para a determinação do coeficiente de adsorção (K_d , K_f) dos herbicidas às partículas do solo.

Para o modelo Linear, gráficos da concentração do herbicida sorvido na superfície das partículas do solo (C_s) em função da concentração do herbicida na solução em equilíbrio com o solo (C_e) foram construídos de acordo com a equação 9.

$$C_s = K_d \times C_e \quad (9)$$

sendo:

C_s : quantidade de herbicida sorvido por grama do solo ($\mu\text{g g}^{-1}$);

K_d : coeficiente de adsorção;

C_e : concentração do herbicida na solução em equilíbrio com o solo (mg L^{-1}).

A Isoterma de Freundlich foi construído de acordo com a equação 10.

$$\log C_s = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (10)$$

sendo:

C_s : quantidade de herbicida sorvido por grama do solo ($\mu\text{g g}^{-1}$);

K_f : coeficiente de adsorção;

$1/n$: grau de linearidade da adsorção;

C_e : concentração do herbicida na solução em equilíbrio com o solo (mg L^{-1}).

3.12.2. Coeficiente de adsorção dos herbicidas normalizado em função do conteúdo de matéria orgânica

O coeficiente de adsorção dos herbicidas normalizado em função do conteúdo de matéria orgânica (K_{oc}) foi calculado de acordo com a equação 11.

$$K_{oc} = \frac{K_d}{\%OC} \times 100 \quad (11)$$

sendo:

$\%OC$ = percentual de carbono orgânico do solo.

3.13 Avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas diurom, hexazinona e tebutiurrom: aplicação do índice de GUS e LIX

Os cálculos dos índices de GUS e LIX para os herbicidas diurom, hexazinona e tebutiurrom foram realizados empregando as equações 1 e 2, descritas no item 3.1. Os dados necessários para os cálculos, $t_{1/2}$, K_{oc} e k , foram os obtidos nesse trabalho.

$$GUS = \log\left(\frac{t_1}{2}\right) \times (4 - \log K_{oc}) \quad (1)$$

$$LIX = \exp(-k \times K_{oc}) \quad (2)$$

3.14 Avaliação dos resultados (tempo de meia-vida e adsorção)

Teste de comparação de médias, teste de Tukey (BANZATTO; KRONKA, 1992), foi utilizada para investigar as diferenças entre os tratamentos utilizados neste estudo, tais como: solo com e sem aplicação de vinhaça, influência da presença de outros pesticidas no valor do coeficiente de adsorção. Este teste avalia todo e qualquer contraste entre duas médias, tendo como base a diferença mínima significativa, representada por Δ e calculada pela equação 12:

$$\Delta = q \frac{s}{\sqrt{r}} \quad (12)$$

sendo:

q – amplitude total estudentizada, cujo valor é encontrado em tabelas, em função do número de tratamentos e do número de graus de liberdade do resíduo, geralmente em nível de 5% de probabilidade;

s – desvio padrão residual ($s = \sqrt{Q.M. Res}$)

r – número de repetições das médias confrontadas no contraste.

Calculado o valor da diferença mínima significativa (Δ), os cálculos de todas as estimativas dos contrastes entre duas médias são efetuados:

$$\hat{Y} = \hat{m}_i - \hat{m}_k$$

Ao comparar $|\hat{Y}|$ com Δ , obtêm-se contraste significativo, no nível de probabilidade pré-determinado, quando $|\hat{Y}| \geq \Delta$, indicando que as duas médias testadas no contraste diferem entre si.

Os resultados do teste de Tukey foram apresentados atribuindo letras iguais a médias semelhantes e letras distintas a médias que diferem entre si.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Considerações gerais

Inicialmente, as condições cromatográficas e o método proposto contemplavam somente os herbicidas hexazinona e tebutiuram. Considerando que os produtos comerciais apresentam a mistura dos herbicidas hexazinona e diuron, e que os três herbicidas, diuron, hexazinona e tebutiuram, podem ser aplicados ao mesmo tempo no cultivo da cana-de-açúcar, julgou-se importante a inclusão do diuron nesse estudo. A aplicação combinada de dois ou mais princípios ativos dos pesticidas é uma prática comum na agricultura.

Dados analíticos ambientais são de fundamental importância, sendo úteis para muitos propósitos. Eles são gerados para investigar como atividades humanas influenciam o ambiente, para desenvolver, calibrar e validar modelos ambientais, para testar se padrões ou critérios de qualidade são excedidos e para deduzir se há um potencial risco para o ecossistema. Dada a significativa implicação dos dados ambientais, é essencial que sua qualidade seja assegurada e informações suplementares sejam publicadas em adição aos resultados analíticos, documentação da qualidade dos dados e aspectos relevantes da amostragem e procedimento analítico.

Uma comissão representando a divisão de química e meio ambiente da International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) (EGLI et al., 2003) formularam um guia para relatos de dados analíticos de amostras ambientais. As recomendações sugeridas neste material referem-se às informações mínimas que devem ser apresentadas para descrever adequadamente a estratégia e método de amostragem, manuseio entre a amostragem e análise (preparo da amostra) e metodologia analítica (incluindo procedimento de validação e cálculos). Especial atenção é dada para os seguintes compartimentos ambientais: solo, águas superficiais e subterrâneas, sedimento, água de chuva e oceanos e ar.

Os procedimentos adotados e os resultados apresentados neste estudo seguem as recomendações do guia citado anteriormente (EGLI et al., 2003) e os trabalhos de revisão sobre validação de métodos analíticos (RIBANI et al., 2004; BRITO et al., 1992; THIER; ZEUMER, 1987).

É importante ressaltar que este trabalho procura atender as recomendações da Comissão de Agroquímicos e Meio Ambiente da IUPAC (RACKE et al., 1997) sobre investigações do destino e efeitos de pesticidas em solo e condições tropicais.

4.2 Seleção dos pesticidas para estudo

O levantamento indicou que os herbicidas (pré e pós emergentes) são os mais empregados no combate às ervas daninhas no cultivo da cana-de-açúcar.

Em uma busca no Sistema Integrado de Informações sobre Agrotóxicos (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2004a), instituído em 2002 pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis e Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, constatou-se que há 39 princípios ativos (herbicidas) permitidos para o cultivo da cana-de-açúcar. Dos trinta e nove, os que foram mais indicados no levantamento foram: ametrina [N-etil-N-(1-metiletil)-6-(metiltio)-1,3,5 triazina 2,4-diamina], diurom [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilureia], hexazinona [3-ciclohexil-6-dimetilamina-1-metil-1,3,5-triazina-2,4(1H,3H)-diona], tebutiurom [1-(5-tert-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3-dimetilureia] e 2,4-D [ácido (2,4-diclorofenoxi) acético].

O potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por herbicidas tem sido objeto de pesquisas nacionais (PESSOA et al., 2003; FILLIZOLA et al., 2002; MATALLO et al., 2003; BRONDI; LANÇAS, 2004) e internacionais (BENGTSON et al., 1998; WOOD; GUMBS; HEADLEY, 2002).

Os valores de algumas propriedades dessas moléculas estão apresentados na Tabela 8. Devido a influência de diversos fatores climáticos e do solo, diferentes valores para as propriedades dos pesticidas vêm sendo apresentados na literatura. Na maioria dos casos, esses valores foram determinados em condições de clima temperado.

Tabela 8. Propriedades dos herbicidas estudados (TOMLIM, 2001; WAUCHOPE et al., 1992⁵ apud MATTOS; SILVA, 1999).

Herbicidas	Solubilidade em água (g m⁻³)	K_{oc} (mL g⁻¹)	t_{1/2} (dias)	k (dia⁻¹)	K_H (Pam³mol⁻¹)
2,4-D	20031	20	10	0,0693	1,32.10 ⁻⁵
Ametrina	42	400	90	0,0077	7,04.10 ⁻⁶
Diurom	200	300	70	0,0099	4,1.10 ⁻⁴
Hexazinona	33	54	90	0,0077	-
Tebutiurum	2500	80	360	0,0019	2,47.10 ⁻⁵

K_{oc} - coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo; t_{1/2} - tempo de meia-vida do pesticida no solo; k - constante de velocidade de reação de primeira ordem; K_H - constante de Henry.

⁵ WAUCHOPE, R. D.; BUTTLER, T. M.; HORNSBY, A. G.; AUGUSTIJN-BECKERS, P. W. M.; BURT, J. P. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 123, p. 1-25, 1992

A partir das considerações sobre os procedimentos apresentadas no item 3.1, calculou-se e estimou-se o potencial de lixiviação dos pesticidas e conseqüentemente o potencial de contaminação da água subterrânea utilizando os índices de GUS e LIX e critérios de screening da EPA (Tabela 9).

Tabela 9. Resultados obtidos após aplicação dos métodos de previsão de potencial de lixiviação (PL).

Herbicidas	GUS	LIX	EPA
2,4-D	2,69 (PL)	0,25 (PL)	PL
Ametrina	2,73 (PL)	0,04 (PL)	PL
Diuron	2,81 (PL)	0,05 (PL)	PL
Hexazinona	4,43 (PL)	0,66 (PL)	PL
Tebuthiuron	5,36 (PL)	0,85 (PL)	PL

Os resultados demonstram que todos os herbicidas apresentam potencial de lixiviação para os três métodos empregados. Diuron, hexazinona e tebutiuron (Figura 8) apresentam valores elevados, indicando a necessidade de estudos mais aprofundados. Assim, esses três herbicidas foram selecionados para o desenvolvimento deste estudo. Hexazinona e tebutiuron são bases fracas apresentando valores de pK_a iguais a 1,1 e 1,2, respectivamente. O diuron é uma molécula não iônica.

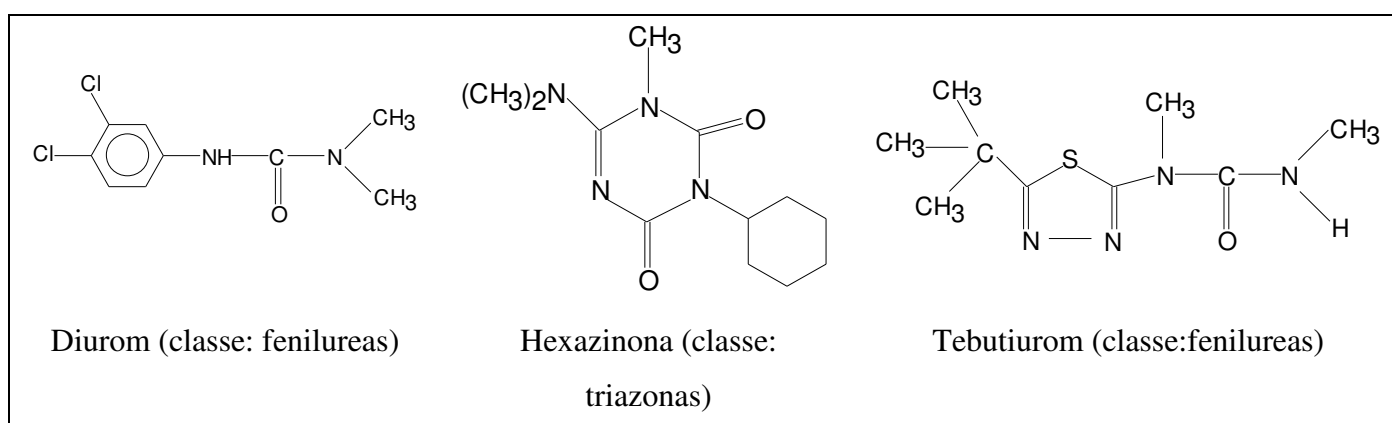


Figura 8. Fórmulas estruturais dos herbicidas diuron, hexazinona e tebutiuron.

Esses herbicidas são comercializados com os nomes Combine* 500SC (Dow AgroSciences Industrial Ltda) (tebutiuron – 500 g L⁻¹), Velpar K[®] WG (DU PONT DO BRASIL) (diuron – 468 g kg⁻¹ e hexazinona – 132 g kg⁻¹) e Advance[®] (DU PONT DO BRASIL) (diuron – 533 g kg⁻¹ e hexazinona – 67 g kg⁻¹).

Segundo a classificação toxicológica apresentada nas monografias da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, tebutiurom insere-se na classe III (altamente tóxico) enquanto que diurom e hexazinona na classe II (medianamente tóxico). Na modalidade de emprego, há a recomendação da aplicação em pré e pós-emergência das plantas infestantes na cultura de cana-de-açúcar e outras culturas (diurom) (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2004b, c, d).

Combine* 500SC (Dow AgroSciences Industrial Ltda) (tebutiurom – 500 g L⁻¹), Velpar K[®] WG (DU PONT DO BRASIL) (diurom – 468 g kg⁻¹ e hexazinona – 132 g kg⁻¹) e Advance[®] (DU PONT DO BRASIL) (diurom – 533 g kg⁻¹ e hexazinona – 67 g kg⁻¹) são os produtos mais comercializados para a cultura de cana-de-açúcar na região de Araraquara. Os relatórios sobre agrotóxicos, elaborado pelos fabricantes e apresentados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária, indicam que Combine*500SC e Advance[®] são perigosos e altamente persistentes ao meio ambiente e tóxicos para algas. Tebutiurom é caracterizado como altamente móvel (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2004e, f).

Diurom é um poluente biologicamente ativo em solo, água e sedimentos. Sua persistência (1 mês a 1 ano) é atribuída à sua estabilidade química, baixa solubilidade em água e forte adsorção às partículas do solo (WALKER; JURADO-EXPOSITO, 1998). Embora apresente toxicidade média para mamíferos, pássaros e animais invertebrados, seu principal produto de degradação, 3-4, dicloroanilina (Figura 9), apresenta elevada toxicidade e persistência em águas superficiais e subterrâneas em solo (GIACOMAZZI; COCHET, 2004).

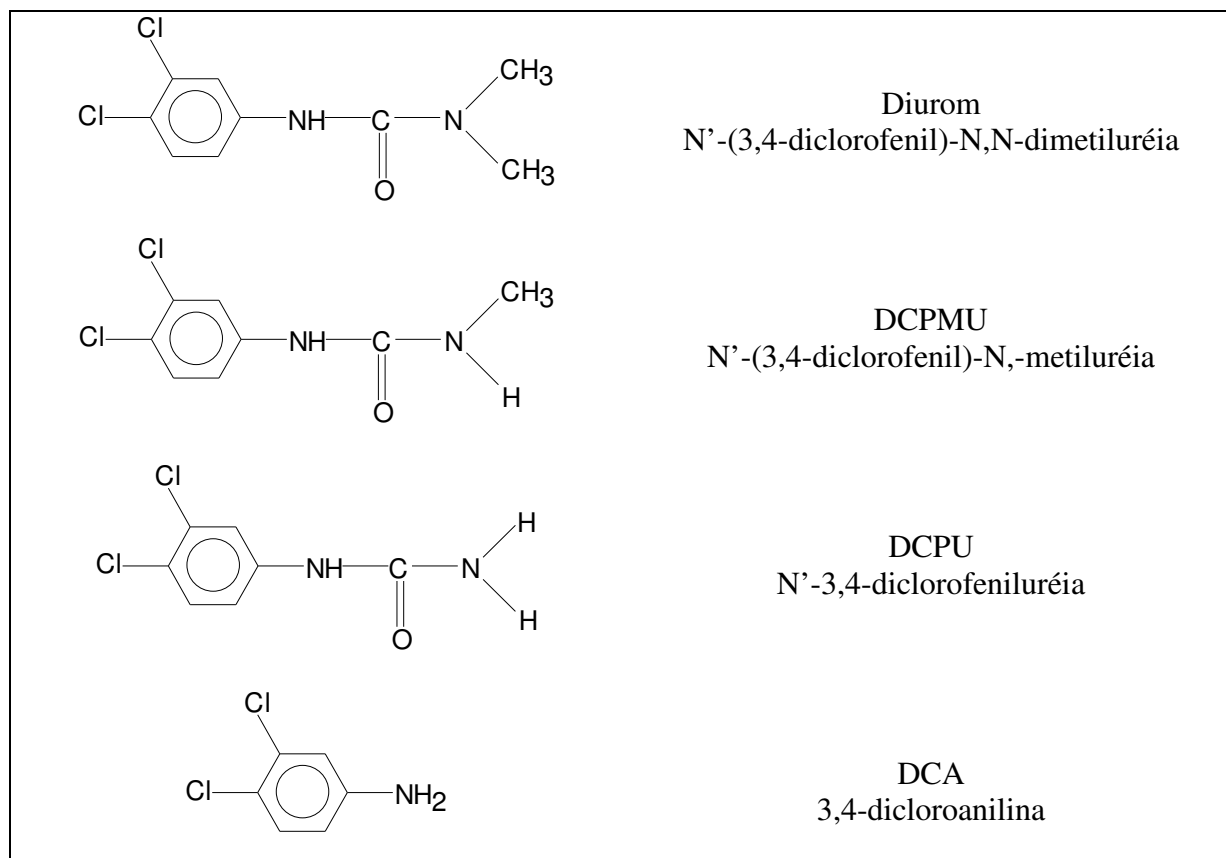


Figura 9. Estrutura química do diurom e de três produtos de degradação (GOODY; CHILTON, HARRISON, 2002).

Alguns estudos apontam que os herbicidas diurom, hexazinona e tebutiurom vêm sendo encontrados em amostras de águas subterrâneas de diferentes países (WILLIAMSON, 1988; DOMAGALSKI; DUBROVSKY, 1992; ABKE; KORPIEN; POST, 1993; GOMES; SPADOTTO; LANCHOTE, 2001; HAMLIN et al., 2002).

4.3 Local de estudo

O município de Araraquara, com cerca de 197.039 habitantes e 1.006Km² de área territorial, apresenta 32.000 hectares de área plantada de cana-de-açúcar, com produção aproximada, em 2003, de 2.224.000 toneladas por ano (INSTITUTO BRASILEIRO DE INFORMAÇÕES GEOGRÁFICAS, 2003). A Figura 10 apresenta a ocupação do solo ao redor da área urbana de Araraquara. Pela imagem, gerada por monitoramento espacial (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2006), pode-se perceber a intensa presença de área verdes, identificadas predominantemente pela cultura de cana-de-açúcar.

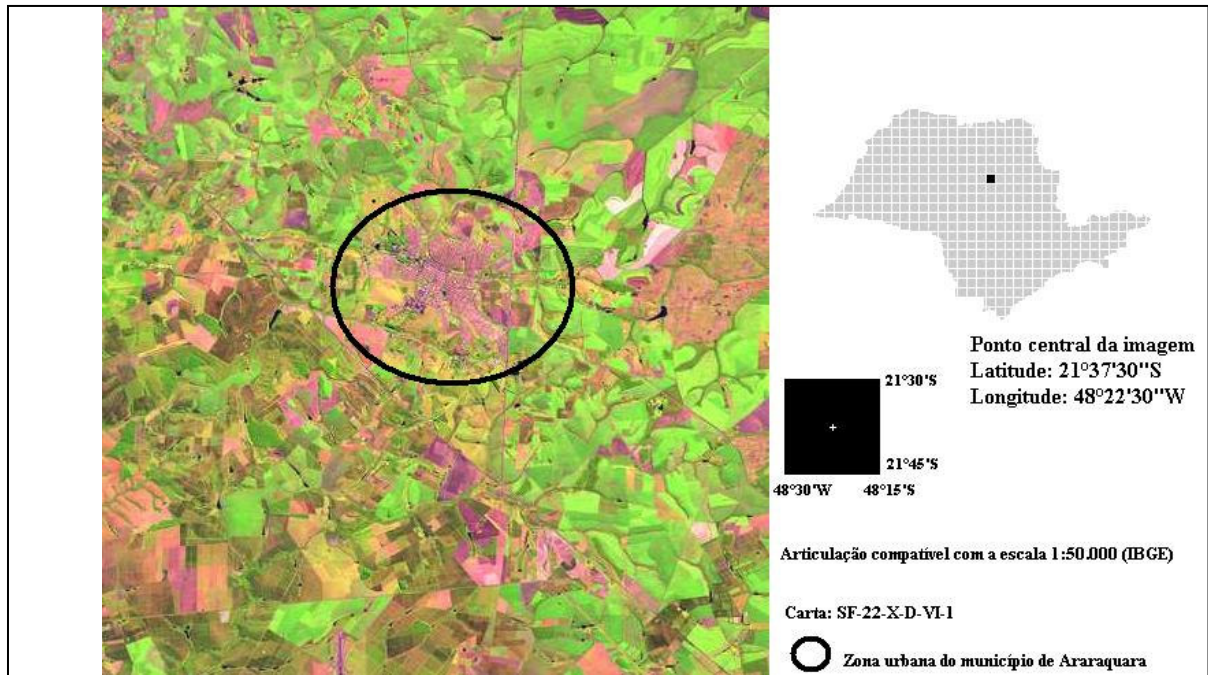


Figura 10. Imagem aérea da cidade de Araraquara (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2006).

Araraquara está localizada na região central do Estado de São Paulo e inserida na Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos 13 (UGRHI-13, Tietê-Jacaré) (MINUTA – RELATÓRIO N° 40674, 2004). Cerca de 20 % do município está localizada na área de recarga do Sistema Aquífero Guarani (SÃO PAULO, 2006). A Figura 11 apresenta um mapa esquemático da área de afloramento do Sistema Aquífero Guarani no Estado de São Paulo (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, 2004).

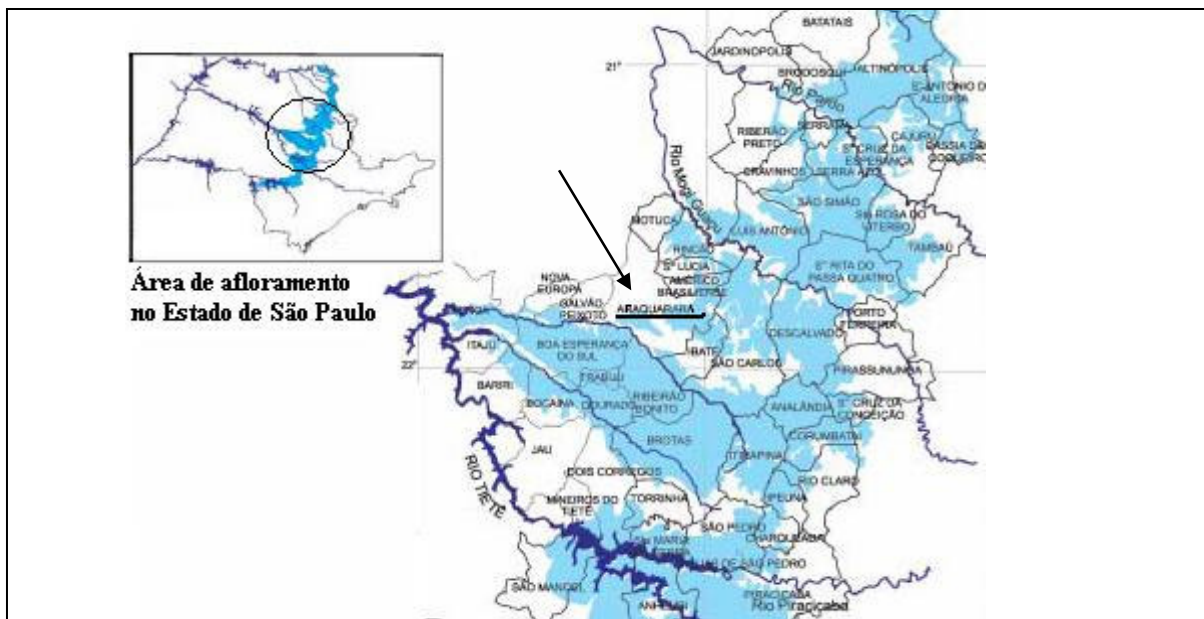


Figura 11. Área de afloramento do Sistema Aquífero Guarani no Estado de São Paulo (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, 2004).

O Sistema Aquífero Guarani constitui uma das maiores reservas subterrânea de água doce do planeta, ocupando uma área total de 1,2 milhões de km² nas Bacias Sedimentares do Paraná e Chaco-Paraná. Estende-se pelos territórios do Brasil, Uruguai, Paraguai e Argentina (ARAUJO, 2003). Aproximadamente 2/3 de sua área de ocorrência situa-se na porção brasileira, abrangendo partes dos Estados de Mato Grosso do Sul, Goiás, Minas Gerais, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul (ROCHA, 1997).

4.4 Análise química e física das amostras de solo e análise química da vinhaça

Os resultados das análises das amostras de solo e solo-vinhaça estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Resultados das análises do solo e solo-vinhaça.

	P (mg dm ⁻³)	M.O. (g dm ⁻³)	CO (%)	pH	K [*]	Ca [*]	Mg [*]	H+Al [*]	S.B [*]	CTC [*]	V(%)
Solo	2	20	1,2	4,9	0,4	9	2	32	11	43	26
Solo-vinhaça	3	20	1,2	5,0	11,7	8	4	31	24	55	44
Solo A	3	22	1,3	4,8	0,7	13	1	35	15	50	30
Solo AV	4	25	1,4	4,7	6,7	20	6	41	33	74	45
Solo B	4	21	1,2	3,9	0,7	7	1	63	9	72	12
Solo BV	5	23	1,3	3,9	6,3	7	4	74	17	91	19

* resultados apresentados em mmolc dm⁻³

P - fósforo, MO – matéria orgânica, CO – carbono orgânico, K - potássio, Ca - cálcio, Mg - magnésio, H+Al - acidez potencial, S.B - soma bases, CTC - capacidade de troca catiônica e V - saturação de bases.

A vinhaça não alterou o teor de matéria orgânica do solo, um dos principais constituintes responsáveis pela adsorção de pesticidas às partículas do solo. A matéria orgânica desse resíduo é constituída principalmente de glicerol, prontamente disponível aos microrganismos quimiorganotróficos do solo (PRATA et al., 2000).

A Tabela 11 apresenta os teores de areia, argila e silte presentes nas amostras dos solos.

Tabela 11. Análise granulométrica das amostras de solo

Solos	Areia (%)	Argila (%)	Silte (%)
Solo	19,2	58,1	22,7
Solo A	18,4	70,2	11,4
Solo B	70,2	27,5	2,3

Os solos foram classificados como muito argiloso (A) e franco argila arenoso (B) de acordo com o triângulo de classes texturais do solo (LEMOS; SANTOS, 1989). Esta classificação adota, em geral, uma representação gráfica empregando um triângulo equilátero, nos quais cada um dos lados representa uma das frações do solo, e no seu interior são delimitadas as diferentes classes texturais, a partir das diferentes combinações nas quantidades de areia, argila e silte que os solos podem apresentar.

Argila e areia são os principais constituintes dos solos Latossolo Vermelho e Neossolo Quatzerônico, respectivamente. Esses são os principais solos identificados no mapa do município de Araraquara (**ANEXO A**) presente em uma publicação sobre solos do Brasil, (PRADO, 2005).

O aumento do conteúdo de potássio nas amostras de solo tratadas com vinhaça pode ser justificada pela sua presença na vinhaça em concentrações maiores do que a dos outros elementos analisados (Tabela 12).

Tabela 12. Análise química da vinhaça

Carbono (C)*	Nitrogênio (N)*	Fósforo (P ₂ O ₅)*	Óxido de Cálcio (CaO)*	Magnésio (MgO)*	Potássio (K ₂ O livre)*	Potássio (K ₂ O total)*	Enxofre (S)*
8,00	0,59	0,13	0,57	0,48	4,38	4,44	0,45

* Valores fornecidos pela usina fornecedora da vinhaça; expressos em kg m⁻³

4.5 Otimização das condições cromatográficas

Considerando a polaridade dos pesticidas estudados, selecionou-se como fase estacionária uma coluna de fase-reversa (C18). Essa fase estacionária, juntamente com as misturas metanol:água e acetonitrila:água utilizadas como fase móvel, é a mais citada em trabalhos descritos na literatura para determinação de hexazinona e tebutirom e diurom por CLAE (FERRACINI et al., 2005; BONATO et al., 1999; BRONDI; LANÇAS, 2004; BOUCHARD; LAVY, 1983). Embora a fase móvel composta de acetonitrila:água (30:70v/v)

tenha resultado em menor tempo de corrida cromatográfica, para separação dos herbicidas hexazinona e tebutiurum (12 min), comparado com a mistura metanol:água (45:55, v/v) (16 min), a última mistura foi selecionada para o desenvolvimento desse estudo considerando a menor toxicidade e valor comercial do metanol em comparação com a acetonitrila. As condições cromatográficas, principalmente a seleção da fase móvel, foram inicialmente otimizadas empregando comprimento de onda de 254 nm. Esse valor é o mais empregado na literatura para análise simultânea de hexazinona e tebutiurum (BRONDI; LANÇAS, 2004; WHISENANT; CLAY, 1987; SMITH; SHUMAN; LOKEY, 1984; FISCHER; MICHAEL, 1995), entretanto não há discussão na literatura para o critério de escolha desse valor.

Espectros de absorvância no UV-Vis possibilitaram a identificação dos comprimentos de onda 251, 247 e 253 nm como sendo valores de máxima absorvância para diurom, hexazinona e tebutiurum, respectivamente (Figura 12).

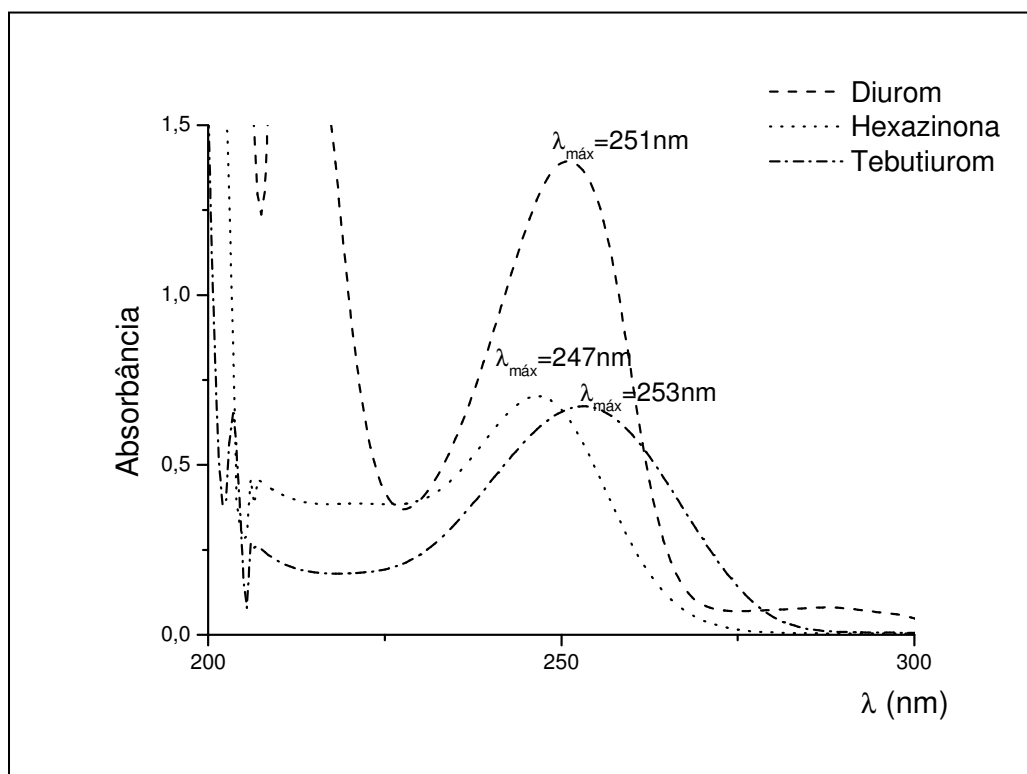


Figura 12. Espectros de absorvância (UV-Vis) obtidos para diurom, hexazinona e tebutiurum.

Com o objetivo de investigar a possibilidade de determinação simultânea dos três herbicidas estudados, a sensibilidade do sistema CLAE-UV foi avaliada injetando-se misturas dos pesticidas nos três comprimentos de onda obtidos. Como pode ser observada na Tabela 13, a sensibilidade para diurom e tebutiurum foi muito semelhante nos três valores de comprimento de onda. O valor 247 nm foi selecionado para determinação simultânea dos três

herbicidas por resultar em maior sensibilidade para hexazinona e por esse herbicida ser aplicado em menor dose quando comparado com os herbicidas diurom e tebutiurom.

