UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DO
COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DO As, Cu, Pb
E Zn, ORIGINÁRIOS DE PESTICIDAS AGRÍCOLAS,
NAS ZONAS NÃO SATURADA E SATURADA EM
ÁREA URBANA E AGRÍCOLA DO MUNICÍPIO DE
LOUVEIRA (SP)**

Gisela Angelina Levatti Alexandre

Orientadora: Profa. Dra. Mária Szikszay

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

São Paulo
1995

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DO COMPORTAMENTO
GEOQUÍMICO DO As, Cu, Pb E Zn, ORIGINÁRIOS DE
PESTICIDAS AGRÍCOLAS, NAS ZONAS NÃO SATURADA E
SATURADA EM ÁREA URBANA E AGRÍCOLA DO MUNICÍPIO DE
LOUVEIRA (SP)**

Gisela Angelina Levatti Alexandre

Orientadora: Prof^a. Dra. Mária Szikszay

TESE DE DOUTORAMENTO

COMISSÃO JULGADORA

	nome
Presidente:	<u>Mária Szikszay</u>
Examinadores:	<u>Epaminondas S. de Barros Ferraz</u>
	<u>Carlos Celso Amaral e Silva</u>
	<u>Alberto Pacheco</u>
	<u>Raphael Hypólito</u>

ass.

**São Paulo
1995**

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

DEDALUS - Acervo - IGC

30900004453

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DO COMPORTAMENTO
GEOQUÍMICO DO As, Cu, Pb E Zn, ORIGINÁRIOS DE
PESTICIDAS AGRÍCOLAS, NAS ZONAS NÃO SATURADA E
SATURADA EM ÁREA URBANA E AGRÍCOLA DO MUNICÍPIO DE
LOUVEIRA (SP)**

Gisela Angelina Levatti Alexandre

Orientadora: Profa. Dra. Mária Szikszay

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

**São Paulo
1995**

Àqueles que acreditam na terra

*"I shall be telling this with a sigh
somewhere ages and ages hence:
Two roads diverged in a wood, and I -
I took the one less travelled by
And that has made all the difference"*

Robert Frost (The road not taken)

"Eu estarei contando isto com um suspiro
Em algum lugar a eras e eras daqui:
Duas estradas divergiam em um bosque, e eu -
Eu tomei aquela menos percorrida
E aquilo fez toda a diferença"

ÍNDICE

	PÁGINA
RESUMO	1
ABSTRACT	2
1. INTRODUÇÃO	
1.1. Generalidades	3
1.2. Justificativas e Objetivos	4
1.3. Levantamento Bibliográfico	5
1.3.1. Pesticidas agrícolas	5
1.3.2. Comportamento do As, Cu, Pb e Zn na zona não saturada e aquífero	6
1.3.3. Estudos realizados no Brasil	7
1.3.4. Efeitos do As, Cu, Pb e Zn sobre a saúde humana	8
2. CARACTERÍSTICAS DA ÁREA	9
2.1. Aspectos econômicos	9
2.2. Clima	9
2.3. Vegetação e solos	11
2.4. Geomorfologia e relevo	12
2.5. Hidrografia	12
2.6. Contexto geológico	13
2.6.1. Geologia Regional	13
2.6.2. Geologia local	14
2.7. Hidrogeologia regional	15

3. METODOLOGIA

3.1. Escolha da área	16
3.2. Métodos de campo	
3.2.1. Perfurações para instalação de poços, cápsulas porosas e tensiômetros	16
3.2.2. Método para a determinação da permeabilidade (K)	18
3.2.3. Instalação de equipamentos para o estudo da zona não saturada	
3.2.3.1. Coleta de águas de chuvas	18
3.2.3.2. Determinação da direção do movimento da água na zona não saturada	19
a) Tensiômetros	19
b) Instalação dos tensiômetros	21
3.2.3.3. Amostragem da água na zona não saturada	21
a) Cápsulas porosas	21
b) Instalação das cápsulas porosas	22
3.2.4. Perfuração de poços para análises da água do aquífero	23
3.2.5. Amostragem do material sólido	23
3.2.6. Amostragem das águas	24
3.2.6.1. Águas de chuvas	24
3.2.6.2. Águas da zona não saturada	25
3.2.6.3. Águas do aquífero	25
3.2.7. Coleta da matéria vegetal disposta sobre o perfil U (litera)	25
3.2.8. Determinações de campo	26
3.3. Métodos de Laboratório	
3.3.1. Material sólido	27
3.3.1.1. Análises físicas	27
a) Separação das frações areia, silte e argila	27
b) Análises por Difração de raios X	28
c) Análises por Microsonda Eletrônica	28
d) Investigação através de Microscópio Eletrônico de Varredura	28