Tabela 13. Sensibilidade do sistema CLAE-UV para diurom, hexazinona e tebutiurom em diferentes comprimentos de onda.

λ (nm)	Resposta (área)		
	Diurom (CV, %)	Hexazinona (CV, %)	Tebutiuro (CV, %)
247	2540315 (2)	1537834 (0,6)	1218986 (2)
251	2487469 (1)	1370513 (1)	1301307 (1)
253	2331334 (0,7)	1228431 (0,1)	1311092 (0,2)

*média de três injeções

A Figura 13 apresenta o cromatograma dos pesticidas estudados utilizando a fase móvel metanol:água (45:55, v/v).

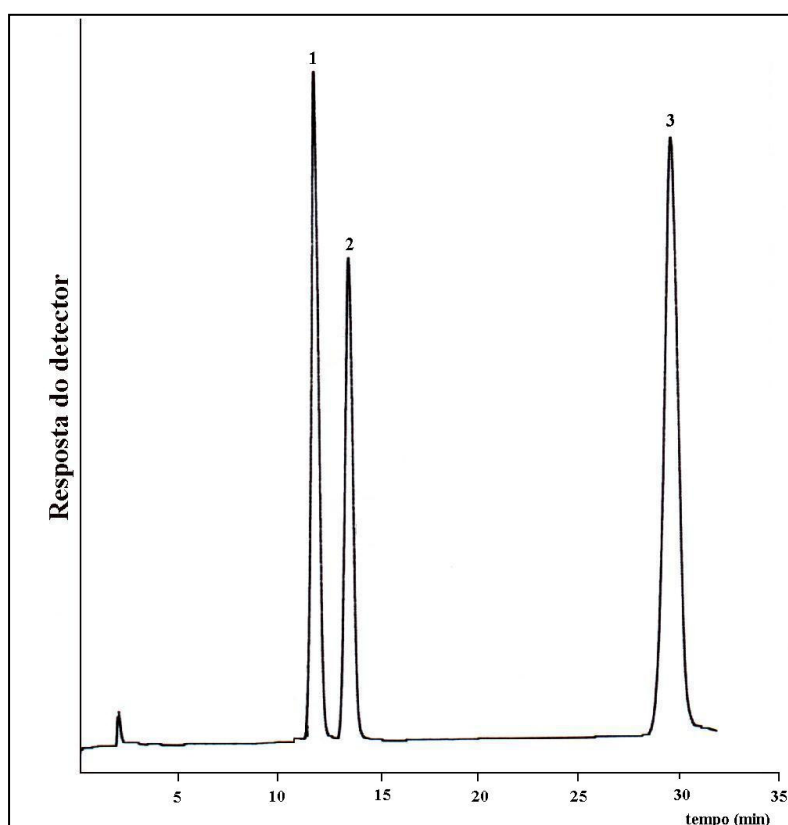


Figura 13. Cromatograma (CLAE-UV 247 nm, C18 (150 x 4,6 mm DI, 5 μ m), metanol:água (45:55), vazão de 1 mL min⁻¹, vol. injeção de 20 μ L dos herbicidas hexazinona (1) (10 mg L⁻¹), tebutiurom (2) (10 mg L⁻¹) e diurom (3) (12,7 mg L⁻¹).

A repetitividade (intra e inter-dias) dos tempos de retenção dos pesticidas estudados, obtidos por CLAE-UV, estão apresentados na Tabela 14. Os valores de tempo de retenção são médias de quinze injeções da mistura contendo diurom, hexazinona e tebutiurom.

Tabela 14. Tempo de retenção e repetitividade (intra e inter-dias) dos pesticidas estudados.

	Herbicidas		
	Diurom	Hexazinona	Tebutiurum
t_R (min)	30,6	11,8	13,5
CV (%)	1,3	0,7	0,8

*média de quinze injeções

Os valores de estimativa do desvio padrão demonstram que os tempos de retenção foram repetitivos, expressando assim a precisão (repetitividade) das injeções nas mesmas condições de operação sob um curto espaço de tempo.

A eluição em modo gradiente foi avaliada para substituir o modo isocrático com o intuito de diminuir o tempo da corrida cromatográfica. Diversas condições foram testadas para obter boa separação e resolução dos picos dos herbicidas. A melhor condição, metanol:água (47:53) passando a metanol:água (55:45) em 25 minutos, resultou no cromatograma apresentado na Figura 14.

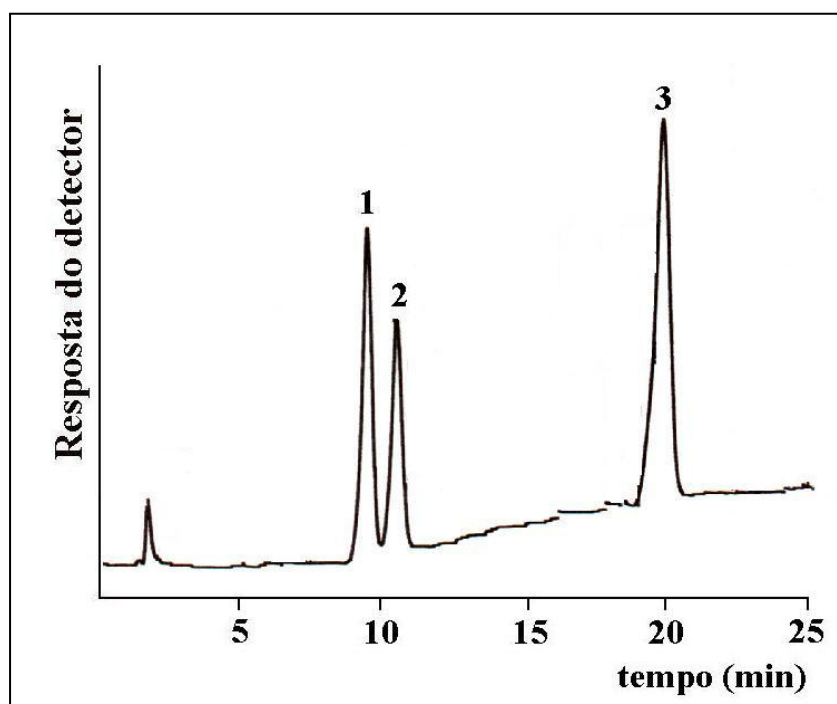


Figura 14. Cromatograma (CLAE-UV 247 nm, C18 (150 x 4,6 mm DI, 5 μ m), metanol:água (47:53) – metanol:água (55:45) em 25 min, vazão de 1 mL min⁻¹, vol. injeção de 20 μ L) dos herbicidas hexazinona (1) (10 mg L⁻¹), tebutiurum (2) (10 mg L⁻¹) e diurom (3) (12,7 mg L⁻¹).

Embora o tempo de análise tenha diminuído quando comparado com o modo isocrático (Figura 13), o modo isocrático foi selecionado por resultar em melhor estabilidade da linha de base.

4.6 Linearidade de resposta do detector (UV)

Linearidade é a região no sistema de detecção no qual o sinal do detector é diretamente proporcional à concentração. Para determinar a região linear do detector para cada um dos pesticidas estudados no intervalo de 0,25 a 12,7 mg L⁻¹, gráficos das respostas relativas (área/concentração) em função da concentração foram construídos no conforme descrito no item 3.8. A linearidade pode ser observada nos seguintes intervalos de concentração: 0,25 a 10,0 mg L⁻¹ para hexazinona e tebutiurum e 0,26 a 12,7 mg L⁻¹ para diurom (Figuras 15, 16 e 17). Os pontos não ultrapassam as linhas tracejadas (90 e 110% de confiança), estando portanto dentro do mesmo intervalo linear.

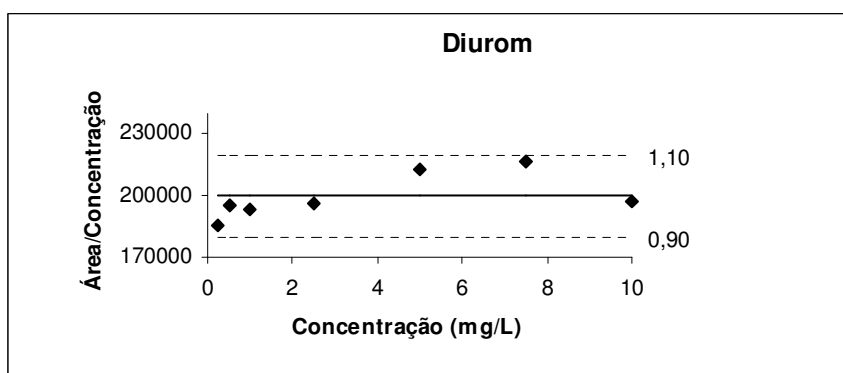


Figura 15. Linearidade de resposta do detector para diurom

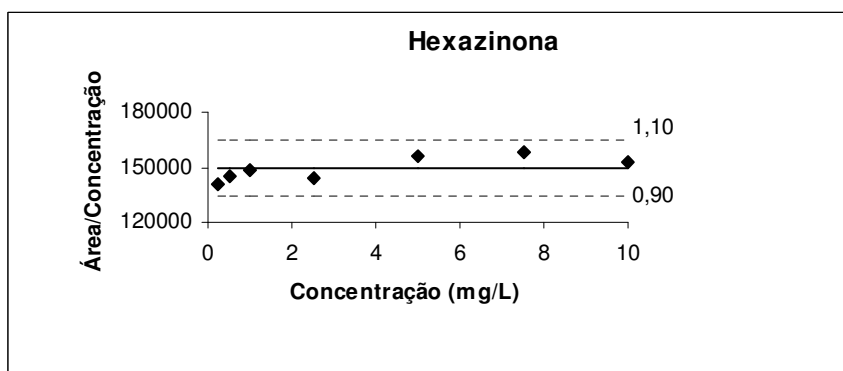


Figura 16. Linearidade de resposta do detector para hexazinona

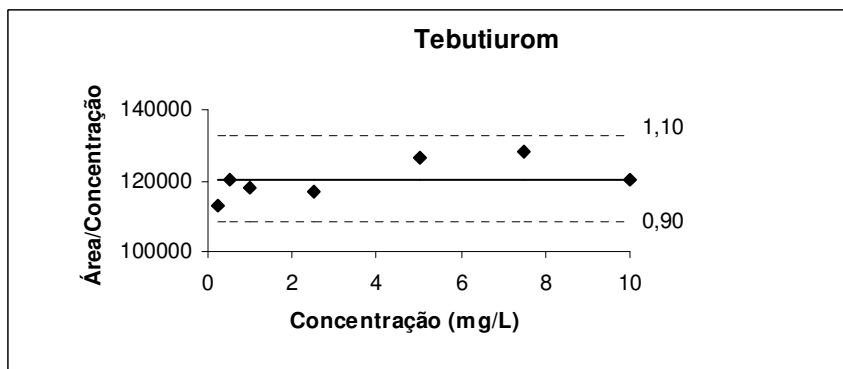


Figura 17. Linearidade de resposta do detector para tebutiurum

4.7 Obtenção das curvas analíticas (CLAE-UV)

As curvas analíticas foram construídas no intervalo de trabalho de 0,25 a 7,5 mg L⁻¹ para hexazinona e tebutiurum e de 0,26 a 7,6 mg L⁻¹ para diurom, sendo as soluções preparadas em metanol e em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹. Esses valores foram escolhidos com base na dose recomendada (menor e maior) dos herbicidas para a cultura de cana-de-açúcar.

A Tabela 15 apresenta as equações obtidas pela regressão linear das curvas analíticas, $y = bx + a$, e seus respectivos coeficientes de correlação (R^2), obtidos utilizando o método do padrão externo. As curvas analíticas, preparadas em metanol, estão apresentadas nas Figuras 18, 19, 20.

Tabela 15. Equações das curvas analíticas e coeficientes de correlação dos pesticidas estudados utilizando o método do padrão externo (CLAE-UV). Soluções preparadas em metanol e CaCl₂ 0,01mol L⁻¹.

Herbicidas	Equação da reta (R^2)	
	Metanol	CaCl ₂ 0,01mol L ⁻¹
Diurom	218321x – 24522 (0,9996)	171780x – 7199 (0,9990)
Hexazinona	158550x – 12468 (0,9996)	131066x – 3432 (0,9989)
Tebutiurum	128826x – 10975 (0,9996)	237215x – 20408 (0,9998)

Bons coeficientes de correlação foram obtidos para todos os pesticidas estudados.

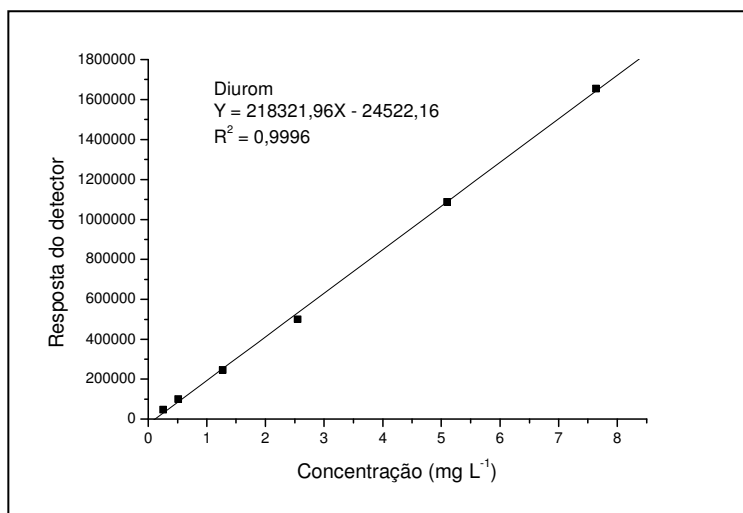


Figura 18. Curva analítica para diurom

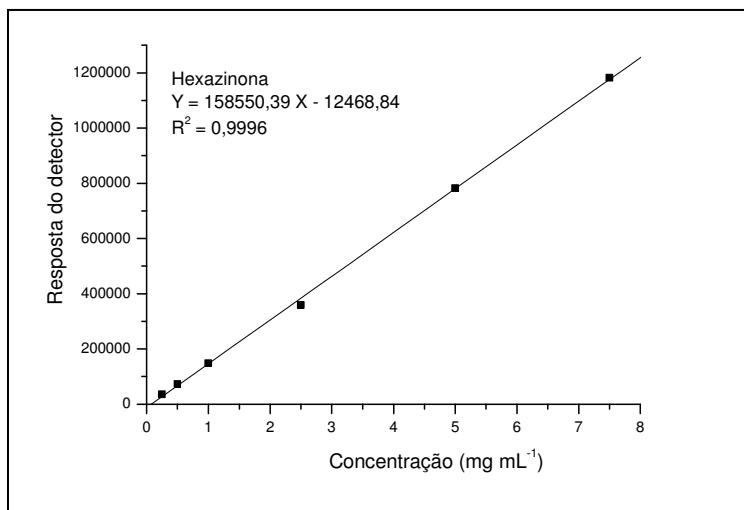


Figura 19. Curva analítica para hexazinona

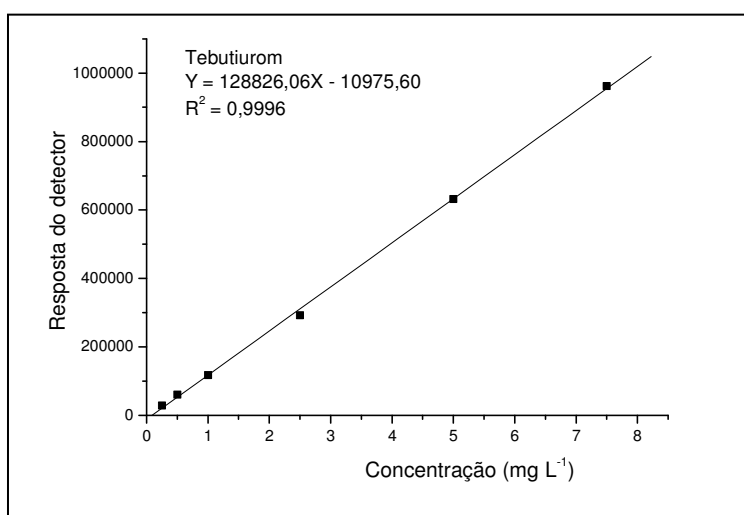


Figura 20. Curva analítica para tebutiurum

4.8 Limite de detecção e quantificação do CLAE-UV

Limite de detecção é a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, sob as condições experimentais estabelecidas. Limite de quantificação é a menor concentração do analito, em uma amostra que pode ser quantificado com exatidão e precisão aceitáveis, sob as condições experimentais adotadas, dentro de um limite de confiança pré-determinado (em geral 95 %) (CURRIE, 1999).

O procedimento para a determinação do limite de detecção ($LD = (3 \times Sd)/b$) e do limite de quantificação ($LQ = 3 \times LD$) foi descrito no item 3.9 Os limites determinados operacionalmente foram definidos como a menor concentração dos pesticidas que resultou em um sinal cromatográfico distinguível da linha de base (LD) e a menor concentração que apresentou repetitividade da resposta do detector (LQ).

Os limites de detecção e de quantificação do equipamento (CLAE-UV) para os pesticidas estudados utilizando os dados das curvas analíticas obtidas pelo método do padrão externo e pelo método operacional estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do equipamento (CLAE-UV) para os pesticidas estudados.

Herbicidas	IUPAC*		Operacional	
	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)
Diurom	0,277	0,831	0,127	0,255
Hexazinona	0,259	0,777	0,100	0,250
Tebutiurrom	0,260	0,780	0,100	0,250

*CURRIE, 1999.

Os valores de detecção e quantificação para os herbicidas, definidos operacionalmente, foram utilizados para a escolha dos níveis de fortificação empregados nos estudos de recuperação.

4.9 Desenvolvimento e validação de método para determinação dos herbicidas hexazinona, tebutiurrom e diurom em solo e solo-vinhaça

4.9.1 Desenvolvimento de método para determinação dos herbicidas hexazinona e tebutiurrom em solo e solo-vinhaça

O desenvolvimento do método para determinação dos herbicidas hexazinona e tebutiurrom em solo foi baseado em trabalhos, desenvolvidos no Laboratório de Resíduos de Pesticidas do IQ-Unesp, que determinam pesticidas em solo e em composto de resíduos sólidos urbanos, realizando as etapas de extração e *clean-up* em uma única etapa (POLESE et al., 1996, LOURENCETTI et al., 2004).

A quantidade de solo adicionada ao cartucho foi calculada considerando a resposta do detector e as doses recomendadas dos pesticidas, diurom, hexazinona e tebutiurrom para a cultura da cana-de-açúcar.

A escolha do cartucho utilizado foi baseada nos seguintes fatores:

- massa de sorvente (500 mg): desconhecimento de possíveis interferentes no solo que recebeu aplicação de vinhaça;
- sorvente (C18): retenção das substâncias apolares presentes nas amostras de solo e não retenção dos analitos de interesse, polares;

- tamanho do cartucho (6 mL de capacidade): espaço necessário para adicionar a massa de solo (4 g).

O condicionamento do cartucho foi efetuado com metanol para remover ar retido no sorvente e para ativar os ligantes na superfície do sorvente, tornando-o capaz de interagir, com maior eficiência, com possíveis interferentes.

A mistura água/solvente orgânico, largamente empregado na extração de pesticidas do solo, foi evitada neste estudo considerando a longa etapa de concentração do extrato. Sendo assim, dois solventes, acetona e metanol, foram testados separadamente para a extração dos herbicidas hexazinona e tebutiurom, em uma etapa inicial. Esses solventes foram selecionados como possíveis extratores dos herbicidas do solo devido à solubilidade dos analitos. A otimização do volume do solvente consistiu de duas eluições sucessivas, 20 e 10 mL. Hexazinona e tebutiurom não foram detectados no extrato obtido após a segunda eluição (10 mL solvente). Sendo assim, a eficiência do método, empregando uma única extração (20 mL) foi avaliada a partir dos resultados de exatidão e precisão obtidos com estudos de recuperação de amostra de solo fortificada ($1,25 \text{ mg kg}^{-1}$).

Embora a obtenção de bons resultados de recuperação para os dois solventes testados (Tabela 17), metanol foi selecionado para continuar o estudo de validação do método por ter sido considerado o solvente mais seletivo para a extração dos herbicidas hexazinona e tebutiurom do solo (Figuras 21 e 22).

Tabela 17. Eficiência da recuperação dos pesticidas estudados em função do uso de acetona e metanol como extratores.

Herbicidas	% Recuperação* (CV, %)	
	Metanol	Acetona
Hexazinona	98 (94-104) (4)	99 (94-107) (6)
Tebutiurum	96 (91-101) (5)	97 (92-105) (6)

*média de 5 repetições

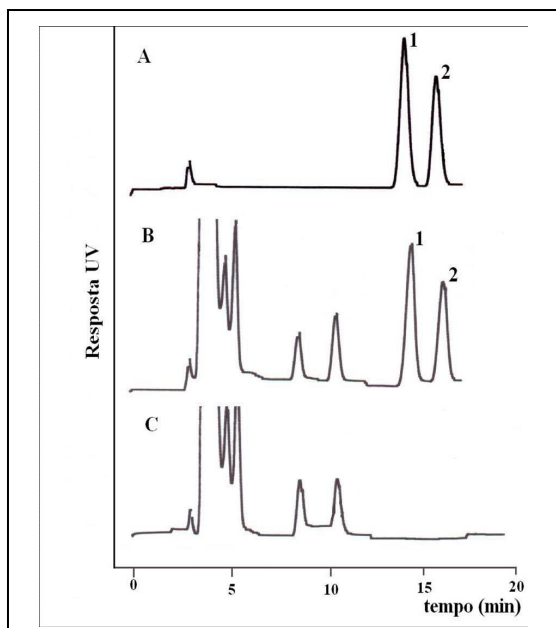


Figura 21. Cromatograma (CLAE-UV 247 nm, C18 (250 x 4,6 mm DI, 5 μ m), metanol:água (50:50), vazão de 1 mL min⁻¹, vol. injeção de 20 μ L) (A) solução mista dos padrões (2,5 mg L⁻¹) [hexazinona (1), tebutiurôm (2)]; (B) amostra de solo fortificada (1,25 mg kg⁻¹); (C) amostra de solo testemunha. Acetona como solvente extrator.

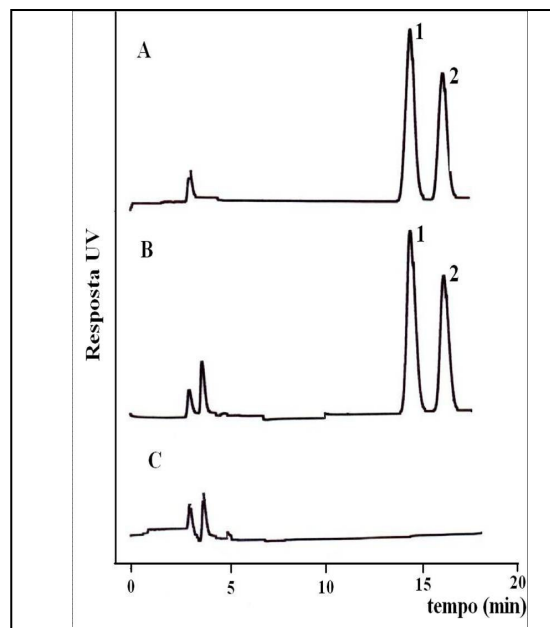


Figura 22. Cromatograma (CLAE-UV 247 nm, C18 (250 x 4,6 mm DI, 5 μ m), metanol:água (50:50), vazão de 1 mL min⁻¹, vol. injeção de 20 μ L) (A) solução mista dos padrões (2,5 mg L⁻¹) [hexazinona (1), tebutiurôm (2)]; (B) amostra de solo fortificada (1,25 mg kg⁻¹); (C) amostra de solo testemunha. Metanol como solvente extrator.

4.9.2 Avaliação da eficiência do método para determinação dos herbicidas hexazinona e tebutiurôm em solo e solo-vinhaça

A eficiência do método proposto, descrita no item 3.10.3, para a determinação de hexazinona e tebutiurôm em solo foi avaliada a partir dos resultados de exatidão e precisão obtidos com estudos de recuperação de amostra de solo fortificada em três níveis de fortificação, 0,25; 0,5 e 1,25 mg kg⁻¹. A Tabela 18 mostra a eficiência do método quanto à exatidão e precisão. A Figura 23 apresenta de forma esquemática a eficiência da recuperação dos herbicidas.

Tabela 18. Eficiência da recuperação dos herbicidas hexazinona e tebutiurôm em amostras de solo fortificadas (0,25; 0,5 e 1,25 mg kg⁻¹).

Herbicidas	Nível fortificação (mg kg ⁻¹)		
	0,25	0,5	1,25
	% Recuperação* (CV)	% Recuperação* (CV)	% Recuperação* (CV)
Hexazinona	102 (98-105) (3)	102 (98-108) (4)	98 (94-104) (4)
Tebutiurôm	96 (92-98) (2)	98 (96-102) (3)	96 (91-101) (5)

*média de 5 repetições

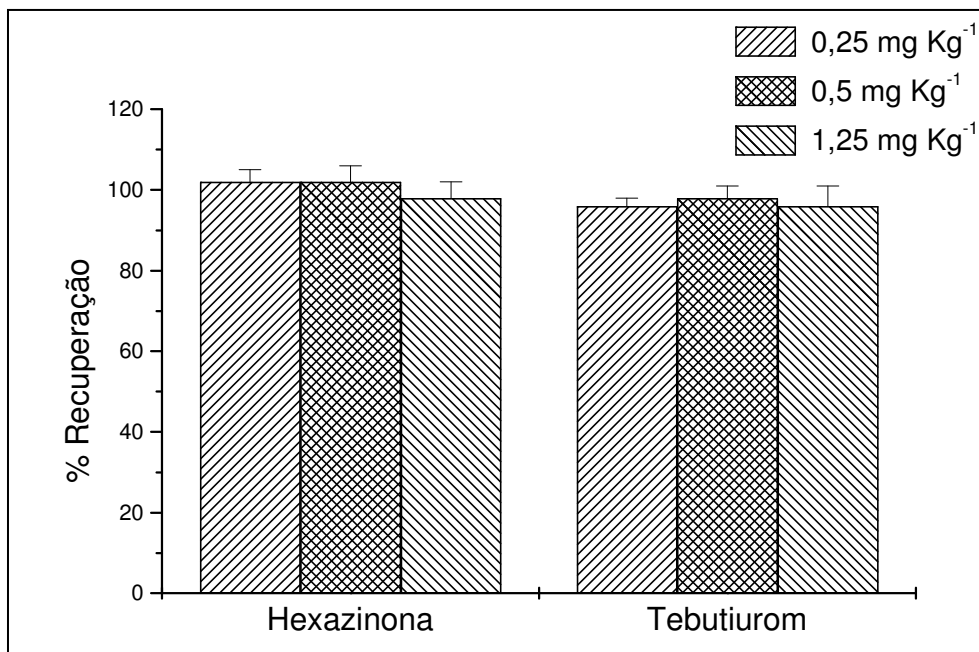


Figura 23. Eficiência da recuperação dos herbicidas hexazinona e tebutiurum em amostras de solo fortificadas (0,25; 0,5 e 1,25 mg kg⁻¹).

Os resultados da Tabela 18 demonstram a eficiência do método proposto para a determinação dos pesticidas estudados quanto à exatidão (% recuperação) e à precisão (coeficiente de variação) para os três níveis de fortificação estudados em um curto espaço de tempo (repetitividade) e em diferentes dias (precisão intermediária).

Considerando o uso da vinhaça na irrigação da cultura de cana-de-açúcar, o desempenho do método foi avaliado para a determinação dos pesticidas hexazinona e tebutiurum em solo-vinhaça fortificado (0,25 mg kg⁻¹). A precisão e exatidão do método foram consideradas adequadas, considerando os resultados obtidos para hexazinona, média de recuperação igual a 104 % (99-107) com coeficiente de variação de 3 %, e para tebutiurum, média de recuperação igual a 99 % (91-103) com coeficiente de variação de 5 %. A Figura 24 apresenta o cromatograma da amostra de solo-vinhaça, amostra testemunha e amostra fortificada (0,25 mg kg⁻¹).

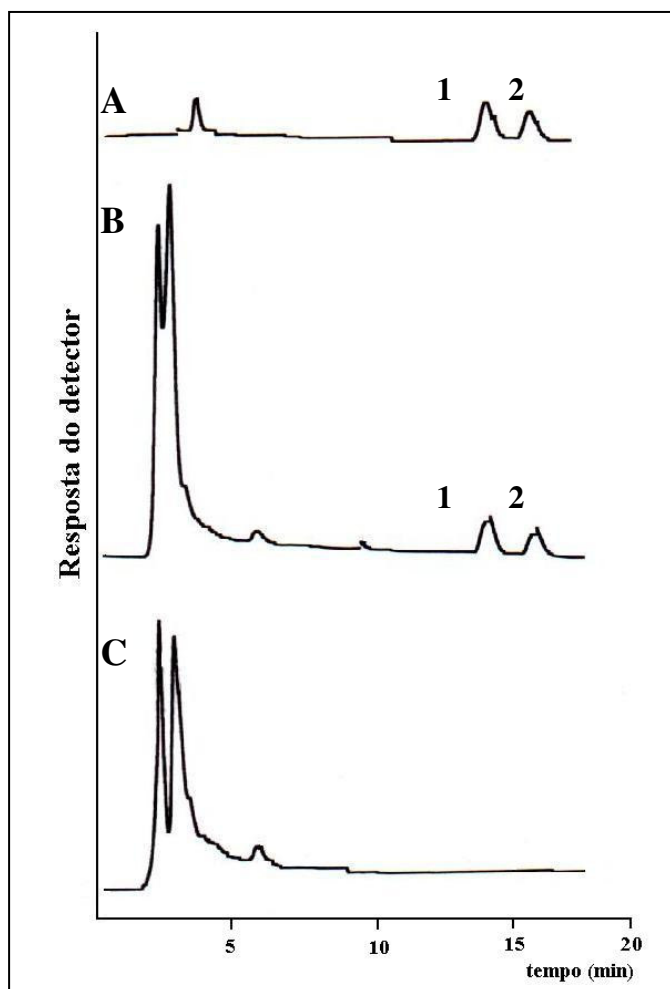


Figura 24. Cromatograma (CLAE-UV 247 nm, C18 (250 x 4,6 mm DI, 5 μ m), metanol:água (50:50), vazão de 1 mL min⁻¹, vol. injeção de 20 μ L). (A) solução mista dos padrões (0,5 mg/L) [hexazinona (1), tebutiurom (2)]; (B) amostra de solo-vinhaça fortificada (0,25 mg kg⁻¹); (C) amostra de solo-vinhaça testemunha. Metanol como solvente extrator.

4.9.3 Avaliação da eficiência do método para determinação simultânea dos herbicidas diurom, hexazinona e tebutiurom

A eficiência do método, proposto inicialmente para a determinação dos herbicidas hexazinona e tebutiurom, foi avaliada para a determinação do diurom, herbicida aplicado juntamente com hexazinona e tebutiurom na cultura da cana-de-açúcar. O estudo de recuperação foi realizado com amostra fortificada em dois níveis de fortificação: 0,25 e 2,0 mg kg⁻¹ (hexazinona e tebutiurom) e 0,26 e 2,57 mg kg⁻¹ (diurom). Essas doses contemplam as doses recomendadas, menor e maior, dos três herbicidas na cultura de cana-de-açúcar.

O método inicialmente proposto foi investigado para a extração do diurom utilizando uma segunda eluição com metanol (10 mL) para garantir a eficiência da extração. Uma única eluição com 20 mL de metanol comprovou a eficiência da extração do diurom. Os resultados apresentados na Tabela 19 e Figura 25 demonstram a eficiência do método para a

determinação simultânea dos três pesticidas, sendo a seletividade do mesmo apresentada nas Figuras 26 (solo) e 27 (solo-vinhaça).

Tabela 19. Eficiência da recuperação dos pesticidas estudados, diurom, hexazinona e tebutiurom.

Herbicidas	Nível de fortificação (mg kg ⁻¹)	% Recuperação* (CV, %)	
		Solo	Solo-vinhaça
Diurom	0,26	111 (101-119) (6)	115 (105-119) (5)
	2,57	86 (81-90) (4)	86 (84-87) (1)
Hexazinona	0,25	110 (108-114) (4)	109 (105-114) (3)
	2,0	102 (98-106) (4)	98 (95-99) (2)
Tebutiurum	0,25	111 (103-119) (6)	113 (106-119) (5)
	2,0	93 (85-99) (6)	93 (91-95) (2)

*média de 5 repetições

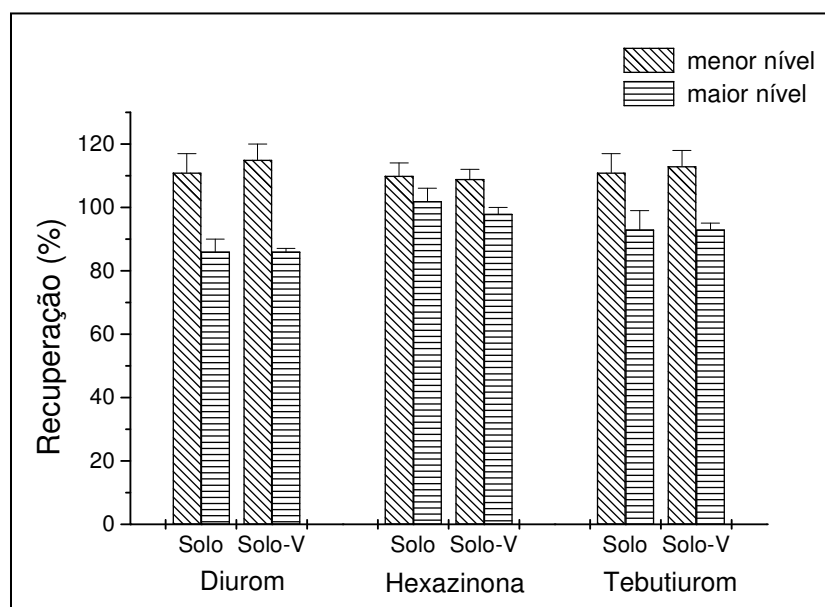


Figura 25. Eficiência da recuperação dos herbicidas diurom, hexazinona e tebutiurom em amostras de solo e solo-vinhaça fortificadas. Menor nível (0,25 mg kg⁻¹ hexazinona e tebutiurom e 0,26 mg kg⁻¹ diurom); maior nível (2,0 mg kg⁻¹ hexazinona e tebutiurom e 2,57 mg kg⁻¹ diurom). Solo-V – solo-vinhaça.

O maior nível de fortificação resultou na diminuição da recuperação dos três herbicidas. Essa diminuição pode ser devido à sorção dos herbicidas aos constituintes do solo ou aos grupos silanóis residuais presentes na sorvente (C18) do cartucho de extração em fase sólida. Embora os valores de recuperação tenham decrescido com o aumento do nível de

fortificação dos pesticidas, os valores obtidos encontram-se dentro do intervalo estabelecido para resíduos de pesticidas (70-120 %) (THIER; ZEUMER, 1987).

A diminuição do percentual de recuperação, em análise de resíduos de pesticidas, pode ser atribuída a possível formação de resíduo ligado. Os resíduos ligados representam compostos em solo, plantas ou animais que persistem na matriz na forma de composto original ou seu metabólito após extrações, sendo que o método de extração não deve alterar substancialmente os próprios compostos ou a estrutura da matriz (FÜHR et al., 1998⁶ apud LAVORENTI, 2002)

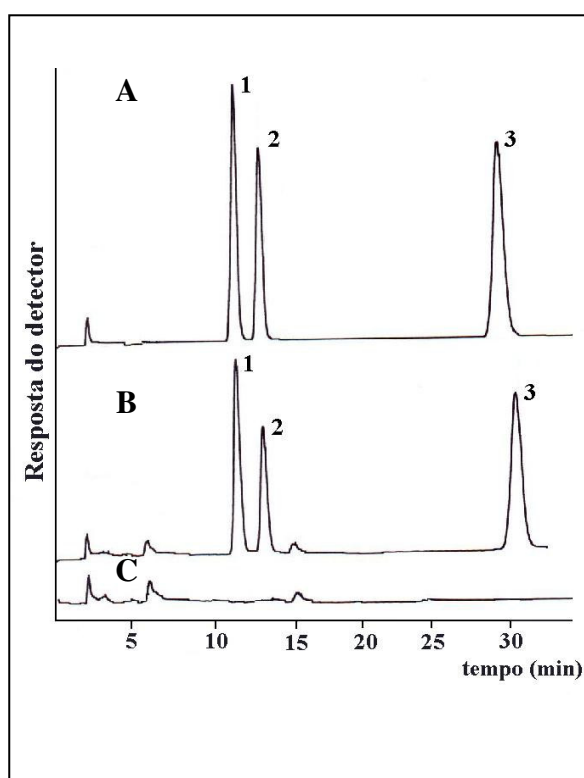


Figura 26. Cromatograma (CLAE-UV 247 nm, C18 (150 x 4,6 mm DI, 5 μ m), metanol:água (45:55), vazão de 1 mL min⁻¹, vol. injeção de 20 μ L) (A) solução mista dos padrões [hexazinona (1), tebutiuron (2) (5,0 mg L⁻¹); diuron (3) (5,1 mg L⁻¹); (B) amostra de solo fortificada (2,00 mg kg⁻¹ - hexazinona e tebutiuron; 2,57 mg kg⁻¹ - diuron); (C) amostra de solo testemunha. Metanol como solvente extrator.

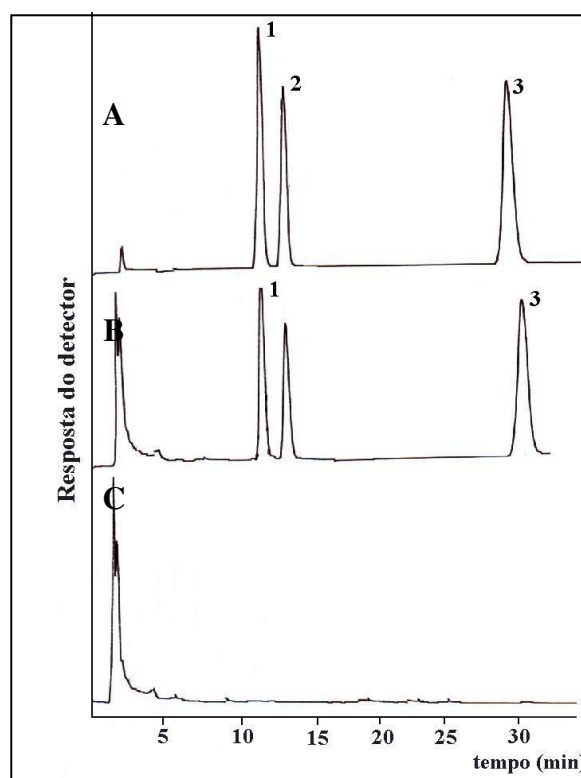


Figura 27. Cromatograma (CLAE-UV 247 nm, C18 (150 x 4,6 mm DI, 5 μ m), metanol:água (45:55), vazão de 1 mL min⁻¹, vol. injeção de 20 μ L) (A) solução mista dos padrões [hexazinona (1), tebutiuron (2) (5,0 mg L⁻¹); diuron (3) (5,1 mg L⁻¹); (B) amostra de solo-vinhaça fortificada (2,00 mg kg⁻¹ - hexazinona e tebutiuron; 2,57 mg kg⁻¹ - diuron); (C) amostra de solo-vinhaça testemunha. Metanol como solvente extrator.

4.9.4 Estudo da estabilidade dos pesticidas em amostra congelada

Geralmente, em análise de pesticidas em solo, há um intervalo de tempo entre as coletas do solo e análise do mesmo. Um procedimento efetuado para garantir a estabilidade da

⁶ FÜHR, F.; OPHOFF, O.; BURAUER, P.; WANNER, U.; HAIDER, K. **Pesticide bound residues in soil.** FÜHR, F.; OPHOFF, O. (Ed). P. 175-176, 1998.

amostra é o congelamento da mesma. Entretanto, o tempo que a amostra é mantida refrigerada deve ser investigado com o objetivo de avaliar a estabilidade da amostra e a não alteração da concentração dos analitos entre o período de coleta e análise.

Amostras de solo e solo-vinhaça fortificadas com hexazinona e tebutiurum ($0,25 \text{ mg kg}^{-1}$ - menor nível de fortificação) foram mantidas sob refrigeração (-18°C) por 3, 10 e 20 dias antes da análise. Os resultados, apresentados na Tabela 20, demonstram que é possível manter as duas amostras congeladas por até 20 dias sem modificação da concentração dos pesticidas. A Figura 28 apresenta de forma esquemática a eficiência da recuperação dos herbicidas.

Tabela 20. Estudo do tempo de congelamento (3, 10 e 20 dias) das amostras de solo e solo-vinhaça fortificadas com hexazinona e tebutiurum.

Herbicidas	Hexazinona		Tebutiurum	
	Solo	Solo-vinhaça	Solo	Solo-vinhaça
Dias	Recuperação*, % (CV, %)	Recuperação*, % (CV, %)	Recuperação*, % (CV, %)	Recuperação*, % (CV, %)
3	110 (99-114) (5)	106 (103-112) (3)	97 (88-107) (7)	93 (85-98) (6)
10	102 (99-102) (3)	95 (81-103) (9)	102 (98-108) (4)	93 (76-100) (10)
20	108 (104-115) (4)	107 (104-110) (2)	103 (98-109) (6)	105 (100-109) (3)

*média de 5 repetições

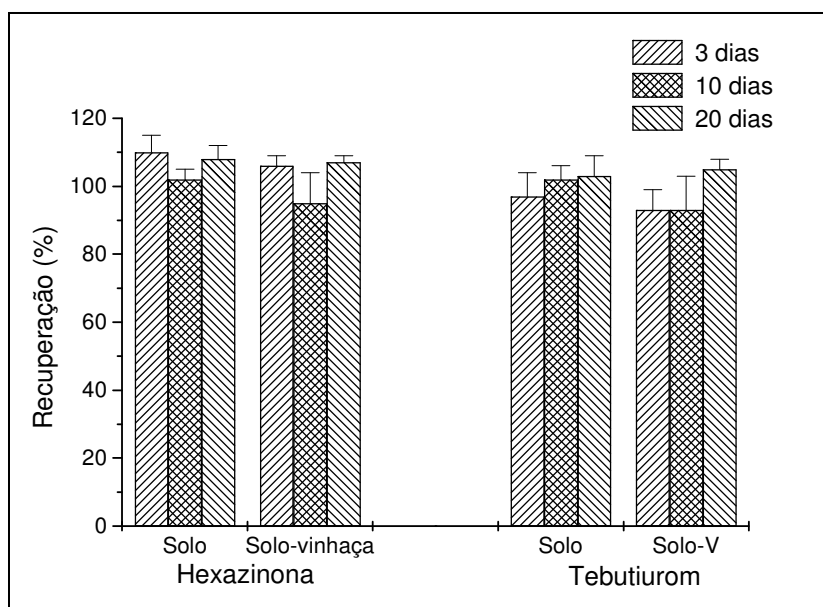


Figura 28. Estudo do tempo de congelamento (3, 10 e 20 dias) das amostras de solo e solo-vinhaça fortificadas com hexazinona e tebutiurum ($0,25 \text{ mg kg}^{-1}$).

Estudo de congelamento das amostras de solo e solo-vinhaça fortificadas com os três herbicidas (diurum, hexazinona e tebutiurum) por 20 dias resultou em bons valores de

recuperação nos dois níveis de fortificação investigados (Tabela 21). A Figura 29 apresenta de forma esquemática a eficiência da recuperação dos herbicidas.

Tabela 21. Estudo do tempo de congelamento (20 dias) das amostras de solo e solo-vinhaça fortificadas com diurom, hexazinona e tebutiurum.

Pesticidas	Nível de fortificação (mg kg ⁻¹)	% Recuperação* (CV, %)	
		Solo	Solo-vinhaça
Diurom	0,26	104 (98-112) (5)	116 (111-120) (3)
	2,57	91 (87-92) (2)	86 (78-91) (6)
Hexazinona	0,25	97 (93-101) (4)	105 (102-110) (3)
	2,0	101 (95-106) (4)	98 (90-104) (5)
Tebutiurum	0,25	100 (93-105) (5)	107 (100-112) (5)
	2,0	100 (98-101) (1)	96 (87-102) (7)

*média de 5 repetições

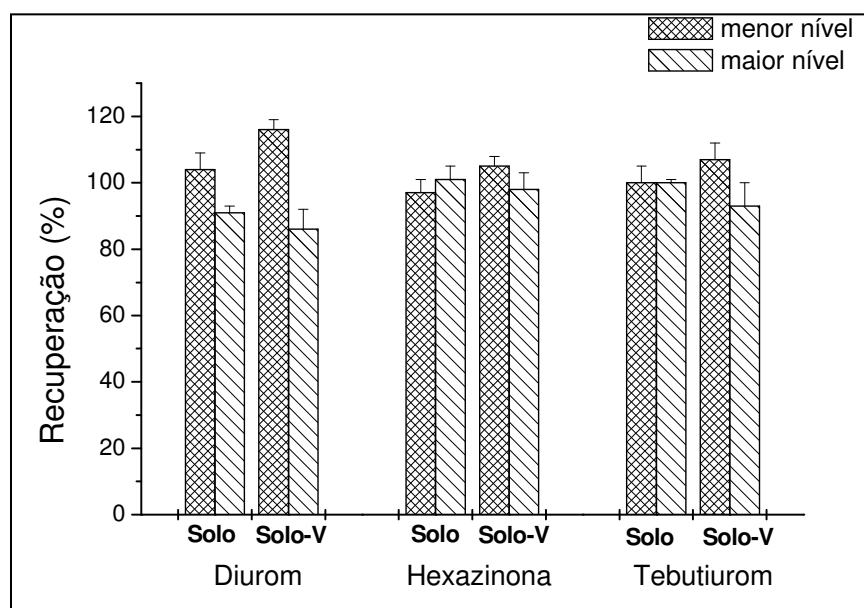


Figura 29. Estudo do tempo de congelamento (20 dias) das amostras de solo e solo-vinhaça fortificadas. Menor nível (0,25 mg kg⁻¹ hexazinona e tebutiurum e 0,26 mg kg⁻¹ diurom); maior nível (2,0 mg kg⁻¹ hexazinona e tebutiurum e 2,57 mg kg⁻¹ diurom). Solo-V – solo-vinhaça.

No estudo de estimativa do tempo de meia-vida dos herbicidas, o congelamento dos recipientes, contendo solo, foi necessário para inativação da atividade biológica e garantir o conteúdo dos herbicidas remanescentes no solo nos tempos pré-estabelecidos. O tempo máximo de 20 dias foi investigado por ser um tempo adequado para estudos que são realizados distantes do local de análise e requerem um grande número de experimentos.

4.10 Limite de detecção e quantificação do método para determinação dos pesticidas diurom, hexazinona e tebutiurom.

Os limites de detecção e quantificação foram calculados seguindo recomendações de Thier e Zeumer (1987) para análise de resíduos de pesticidas.

O limite de detecção (LD) é caracterizado pelo menor valor de concentração do analito na amostra para o qual um determinado método analítico produz um sinal, cujo valor difere com 95% de probabilidade daquele da amostra testemunha.

Uma substância é considerada detectada quando o valor da concentração encontrado na matriz é maior do que o LD.

O limite de quantificação (LQ) é definido em análise de resíduos como o menor valor de concentração do analito na amostra estudada, que satisfaça três condições (THIER; ZEUMER, 1987):

- (i) o LQ deve ser maior ou igual ao LD,
- (ii) a porcentagem de recuperação para o LQ deve ser igual ou maior do que 70%
- (iii) o coeficiente de variação do LQ deve ser igual ou menor do que 20%.

Brito (2001) enfatiza a importância do LD ser determinado em termos do desvio padrão de medidas da amostra controle. Esse procedimento reproduz as mesmas condições que o analito estará sujeito durante a análise.

Segundo Thier e Zeumer (1987), teoricamente, nenhum sinal deveria ser obtido para a amostra controle. Entretanto, sinais de “resíduos aparentes” podem ocorrer e são chamados sinais do branco. Eles podem ser devido a algumas causas que podem simular a presença dos resíduos como por exemplo:

- co-extrativos não removidos;
- impurezas de solventes ou reagentes ou
- ruídos do instrumento.

O LD pode ser estimado a partir dos resultados de um estudo de recuperação, utilizando as equações 13 e 14:

$$LD = \frac{2 \times t_{f,95} \times \sigma_{com}}{S} \quad (13) \quad \sigma_{com} = \sqrt{\frac{(m-1)\sigma_A^2 + (n-1)\sigma_B^2}{m+n-2}} \quad (14)$$

sendo:

σ_A - desvio padrão estimado a partir do estudo de recuperação com o menor nível de fortificação.

σ_B - desvio padrão obtido com a aplicação do método à amostra controle.

m - número de repetições da aplicação do método à amostra com menor nível de fortificação.

n - número de repetições da aplicação do método à amostra controle.

f - número de graus de liberdade, estimado por $m + n - 2$.

S - sensibilidade do método analítico, estimado pela média das concentrações obtidas no estudo de recuperação e pelo menor nível de fortificação.

A Tabela 22 apresenta os valores de limite de detecção do método proposto para a determinação do diurom, hexazinona e tebutiurom em solo e solo-vinhaça, seguindo modelo estatístico recomendado por Thier e Zeumer (1987). O limite de detecção foi calculado a partir dos resultados obtidos com o menor nível de fortificação estudado, $0,25 \text{ mg kg}^{-1}$ para hexazinona e tebutiurom e $0,255 \text{ mg kg}^{-1}$ para diurom.

Tabela 22. Limites de detecção do método proposto para os três pesticidas estudados.

Herbicidas	Limite de detecção do método (mg kg^{-1})	
	Solo	Solo-vinhaça
Diurom	0,042	0,035
Hexazinona	0,025	0,030
Tebutiuro	0,040	0,050

O limite de quantificação do método proposto, para hexazinona e tebutiurom é $0,25 \text{ mg kg}^{-1}$ e $0,26 \text{ mg kg}^{-1}$ para diurom (menor nível de fortificação estudado). Os resultados obtidos no estudo de recuperação com este nível concordaram com as três condições estipuladas por Thier e Zeumer (1987). O LQ foi maior do que o LD para todos os contaminantes estudados, as porcentagens de recuperação variaram entre 70-120 % e os coeficientes de variação foram menores do que 20 %.

Embora a legislação brasileira não apresente limites máximos para os herbicidas diurom, hexazinona e tebutiurom nas matrizes água e solo, os valores obtidos como limite de quantificação do método são similares aos valores estabelecidos pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (2005) como valores orientadores para alguns pesticidas no Estado de São Paulo.

4.11 Comparação entre o método proposto e os descritos na literatura para a determinação de resíduo dos herbicidas diurom, hexazinona e tebutiurum em solo

O método proposto foi comparado com métodos descritos na literatura que envolvem a mesma matriz e os contaminantes estudados. Os parâmetros comparados estão apresentados na Tabela 23.

O método proposto neste trabalho atende aos requisitos descritos por Sabik; Jeannot; Rondeau (2000) como sendo ideais para um método de amostra, apresentando rapidez, precisão, exatidão e baixo consumo de solvente, comparado com outras técnicas tradicionais como Soxhlet, agitação e sonicação.

Alguns trabalhos envolvem extensivos e trabalhosos procedimentos de *clean-up* ou requerem técnicas de extração especiais, quando a extração por fluido pressurizado é utilizada.

O método proposto neste trabalho evita o uso da mistura mais empregada nos trabalhos comparados, água e solvente orgânico (metanol e acetona) no procedimento de extração, eliminando assim longa etapa de concentração do extrato.

Outro aspecto importante a ser considerado refere-se aos parâmetros de validação, como os limites de detecção e quantificação, exatidão (% recuperação) e precisão (coeficiente de variação), necessários para a validação de um método analítico (RIBANI et al., 2004, CAUSON, 1997, FRANCO; DAVATZ; RICHERT, 1996). A Tabela 23 mostra que o método proposto apresenta boa precisão e exatidão concordando com os trabalhos que determinam alguns critérios de validação.

Tabela 23. Comparação entre métodos descritos na literatura com o método proposto para a determinação dos herbicidas diurom, hexazinona e tebutiurom em solo.

Pesticidas	Amostra (g)	Procedimento Analítico			Recuperação (CV, %)	LD, LQ (mg kg ⁻¹)	Referência
		Extração	Clean-up	Técnica Analítica			
Diurom, hexazinona, tebutiurom	4	EFS ^a (C-18; 20 mL MeOH)	-	CLAE-UV (FE: C18, 5 µm; FM: MeOH:H ₂ O 45:55; λ=247 nm)	76-120, 1-10	0,025-0,05, 0,25-0,26	Método proposto
Tebutiourom	25	Sonicação (20 mL MeOH:H ₂ O (55:45, v/v))	ELL ^b (40mL éter dietílico)	CLAE-UV (FE: C18, 10 µm; FM: MeOH:H ₂ O (45:55); λ=254 nm)	77-86 (4-5)		Smith Jr; Shuman; Lokey, 1984
Hexazinona, tebutiurom	20	Agitação (75 mL MeOH:H ₂ O (80:20) 1h; 25 mL 15 min)	CPG ^c	CLAE-UV (FE: fenil, 4 µm; FM: MeOH:H ₂ O (50:50); λ _{teb} =254 nm, λ _{hex} =249 nm)	98-102 (2)	0,005, s	Lyndon; Engelke, Helling, 1991
Hexazinona, metabólitos	50	Agitação (3x 68 mL MeOH:H ₂ O (4:1))	2mL acetato de chumbo EFS ^a (C-18, MeOH)	CLAE-UV (FE: C18; FM: ACN:H ₂ O (≠ proporções); λ _{teb} =254 nm)	s	s	Fischer; Michael, 1995
Hexazinona, tebutiurom, *	5	EFP ^d (acetona; 1500psi, 100 °C) Soxhlet (250 mL acetona, 18 h)	Na ₂ SO ₄ (10g)	CG-EM	EFP: 86-107 (4-7) Soxhlet: 88-96 (3-8)	s	Zhu et al., 2000
Diurom, **	100	Agitação (200 mL acetona:água (80:20), 1 h); ELL ^b (2x20 mL acetato de etila, 15 g NaCl)	CCD ^e (sílica gel)	CG-DCE /CG-EM	84-97 (s)	s	Rouchaud et al., 2000
Diurom, metabólitos	200	Sonicação (vol. MeOH = 2 x massa solo) 40 °C, 24 h	-	CLAE-UV (FE: C18; FM: ACN:H ₂ O (35:65); λ _{teb} =252 nm)	s	s	Goody; Chilton; Hamson, 2002
Diurom, metolaclo	5	Agitação (8 mL acetona, 10 min)	-	CLAE-DAD ^f (FE: RP-amida C16, 5 µm; FM: ACN:H ₂ O (50:50); 30 °C)	70-96 (2-8)	s	Caracciolo et al., 2005

CV: coeficiente de variação

s: não descrito

^a Extração em fase sólida^b Extração líquido-líquido^c Cromatografia em permeação em gel (60g Bio-Beads[®] SX-3; clorofórmio-hexano, 50:50)^d Extração por fluido pressurizado^e Cromatografia em camada delgada^f Detecção por arranjo de diodos

* Multi-resíduo de pesticidas: hexazinona, tebutiurom, alacloro, bromacil, metribuzim

** Multi-resíduo de pesticidas: diurom, clorotoluro, simazina, propizamida e diflufenicam

4.12 Estimativa do tempo de meia-vida dos herbicidas diurom, hexazinona e tebutiurom

A ação de um determinado pesticida sobre a praga alvo e sua capacidade de permanecer no ambiente é fortemente influenciada pela sua persistência no ambiente. Diversos fatores afetam a persistência dos pesticidas no solo: informações sobre pesticidas (dose aplicada, formulação e propriedades físicas e químicas), solo (tipo, conteúdo de umidade, temperatura, propriedades e manejo) e condições climáticas. A persistência de um pesticida é caracterizada pela sua capacidade de resistir à degradação causada por processos físicos, químicos e biológicos (GRUZDYEV; ZINCHKO; KALININ, 1988). O termo degradação não deve ser confundido com dissipação, termo mais abrangente que aborda o desaparecimento do pesticida por caminhos não específicos (WAGENET; RAO, 1990).

O termo degradação tem sido utilizado para a descrição de transformações de diferentes tipos, tais como formação de produtos mais tóxicos do que o composto inicial, inativação e completa mineralização. A degradação microbiana é apresentada como um dos fatores mais decisivos no comportamento e destino do pesticida no solo, embora a estabilidade das estruturas moleculares também exerça importante papel na persistência dos mesmos no ambiente (MUSUMECI, 1992).

Determinação do tempo de meia-vida de pesticidas em solo, isto é, o tempo necessário para que o pesticida seja degradado e atinja metade do valor da sua concentração inicial utilizada, vêm sendo realizada por diversos pesquisadores. Comparações entre as condições empregadas na condução de experimentos realizados em campo e em laboratório para esse propósito são apresentadas na Tabela 24. Os principais parâmetros que apresentam variações são: aplicação do pesticida individual ou em mistura; escolha da dose aplicada, uso de formulações comerciais ou solução padrão e intervalos de tempo para as análises.

Tabela 24. Condições utilizadas em experimentos para investigação do tempo de meia-vida de pesticidas no solo.

<i>Pesticidas</i>	<i>Procedimento</i>			<i>Técnica Analítica</i>	<i>Cálculo t_{1/2}</i>	<i>Referência</i>
	<i>Solo</i>	<i>Condições</i>	<i>Tempos após aplicação</i>			
Ametrina, atrazina, simazina e diurom (prod. comerciais)	Solo (40 % areia, 52 % argila). (aplicação anual durante 3 anos)	Estudo em campo	30, 60, 90, 120, 150 e 180 dias	Bioensaio (aveia)	-	Blanco; Oliveira, 1989
Atrazina, clorpirofos, cialotrina, endossulfam, metalocloro, simazina, trifluralina	Solo (~ 40 % areia; ~ 50 % argila)	Estudo em campo (lisímetro)	0, 0,625, 1, 2, 4, 6, 10, 14, 18, 22 e 28 dias.	CG-EM	Conc x tempo (bi-exponencial)	Laabs et al., 2000
Diurom (produto comercial)	Solo-calcáreo	Estudo em campo	1, 8, 15, 22, 29, 36 e 50 dias	CLAE-UV	-	Goody; Chilton; Harrison, 2002
Glifosato (2,16mg kg ⁻¹) sol. padrão	75 g (2 tipos de solo: 41 % areia, 46 % argila; 1 % areia, 91 % argila)	Frascos biométricos (25 °C).	2, 4, 8, 16, 24 e 32 dias	CLAE-UV (glifosato), Titulação (CO ₂)	Conc x tempo (1ª ordem)	Araújo et al., 2003
Acefato (radiomarcado e grau técnico)	50 g (40 % capacidade de campo; 47 % areia, 34 % argila)	Frascos biométricos (25 °C)	0, 3, 14, 28 e 64 dias	Espectrometria de cintilação líquida	Conc x tempo (1ª ordem)	Marchetti, Luchini, 2004
Endossulfam (grão técnico e padões)	200 g (70 % capacidade de campo; 2 tipos de solo: 47 % areia, 20 % argila; 66 % areia, 31 % argila)	DBO (30 °C)	0, 30, 60 e 90 dias	Espectrometria de cintilação líquida	-	Peres et al., 2004
Diurom, tebutiurom	2 tipos de solo: arenoso e argiloso	DBO (25 °C)	0, 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128 e 256 dias	CLAE-UV	Conc x tempo (bi-exponencial)	Matallo et al., 2005

- não indicado

Embora estudos realizados em campo representem as condições reais em que os pesticidas são aplicados na agricultura, eles resultam em dados altamente variáveis devido às múltiplas forças de dissipação e transporte que atuam simultaneamente. Estudos em laboratório são conduzidos sob condições controladas e apresentam como objetivo a investigação de processos isolados, como a biodegradação. A biodegradação é apresentada como uma das principais causas da degradação de diversos pesticidas (RACKE et al., 1997).

As condições empregadas para a estimativa do tempo de meia-vida neste estudo procuram atender ao procedimento descrito pela Organization for Economic Co-Operation and Development, (2002) para avaliação das transformações aeróbicas e anaeróbicas em solo.

A temperatura da câmara, igual a 30 °C, foi utilizada para tentar simular a temperatura média do Município de Araraquara.

Considerando a aplicação combinada dos herbicidas diurom, hexazinona e tebutiurum no combate às plantas daninhas no cultivo da cana-de-açúcar, solução mista dos padrões foi aplicada nas amostras de solo para atingir a dose máxima recomendada pelos fabricantes (diurom – 1400 g ha⁻¹, hexazinona – 396 g ha⁻¹ e tebutiurum – 1200 g ha⁻¹).

As concentrações remanescentes dos herbicidas em função do tempo de incubação (Tabela 25) estão apresentadas nas Figuras 30, 31 e 32.

Tabela 25. Concentração remanescente dos herbicidas em função do tempo.

<i>Tempo</i> (dias)	<i>Herbicidas</i>											
	<i>Diurom</i>				<i>Hexazinona</i>				<i>Tebutirom</i>			
	<i>A (µg g⁻¹)</i> (CV%)*	<i>AV (µg g⁻¹)</i> (CV%)*	<i>B (µg g⁻¹)</i> (CV%)*	<i>BV (µg g⁻¹)</i> (CV%)*	<i>A (µg g⁻¹)</i> (CV%)*	<i>AV (µg g⁻¹)</i> (CV%)*	<i>B (µg g⁻¹)</i> (CV%)*	<i>BV (µg g⁻¹)</i> (CV%)*	<i>A (µg g⁻¹)</i> (CV%)*	<i>AV (µg g⁻¹)</i> (CV%)*	<i>B (µg g⁻¹)</i> (CV%)*	<i>BV (µg g⁻¹)</i> (CV%)*
0	1,13 (4)	1,14 (3)	1,21 (3)	1,16 (9)	0,329 (10)	0,386 (9)	0,3291 (2)	0,3608 (11)	0,738 (13)	0,821 (1)	0,851 (0,8)	0,827 (1)
1	1,14 (6)	1,07 (3)	1,15 (4)	1,10 (1)	0,340 (7)	0,351 (6)	0,3077 (6)	0,3384 (3)	0,738 (6)	0,799 (4)	0,822 (8)	0,814 (5)
3	0,997 (3)	0,873 (2)	0,959 (6)	0,922 (0,1)	0,322 (2)	0,315 (3)	0,3039 (3)	0,3008 (2)	0,723 (5)	0,702 (7)	0,760 (3)	0,725 (5)
5	0,994 (0,3)	0,757 (7)	0,825 (3)	0,779 (5)	0,308 (1)	0,296 (1)	0,2696 (3)	0,2763 (0,2)	0,708 (2)	0,712 (15)	0,647 (1)	0,664 (15)
7	0,955 (3)	0,513 (4)	0,800 (8)	0,728 (5)	0,337 (1)	0,317 (2)	0,2721 (1)	0,2731 (2)	0,768 (8)	0,702 (3)	0,702 (3)	0,678 (2)
14	0,947 (2)	0,367 (6)	0,717 (12)	0,645 (3)	0,271 (1)	0,312 (4)	0,2666 (2)	0,2250 (1)	0,737 (14)	0,652 (10)	0,729 (0,03)	0,633 (2)
21	0,839 (8)	0,248 (8)	0,554 (1)	0,526 (7)	0,280 (4)	0,289 (2)	0,2273 (3)	0,2102 (0,1)	0,740 (4)	0,645 (3)	0,670 (2,4)	0,591 (1)
28	0,819 (1)	0,160 (17)	0,511 (9)	0,472 (2)	0,256 (9)	0,246 (4)	0,1753 (1)	0,1753 (1)	0,659 (5)	0,628 (0,3)	0,570 (10)	0,505 (0,3)
50	0,720 (2)	<LD	0,312 (18)	0,246 (2)	0,224 (7)	0,177 (2)	0,1179 (4)	0,1111 (3)	0,552 (14)	0,460 (12)	0,497 (9,5)	0,428 (8)

*média de três repetições; LD – limite de detecção do método (0,035 µg g⁻¹)

A – Solo A; AV – Solo AV; B – Solo B; BV – Solo BV

Solo A (principal constituinte argila); Solo B (principal constituinte: areia)

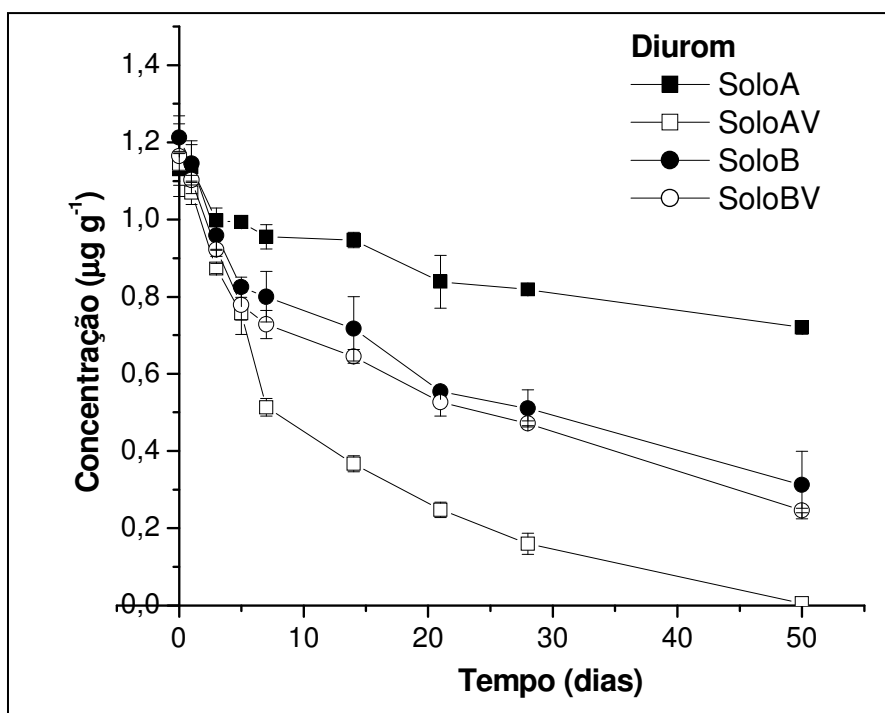


Figura 30. Degradação do Diurom ($C_{\text{inicial}} = 1,49 \mu\text{g g}^{-1}$) nos solos A, AV, B e BV.

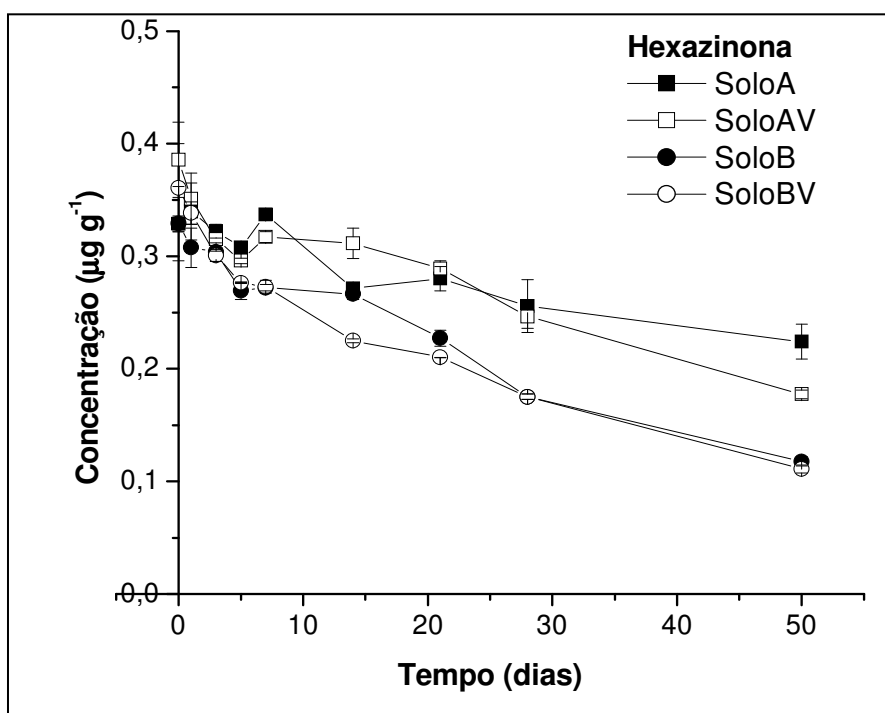


Figura 31. Degradação da hexazinona ($C_{\text{inicial}} = 0,328 \mu\text{g g}^{-1}$) nos solos A, AV, B e BV.

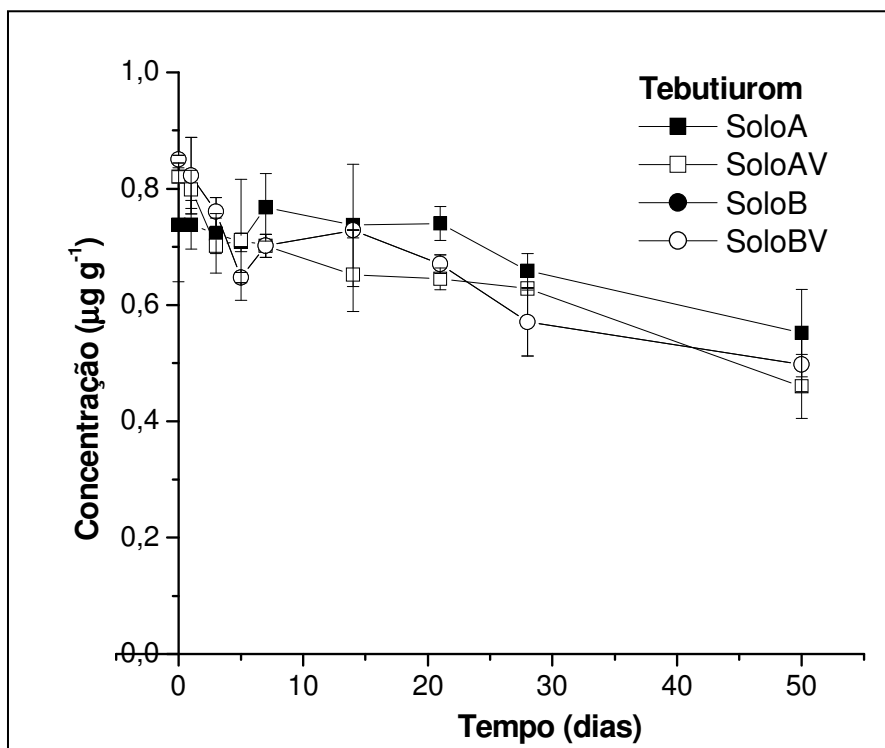


Figura 32. Degradação do Tebutiuram ($C_{\text{inicial}} = 0,996 \mu\text{g g}^{-1}$) nos solos A, AV, B e BV.

Comparando de forma preliminar as Figuras 30, 31 e 32, pode-se observar maior degradação do diurom, quando comparado com hexazinona e tebutiuram.

A partir das concentrações dos herbicidas remanescentes no solo, foi possível obter o melhor modelo cinético para representação da degradação dos herbicidas. A ordem das reações foram determinadas construindo gráficos de $\ln(C/C_{\text{inicial}})$ em função do tempo (equação 15) e $1/(C)$ em função do tempo (equação 16), sendo C e C_{inicial} as concentrações final e inicial, respectivamente (ATKINS, 1999).

$$\ln \frac{C}{C_{\text{inicial}}} = -kt \quad (1^{\text{a}} \text{ ordem}) \quad (15)$$

$$\frac{1}{C} = -kt \quad (2^{\text{a}} \text{ ordem}) \quad (16)$$

Bons valores de coeficiente de correlação (R^2) (Tabela 26) indicaram a obtenção de cinética de degradação de primeira ordem para os três herbicidas nos diferentes tipos de solo e tratamentos. Neste tipo de reação, a concentração dos herbicidas diminui exponencialmente com o tempo e o valor do tempo de meia-vida independe da concentração inicial da substância. As curvas da regressão estão apresentadas no **APÊNDICE A**.

Tabela 26. Equações da cinética de degradação dos herbicidas.

Solo	Equação da reta* (R ²)		
	Diurom	Hexazinona	Tebutiurum
A	$\ln(C/C_i) = -0,3369 - 0,0086t$ (0,9456)	$\ln(C/C_i) = 0,0559 - 0,0083t$ (0,9497)	$\ln(C/C_i) = -0,2713 - 0,0054t$ (0,8755)
AV	$\ln(C/C_i) = -0,1207 - 0,0996t$ (0,9753)	$\ln(C/C_i) = 0,0717 - 0,0131t$ (0,9548)	$\ln(C/C_i) = -0,2713 - 0,0054t$ (0,9557)
B	$\ln(C/C_i) = -0,3497 - 0,0259t$ (0,9775)	$\ln(C/C_i) = -0,0241 - 0,0197t$ (0,9862)	$\ln(C/C_i) = -0,2373 - 0,0102t$ (0,9088)
BV	$\ln(C/C_i) = -0,3879 - 0,0288t$ (0,9811)	$\ln(C/C_i) = -0,0005 - 0,0222t$ (0,9899)	$\ln(C/C_i) = -0,2640 - 0,0126t$ (0,9635)

* triplicata

Os tempos de meia-vida (equação 17) dos herbicidas foram calculados a partir dos coeficientes de degradação obtidos:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (17)$$

sendo k a constante da velocidade da reação (degradação).

A Tabela 27 apresenta os valores de tempo de meia-vida e as constantes de degradação dos herbicidas diurom, hexazinona e tebutiurum.

Tabela 27. Valores de tempo de meia-vida e constantes de degradação dos herbicidas.

Solos	Diurom		Hexazinona		Tebutiurum	
	t _{1/2} (dia)	k (dia ⁻¹)	t _{1/2} (dia)	k (dia ⁻¹)	t _{1/2} (dia)	k (dia ⁻¹)
	(CV)*	(CV)*	(CV)*	(CV)*	(CV)*	(CV)*
Solo A	80 (3) ac	0,0086(7)	84 (16) ac	0,0083(13)	128 (15) ac	0,0054(2)
Solo AV	7 (0,4) ad	0,0996(0,4)	53 (5) ac	0,0131(5)	73 (7) ad	0,0099(0,4)
Solo B	27 (9) be	0,0259(7)	35 (2) bd	0,0197(0,6)	68 (13) be	0,0102(9)
Solo BV	24 (1) be	0,0288 (0,1)	31(0,5) bd	0,0222(0,5)	55 (0,1) ae	0,0126(1)

*média de 3 repetições

Solo A (principal constituinte argila); Solo B (principal constituinte: areia)

Médias seguidas por letras distintas (na mesma cor) diferem entre si no nível de significância de 5%.

Para os três herbicidas, degradação mais rápida foi obtida no solo B quando comparado com o solo A. Quando comparado os solos AV e BV, nenhuma correlação pode ser feita, pois os herbicidas apresentaram comportamentos distintos nesses solos.

A vinhaça pode ter influenciado de alguma forma a degradação dos herbicidas quando adicionada ao solo A. Entretanto, nenhuma diferença foi observada na degradação dos herbicidas entre os solos B e BV.

Prata et al. (2000, 2001) sugerem que a vinhaça, considerada como uma fonte de carbono solúvel prontamente disponível, pode ter fornecido energia e carbono por meio da matéria orgânica para os microrganismos e resultado no aumento da degradação dos pesticidas ametrina e diurom em dois solos com diferentes texturas.

Classificando em ordem decrescente a persistência dos herbicidas (Tabela 28) pode-se observar que os herbicidas apresentam menor degradação no solo A.

Tabela 28. Classificação em ordem decrescente de persistência dos herbicidas

Diurom		Hexazinona		Tebutiurum	
t^{1/2} (dia)	Solo	t^{1/2} (dia)	Solo	t^{1/2} (dia)	Solo
80	A	84	A	128	A
27	B	53	AV	73	AV
24	BV	35	B	68	B
7	AV	31	BV	55	BV

Solo A (principal constituinte argila); Solo B (principal constituinte: areia)

O maior conteúdo de argila do solo A (70 %) pode ter indisponibilizado os herbicidas para a ação dos microrganismos presentes no solo, exceto para o diurom, que apresentou maior degradação no solo AV. Os constituintes da vinhaça podem ter influenciado de alguma forma a degradação do diurom.

Algumas considerações, apresentadas na literatura (HURLE; WALKER, 1980⁷ apud WHISENANT; CLARY, 1987; ARAÚJO et al., 2003) são utilizadas para justificar o aumento da degradação dos herbicidas no solo neste estudo:

- o carbono orgânico pode ter influenciado na atividade microbiológica, considerando que a atividade microbiológica é geralmente maior em solos com maior teor de carbono orgânico. O conteúdo de carbono orgânico dos solos foi igual a 1,3; 1,4; 1,2 e 1,3 % para os solos A, AV, B e BV, respectivamente.
- o aumento da adsorção diminui a concentração dos herbicidas na solução do solo, diminuindo a degradação. Essa consideração será avaliada a partir dos resultados do estudo de adsorção;
- a quantidade de nutrientes disponível para os microrganismos na amostra de solo que recebeu aplicação de vinhaça (CTC: AV = 74, BV = 91 mmolc dm⁻³) pode ter estimulado a

⁷ HURLE, K.; WALKER, A. In: HANCE, R. J. (Ed.). **Interactions between herbicides and the soil**. New York: Academic Press, 1980. p. 83-122.

degradação mais rápida dos herbicidas quando comparado com os solos sem aplicação de vinhaça (CTC: A = 50, B = 72 mmolc dm⁻³);

- estabilidade relacionada com a estrutura molecular. Maior persistência do tebutirom pode ser atribuída à estabilidade da sua estrutura química. Um número maior de estruturas de ressonância, devido aos pares de elétrons dos átomos de nitrogênio e enxofre e das duplas ligações entre os átomos de carbono-oxigênio e carbono-nitrogênio, confere maior estabilidade a molécula do tebutirom comparada com as do diurom e hexazinona.

A atividade microbiológica foi reconhecida como fator importante na degradação dos herbicidas metalocloro e diurom em um experimento empregando solos microbiologicamente ativo e esterilizado (CARACCILO et al., 2005). O $t_{1/2}$ obtido para diurom em experimento em laboratório como solo mantido a 21°C e umidade controlada a 65-70 % da capacidade de campo do solo foi de 15 dias. Para solo esterilizado, $t_{1/2}$ foi igual a 129 dias.

O alto $t_{1/2}$ do diurom no solo A (80 dias) comparado com o solo AV e B pode ser devido à baixa atividade microbiana do solo.

Com o objetivo de avaliar os danos causados a plantas sensíveis pela bioatividade do diurom e outros pesticidas, Blanco e Oliveira (1989) realizaram um experimento em campo (solo argiloso) durante três anos, com aplicações anuais dos produtos comerciais dos pesticidas. Análises do solo demonstraram que a persistência do diurom foi menor do que 60 dias. A rápida inativação desse herbicida foi justificada pelas condições de altas temperaturas e pelo aumento do regime pluvial após as aplicações. Nenhum efeito cumulativo no solo, no período estudado, nem percolação para camadas de 10 a 30 cm de profundidade foram observados.

Laabs et al. (2000) relataram que a rápida degradação de pesticidas empregados na cultura de milho e soja, em solos brasileiros, em comparação com locais de clima temperado foi provavelmente devido ao aumento da degradação química e microbiológica ocasionada pelo aumento da temperatura.

É importante ressaltar que os valores de $t_{1/2}$ dos pesticidas determinados no campo são menores do que em condições controladas de laboratório, como consequência dos múltiplos processos de degradação que podem ocorrer e das perdas por volatilização e amostragem inadequada (WAGNET; RAO, 1990).

A partir do 5º (solo AV) e 7º dia (solos B e BV) até o final do período de incubação dos solos (50 dias), foi verificada a diminuição gradativa na concentração do diurom e aparecimento de um pico cromatográfico próximo ao tempo de retenção do diurom. No tempo

de 50 dias, não foi possível detectar a presença do diurom, sendo sua concentração menor do que o limite de detecção do método ($0,035 \mu\text{g g}^{-1}$). O metabólito formado a partir da perda de uma metila, DCPMU (N'-(3,4-diclorofenil)-N-metilurea), foi a substância que apresentou maior porcentagem de recuperação após 50 dias da aplicação do diurom em solo durante um estudo de campo realizados por (GOODDY; CHILTON; HARRISON, 2002).

Giacomazzi e Cochet (2004) alertam para a importância da investigação de metabólitos em estudos toxicológicos e de biodegradação, pois alguns produtos de degradação podem ser mais tóxicos e resultar em maior impacto ambiental. Essas informações podem ser úteis para definirem o impacto ambiental real causado por um contaminante.

Segundo a classificação apresentada pelo Manual de Testes para a Avaliação de Ecotoxicidade de Agentes Químicos (BRASIL, 1998), suspenso pela Portaria n° 59 de 24 de abril de 2001 (INSITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS, 2001), para a persistência dos produtos, os herbicidas estudados apresentam: persistência média ($90 < t_{1/2} < 180$ dias): tebutiurom-solo A; persistência reduzida ($30 < t_{1/2} < 90$ dias): diurom-solo A; hexazinona: solos-A, AV, B e BV; tebutiurom-solos AV, B e BV; e não persistentes ($t_{1/2} < 30$ dias): diurom-solos AV, B, BV. Entretanto essa classificação é apresentada para estudos em laboratório, não sendo influenciados por fatores ambientais que podem aumentar ou diminuir a persistência desses produtos no solo.

4.13 Estudo de adsorção

Adsorção é definida como o acúmulo de substâncias químicas nas interfaces solo-água ou solo ar. O termo adsorção é usado para referenciar processos reversíveis envolvidos na atração de substâncias químicas pela superfície das partículas do solo e retenção dessas substâncias por um tempo dependente da sua afinidade pela superfície. Na prática, a adsorção é usualmente determinada pela perda da substância química a partir de uma solução, sendo freqüentemente substituída pelo termo sorção, referente aos processos de retenção mais gerais, sem distinção entre processos específicos de adsorção, absorção e precipitação (KOSKINEN; HARPER, 1990).

O fenômeno de sorção pode ser classificado como químico, na qual estão envolvidas energias de ativação do processo com transformação das substâncias, e físico, cuja energia é mais baixa e a natureza química das espécies envolvidas é preservada. Normalmente, a sorção no sistema solo-pesticida é do tipo físico, não ocorrendo, portanto, alteração na estrutura dos pesticidas (CHENG, 1990).

Testes de adsorção servem como indicador do potencial de acúmulo de um pesticida no solo (RACKE et al., 1997). Nestes testes, assume-se que o equilíbrio entre o pesticida remanescente na solução e o adsorvido na superfície das partículas do solo é alcançado.

O equilíbrio pode ser simplificado pela expressão $C_e \rightleftharpoons C_s$, sendo C_e o pesticida na solução e C_s o pesticida sorvido. A relação entre pesticida sorvido e presente na solução pode ser apresentada pelo coeficiente de distribuição $K_d = [C_s]/[C_e]$. Nesta expressão, C_s depende linearmente de C_e , entretanto essa condição não é sempre verdadeira. Embora seja questionável se o equilíbrio é mesmo alcançado e se as condições de laboratório representam o sistema real do solo, simplificações pelo uso de isotermas de adsorção são apontadas para a obtenção de informações sobre o mecanismo de adsorção (KOSKINEN; HARPER, 1990).

Isotermas de adsorção são representações gráficas da quantidade de soluto adsorvido em função da concentração desse soluto na solução em equilíbrio (DEMUNER et al., 2005).

Em um estudo sobre a relação entre os mecanismos de adsorção de um soluto às superfícies sólidas e o tipo de isoterma de adsorção obtida, Giles et al. (1960) dividiram as isotermas de solutos orgânicos em quatro classes, de acordo com a inclinação inicial da curva e, cada classe, por sua vez, em vários subgrupos, baseados na forma das partes superiores da curva (Figura 33). As principais classes são: Curvas S (*Spherical*), inclinação linear e convexa, indicando adsorção inicial baixa e aumentada à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta; L (*Langmuir*), diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta; H (*High affinity*), alta afinidade pelo soluto adsorvido; e C (*Constant partition*), partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente.

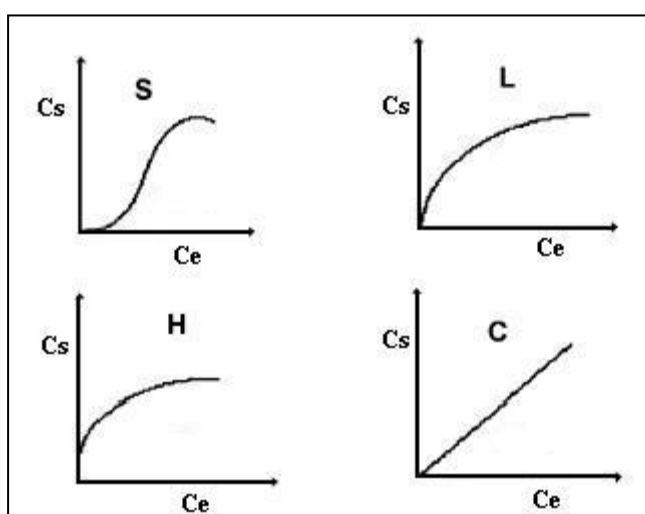


Figura 33. Classificação das isotermas de adsorção. C_s - quantidade de herbicida sorvido por grama do solo; C_e - concentração do herbicida na solução em equilíbrio com o solo (FALONE; VIEIRA, 2004 modificado).

Existem vários modelos que vêm sendo empregados para descrever a sorção de pesticidas em solos, todavia, o modelo de Freundlich é o mais utilizado (DEMUNER et al., 2005).

A equação de Freundlich, que foi inicialmente usada para descrever a adsorção de gases e adsorção de solutos, é um modelo de adsorção empírico que tem sido largamente empregado para descrever a química do solo em questões ambientais. Esse tipo de isoterma pode ser expressa pelas equações 18 e 10 (SPARKS, 1995a):

$$C_s = K_d C_e^{1/n} \quad (18)$$

$$\log C_s = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (10)$$

sendo:

C_s : quantidade de herbicida sorvido por grama do solo ($\mu\text{g g}^{-1}$);

K_f : coeficiente de adsorção;

$1/n$: grau de linearidade da adsorção;

C_e : concentração do herbicida na solução em equilíbrio com o solo (mg L^{-1}).

K_f e $1/n$ são parâmetros de regressão característicos para cada sistema solo-pesticida.

A equação de Freundlich sugere que a energia de adsorção decresce logarithmicamente à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo soluto (ALLEONI; CAMARGO; CASAGRANDE, 1998).

Uma simplificação da isoterma de Freundlich é obtida quando $n = 1$, obtendo uma isoterma linear ($C_s = K_d C_e$). Neste caso a constante K_f é semelhante ao coeficiente de distribuição K_d . A relação linear é uma simplificação desejável para modelos ambientais complexos (GREEN; HARICKOFF, 1990).

Prata e Lavorenti (2002) apresentam definições para os principais coeficientes relacionados à sorção dos pesticidas: K_d (coeficiente de partição, ou de sorção linear), K_f (coeficiente de Freundlich para sorção ou dessorção) e o K_{oc} (coeficiente linear normalizado para o carbono orgânico).

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

O coeficiente de Freundlich (K_f) é um parâmetro extraído da equação de Freundlich para isotermas ($C_s = K_f C_e^{1/n}$), sendo C_s a concentração sorvida da molécula, C_e a concentração em solução e $1/n$ o grau de linearidade da isoterma. Neste sentido, K_f , assim como K_d , refere-se a sorção, entretanto, considera o efeito da concentração.

O K_{oc} é a normalização do K_d em função do conteúdo de carbono orgânico do solo [$K_{oc} = (K_d/C_{org}).100$]. Como a sorção na 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 o conteúdo de carbono orgânico do solo, pode-se estimar o valor de K_d .

Isotermas de Freundlich e Linear vêm sendo empregadas em estudos de adsorção que avaliam o coeficiente de partição dos pesticidas entre a solução e as partículas do solo. A Tabela 29 apresenta uma comparação entre as condições empregadas por trabalhos apresentados na literatura, enfocando os seguintes parâmetros: relação massa da amostra/volume da solução, concentração dos pesticidas e técnica analítica.

Tabela 29. Estudos de adsorção de pesticidas em solo.

Pesticidas	Procedimento		Técnica Analítica	Cálculo K_d/K_f	Referência
	Solo	Condições			
Hexazinona, tebutiurum e sulfometurom metílico	6 tipos de solo (5 intervalos profundidade)	5 g solo; 10 mL solução padrão dos pesticidas em CaCl_2 0,01 mol L ⁻¹ . Agitação horizontal (24 h, 25 °C); centrifugação (5 min, 10.000 rpm)	Espectrometria de cintilação líquida	$K_d=C_s/C_e$	Koskinen; Stone; Harris, 1996
Diurum	3 tipos de solo (2 profundidades)	5 g solo; 25 mL solução padrão do pesticida CaCl_2 0,01 mol L ⁻¹ ; 5 concentrações). Agitação horizontal (24 h); centrifugação (30 min, 500 g)	CLAE-UV	Isotermas* Linear, Freundlich, Lambert, Langmuir	Souza, Boeira, Gomes, 2000
Hexazinona, alaclor, atrazina, dicamba, imazetapir, metsulfurom metílico, nicosulfurom, simazina, sulfometurom metílico	6 tipos de solo (0 - 20 cm)	10 g solo; 10 mL solução padrão dos pesticidas em CaCl_2 0,01 mol L ⁻¹ . Agitação horizontal (24 h); centrifugação (30 min, 500 g)	Espectrometria de cintilação líquida	$K_d=C_s/C_e$	Oliveira Junior; Koskinen; Ferreira, 2001
2,4-D	5 tipos de solo	5 g solo; 10 mL solução padrão do pesticida em CaCl_2 0,01 mol L ⁻¹ . Agitação horizontal (24 h, 25 °C); centrifugação (20 min, 10.000 rpm)	CLAE-UV	$K_d=C_s/C_e$	Spadotto, Matallo, Gomes, 2003
Atrazina, clorpirofos, cialotrina, endossulfam, metalocloro, simazina, trifluralina	1 tipo de solo (0 - 10 cm)	10 g solo; 50 mL solução dos pesticidas (grau técnico) em CaCl_2 0,01 mol L ⁻¹ . Agitação horizontal (48 h, 21 °C); centrifugação (20 min, 10.000 rpm)	EFS ^a CG-EM	$K_d=C_s/C_e$	Laabs et al., 2000
Acefato	1 tipo de solo (0 - 20 cm)	10 g solo; 50 mL solução do pesticida (grau técnico) em CaCl_2 0,01 mol L ⁻¹ , 7 concentrações). Agitação horizontal (24 h)	Espectrometria de cintilação líquida	$K_d=C_s/C_e$ Isoterma* de Freundlich	Marchetti, Luchini, 2004
Imidaclopride, carbofuram	8 tipos de solo (2 profundidades)	5 g solo; 23 mL solução CaCl_2 0,01 mol L ⁻¹ ; 2 mL solução padrão dos pesticidas-5 concentrações). Agitação horizontal (24 h, 21 °C); centrifugação (10 min, 4.500 rpm)	CLAE-UV	Isotermas* Linear, Freundlich	Yazgan et al., 2005

^a Extração em fase sólida

* Isotermas - Linear: $C_s = K_d C_e$; Freundlich: $C_s = K_f C_e^N$; Lambert: $C_s = K_1 C_e + K_2 C_e^2$; Langmuir: $C_s = (K_d C_e)/(1 + w C_e)$

Embora os testes de adsorção sejam, na maioria dos casos, conduzidos com substâncias radiomarcadas, procedimentos internacionalmente reconhecidos apresentam como alternativa o uso de padrões não radiomarcados, desde que a quantificação seja realizada por métodos analíticos validados.

As condições utilizadas nesse estudo procuram atender ao procedimento estipulado pela Organization for Economic Co-Operation and Development usando método de equilíbrio *batch*. Neste método, adsorção representa a ligação do pesticida com a superfície das partículas do solo, não distinguindo entre diferentes processos de adsorção (física e química).

As curvas analíticas dos pesticidas foram obtidas a partir dos experimentos denominados branco (solução dos padrões em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ submetidos aos procedimentos descritos no item 3.12). Esse procedimento foi realizado para evitar possível interferência da adsorção dos pesticidas nos frascos (erlenmeyers) utilizados para a agitação. Nenhum interferente foi observado nas amostras testemunhas (solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e solos A, AV, B e B) (Figura 34).

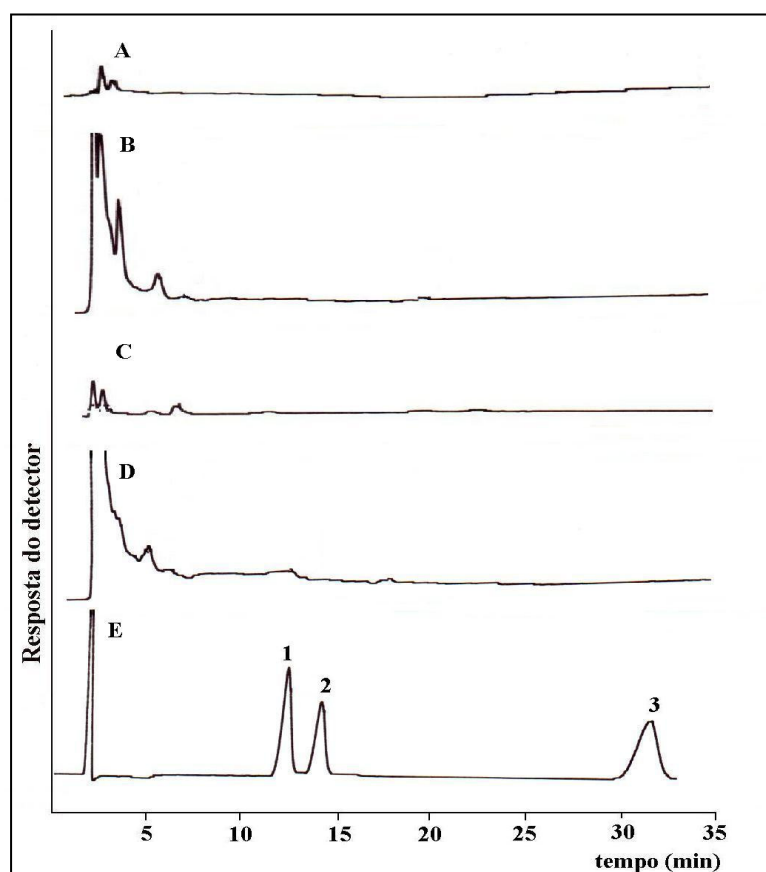


Figura 34. Cromatogramas (CLAE-UV 247 nm, C18 (150 x 4,6 mm DI, 5 μm), metanol:água (45:55), vazão de 1 mL min^{-1} , vol. injeção de $20 \mu\text{L}$). (A) amostra controle Solo A; (B) amostra controle Solo AV; (C) amostra controle Solo B; (D) amostra controle Solo BV; (E) solução mista dos padrões em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ [hexazinona (1), tebutiurom (2) ($2,0 \text{ mg L}^{-1}$); diurom (3) ($2,4 \text{ mg L}^{-1}$)].

O valor da menor concentração empregada no estudo de adsorção foi selecionado em função do limite de quantificação do equipamento utilizado (CLAE-UV).

As Figuras 35, 36 e 37 apresentam as isotermas Linear e de Freundlich, sem regressão linear, para os herbicidas diurom, hexazinona e tebutiurom, respectivamente, nos solos A, AV, B e BV, obtidas com soluções individuais e mista dos herbicidas. O pH das soluções em contato com os solos variou entre 5,5-6,0 não influenciando na protonação das bases fracas hexazinona e tebutiurom, devido aos valores de pK_a de 1,1 e 1,2, respectivamente. A partir dos valores obtidos pela regressão linear dessas isotermas (**APÊNDICE B**) foi possível obter os parâmetros apresentados na Tabela 30. Comparação entre os valores de K_d e K_f , obtidos a partir do estudo de adsorção com soluções individuais e mistas dos herbicidas, são demonstradas para os herbicidas dentro do mesmo solo/tratamento.

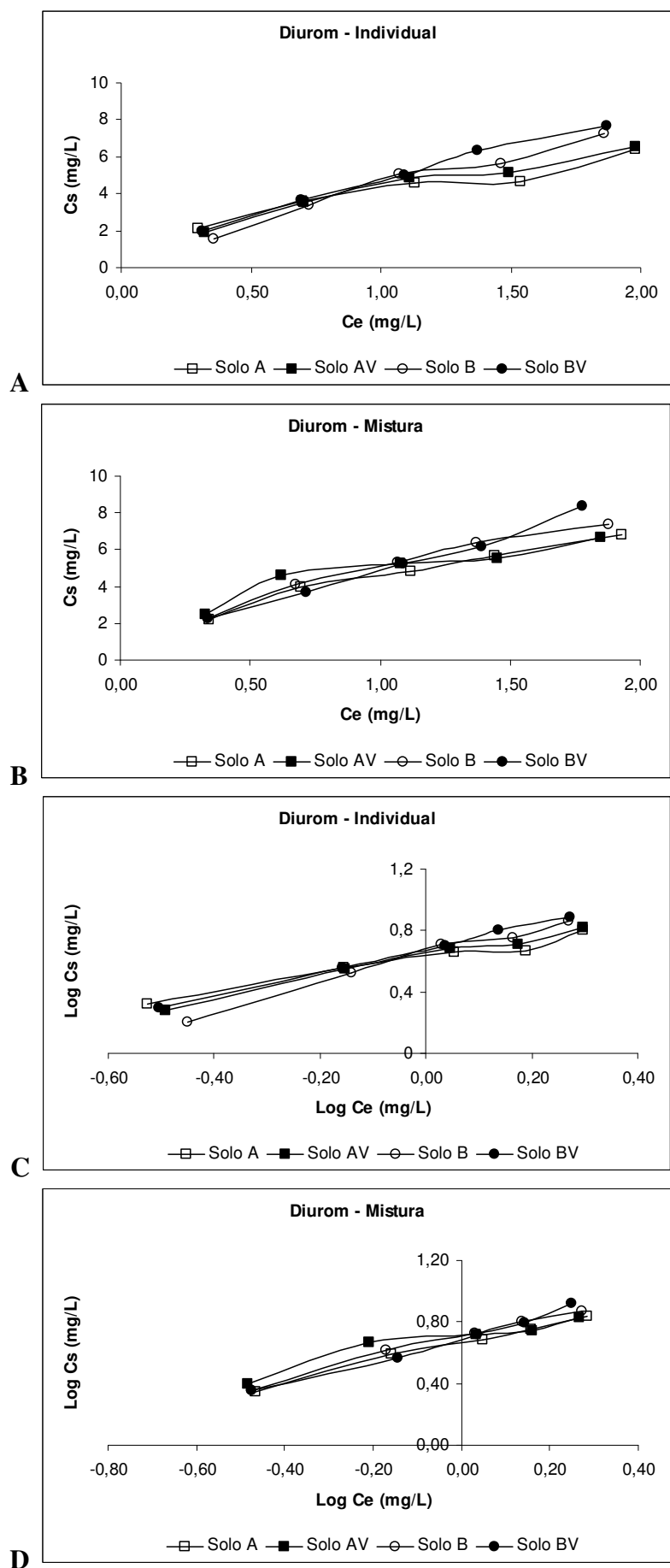


Figura 35. Representações das isotermas Linear (A e B) e de Freundlich (C e D) para o herbicida diurom.

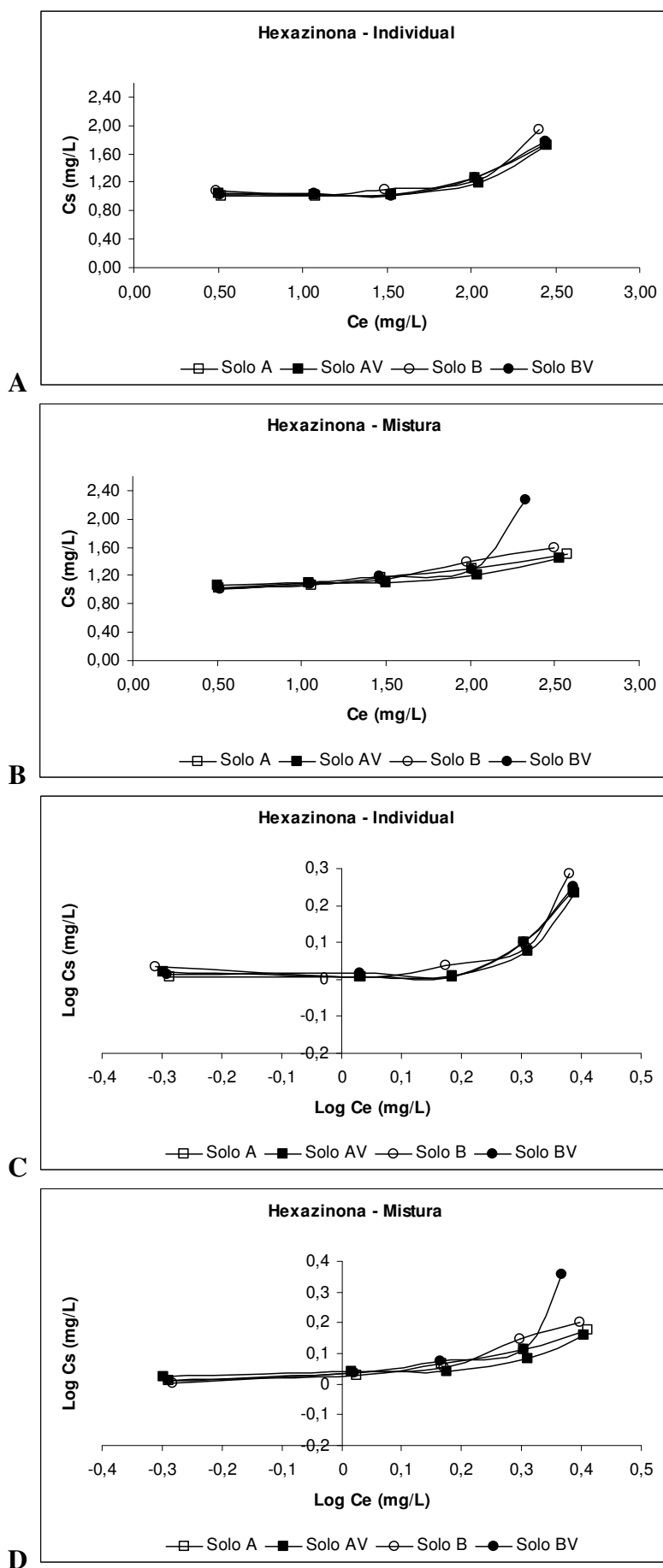


Figura 36. Representações das isotermas Linear (**A** e **B**) e de Freundlich (**C** e **D**) para o herbicida hexazinona.

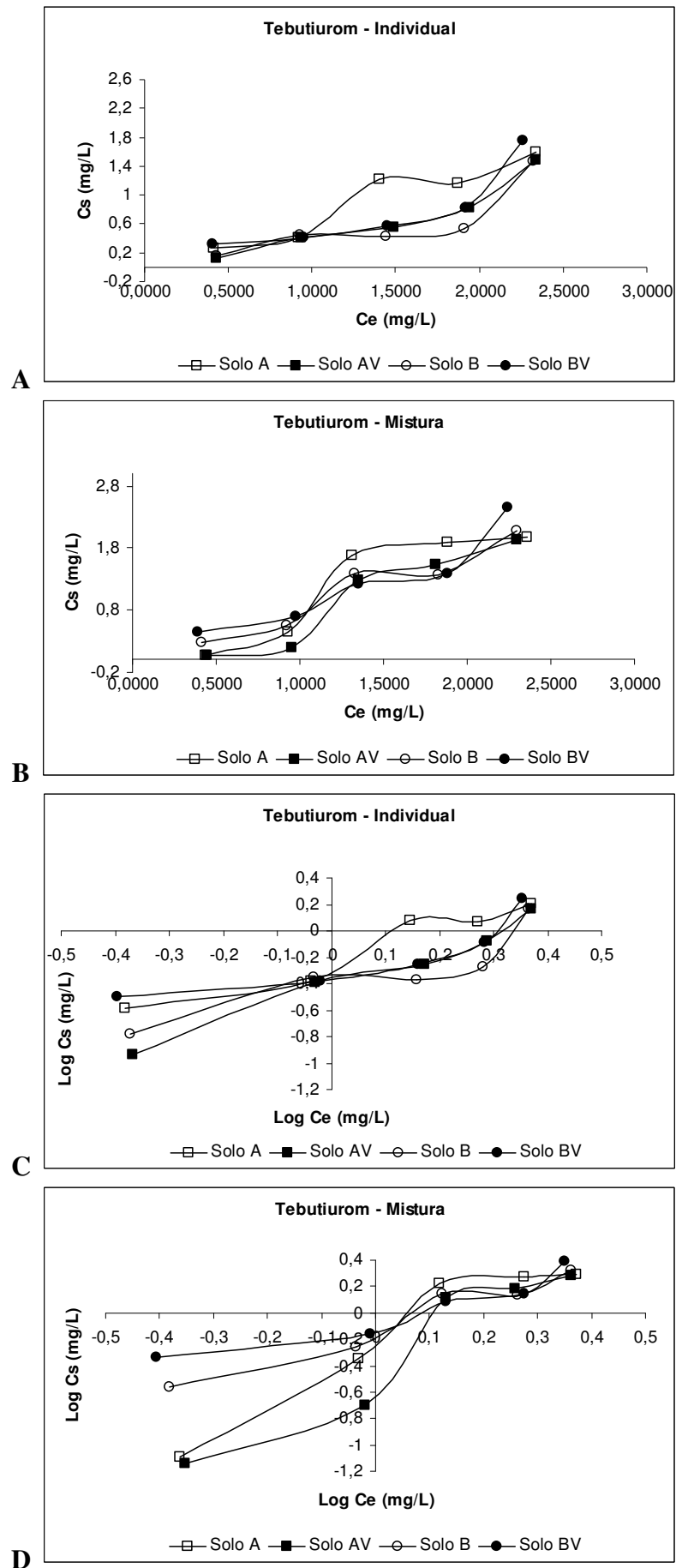


Figura 37. Representações das isotermas Linear (**A** e **B**) e de Freundlich (**C** e **D**) para o herbicida tebutiuirom.

Tabela 30. Parâmetros obtidos pelas isotermas de adsorção Linear e de Freundlich.

Solo		Diurom					Hexazinona					Tebutiurum				
		Linear		Freundlich			Linear		Freundlich			Linear		Freundlich		
		Kd (CV)*	R ²	Kf (CV)*	1/n	R ²	Kd (CV)*	R ²	Kf (CV)*	1/n	R ²	Kd (CV)*	R ²	Kf (CV)*	1/n	R ²
A	I	2,298 b (0,2)	0,9406	4,158 b (1)	0,5450	0,9685	0,3477 a (0,8)	0,6916	1,089 a (1)	0,2802	0,5245	0,7102 b (1)	0,9074	0,6230 a (3)	1,105	0,9224
	M	2,777 a (0,3)	0,9725	4,560 a (0,9)	0,6361	0,9870	0,2311 b (0,3)	0,9509	1,123 a (1)	0,2232	0,8350	1,069 a (0,4)	0,8442	0,5265 b (2)	2,011	0,9242
AV	I	2,654 a (0,1)	0,9592	4,228 b (0,9)	0,6641	0,9841	0,2975 a (2)	0,5978	1,099 a (1)	0,2291	0,4197	0,6407 b (0,2)	0,8963	0,3812 a (0,4)	1,388	0,9710
	M	2,369 b (0,3)	0,8728	4,948 a (0,8)	0,5180	0,9091	0,1738 b (1)	0,9178	1,124 a (0,3)	0,1574	0,6375	1,092 a (0,3)	0,9149	0,3847 a (0,7)	2,170	0,9221
B	I	3,614 a (0,7)	0,9696	4,279 b (0,5)	0,9068	0,9822	0,3784 a (0,4)	0,5686	1,149 a (3)	0,2625	0,4011	0,5513 b (1)	0,6904	0,3936 b (1)	1,039	0,8104
	M	3,251 b (1)	0,9611	5,036 a (0,2)	0,6897	0,9858	0,3029 b (0,7)	0,9286	1,134 a (2)	0,2796	0,8164	0,9431 a (1)	0,9259	0,7502 a (0,1)	1,198	0,9509
BV	I	3,690 b (0,6)	0,9913	4,814 b (0,2)	0,7626	0,9981	0,3468 b (1)	0,6603	1,107 b (0,6)	0,2700	0,4870	0,6683 a (1)	0,7284	0,5528 b (0,7)	0,837	0,7536
	M	4,145 a (0,8)	0,9918	5,009 a (0,2)	0,7680	0,9894	0,5568 a (2)	0,6257	1,186 a (0,4)	0,3922	0,5498	0,9889 b (0,4)	0,869	0,9206 a (0,4)	0,8918	0,8960

* média de duas repetições

I – herbicida individual

M – mistura dos herbicidas

Médias seguidas por letras distintas (para o mesmo herbicida no mesmo solo/tratamento) diferem entre si no nível de significância de 5 %.

a – valores maiores; **b** – valores menores

Solo A (principal constituinte: argila); Solo B (principal constituinte: areia)

K_d (L kg⁻¹); K_f ((mg kg⁻¹)(L kg⁻¹)^{1/n})

Os valores do coeficiente de correlação, obtidos para os modelos Linear e Freundlich, foram considerados satisfatórios para diurom e tebutiurom, com valores variando entre 0,8728-0,9981 e 0,6904-0,9710, respectivamente. O herbicida hexazinona apresentou valores entre 0,4011-0,9509. As isotermas desse herbicida demonstram baixa sorção nas menores concentrações utilizadas (0,5-1,5 mg L⁻¹). Sugere-se a repetição do estudo de adsorção para hexazinona empregando valores maiores de concentração.

Como observado na Tabela 30, não houve uma correlação entre os valores de K_d e K_f determinados com soluções individuais e mista dos herbicidas. Assim, somente os valores desses parâmetros obtidos com a solução individual dos herbicidas foram utilizados em outras etapas deste trabalho.

A adição de vinhaça foi responsável pelo aumento dos valores de K_d e K_f do diurom nos solos A e B, e do tebutiurom no solo B. Diminuição destes parâmetros foi observada para hexazinona no solo BV e tebutiurom no solo A (Figura 38).

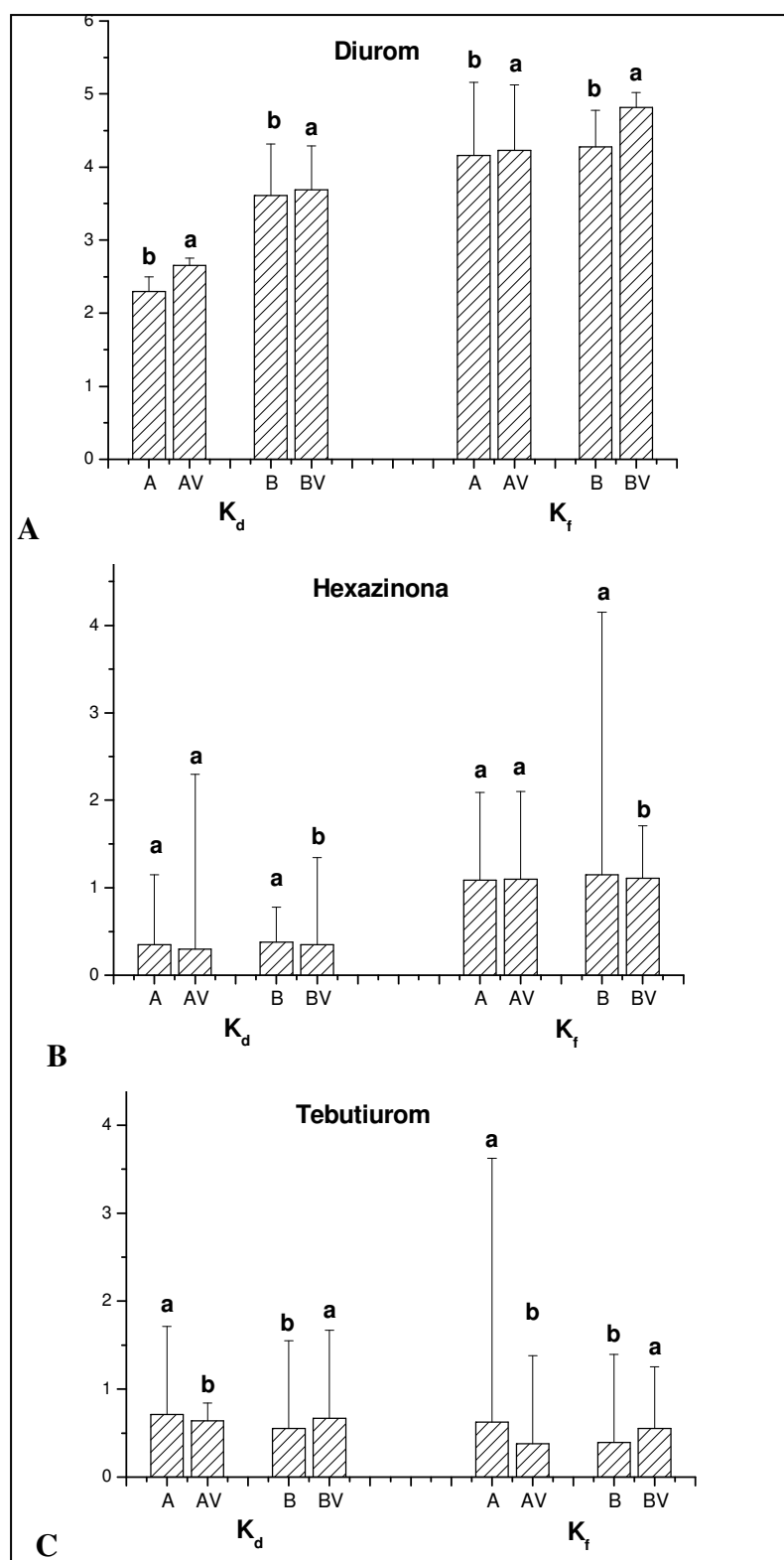


Figura 38. Efeito da adição de vinhaça nos valores de K_d e K_f dos herbicidas diurom (A), hexazinona (B) e tebutiurrom (C) nos solos A e B. Médias seguidas por letras distintas (para o mesmo solo/parâmetro) diferem entre si no nível de significância de 5 %. (a – valores maiores; b – valores menores). Solo A (principal constituinte: argila); Solo B (principal constituinte: areia). K_d ($L\ kg^{-1}$); K_f ($(mg\ kg^{-1}) (L\ kg^{-1})^{1/n}$)

Quando os valores de K_d e K_f dos herbicidas são comparados para os solos A e B (Figura 39), maior sorção é obtida para os herbicidas diurom e hexazinona no solo B. Somente o tebutiurum apresentou maior adsorção no solo A.

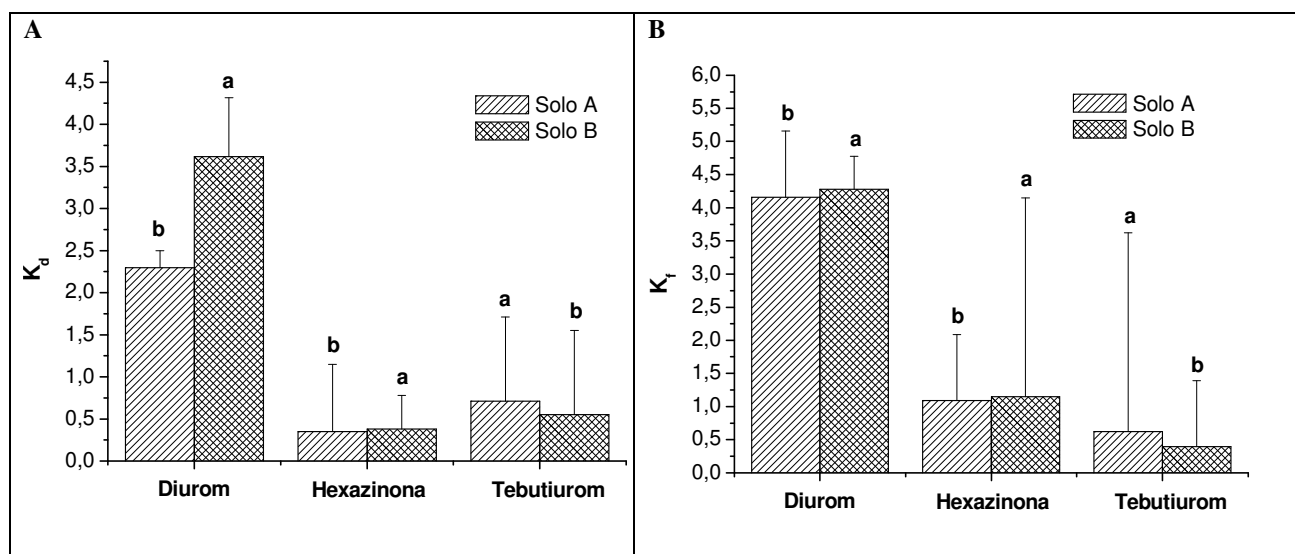


Figura 39. Comparação entre os valores de K_d (A) e K_f (B) para os herbicidas nos solos A e B. Médias seguidas por letras distintas (para o mesmo herbicida/ parâmetro) diferem entre si no nível de significância de 5 %. (a – valores maiores; b – valores menores). Solo A (principal constituinte: argila); Solo B (principal constituinte: areia). K_d (L kg⁻¹); K_f ((mg kg⁻¹)(L kg⁻¹)^{1/n})

Classificando em ordem decrescente a sorção dos herbicidas (Tabela 31) pode-se observar que os herbicidas diurom e hexazinona apresentam maior sorção no solo B e tebutiurum no solo A.

Tabela 31. Classificação em ordem decrescente de adsorção dos herbicidas.

Diurom		Hexazinona		Tebutiurum	
K_d (solo)	K_f (solo)	K_d (solo)	K_f (solo)	K_d (solo)	K_f (solo)
3,690 (BV)	4,814 (BV)	0,3784 (B)	1,149 (BV)	0,7102 (A)	0,6230 (A)
3,614 (B)	4,279 (B)	0,3468 (BV)	1,107 (B)	0,6683 (BV)	0,5528 (BV)
2,684 (AV)	4,228 (AV)	0,3477 (A)	1,099 (AV)	0,6407 (AV)	0,3936 (B)
2,298 (A)	4,158 (A)	0,2975 (AV)	1,089 (A)	0,5513 (B)	0,3811 (AV)

Solo A (principal constituinte argila); Solo B (principal constituinte: areia). K_d (L kg⁻¹); K_f ((mg kg⁻¹)(L kg⁻¹)^{1/n})

Koskinen e Harper (1990) enfatizam que as propriedades químicas dos pesticidas são amplamente responsáveis pelo seu comportamento no solo. Diferenças observadas na adsorção de compostos orgânicos no mesmo tipo de solo são devido às diferenças nas características químicas dos compostos. Substituintes halogenados em anéis aromáticos são

responsáveis pelo aumento da sorção dos herbicidas feniluréias. Essa consideração justifica a maior sorção do diurom quando comparado com os herbicidas hexazinona e tebutiurom.

A linearidade das isotermas de Freundlich para os herbicidas, verificada pelos coeficientes angulares ($1/n$), apresenta valores menores do que 1, com exceção do tebutiurom nos solos A, AV e B (Tabela 30). De acordo com a classificação proposta por Giles et al. (1960), isotermas com valores dos coeficientes angulares menores do que 1 enquadram-se no tipo-L, as quais indicam diminuição dos sítios de sorção com o aumento da concentração, e maiores que um se enquadram no tipo C, que denotam a ocorrência de novos sítios de sorção com o aumento da concentração do herbicida.

Todos os herbicidas, nos diferentes solos, apresentam pequena adsorção, segundo classificação do Manual de Testes para a Avaliação de Ecotoxicidade de Agentes Químicos (BRASIL, 1998), suspenso pela Portaria nº 59 de 24 de abril de 2001 (INSTITUTO BRASILEIRO DE MEIO AMBIENTE E RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS, 2001)

Quando valores de $t_{1/2}$ e sorção dos herbicidas são comparados e classificados em ordem decrescente para os solos A, AV, B e BV (Tabela 32), observa-se que somente o herbicida tebutiurom apresentou correlação entre a persistência e sorção.

Tabela 32. Classificação em ordem decrescente de $t_{1/2}$ e adsorção.

Diurom			Hexazinona			Tebutiurom		
$t_{1/2}$ (solo)	K_d (solo)	K_f (solo)	$t_{1/2}$ (solo)	K_d (solo)	K_f (solo)	$t_{1/2}$ (solo)	K_d (solo)	K_f (solo)
(80) A	BV	BV	(84) A	B	BV	(128) A	A	A
(27) B	B	B	(53) AV	BV	B	(73) BV	BV	AV
(24) BV	AV	AV	(35) B	A	AV	(68) AV	B	B
(7) AV	A	A	(31) BV	AV	A	(55) B	AV	BV

Solo A (principal constituinte argila); Solo B (principal constituinte: areia). $t_{1/2}$ (dia); K_d ($L\ kg^{-1}$); K_f ($(mg\ kg^{-1})(L\ kg^{-1})^{1/n}$)

Baixos coeficientes de sorção em solos (0-14 cm) argiloso (A) (0,55 % carbono orgânico) e arenoso (B) (0,24 % carbono orgânico) para diurom ($4,30$ e $2,17\ L\ kg^{-1}$) e tebutiurom ($0,66$ e $0,40\ L\ kg^{-1}$), respectivamente, foram determinados por Matallo et al. (2005). Somente o resultado apresentado para tebutiurom é similar ao obtido neste estudo: maior sorção em solo argiloso do que em solo arenoso. Considerando que os solos empregados pelos estudos diferem no conteúdo de carbono orgânico (MATALLO et al., 2005): 0,55 % para solo argiloso e 0,24 % para solo arenoso; neste estudo: 1,3 % para solo argiloso e 1,2 % para solo arenoso, pode-se supor que o carbono orgânico não é o principal

fator a ser considerado na sorção de tebutiurum às partículas do solo. Assim, nesse estudo, a adsorção do tebutiurum pode ter tido maior influência do conteúdo de argila do solo. A maior sorção, aliada à estabilidade da estrutura molecular pode ser utilizada para justificar a maior persistência do tebutiurum no solo com maior conteúdo de argila (A).

Entre as propriedades do solo investigadas, conteúdo de argila, silte, pH, capacidade de troca catiônica, saturação por bases e conteúdo de carbono orgânico, somente carbono orgânico apresentou correlação com os valores de K_d para os herbicidas hexazinona e tebutiurum em diferentes profundidades do solo (0-95 cm). Valores de K_d em solo arenoso variaram entre 0,0011 a 1,10L kg⁻¹ para hexazinona e entre 0,002 a 3,6 L kg⁻¹ para tebutiurum. Quando K_d foi normalizado ao conteúdo de carbono orgânico do solo, valores de K_{oc} obtidos foram 19 ± 13 L kg⁻¹ para hexazinona e 39 ± 22 L kg⁻¹ para tebutiurum (KOSKINEN; STONE; HARRIS, 1996). Esses valores encontram-se na mesma ordem de grandeza dos valores obtidos neste estudo (Tabelas 31, 33). Os mesmos autores observaram maior adsorção dos herbicidas hexazinona e tebutiurum na profundidade 0-5 cm (maior teor de carbono orgânico) e menor adsorção em profundidades superiores a 65cm (menor teor de carbono orgânico).

Tabela 33. Coeficiente de adsorção dos herbicidas normalizado em função do conteúdo de matéria orgânica (K_{oc}).

Solos	K_{oc} (L kg ⁻¹)		
	Diurom	Hexazinona	Tebutiurum
A	176,77	26,75	54,63
AV	191,71	21,25	45,76
B	301,17	31,53	45,94
BV	283,85	26,68	51,41

De uma forma geral, valores de K_d , K_f e K_{oc} foram concordantes com trabalhos apresentados na literatura (OLIVEIRA JUNIOR; KOSKINEN; FERREIRA, 2001; DOUSSET et al., 2004). A matéria orgânica foi apresentada por diversos autores como um dos principais fatores responsáveis pela maior sorção dos pesticidas. Entretanto, é importante ressaltar que a matéria orgânica presente no solo consiste em uma mistura de substâncias, em vários estágios de decomposição, resultantes da degradação química e biológica de resíduos vegetais e animais, e da atividade de síntese de microrganismos. Essa matéria orgânica é chamada de húmus, substâncias húmicas e não-húmicas. A diferença é que as substâncias

não-húmicas são de natureza definida, como aminoácidos, carboidratos, proteínas e ácidos graxos, enquanto que as substâncias húmicas são de estrutura química complexa, compondo um grupo de compostos heterogêneos (ROCHA; ROSA, 2003).

As propriedades das substâncias húmicas no ambiente são influenciadas por sua composição e características estruturais, sendo controladas pelo processo de humificação da matéria orgânica (PICCOLO, 2000; ROSA et al., 2005) e dependentes do tipo de solo (BALDOCK et al. 1992), vegetação (QUIDEAU et al. 2001) e condições climáticas (MARTIN-NETO et al. 1998). Devido a grande quantidade de sítios ligantes, diferentes tipos de interações podem ocorrer entre as substâncias húmicas e os pesticidas. O mecanismo pelo qual os pesticidas são retidos pela matéria orgânica do solo ainda não está claramente definido. A adsorção dos pesticidas nas substâncias húmicas pode ocorrer por protonação, troca iônica, ligação de hidrogênio, forças de van der Waals, entre outros tipos de interações (SPARKS, 1995b).

Embora o conteúdo de matéria orgânica nos dois solos tenha sido muito semelhante ($A = 22 \text{ g dm}^{-3}$; $B = 21 \text{ g dm}^{-3}$) não há o conhecimento da sua formação e estrutura, o que impossibilita a previsão das possíveis interações com as moléculas dos herbicidas.

Considerações gerais, apresentadas na literatura, correlacionam adsorção e tempo de meia-vida dos pesticidas com o fluxo descendente dos mesmos. Sabe-se que quanto maior a adsorção menor será a mobilidade da molécula, sendo que para as moléculas com valores de coeficiente de adsorção muito elevados, a retenção nas camadas superficiais não permite seu deslocamento por lixiviação. Para as moléculas mais móveis, com valores reduzidos do coeficiente de adsorção, o tempo de meia-vida passa a exercer forte influência na lixiviação. Quanto maior o seu valor mais elevado será o potencial de contaminação de águas subterrâneas, pois maior será o tempo necessário para degradação durante o fluxo descendente do pesticida no solo (MATTOS e SILVA, 1999). Entretanto, devido à complexidade desse tema, nem sempre é possível obter correlações diretas para essas propriedades. Esse fato é principalmente observado em estudos que abrangem um número maior de variáveis, seja em estudos realizados em campo ou em laboratório. O efeito combinado dos diversos fatores que influenciam o comportamento dos pesticidas no solo pode ser responsáveis pela variabilidade dos resultados.

4.14 Avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas diurom, hexazinona e tebutiurom: aplicação do índice de GUS e LIX

A aplicação dos índices de GUS e LIX para os herbicidas diurom, hexazinona e tebutiurom, juntamente com os dados utilizados, resultou na elaboração da Tabela 34.

Tabela 34. Resultados obtidos e classificação do potencial de lixiviação com a aplicação dos índices.

Solo	Koc (L kg ⁻¹)*	t _{1/2} (dia)*	k (dia ⁻¹)*	LIX ¹	GUS ²
Diurom					
A	176,77	80	0,0125	0,110 (PL)	3,34 (PL)
AV	191,71	7	0,1428	~ 0 (N)	1,45 (ZT)
B	301,17	27	0,0370	~ 0 (N)	2,18 (ZT)
BV	283,85	24	0,0416	~ 0 (N)	2,14 (ZT)
Hexazinona					
A	26,75	84	0,0119	0,727 (PL)	4,95 (PL)
AV	21,25	53	0,0188	0,670 (PL)	4,61 (PL)
B	31,53	35	0,0285	0,406 (PL)	3,86 (PL)
BV	26,68	31	0,0322	0,423 (PL)	3,84 (PL)
Tebutiuro					
A	54,63	128	0,0078	0,653 (PL)	4,77 (PL)
AV	45,76	73	0,0136	0,534 (PL)	4,36 (PL)
B	45,94	68	0,0147	0,509 (PL)	4,28 (PL)
BV	51,41	55	0,0181	0,393 (PL)	3,98 (PL)

* valores determinados nesse estudo

N – nulo; PL – potencial de lixiviação; ZT – zona de transição. Critérios de classificação: ¹Spadotto (2002); ²Gustafson (1989).

O menor potencial de lixiviação do diurom com relação ao tebutiurom e hexazinona pode ser explicado pela menor persistência e maior sorção às partículas do solo.

O potencial de lixiviação dos herbicidas foi menor nos solos com aplicação de vinhaça. Esse fato pode ser relacionado com a menor persistência dos pesticidas em solo com aplicação de vinhaça.

Embora os resultados observados na Tabela 34 indiquem diferentes valores numéricos de potencial de lixiviação para os herbicidas, quando esses são colocados em ordem

decrecente (Tabela 35), pode-se observar resultados concordantes, encontrando diferenças somente nas posições 2 e 3.

Tabela 35. Classificação em ordem decrescente de potencial de lixiviação dos herbicidas após aplicação dos índices estudados.

K_{oc} (L kg⁻¹)	t_{1/2} (dia)	GUS	LIX
Diurom – B (1)	Tebutiurum – A (1)	Hexazinona – A (1)	Hexazinona – A (1)
Diurom – BV (2)	Hexazinona – A (2)	Tebutiurum – A (2)	Hexazinona – AV (2)
Diurom – AV (3)	Diurom – A (3)	Hexazinona – AV (3)	Tebutiurum – A (3)
Diurom – A (4)	Tebutiurum – AV (4)	Tebutiurum – AV (4)	Tebutiurum – AV (4)
Tebutiurum – A (5)	Tebutiurum – B (5)	Tebutiurum – B (5)	Tebutiurum – B (5)
Tebutiurum – BV (6)	Tebutiurum – BV (6)	Tebutiurum – BV (6)	Hexazinona – BV (6)
Tebutiurum – B (7)	Hexazinona – AV (7)	Hexazinona – B (7)	Hexazinona – B (7)
Tebutiurum – AV (8)	Hexazinona – B (8)	Hexazinona – BV (8)	Tebutiurum – BV (8)
Hexazinona – B (9)	Hexazinona – BV (9)	Diurom – A (9)	Diurom – A (9)
Hexazinona – A (10)	Diurom – B (10)	Diurom – B (10)	Diurom – B (10-12)
Hexazinona–BV (11)	Diurom – BV (11)	Diurom – BV (11)	Diurom – A (10-12)
Hexazinona–AV (12)	Diurom – AV (12)	Diurom – AV (12)	Diurom – B (10-12)

A – solo A; AV – solo AV; B- solo B; BV – solo BV.

A classificação do potencial de lixiviação, obtida pelos índices, apresenta maior concordância com os valores de t_{1/2} do que com os de K_{oc}.

Estudos em campo e em laboratório comprovaram a lixiviação dos herbicidas diurom, hexazinona e tebutiurum para camadas mais profundas do solo (OLIVEIRA JUNIOR; KOSKINEN; FERREIRA, 2001; ZHU; LI, 2002; LANDRY; DOUSSET; ANDREAUX, 2004; MATALLO et al., 2003; CARACCILO et al., 2005)

Embora trabalhos demonstrem que a concentração desses herbicidas em água subterrânea seja baixa, atenção deve ser dada para a redução do uso desses herbicidas, principalmente em áreas de elevada vulnerabilidade natural, protegendo assim a qualidade das águas. Os resultados demonstram que, nas condições desse estudo, solo argiloso e arenoso (área de Recarga do Sistema Aquífero Guarani), os herbicidas hexazinona e tebutiurum apresentam potencial de contaminação das águas subterrâneas. Embora o diurom tenha apresentado potencial de lixiviação nulo para os solos AV, B e BV, atenção deve ser dada ao metabólitos desse herbicida, pois apresentam maior toxicidade.

A classificação do potencial de lixiviação dos herbicidas, com a aplicação dos índices de GUS e LIX e propriedades dos pesticidas determinados em laboratório, foi similar à obtida com o uso de dados da literatura (Tabela 9, item 4.2). Esse resultado demonstra que o emprego de propriedades dos pesticidas, determinadas em condições diferentes das de uso, podem ser utilizadas no cálculo de índices de previsão de potencial de lixiviação.

Métodos de avaliação do potencial de lixiviação são ferramentas valiosas para avaliações simplificadas do comportamento dos pesticidas no ambiente, mesmo não refletindo exatamente a realidade (COHEN et al., 1995). Alguns modelos vêm sendo utilizados juntamente com sistemas de informações geográficas, em escala regional, para avaliar, de forma preliminar, a vulnerabilidade de contaminação da água subterrânea por fontes de poluição não pontuais, como os pesticidas (DIAZ-DIAZ; LOAGUE, 2001; HANTUSH, MARIÑO e ISLAM, 2000). Esses métodos podem ser empregados em etapas preliminares indicando quais pesticidas deveriam ser priorizados em estudos mais complexos, como os estudos de monitoramento ambiental,

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho apresenta como contribuição um método analítico em pequena escala para determinação simultânea, em solo e solo tratado com vinhaça de cana-de-açúcar, de três herbicidas (diurom, hexazinona e tebutiurom) utilizados no cultivo da cana-de-açúcar no município de Araraquara-SP. As etapas de extração e *clean-up*, realizadas em uma única etapa, resultaram em simplicidade e eficiência do método, sendo determinados os seguintes parâmetros de validação: exatidão, precisão (repetitividade e precisão intermediária), linearidade, intervalo de trabalho, limite de detecção e quantificação e seletividade. Além desses parâmetros, um estudo de estabilidade dos herbicidas, com amostras de solo congeladas, demonstrou que é possível manter as amostras por até 20 dias sem alteração da integridade dos herbicidas. Valores dos limites de quantificação foram similares aos estipulados como valores orientadores para alguns pesticidas no Estado de São Paulo. Esse método, diferentemente da maioria dos procedimentos apresentados na literatura, evita o uso de mistura água-solventes orgânicos, eliminando assim longas etapas de concentração.

A análise conjunta dos parâmetros envolvidos na avaliação do potencial de lixiviação de pesticidas contemplou: 2 tipos de solo, incluindo área de recarga, tratamento (adição de vinhaça de cana-de-açúcar), efeito combinado dos herbicidas, contaminação da água subterrânea.

A estimativa do tempo de meia vida dos herbicidas, aplicando o método proposto, demonstrou influencia da adição de vinhaça aos solos (argiloso e arenoso) na degradação dos herbicidas. Assim, investigações deveriam ser realizadas para avaliar o comportamento dos metabólitos em locais onde há o uso da vinhaça, em particular, neste caso, para os produtos de degradação do diurom. Não houve correlação direta entre a adição de vinhaça e sorção de todos os herbicidas, assim como no efeito combinado dos herbicidas para a determinação da sorção. Os resultados sugerem que o conteúdo de carbono orgânico, a quantidade dos nutrientes disponíveis e a estabilidade das moléculas dos herbicidas foram os fatores mais importantes que podem ter influenciado a degradação dos herbicidas. Os resultados da aplicação dos índices de GUS (*Groundwater Ubiquity Score*) e LIX (*Leaching Index*), utilizando os parâmetros determinados em laboratório ($t_{1/2}$, K_{oc}) concordam com a classificação de potencial de lixiviação prevista quando dados da literatura são empregados para o cálculo desses índices. Esse fato demonstra que o emprego dos valores das propriedades dos pesticidas, determinados em condições diferentes das de uso, podem ser utilizadas em uma etapa preliminar para indicar quais pesticidas deveriam ser priorizados em estudos mais complexos, como os estudos de monitoramento ambiental.

Resultados de estudos que abrangem estimativas diretas e indiretas, como este, podem fornecer subsídios para o estabelecimento de políticas públicas por órgãos competentes no que se refere a programas de avaliação da contaminação das águas subterrâneas, como estudos de monitoramento sistemáticos.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Como proposta de continuidade deste estudo, sugere-se:

- estudo mais detalhado sobre a degradação dos herbicidas:
 - aplicação de diferentes valores de concentração inicial dos herbicidas para confirmar o modelo de cinética de primeira ordem;
 - avaliação do efeito da degradação química dos herbicidas em solo estéril;
 - acompanhamento da atividade microbiana do solo durante o período de incubação;
- investigação do comportamento dos metabólitos dos herbicidas e avaliação de seu impacto ambiental;
- avaliação dos valores de concentração utilizados no teste de adsorção para a determinação dos valores de K_d e K_f ;
- emprego de outras isotermas de adsorção, proposta por diferentes modelos, com o objetivo de gerar dados mais detalhados sobre a adsorção dos herbicidas;
- investigação mais detalhada sobre o comportamento (adsorção, persistência e lixiviação) dos herbicidas em camadas mais profundas do solo, onde diferentes conteúdos de carbono orgânico e atividade microbiana estão presentes. Esses parâmetros são de fundamental importância para o entendimento do comportamento dos herbicidas na interface zona não saturada-saturada do solo.
- uso de outros modelos de previsão do potencial de lixiviação de pesticidas que exigem informações mais detalhadas sobre o solo, pesticida, condições climáticas, entre outros fatores;

Os resultados destes estudos, realizados em laboratório ou em campo, podem gerar dados sobre o comportamento de pesticidas em condições tropicais e servir como subsídios para tomadas de decisões, por órgãos governamentais competentes, para prevenção da contaminação das águas subterrâneas, particularmente em áreas de elevada vulnerabilidade natural.

7. REFERÊNCIAS

ABKE, W.; KORPIEN, H.; POST, B. Pollution of downstream groundwater near railway tracks treated with herbicides. **Vom Wasser**, v. 81, p. 257-273, 1993.

ADAMSKI, J.; PUGH, A. L. Occurrence of pesticides in ground water of the Ozark Plateaus Province. **Water Resources Bulletin**, v. 32, n. 1, p. 97-105, 1996.

AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução n. 899, de 29 de maio de 2003. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/re/899_03re.htm>. Acesso em: 23 nov. 2003.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Sistema de informações sobre agrotóxicos - SIA**. Disponível em: <http://www4.anvisa.gov.br/AGROSIA/asp/frm_pesquisa_ingrediente.asp>. Acesso em: 03 jun. 2004a.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Diurom**. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/d25.pdf>>. Acesso em: 03 jun. 2004b.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Hexazinona**. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/h02.pdf>>. Acesso em: 03 jun. 2004c.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Tebutiurum**. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/t05.pdf>>. Acesso em: 03 jun. 2004d.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Advance**. Disponível em: <http://www4.anvisa.gov.br/AGROSIA/asp/frm_dados_agrotoxico.asp?iVarAux=1&MarcaCod=690>. Acesso em: 03 jun. 2004e.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Combine 500 SC**. Disponível em: <http://www4.anvisa.gov.br/AGROSIA/asp/frm_dados_agrotoxico.asp?iVarAux=1&MarcaCod=735>. Acesso em: 03 jun. 2004f.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Monografia de produtos agrotóxicos**. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/index.htm>>. Acesso em: 03 mar. 2006.

ALBANIS, T. A.; HELA, D. G.; SAKELLARIDES, T. M.; KONSTANTINOOU, I. K. Monitoring of pesticide residues and their metabolites in surface and underground waters of Imathia (N. Greece) by means of solid-phase extraction disk and gas chromatography. **Journal of Chromatography, A**, v. 823, p. 59-71, 1998.

ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, v. 55, n. 3, p. 379-387, 1998.

AMARANTE JUNIOR, O. P.; CALDAS, E. P. A.; BRITO, N. M.; SANTOS, T. C. R.; VALE, M. L. B. F. Validação de métodos analíticos: uma breve revisão. **Caderno de Pesquisa**, São Luís, v. 12, n. 1/2, p. 116-131, 2001.

ANDREU, V.; PICÓ, Y. Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 23, n. 10/11, 2004.

ARAÚJO, A. S. F.; MONTEIRO, R. T. R.; ABAKERLI, R. B.; SOUZA, L. S. Biodegradação de glifosato em dois solos brasileiros. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 157-164, 2003.

AZEVEDO, D. A.; LACORTE, S.; VINHAS, T.; VIANA, P.; BARCELÓ, D. Monitoring of pesticides and other organic pollutants in river water from Portugal by gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. **Journal of Chromatography, A**, v. 879, p. 13-26, 2000.

ATKINS, P. W. As velocidades das reações químicas. In: _____. **Físico-química**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1999. v. 3, cap. 3, p. 32-55.

BALDOCK, J. A.; OADES, J. M.; WATERS, A. G.; PENG, X.; VASSALO, A. M.; WILSON, M. A. Aspects of the chemical-structure of soil organic materials as revealed by solid-state C^{13} NMR-spectroscopy. **Biogeochemistry**, v. 16, n. 1, p. 1-42, 1992.

BANZATTO, D. A.; KRONKA, S. N. **Experimentação agrícola**. 2. ed. Jaboticabal: FUNEP, 1992. 247 p.

BARBOSA, L. C. A. Mercado e desenvolvimento dos agrotóxicos. In: _____. **Os pesticidas, o homem e o meio ambiente**. Viçosa: UFV, 2004a. cap. 2, p. 35-55.

BARBOSA, L. C. A. Os grupos químicos dos agrotóxicos. In: _____. **Os pesticidas, o homem e o meio ambiente**. Viçosa: UFV, 2004b. cap. 3, p. 57-93.

BENGTSON, R. L.; SELIM, H. M.; RICAUD, R. Water quality from sugarcane production on alluvial soils. **Transactions of the ASAE**, v. 41, n. 5, p. 1331-1336, 1998.

BLANCO, H. G.; OLIVEIRA, D. A. Persistência de ametryne, atrazine, simazine e diuron no solo após aplicações anuais, em cultura de cana-de-açúcar. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 24, n. 9, p. 1161-1168, 1989.

BONATO, P. S.; LANCHOTE, V. L.; DREOSSI, S. A. C. High performance liquid chromatographic screening and gas chromatography-mass spectrometry confirmation of tebuthiuron residues in drinking water. **Journal of High Resolution Chromatography & Chromatography Communications**, v. 22, n. 4, p. 239-241, 1999.

BOUCHARD, D. C.; LAVY, T. L. High-performance liquid chromatographic determination of hexazinone residues in soil and water. **Journal of Chromatography**, v. 270, p. 396-401, 1983.

BRASIL. **Lei n. 7.802**, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.presidencia.gov.br/ccivil/LEIS/L7802.htm>>. Acesso em: 05 mar. 2006.

BRASIL. Ministério do Interior. Secretaria do Meio Ambiente. Secretaria de Tecnologia e Controle Ambiental. Coordenadoria de Toxicologia Ambiental. **Manual de testes para avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos**. Brasília: SEMA; STC, 1998. 351 p.

BRASIL. Ministério da Saúde. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade e dá outras providências. **Portaria n. 1.469**, de 29 de dezembro de 2000. Disponível em: <http://dtr2001.saude.gov.br/svs/amb/pdfs/portaria_14_69.pdf>. Acesso em: 05 mar. 2006.

BRASIL. Ministério da Saúde. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **Portaria nº 518**, 25 de março de 2004. Disponível em: <http://www.agencia.pb.gov.br/arq/portarian_518mar2004.doc>. Acesso em: 10 fev. 2006.

BRASIL. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Resolução n. 357**, de 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 09 fev. 2006.

BRITO, N. M.; AMARANTE JUNIOR, O. P.; POLESE, L.; SANTOS, T. C. R.; RIBEIRO, M. L. Avaliação da exatidão e da precisão de métodos de análise de pesticidas mediante ensaios de recuperação. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 12, p. 155-168, 2002.

BRONDI, S. H. G.; LANÇAS, F. M. HPLC determination of pesticide residues widely employed in sugar-cane cultures in river water samples. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, v. 27, n. 1, p. 171-179, 2004.

CARACCILO, A. B.; GIULIANO, G.; GRENNI, P.; GUZZELLA, L.; POZZONI, F.; BOTTONI, P.; FAVA, L.; CROBR, A.; ORRÙ, M.; FUNARI, E. Degradation and leaching of the herbicides metolachlor and diurom: a case study in an area of Northern Italy. **Environmental Pollution**, v. 134, p. 525-534, 2005.

CAUSON, R. Validation of chromatographic methods in biomedical analysis Viewpoint and discussion. **Journal of Chromatography, B**, v. 689, p. 175-180, 1997.

CHENG, H. H. Pesticides in the soil environment: an overview. In: _____. **Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, 1990. chap. 1, p. 1-5.

CHILTON, P. J.; LAURENCE, A. R.; STUART, M. E. In: NASH, H.; McCALL, G. J. (Ed.). **Groundwater quality**. London: Chapman & Hall, 1996. chap. 3, p. 113-129.

CHILTON, P. J.; LAURENCE, A. R.; STUART, M. E. P. 281-360 In: MATHER, J.; BANKS, D.; DUMPLETON, S.; FERMOR, M. (Ed). **Groundwater contaminants and their migration**. London: The Geological Society, 1998. p. 281-360.

COHEN, S. Z.; WAUCHOPE, R. D.; KLEIN, A. W.; EADSFORTH, C. V.; GRANNEY, R. Offsite transport of pesticides in water mathematical models of pesticide leaching and runoff. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, v. 67, n. 12, p. 2109-2148, 1995.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (São Paulo). **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2001. 245 p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (São Paulo). **Relatório de qualidade das águas subterrâneas do Estado de São Paulo 2001- 2003**. São Paulo, CETESB, 2004. 211 p. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/agua_geral.asp>. Acesso em: 08 jul. 2004.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (São Paulo). Dispõe sobre a homologação da Norma Técnica P4.231 – Vinhaça – Critérios e Procedimentos para aplicação no solo agrícola. **Decisão de Diretoria 35**, de 09 de março de 2005. Disponível em: <http://www.orplana.com.br/legislacao_orplana.asp>. Acesso em: 05 maio 2005.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (São Paulo). Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo - 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências. **Decisão de Diretoria n. 195-2005-E**, de 23 de novembro de 2005. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>. Acesso em: 14 dez. 2005.

COMUNIDADE EUROPÉIA. Directiva 98/83/CE do conselho de 3 de novembro de 1998. Relativa à qualidade de água destinada ao consumo humano. **Jornal Oficial das Comunidades Europeias**, 1998. Disponível em: <http://europa.eu.int/eur-lex/pri/pt/oj/dat/1998/l_330/l_33019981205pt00320054.pdf> Acesso em: 5 dez. 2006.

CURRIE, L. A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). **Analytica Chimica Acta**, v. 391, p. 105-126, 1999.

CUSTODIO, E.; LLAMAS, M. R. Contaminación de las aguas subterráneas. In_____. **Hidrologia subterránea**. 2. ed. Barcelona: Ediciones Omega, 1996. cap. 18.3, p. 1905.

DECOURSEY, D. G. Developing models with more detail: do more algorithms give more truth? **Weed Technology**, v. 6, p. 709-715, 1992.

DEMUNER, A. J.; BARBOSA, L. C. A.; CHINELATTO JUNIOR, L. S.; REIS, C. Sorção e persistência da sorgonela em um latossolo vermelho amarelo. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 451-455, 2005.

DIAZ-DIAZ, R.; LOAGUE, K. Assessing the potential for pesticide leaching for the pine forest areas of Tenerife. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 20, n. 9, p. 1958-1967, 2001.

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

DORES, E. F. G. C. **Contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas em Primavera do Leste, Mato Grosso**. 2004. 281 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.

DORES, E. F. G. C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas: vias de contaminação e dinâmica dos pesticidas no ambiente aquático. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 9, p. 1-18, 1999.

DOUSSET, S.; CHAUVIN, C.; DURLET, P.; THÉVENOT, M. Transfer of hexazinona and glyphosate through undisturbed soil columns in soils under Christmas tree cultivation. **Chemosphere**, v. 57, p. 265-272, 2004.

EGLI, H.; DASSENAKIS, M.; GARELICK, H.; GRIEKEN, R. V.; PEIJNENBURG, W. J. G. M.; KLASINC, L.; KORDEL, W.; PRIEST, N.; TAVARES, T. Minimum requirements for reporting analytical data for environmental samples (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 75, n. 8, p. 1097-1106, 2003.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solos**: método 1.3 umidade. Serviço de Levantamento e Conservação de Solos. Rio de Janeiro, 1979.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **São Paulo Carta**: SF-22-X-D-VI-4-NO. Disponível em: <http://www.cdbrasil.cnpm.embrapa.br/sp/html/sp14_22.htm>. Acesso em: 07 abr. 2006.

EMPRESA AGROPECUÁRIA BRASILEIRA. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos, 1979. 247 p.

FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 849-854, 2004.

FARRAN, A.; CHENTOUF, A. Study of the behaviour of azinphosmethyl in a clay mineral by batch and column leaching. **Journal of Chromatography, A**, v. 869, p. 481-485, 2000.

FEITOSA, F. A. C.; MANOEL FILHO, J. Ocorrência das águas subterrâneas. In: _____. **Hidrogeologia**: conceitos e aplicações. 2. ed. Fortaleza: CPRM; UFP; LABHID, 2000. cap. 2, p. 13-32.

FERRACINI, V. L.; PESSOA, M. C. Y. P.; SILVA, A. S.; SPADOTTO, C. A. Análise de risco de contaminação das águas subterrâneas e superficiais da região de Petrolina (PE) e Juazeiro (BA). **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 11, p. 1-16, 2001.

FERRACINI, V. L.; QUEIROZ, S. C. N.; GOMES, M. A. F.; SANTOS, G. L. Método para determinação de hexazinone e tebutiuron em água. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 380-382, 2005.

FERRI, M. V. W.; VIDAL, R. A.; FLECK, N. G.; CASSOL, E. A.; GOMES, P. A. Lixiviação do herbicida acetoclor em solo submetido à semeadura direta e ao preparo convencional. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 147-156, 2003.

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

FISCHER, J. B.; MICHAEL, J. L. Thermospray ionization liquid chromatography-mass spectrometry and chemical ionization gas chromatography-mass spectrometry of hexazinone metabolites in soil and vegetation extracts. **Journal of Chromatography, A**, v. 704, p. 131-139, 1995.

FOSTER, S.; HIRATA, R. **Determinacion del riesgo de contaminacion de agues subterraneas, una metodologia basada em datos existents**. Lima: Centro Panamericano de Ingenieria Sanitária y Ciências del Ambiente-Cepis, 1991. 81 p.

FOSTER, S.; VENTURA, M.; HIRATA, R. **Poluição das águas subterrâneas: um documento executivo da situação da América Latina e Caribe com relação ao abastecimento de água potável**. São Paulo: Instituto Geológico, 1993. 55 p.

FOSTER, S.; HIRATA, R.; GOMES, D.; D'EDLIA, M.; PARIS, M. **Groundwater quality protection: a guide for water utilities, municipal authorities, and environment agencies**. Washington: The World Bank, 2002. 103 p.

FRANCOTTE, E.; DAVATZ, A.; RICHERT, P. Development and validation of chiral high-performance liquid chromatographic methods for the quantitation of valsartan and of the tosylate of valinebenzyl ester. **Journal of Chromatography, B**, v. 686, p. 77-83, 1996.

FREIRE, W. J.; CORTEZ, L. A. B. **Vinhaça de cana-de-açúcar**. Guaíba: Agropecuária, 2000. 203 p.

FRITZ, J. S. Soil-phase extraction. In: LAURENT, G.; SHAPIRO, S. (Ed.). **Encyclopedia of Analytical Science**, 2nd ed. [s.l.]: Elsevier, 2005. p. 604-608.

GIACOMAZZI, S.; COCHET, N. Environmental impact of diuron transformation: a review. **Chemosphere**, v. 56, p. 1021-1032, 2004.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of Chemical Society**, p. 3973-1993, 1960.

GILLIOM, R. J. Pesticides in the hydrologic system – what do we know and what's next? **Hydrological Processes**, v. 15, p. 3197-3201, 2001.

GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; LANCHOTTE, V. L. Ocorrência do herbicida tebuthiuron na água subterrânea da microbacia do Córrego do Espreado, Ribeirão Preto-SP. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 11, p. 65-76, 2001.

GONZÁLEZ, A. G.; HERRADOR, M. A.; ASUERO, A. G. Intra-laboratory testing of method accuracy from recovery assays. **Talanta**, v. 48, p. 729-736, 1999.

GODDY, D. C.; CHILTON, P. J.; HARRISON, I. A field study to assess the degradation and transport of diuron and its metabolites in a calcareous soil. **The Science of the Total Environment**, v. 297, p. 67-83, 2002.

GREEN, R. E.; KARICKHOFF, S. W. Sorption estimates for modeling. In: GHENG, H. H. (Ed.). **Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, 1990. chap. 4, p. 79-99.

GRUZDYEV, G. S.; ZINCHENKO, V. A.; KALININ, V. A.; SLOVTSOV, R. I. Influence of pesticide on environment. In: _____. **The chemical protection of plants**. 2nd ed. Moscow: Mir, 1988. chap. 3, p. 48-78.

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

HAMLIN, S. N.; BELITZ, K.; KRAJA, S.; DAWSON, B. Ground-water quality in the Santa Ana Watershed, California: Overview and data summary. **Water Resources Investigations Report** (United States Geological Survey), i-xi, p.1-137, 2002.

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

HIRATA, R. C. A. Os recursos hídricos subterrâneos e as novas exigências ambientais. **Revista do Instituto de Geociências**, v. 14, n. 1, p. 39-62, 1993.

HULSCHER, TEN TH. E. M.; CORNELISSEN, G. Effect of temperature on sorption equilibrium and sorption kinetics of organic micropollutants – a review. **Chemosphere**, v. 32, n. 4, p. 609-629, 1996.

INSTITUTO BRASILEIRO DE INFORMAÇÕES GEOGRÁFICAS. **Produção Municipal 2003**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/default.php>>. Acesso em: 05 abr. 2006.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. Portaria normativa n. 84, de 15 de out. de 1996. Brasília: **Diário Oficial**, Brasília, 23 out. 1996.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. Portaria n. 59, de 24 de abril de 2001. Brasília: **Diário Oficial**, Brasília, 25 abr. 2001.

INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONISATION OF TECHNICAL REQUIREMENTS FOR REGISTRATION OF PHARMACEUTICALS FOR HUMAN USE. **Validation of analytical procedures: text and methodology**. 2005. 17 p. (ICH Harmonised Tripartite Guideline, Q2 (R1)). Disponível em: <<http://www.ich.org/LOB/media/MEDIA417.pdf>>. Acesso em: 02 maio 2006.

KOSKINEN, W. C.; HARPER, S. S. The retention process: mechanisms. In: GHENG, H. H. (Ed.). **Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, 1990. chap. 3, p. 51-77.

KOSKINEN, W. C.; STONE, D. M.; HARRIS, A. R. Sorption of hexazinona, sulfometuron methyl, and tebuthiuron on acid, low base saturated sands. **Chemosphere**, v. 32, n. 9, p. 1681-1689, 1996.

KREUZIG, R.; KOINECKE, A.; BAHADIR, M. Use of supercritical fluid extraction in the analysis of pesticides in soil. **Journal of Biochemical and Biophysical Methods**, v. 43, p. 403-409, 2000.

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

LANDRRY, D.; DOUSSET, S.; ANDREUX, F. Laboratory leaching studies of oryzalin and diuron through three undisturbed vineyard soil columns. **Chemosphere**, v. 54, p. 735-742, 2004.

LAVORENTI, A. Remobilização e transporte de resíduos ligados de pesticidas ao solo. In: SIMPÓSIO SOBRE DINÂMICA DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS NO SOLO: ASPECTOS PRÁTICOS E AMBIENTAIS. **Apostila...** Piracicaba: ESALQ, 2002. p. 70-78.

LEMONS, R. C.; SANTOS, R. D. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. 2. ed. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1989. 45 p.

LOURENCETTI, C.; NAVICKIENE, S.; SANTIAGO-SILVA, M.; RIBEIRO, M. L. Determination of organochlorine pesticides and plyphlorinated biphenyls residues in municipal solid waste compost by gas chromatography with electron - capture detection. **Chromatographia**, v. 59, n. 11/12, p. 769-773, 2004.

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

LUCHESE, E. B.; FAVERO, E. B.; LENZI, E. **Fundamentos da química do solo**. Rio de Janeiro: Editora Freitas e Bastos, 2001. p. 128-131.

LYNDON, J.; ENGELKE, B. F.; HELLING, C. Simplified high-performance liquid chromatography method for the simultaneous analysis of tebuthiuron and hexazinone. **Journal of Chromatography**, v. 536, p. 223-228, 1991.

MA, W. T.; FU, K. K.; CAI, Z.; JIANG, G. B. Gas chromatography/mass spectrometry applied for the analysis of triazine herbicides in environmental waters. **Chemosphere**, v. 52, p. 1627-1632, 2003.

MARCHETTI, M.; LUCHINI, L. C. Sorção/dessorção e mineralização do inseticida acefato em solo. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 14, p. 61-72, 2004.

MARTIN-NETO, L.; ROSELL, R.; SPOSITO, G. Correlation of spectroscopic indicators of humification with mean annual rainfall along a temperate grassland climosequence. **Geoderma**, v. 81, p. 305-311, 1998.

MARTÍNEZ, R. C.; GONZALO, E. R.; LAESPADA, M. E. F.; ROMÁN, F. J. S. S. Evaluation of surface- and ground-water pollution due to herbicides in agricultural areas of Zamora and Salamanca (Spain). **Journal of Chromatography, A**, v. 869, p. 471-480, 2000.

MATALLO, M. B.; LUCHINI, L. C.; GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; CERDEIRA, A. L.; MARIN, G. C. Lixiviação dos herbicidas tebutiuron e diuron em colunas de solo. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 83-90, 2003.

MATALLO, M. B.; SPADOTTO, C. A.; LUCHINI, L. C.; GOMES, M. A. Sorption, degradation, and leaching of tebutiuron and diuron in soil columns. **Journal of Environmental Science and Health, B**, v. 40, p. 39-43, 2005.

MATTOS, L. M.; SILVA, E. F. Influência das propriedades de solo e de pesticidas no potencial de contaminação de solos e águas subterrâneas. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 9, p. 103-124, 1999.

MINUTA – RELATÓRIO N° 40674. Diagnóstico da situação atual dos recursos hídricos e estabelecimentos de diretrizes técnicas para a elaboração do Plano da Bacia Hidrográfica do Tietê/Jacaré – Relatório Final. 152 p. Disponível em: <http://www.sigrh.sp.gov.br/sigrh/ARQS/RELATORIO/CRH/CBH-TJ/255/rel_tietejacareseg.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2004.

MORILLO, E.; PEREZ-MARTINEZ, J. I.; GINES, J. M. Leaching of 2,4-D from a soil in the presence of β -cyclodextrin: laboratory columns experiments. **Chemosphere**, v. 44, p. 1065-1069, 2001.

MOTOHASHI, N.; NAGASHIMA, H.; PÁRKÁNYI, C.; SUBRAHMANYAM, B.; ZHANG, G. Official multiresidue methods of pesticide analysis in vegetables, fruits and soil. **Journal of Chromatography, A**, v. 754, p. 333-346, 1996.

MUSUMECI, M. R. Defensivos agrícolas e sua interação com a microbiota do solo. In. CARDOSO, E. J. B. N.; TSAI, S. M.; NEVES, M. C. P. (Coord.). **Microbiologia do solo**. Campinas: SBCS, 1992. cap. 24, p. 341-360.

OLIVEIRA-FILHO, E. C.; FARIA, M. R.; CASTRO, M. L. M. P. **Regulamentação de produtos biológicos para controle de pragas agrícolas**. Brasília: Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia, 2004. 28 p. (Documentos, 119).

OLIVEIRA JUNIOR, R. S.; KOSHINEN, W. C.; FERREIRA, F. A. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. **Weed Research**, v. 41, p. 97-110, 2001.

ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **Adsorption -desorption using a batch equilibrium method**. 2000. 45 p. (OECD Guideline for Testing of Chemicals, 106).

ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **Aerobic and anaerobic transformation in soil**. 2002. 17 p. (OECD Guideline for Testing of Chemicals, 307).

PARAÍBA, L. C.; CERDEIRA, A. L.; SILVA, E. F.; MARTINS, J. S.; COUTINHO, H. L. C. Evaluation of soil temperature effect on herbicide leaching potential into groundwater in the Brazilian Cerrado. **Chemosphere**, v. 53, p. 1087-1095, 2003.

PARAÍBA, L. C.; SPADOTTO, C. A. Soil temperature effect in calculating attenuation and retardation factors. **Chemosphere**, v. 48, p. 905-912, 2002.

PERES, T. B.; PAPINI, S.; MARCHETI, M.; LUCHINI, L. C. Dissipação de endossulfan em amostras de dois tipos de solos brasileiros tratados em laboratório. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 14, p. 11-18, 2004.

PESSOA, M. C. P. Y.; GOMES, M. A. F.; NEVES, M. C.; CERDEIRA, A. L.; SOUZA, M. D. Identificação de áreas de exposição ao risco de contaminação de águas subterrâneas pelos herbicidas atrazina, diuron e tebutiuron. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p.111-122, 2003.

PICCOLO, A. Differences in high performance size exclusion chromatography between humic substances and macromolecular polymers. In: GHABBOUR, E. A.; DAVIES, G. **Humic substances versatile components of plants, soil and water**. Cornwall: Royal Society of Chemistry, 2000. p. 111-124.

PINTO, N. L. S. Águas subterrâneas. In:_____. **Hidrologia básica**. São Paulo: Ed. Blucher, 1980. cap. 6.

- PINTO, G. M. F.; JARDIM, I. C. S. F. Use of solid phase extraction and HPLC for determination of herbicide multiresidue recoveries in water. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, v. 25, n. 7, p. 1093-1101, 2002.
- POLESE, L.; MINELLI, E. V.; JARDIM, E. F. G.; RIBEIRO, M. L. Small-scale method for the determination of selected organochlorine pesticides in soil. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 354, p. 474-476, 1996.
- PRADO, H. **Solos do Brasil: gênese, morfologia, classificação, levantamento, manejo**. 4. ed. Piracicaba: H. do Prado, 2005. 281 p. 1 CD-ROM.
- PRATA, F.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J. B.; TORNISIELO, V. L. Degradação e adsorção de diuron em solos tratados com vinhaça. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 24, p. 217-223, 2000.
- PRATA, F.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J. B.; TORNISIELO, V. L. Degradação e sorção de ametrina em dois solos com aplicação de vinhaça. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, n. 7, p. 975-981, 2001.
- PRATA, F.; LAVORENTI, A. Retenção e mobilidade de defensivos agrícolas no solo. In: SIMPÓSIO SOBRE DINÂMICA DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS NO SOLO: ASPECTOS PRÁTICOS E AMBIENTAIS. **Apostila...** Piracicaba: ESALQ, 2002. p. 56-69.
- QUIDEAU, S. A.; CHADWICK, O. A.; BENESI, A.; GRAHAM, R. C.; ANDERSON, M. A. A direct link between forest vegetation type and soil organic matter composition. **Geoderma**, v. 104, p. 41-60, 2001.
- RACKE, K. D.; SKIDMORE, M. W.; HAMILTON, D. J.; UNSWORTH, J. B.; MIYAMOTO, J.; COHEN, S. Z. Pesticides fate and tropical soils. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, v. 69, n. 6, p. 1349-1371, 1997.
- RACKE, K. D. Release of pesticides into the environmental and initial concentrations in soil, water, and plants. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, v. 75, n. 11/12, p. 1905-1916, 2003.
- RAIJ, B. VAN; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise química para avaliação de fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agronômico, 2001. 285 p.

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.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

RICHTER, P.; SEPÚLVEDA, B.; OLIVA, R.; CALDERÓN, K.; SEGUEL, R. Screening and determination of pesticides in soil using continuous subcritical water extraction and gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography, A**, v. 994, p. 169-177, 2003.

ROCHA, G. A. O grande manancial do Cone Sul. **Estudos Avançados**, v. 11, n. 30, p. 191-212, 1997.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. **Substâncias húmicas aquáticas: interações com espécies metálicas**. São Paulo: Ed. Unesp, 2003. 120 p.

ROSA, A. H.; SIMÕES, M. L.; OLIVEIRA, L. C.; ROCHA, J. C.; MARTIN-NETO, L.; MILORI, D. P. M. B. Characterization of the humification degree of humic substances extracted from different profiles of tropical soils, Amazon/Brazil. **Geoderma**, v. 127, p. 1-10, 2005.

ROUCHAUD, J.; NEUS, O.; BULKE, R.; COOLS, K.; EELEN, H.; DEKKERS, T. Soil dissipation of diuron, chlorotoluron, simazine, propyzamide, and diflufenican herbicides after repeated applications in fruit tree orchards. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 39, p. 60-65, 2000.

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

SÃO PAULO. Secretaria do Meio Ambiente do Estado. **Qualidade das águas subterrâneas do Sistema Aquífero Guarani, monitorados pela Cetesb, no Estado de São Paulo**. Disponível em: <http://www.ambiente.sp.gov.br/aquifero/caract_hidrogeoq.doc>. Acesso em: 5 abr. 2006.

SEGURA, J. E. S.; LOUREIRO, C. O. Proposta metodológica para a avaliação da probabilidade de contaminação da água subterrânea com praguicidas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 9., 1996, Salvador. **Anais...** São Paulo: ABAS, 2001.

SEVERN, D. J.; BALLARD, G. Risk/benefit and regulations. In: GHENG, H. H. (Ed.). **Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling.** Madison: Soil Science Society of America, 1990. chap. 13, p. 467-491.

SILVA, F. C. (Ed.). **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes.** Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 1999. 370 p.

SIMPSON, N. J. K.; WELLS, M. J. M. Introduction to solid-phase extraction. In: SIMPSON, N. J. K. (Ed.). **Solid-phase extraction: principles, techniques, and applications.** New York: Marcell Dekker, 2000. chap. 1, p. 1-17.

SIMPSON, N. J. K.; WYNNE, P. M. The sample matrix and its influence on method development. In: SIMPSON, N. J. K. (Ed.). **Solid-phase extraction: principles, techniques, and applications.** New York: Marcell Dekker, 2000. chap. 3, p. 40-95.

SINGH, N. Organic manure and urea effect on metolachlor transport through packed soil columns. **Journal of Environmental Quality**, v. 32, p. 1743-1749, 2003.

SMITH JR., A. E.; SHUMAN, L. M.; LOKEY, N. High-pressure liquid chromatographic analysis of tebuthiuron in soil. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 32, p. 416-418, 1984.

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

SOUZA, V.; CARBO, L.; DORES, E. F. G. C.; RIBEIRO, M. L.; VECCHIATO, A. B.; WEBER, O. L. S.; PINTO, A. A.; SPADOTTO, C. A.; CUNHA, M. L. F. Determinação de pesticidas em água de poços tubulares em áreas de cultura de algodão na microrregião de Primavera do Leste, Mato Grosso. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 13., Cuiabá. **Anais...** Cuiabá: ABAS, 2004. p. 102.

SPADOTTO, C. A. Screening method for assessing pesticide leaching potential. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 12, p. 69-78, 2002.

SPADOTTO, C. A.; FILIZOLA, H.; GOMES, M. A. Avaliação do potencial de lixiviação de pesticidas em latossolo da região de Guairá, SP. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 11, p. 127-136, 2001.

SPADOTTO, C.; MATALLO, M. B.; GOMES, M. A. F. Sorção do herbicida 2,4-D em solos brasileiros. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 103-110, 2003.

SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F.; LUCHINI, L. C.; ANDRÉA, M. M. **Monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos: princípios e recomendações**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2004. 29 p. (Documentos, 42).

SPARKS, D. L. Sorption phenomena on soils. In: _____. **Environmental soil chemistry**. United States of America: Academic Press, 1995a. cap. 5, p. 99-139 p.

SPARKS, D. L. Chemistry of soil organic matter. In: _____. **Environmental soil chemistry**. United States of America: Academic Press, 1995b. cap. 3, p. 53-80 p.

STONE, D. M.; HARRIS, A. R.; KOSKINEN, W. C. Leaching of soil-active herbicides in acid, low base saturated sands: worst-case conditions. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 12, p. 399-404, 1993.

THIER, H. P.; ZEUMER, H. **Manual of pesticide residue analysis**. New York: Verlag Chemie, 1987. 433 p.

THOMPSON, M.; ELLISON, S. L. R.; WOOD, R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis - (IUPAC technical report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 835-855, 2002.

TOMILIN, C. D. S. (Ed.). **The e-Pesticide Manual**. 12th ed. Farnham: British Crop Protection, 2001. Version 2.1. 1 CD-Rom.

TORNISIELO, V. L.; PINHO, R. S.; MONTEIRO, R. T. R.; COSTA, M. A. Lixiviação do Inseticida ¹⁴C-Endossulfan em solos do Estado de São Paulo. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 8, p. 1-8, 1998.

TUNDISI, J. G. **Água no século XXI: enfrentando a escassez**. São Carlos: RiMa, 2003. 248 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **List of drinking water contaminants & MCLs**, 2002. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ogwdw/mcl.html#mcls>>. Acesso em: 03 abr. 2006.

UNITED STATES FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. **Reviewer guidance: validation of chromatography methods**. United States: Center for Drug Evaluation and Research, 1994. 33 p. Disponível em: <<http://www.fda.gov/CDER/GUIDANCE/cmc3.pdf>>. Acesso em: 05 nov. 2005.

WAGENET, R. J.; RAO, P. S. C. Modeling pesticide fate in soils. In: GHENG, H. H. (Ed.). **Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, 1990. chap. 10, p. 351-399.

WALKER, A.; JURADO-EXPOSITO, M. Adsorption of isoproturon, diuron and metsulfuron-methyl in two soils at high soil: solution ratios. **Weed Research**, v. 38, n. 3, p. 229-238, 1998.

WEBER, J. B.; WILKERSON, G. G.; REINHARDT, C. F. Calculating pesticide sorption coefficients (K_d) using selected soil properties. **Chemosphere**, v. 55, p. 157-166, 2004.

WEBER, J. B.; WHITACRE, D. M. Mobility of herbicides in soil columns under saturated- and unsaturated-flow conditions. **Weed Science**, v. 30, p. 579-584, 1982.

WHISENANT, S. G.; WARREN, P. C. Tebuthiuron distribution in soil following application of pellets. **Journal of Environmental Quality**, v. 16, n. 4, p. 397-402, 1987.

WILLIAMSON, D. A. Hexazinone residues in surface and groundwater at two sites within Agassiz Provincial Forest, Manitoba, Canada. **Water Pollution Research Journal of Canada**, v. 23, n. 3, p. 434-439, 1988.

WINTON, K.; WEBER, J. B. A review of field lysimeter studies describe the environmental fate of pesticides. **Weed Technology**, v. 10, p. 202-209, 1996.

WOOD, B. P.; GUMBS, F.; HEADLEY, J. V. Distribution and occurrence of atrazina, deethylatrazine, and ametryne residues in groundwater of the tropical Island Barbados. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 33, n. 15/18, p. 3501-3515, 2002.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality: chemical aspects**. 3rd ed. 2004. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3_8.pdf>. Acesso em: 04 abr. 2006

WORRALL, F.; KOLPIN, D. W. Aquifer vulnerability to pesticide pollution combining soil, land-use and aquifer properties with molecular descriptors. **Journal of Hydrology**, v. 293, p. 191-204, 2004.

YAZGAN, M. S.; WILKINS, R. M.; HOQUE, S. E. Comparison of two methods for estimation of soil sorption for imidacloprid and carbofuran. **Chemosphere**, v. 60, p. 1325-1331, 2005.

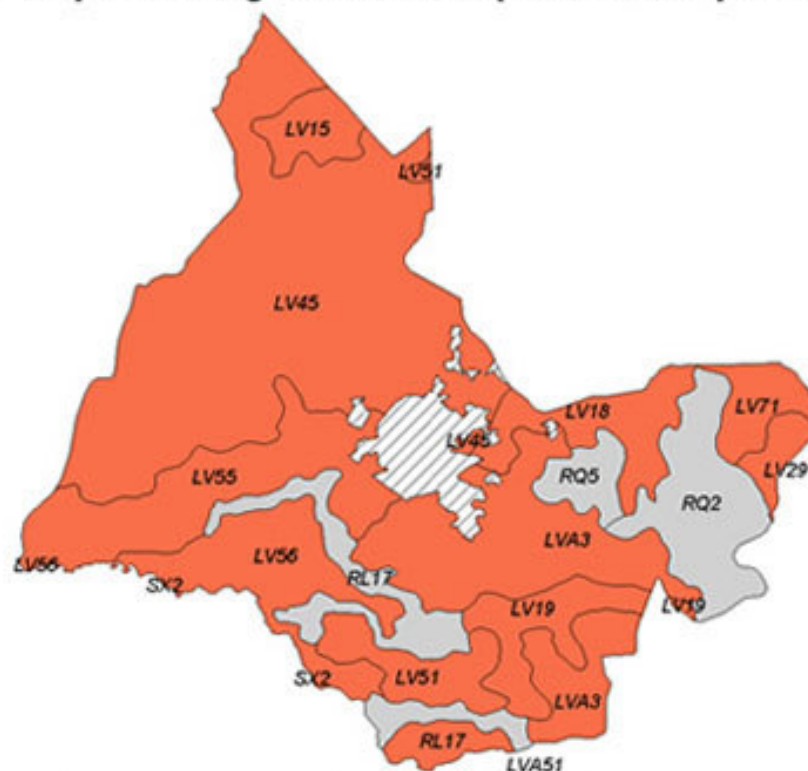
ZAMBRONE, F. A. D.; SANTIAGO, J. P. C.; ALVES, A.; NAIDIN, L. C.; MENEZES, F. A. F.; KUCINSKI, B.; LARA, W. Defensivos agrícolas ou agrotóxicos? **Ciência Hoje**, v. 4, n. 22, p. 42-64, 1986.

ZHU, Y.; LI, Q. X. Movement of bromacil and hexazinone in soil of Hawaiian pineapple fields. **Chemosphere**, v. 49, p. 669-674, 2002.

ZHU, Y.; YANAGIHARA, K.; GUO, F.; LI, X. Q. Pressurized fluid extraction for quantitative recovery of chloroacetanilide and nitrogen heterocyclic herbicides in soil. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 48, p. 4097-4102, 2000.

ZOONEN, P. VAN; HOOGERBRUGGE, R.; GORT, S. M.; WIEL, H. J. VAN; KLOOSTER, H. A. VAN'T. Some practical examples of method validation in the analytical laboratory. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 18, n. 9/10, p. 584/593, 1999.

ANEXO: Mapa Pedológico do Município de Araraquara



Legenda

- LV15 Latossolos Vermelhos distroférricos A moderado e A proeminente textura argilosa relevo suave ondulado e plano.
- LV18 Latossolos Vermelhos distroférricos textura argilosa e distróficos textura média ambos A moderado relevo suave ondulado e plano.
- LV19 Latossolos Vermelhos distroférricos textura argilosa e distróficos textura média ambos A moderado relevo suave ondulado e ondulado.
- LV29 Latossolos Vermelhos distroférricos e eutroférricos textura argilosa + Latossolos Vermelhos distróficos ambos A moderado relevo suave ondulado + Latossolos Vermelhos eutroférricos relevo ondulado + Neossolos Litólicos eutróficos A moderado e A chemozémico relevo forte ondulado.
- LV45 Latossolos Vermelhos distróficos A moderado textura média relevo plano e suave ondulado.
- LV51 Latossolos Vermelhos distróficos + Latossolos Vermelhos distroférricos textura argilosa ambos A moderado e A proeminente relevo suave ondulado e plano.
- LV55 Latossolos Vermelhos distróficos textura média e argilosa relevo suave ondulado + Latossolos Vermelhos eutroférricos e distroférricos textura argilosa relevo suave ondulado e ondulado ambos A moderado.
- LV56 Latossolos Vermelhos distróficos + Latossolos Vermelhos-Amarelos distróficos ambos A moderado textura média relevo plano e suave ondulado.
- LV71 Latossolos Vermelhos distróficos textura média + Latossolos Vermelhos distroférricos textura argilosa ambos A moderado relevo suave ondulado + Gleissolos Hápicos e Gleissolos Melânicos ambos relevo de várzea.
- LVA3 Latossolos Vermelhos-Amarelos distróficos A moderado textura média e argilosa relevo suave ondulado.
- LVA51 Latossolos Vermelhos-Amarelos distróficos + Latossolos Vermelhos distróficos ambos textura média + Neossolos Quartzarênicos órticos distróficos todos A moderado relevo suave ondulado.
- SX2 Planossolos Hápicos distróficos A moderado e A proeminente textura arenosa/média e arenosa/argilosa + Organossolos Hápicos distróficos textura argilosa todos relevo de várzea.
- RQ2 Neossolos Quartzarênicos órticos + Latossolos Vermelhos-Amarelos textura média ambos distróficos A moderado relevo suave ondulado.
- RQ5 Neossolos Quartzarênicos órticos + Latossolos Vermelhos-Amarelos textura média ambos distróficos A moderado relevo suave ondulado e plano + Gleissolos Hápicos e Gleissolos Melânicos ambos relevo de várzea.
- RL17 Neossolos Litólicos eutróficos e distróficos textura indiscriminada + Argissolos Vermelhos-Amarelos distróficos abruptos textura média/argilosa ambos A moderado relevo ondulado.

Convenções cartográfica

- Área urbana

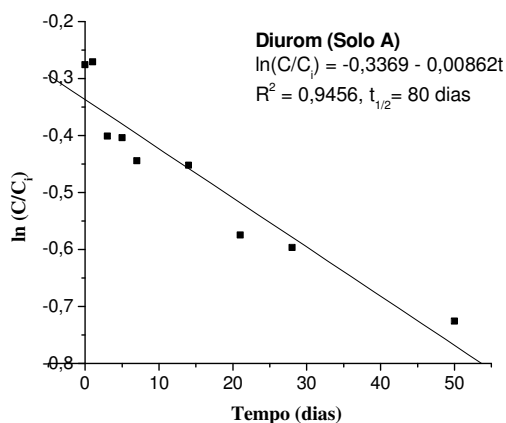
Fonte: OLIVEIRA et al, 1999.



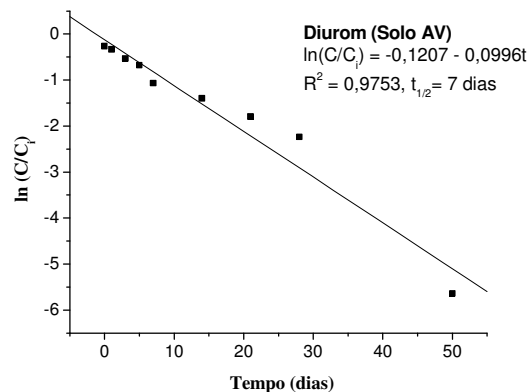
Escala original 1: 500 000



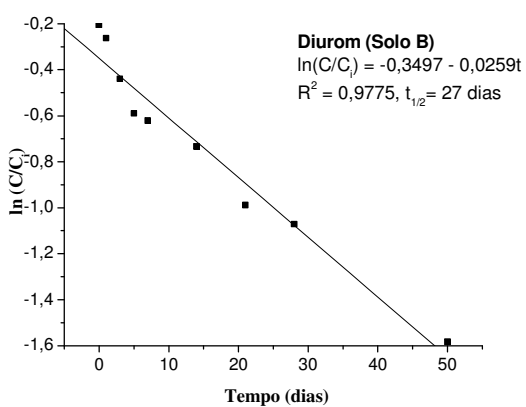
APÊNDICE A



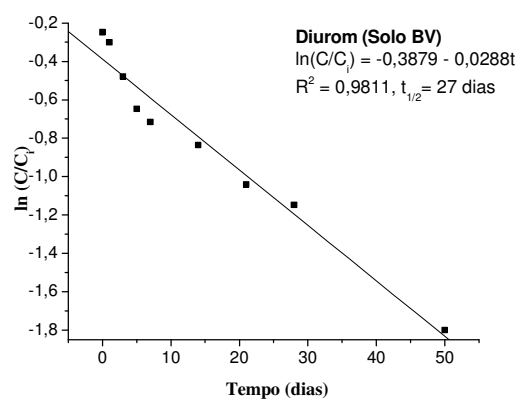
Cinética de degradação: diurom (Solo A)



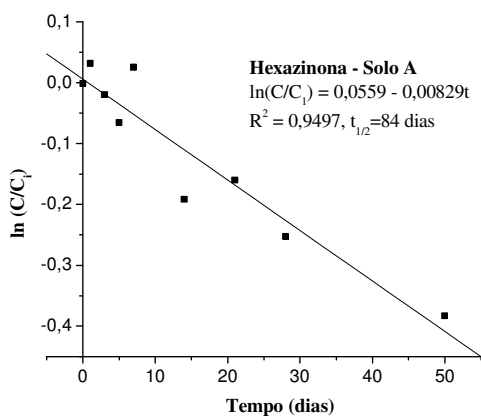
Cinética de degradação: diurom (Solo AV)



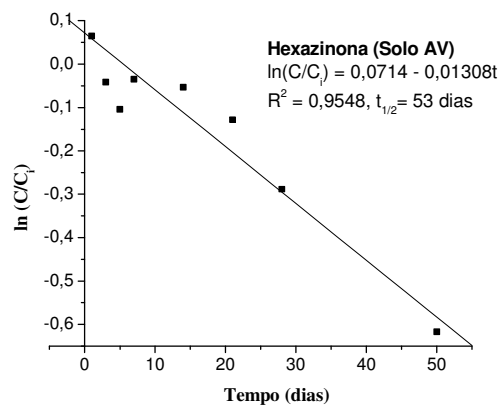
Cinética de degradação: diurom (Solo B)



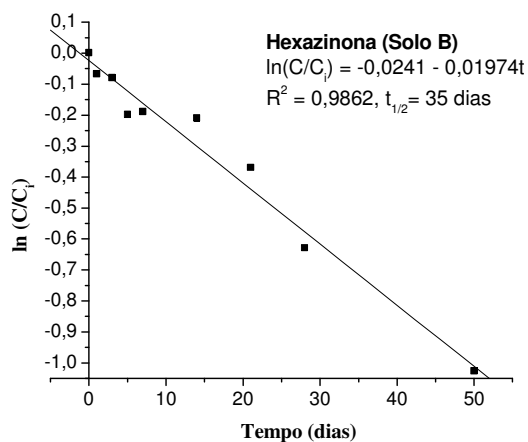
Cinética de degradação: diurom (Solo BV)



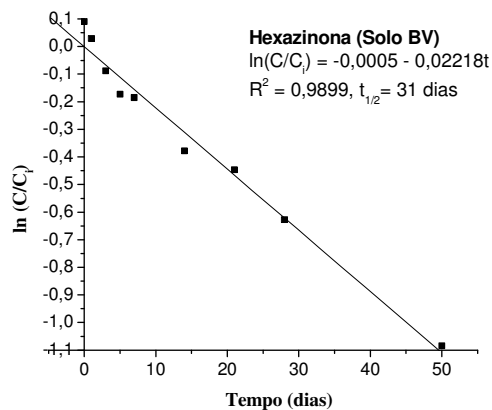
Cinética de degradação: hexazinona (Solo A)



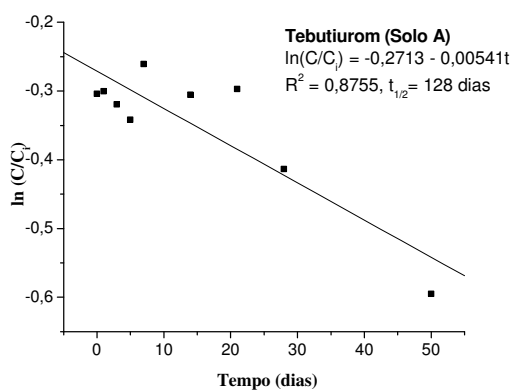
Cinética de degradação: hexazinona (Solo AV)



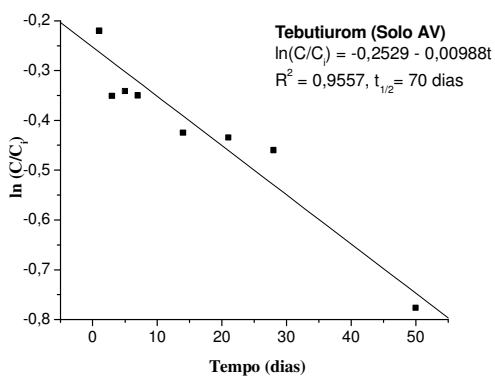
Cinética de degradação: hexazinona (Solo B)



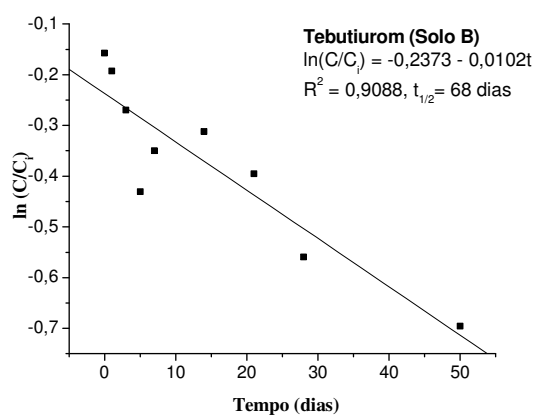
Cinética de degradação: hexazinona (Solo BV)



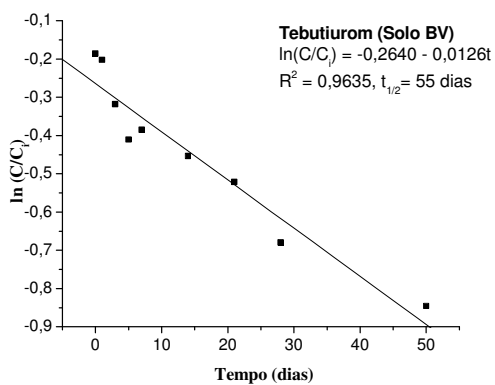
Cinética de degradação: tebutiurum (Solo A)



Cinética de degradação: tebutiurum (Solo AV)



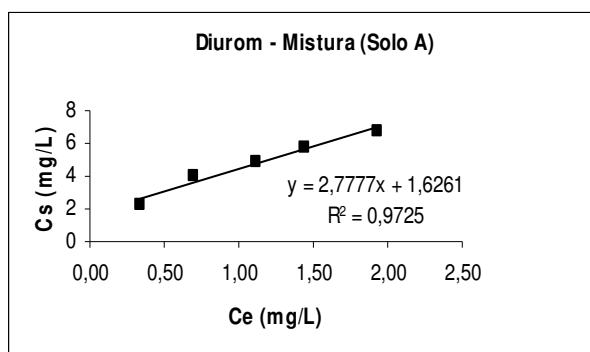
Cinética de degradação: tebutiurum (Solo B)



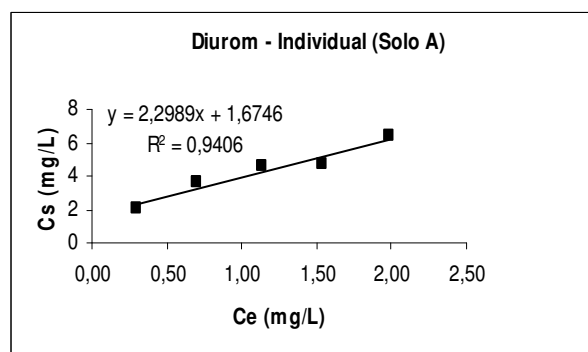
Cinética de degradação: tebutiurum (Solo BV)

APÊNDICE B

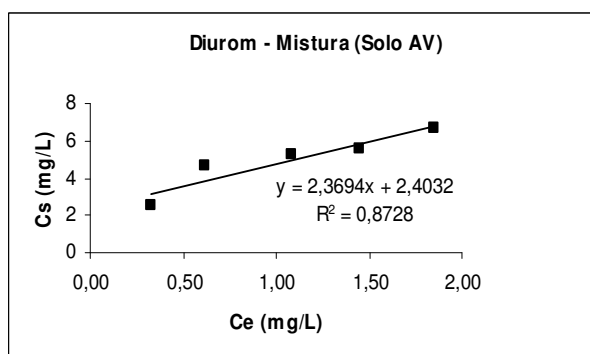
Isoterma Linear: Diurom



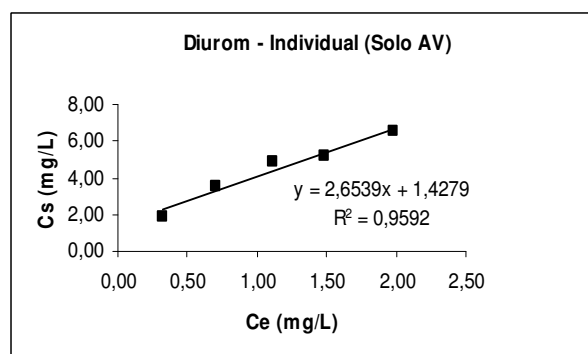
Isoterma Linear: diurom solo A (mistura)



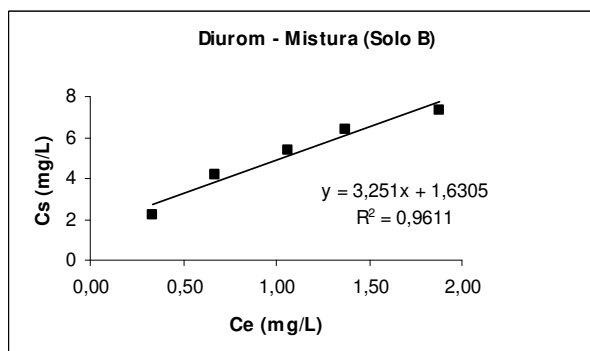
Isoterma Linear: diurom solo A (individual)



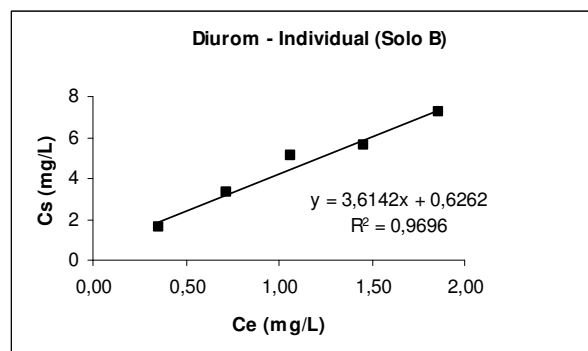
Isoterma Linear: diurom solo AV (mistura)



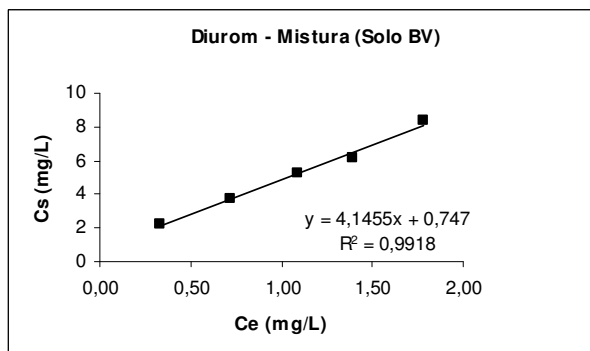
Isoterma Linear: diurom solo AV (individual)



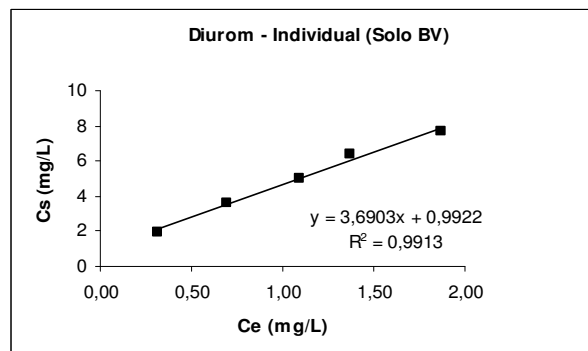
Isoterma Linear: diurom solo B (mistura)



Isoterma Linear: diurom solo B (individual)

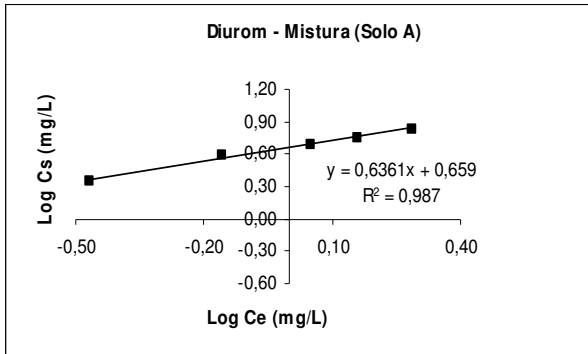


Isoterma Linear: diurom solo BV (mistura)

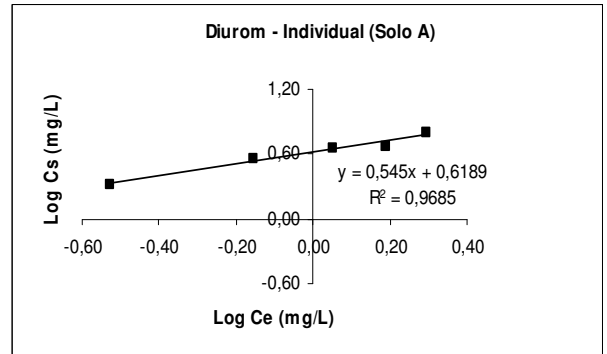


Isoterma Linear: diurom solo BV (individual)

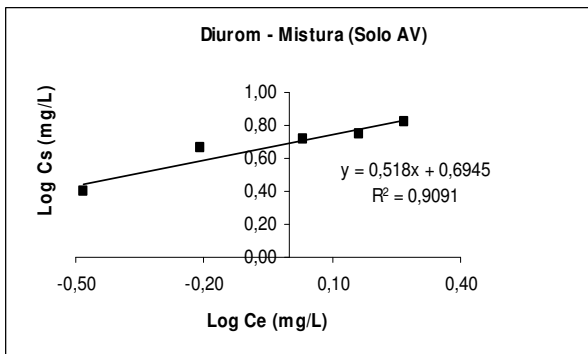
Isoterma de Freundlich: Diurom



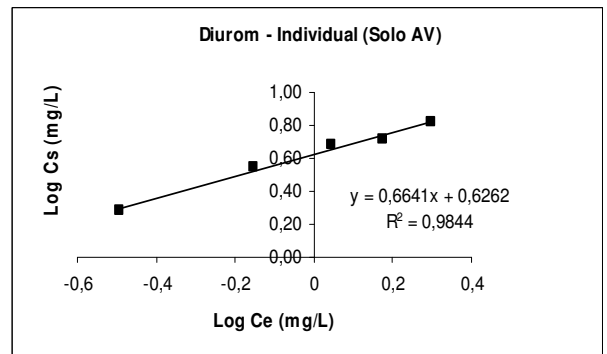
Isoterma de Freundlich: diurom solo A (mistura)



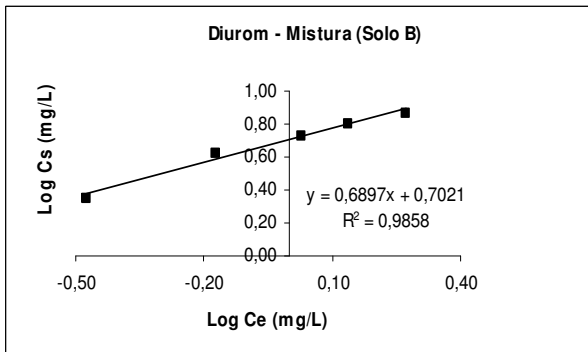
Isoterma de Freundlich: diurom solo A (individual)



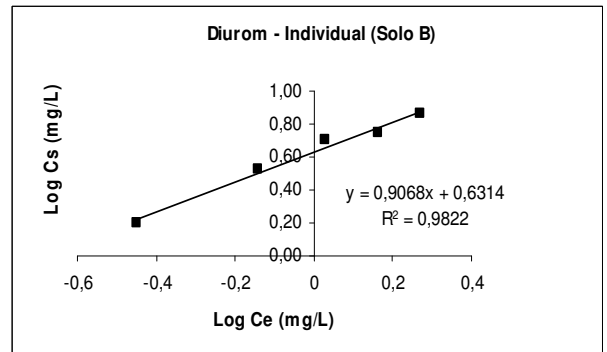
Isoterma de Freundlich: diurom solo AV (mistura)



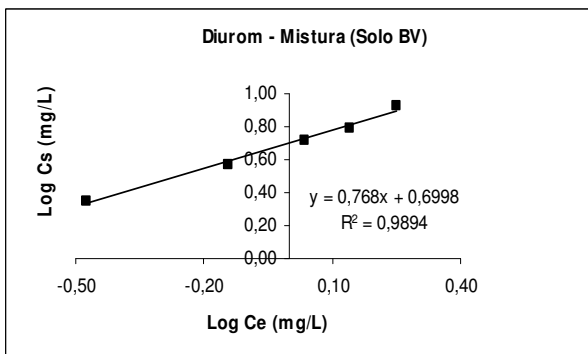
Isoterma de Freundlich: diurom solo AV (individual)



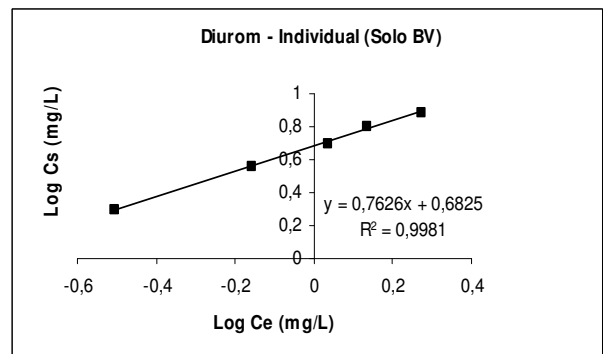
Isoterma de Freundlich: diurom solo B (mistura)



Isoterma de Freundlich: diurom solo B (individual)

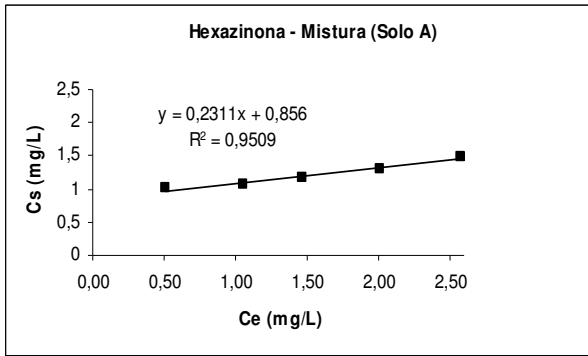


Isoterma de Freundlich: diurom solo BV (mistura)

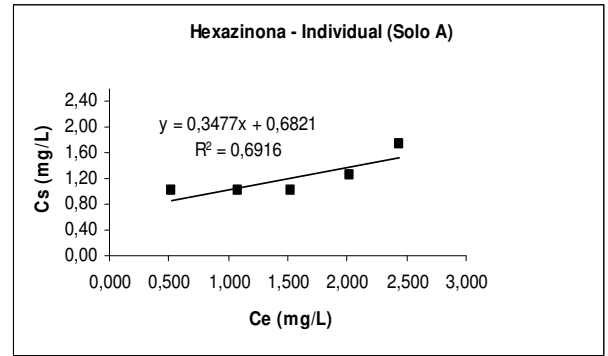


Isoterma de Freundlich: diurom solo BV (individual)

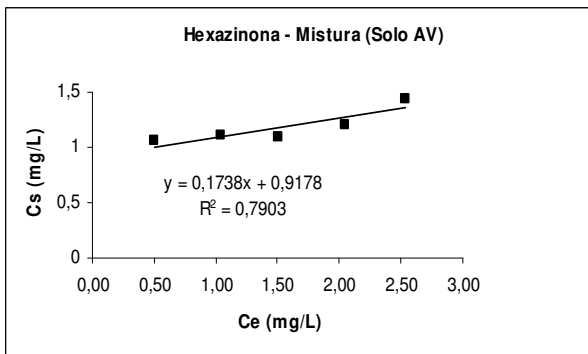
Isoterma Linear: Hexazinona



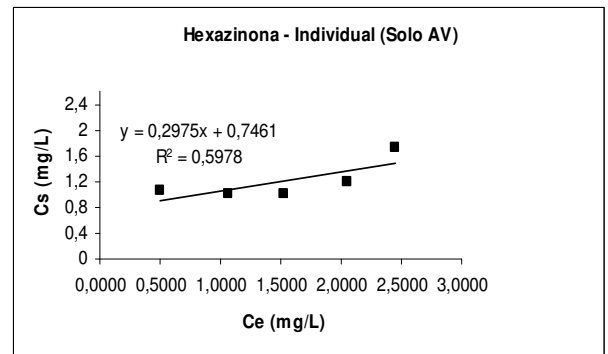
Isoterma Linear: hexazinona solo A (mistura)



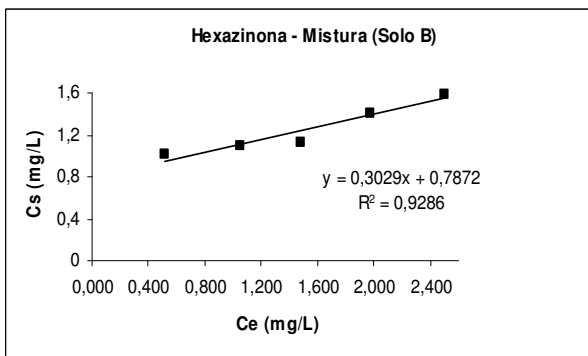
Isoterma Linear: hexazinona solo A (individual)



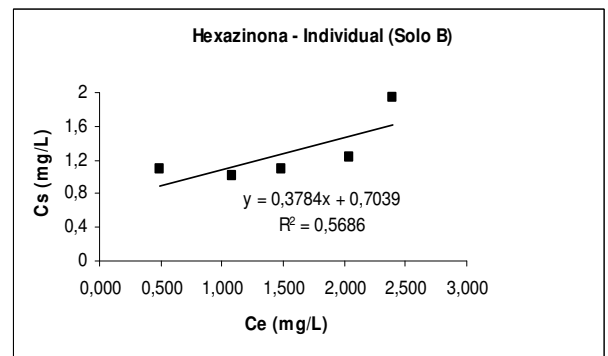
Isoterma Linear: hexazinona solo AV (mistura)



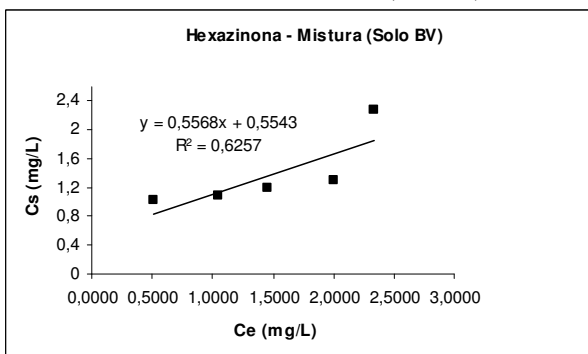
Isoterma Linear: hexazinona solo AV (individual)



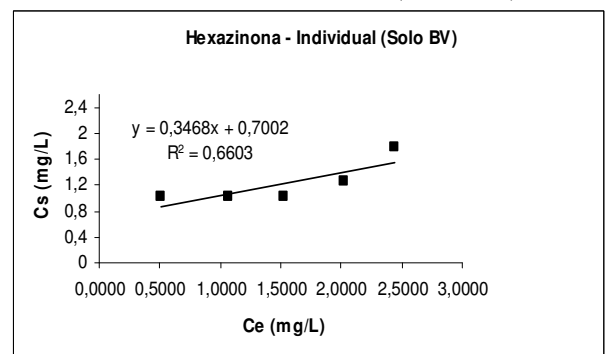
Isoterma Linear: hexazinona solo B (mistura)



Isoterma Linear: hexazinona solo B (individual)

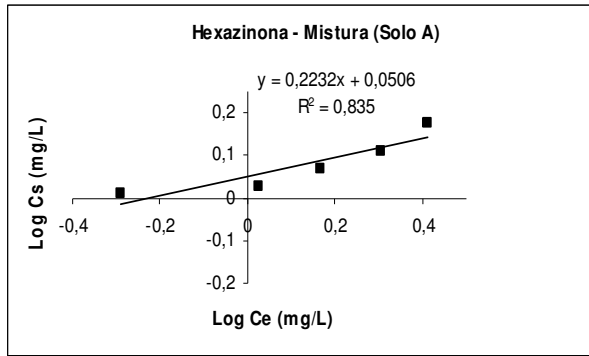


Isoterma Linear: hexazinona solo BV (mistura)

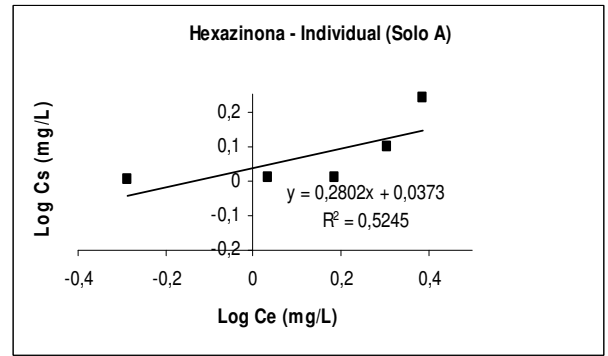


Isoterma Linear: hexazinona solo BV (individual)

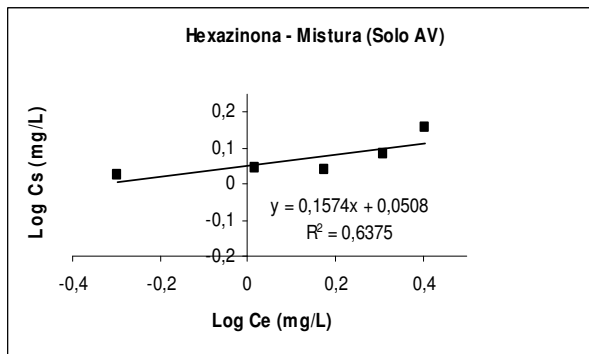
Isoterma de Freundlich: Hexazinona



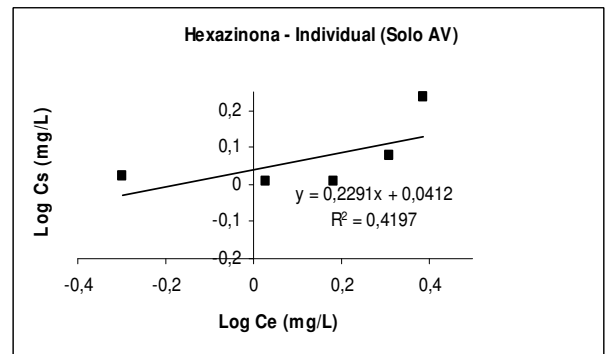
Isoterma de Freundlich: hexazinona solo A (mistura)



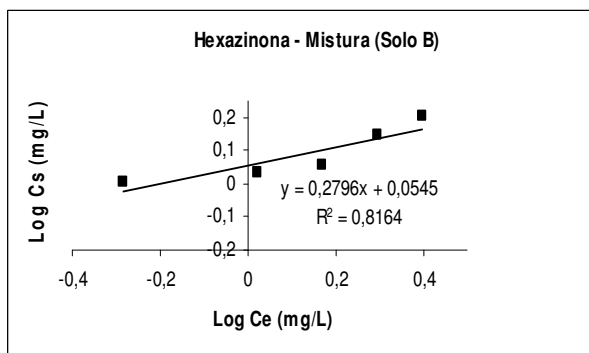
Isoterma de Freundlich: hexazinona solo A (individual)



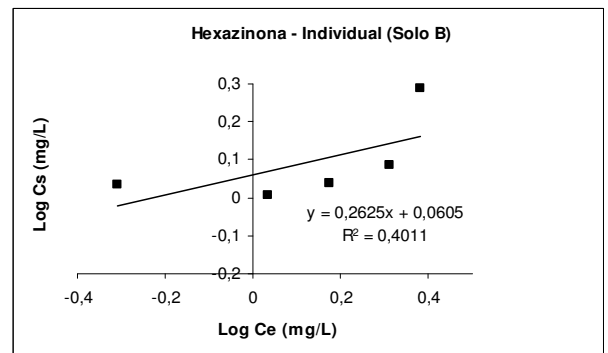
Isoterma de Freundlich: hexazinona solo AV (mistura)



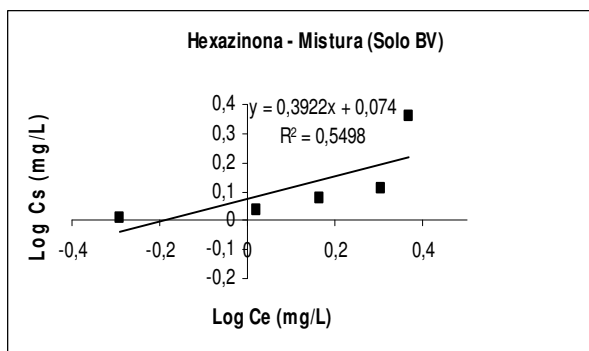
Isoterma de Freundlich: hexazinona solo AV (individual)



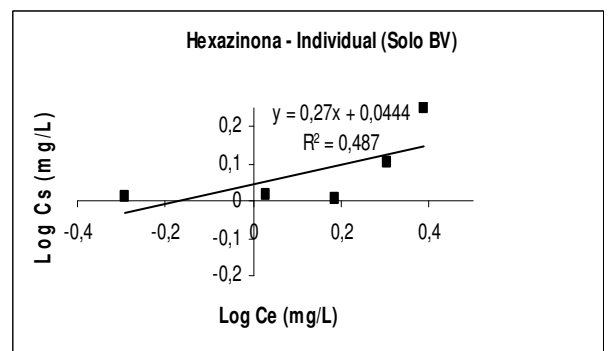
Isoterma de Freundlich: hexazinona solo B (mistura)



Isoterma de Freundlich: hexazinona solo B (individual)

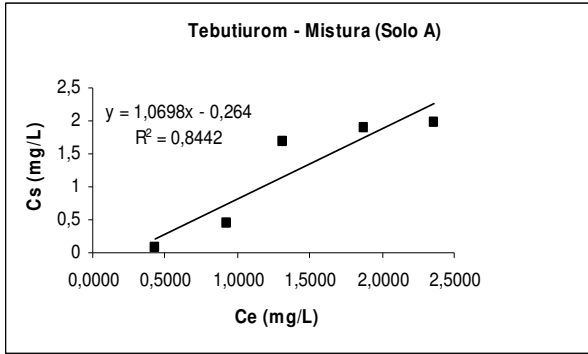


Isoterma de Freundlich: hexazinona solo BV (mistura)

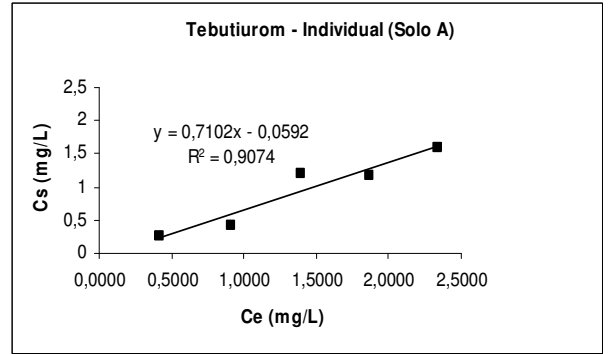


Isoterma de Freundlich: hexazinona solo BV (individual)

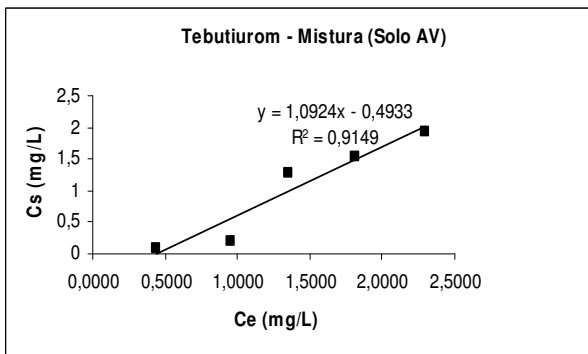
Isoterma Linear: Tebutiurom



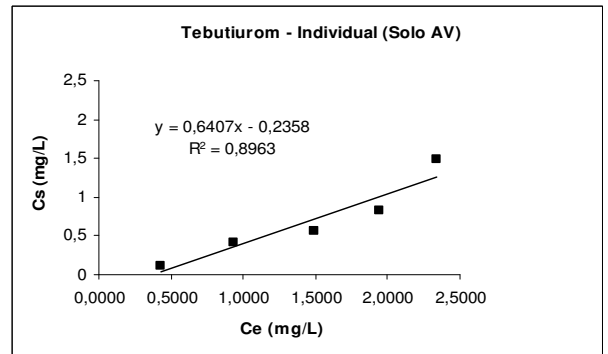
Isoterma Linear: tebutiurom solo A (mistura)



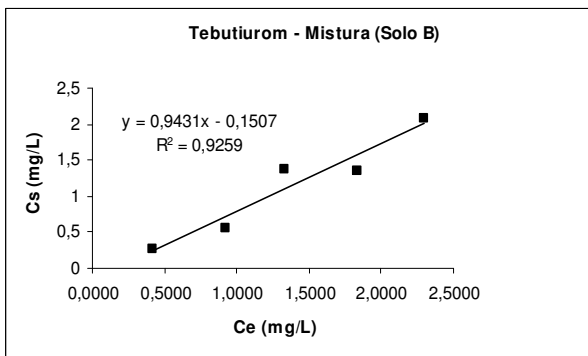
Isoterma Linear: tebutiurom solo A (individual)



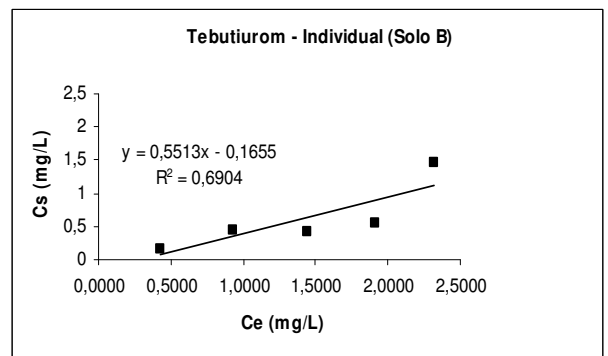
Isoterma Linear: tebutiurom solo AV (mistura)



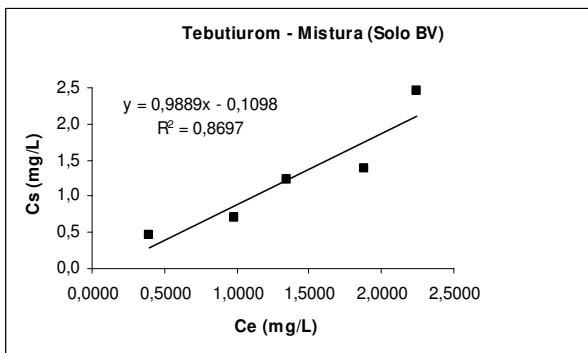
Isoterma Linear: tebutiurom solo AV (individual)



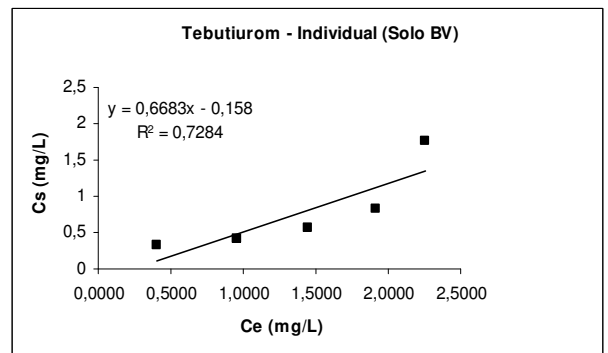
Isoterma Linear: tebutiurom solo B (mistura)



Isoterma Linear: tebutiurom solo B (individual)

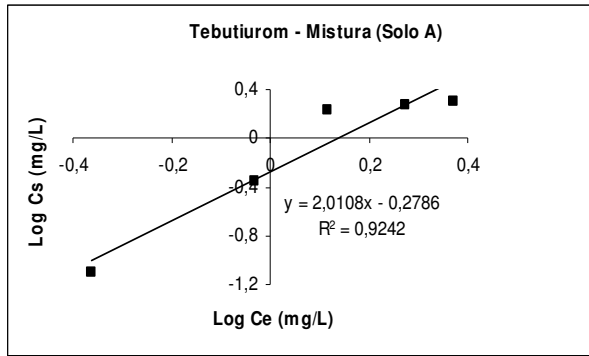


Isoterma Linear: tebutiurom solo BV (mistura)

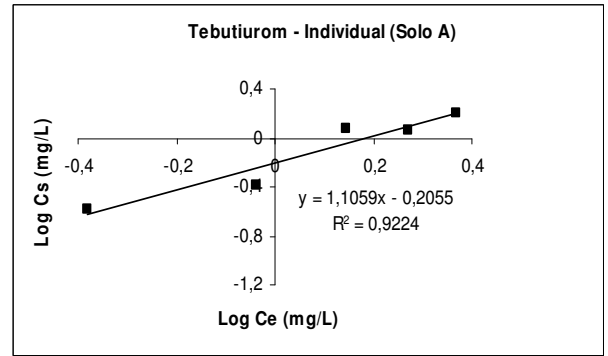


Isoterma Linear: tebutiurom solo BV (individual)

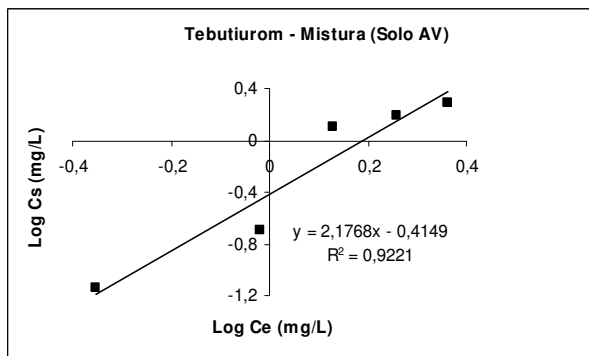
Isoterma de Freundlich: Tebutiurom



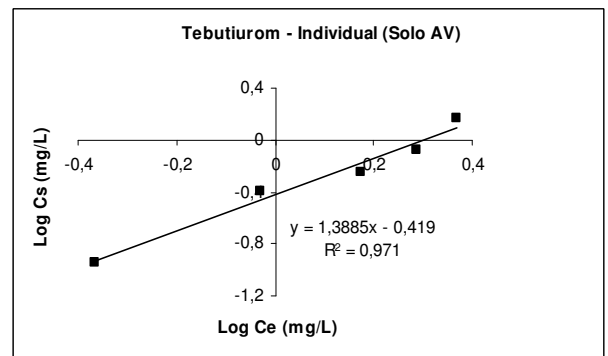
Isoterma de Freundlich: tebutiurom solo A (mistura)



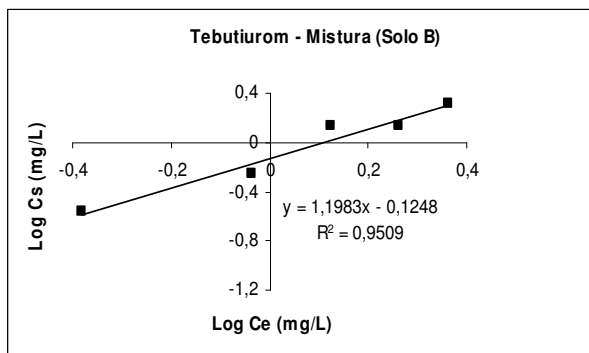
Isoterma de Freundlich: tebutiurom solo A (individual)



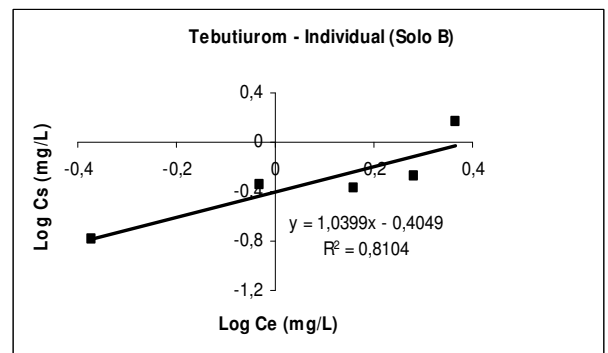
Isoterma de Freundlich: tebutiurom solo AV (mistura)



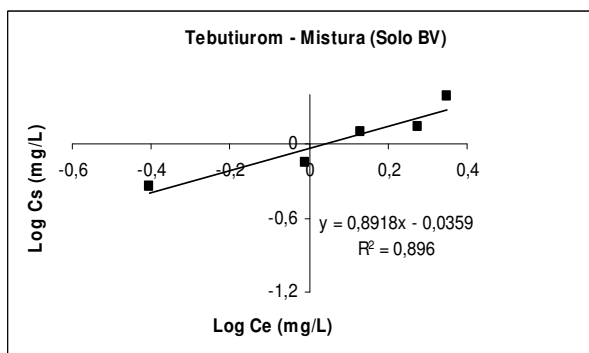
Isoterma de Freundlich: tebutiurom solo AV (individual)



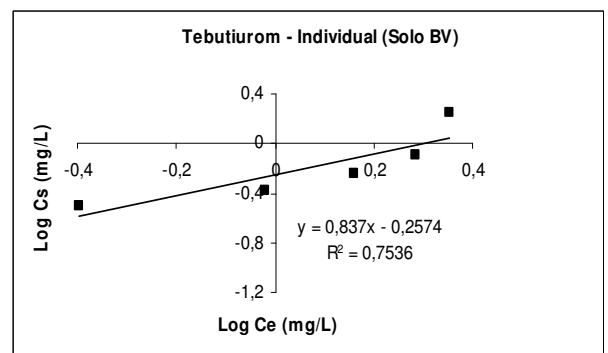
Isoterma de Freundlich: tebutiurom solo B (mistura)



Isoterma de Freundlich: tebutiurom solo B (individual)



Isoterma de Freundlich: tebutiurom solo BV (mistura)



Isoterma de Freundlich: tebutiurom solo BV (individual)

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)