3.3.1.2. Análises químicas	29
a) Análises para dosagem dos teores de ferro nas amostras dos perfis de alteração	29
b) Análises para dosagem dos teores de matéria orgânica (litera) nos perfis de alteração	29
c) Análises para dosagem de arsênio, cobre, chumbo e zinco contidos na matéria orgânica (litera) e nos perfis de alteração	30
3.3.2. Parte líquida	30
3.3.2.1. Análises de arsênio, cobre, chumbo e zinco nas águas de chuva, da zona não saturada e aquífero	31
3.3.2.2. Análises dos cátions principais nas águas de chuva, da zona não saturada e aquífero	31
3.3.2.3. Análises dos ânions principais nas águas da zona não saturada e do aquífero	32
3.4. Tratamento dos dados	
3.4.1. Pelo Diagrama de Piper	32
3.4.2. Por programas de computador	32
3.4.3. Cálculo do balanço geral do arsênio, cobre, chumbo e zinco	33
4. O COMPORTAMENTO DO ARSÊNIO, COBRE, CHUMBO E ZINCO NA ZONA NÃO SATURADA	
4.1. Comportamento de pesticidas agrícolas no solo	34
4.2. Fenômenos que causam a retenção do arsênio, cobre, chumbo e zinco no solo	35
4.2.1. A importância da argila	37
4.2.2. A importância da matéria orgânica	39
4.2.3. A importância dos compostos de ferro	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	
5.1. Caracterização do local do estudo	42
5.1.1. Descrição e composição mineralógica dos perfis de alteração	
5.1.1.1. Perfil-E	42
5.1.1.2. Perfil-U	45

5.1.2. Conteúdo de ferro	48
5.1.2.1. Perfil-E	49
5.1.2.2. Perfil-U	50
5.1.3. Conteúdo de matéria orgânica	
5.1.3.1. Perfil-E	51
5.1.3.2. Perfil-U	52
5.1.4. Permeabilidade	54
5.1.5. Medidas tensiométricas	55
5.1.6. Variações dos níveis da água subterrânea	59
5.2. Concentração do arsênio, cobre, chumbo e zinco no material sólido e águas das zonas não saturada e saturada	60
5.2.1. ARSÊNIO	62
5.2.1.1. Arsênio nas soluções aplicadas na forma de pesticidas e nas águas de chuvas	62
5.2.1.2. Arsênio na matéria orgânica disposta sobre o solo (litera)	64
5.2.1.3. Arsênio no perfil-E	
a) Arsênio no material sólido	65
b) Arsênio nas águas da zona não saturada	67
c) Arsênio nas águas da zona saturada	68
5.2.1.4. Arsênio no perfil-U	
a) Arsênio no material sólido	69
b) Arsênio nas águas da zona não saturada	71
c) Arsênio nas águas da zona saturada	72
5.2.2. COBRE	73
5.2.2.1. Cobre nas águas de chuva e nas soluções aplicadas na forma de pesticidas	74
5.2.2.2. Cobre na matéria orgânica disposta sobre o solo	76
5.2.2.3. Cobre no perfil-E	
a) Cobre no material sólido	78
b) Cobre nas águas da zona não saturada	81
c) Cobre nas águas da zona saturada	83

5.2.2.4. Cobre no perfil-U	
a) Cobre no material sólido	85
b) Cobre nas águas da zona não saturada	87
c) Cobre nas águas da zona saturada	91
5.2.3. CHUMBO	92
5.2.3.1. Chumbo nas águas de chuva e nas soluções aplicadas na forma de pesticidas	93
5.2.3.2. Chumbo na matéria orgânica (litera) disposta sobre o solo	95
5.2.3.3. Chumbo no perfil-E	
a) Chumbo no material sólido	96
b) Chumbo nas águas da zona não saturada	99
c) Chumbo nas águas da zona saturada	101
5.2.3.4. Chumbo no perfil-U	
a) Chumbo no material sólido	102
b) Chumbo nas águas da zona não saturada	105
c) Chumbo nas águas da zona saturada	109
5.2.4. ZINCO	110
5.2.4.1. Zinco nas águas de chuva e soluções aplicadas na forma de pesticidas	112
5.2.4.2. Zinco na matéria orgânica disposta sobre o solo (litera)	113
5.2.4.3. Zinco no perfil-E	
a) Zinco no material sólido	115
b) Zinco nas águas da zona não saturada	117
c) Zinco nas águas da zona saturada	118
5.2.4.4. Zinco no perfil-U	
a) Zinco no material sólido	118
b) Zinco nas águas da zona não saturada	120
c) Zinco nas águas da zona saturada	122
5.2.5. Elementos maiores	124
5.2.5.1. Perfil-E	
a) Elementos maiores nas águas da zona não saturada	124
b) Dados físicos e elementos maiores nas águas da zona saturada	126
5.2.5.2. Perfil-U	
a) Elementos maiores nas águas da zona não saturada	130
b) Dados físicos e elementos maiores nas águas da zona saturada	133

6. TRATAMENTO E INTEGRAÇÃO DOS RESULTADOS	
6.1. Tratamento estatístico	137
6.1.1. Perfil-E	
6.1.1.1. Parte sólida	137
6.1.1.2. Relações entre o arsênio, cobre, chumbo e zinco presentes na parte sólida e nas águas da zona não saturada	139
6.1.2. Perfil-U	
6.1.2.1. Parte sólida	139
6.1.2.2. Relações entre o arsênio, cobre, chumbo e zinco presentes na parte sólida e nas águas da zona não saturada	142
6.2. Balanço geral do arsênio, cobre, chumbo e zinco nos perfis E e U	142
6.3. Cálculo da mobilidade relativa entre o arsênio, cobre, chumbo e zinco	145
7. CONCLUSÕES	147
Arsênio	147
Cobre	148
Chumbo	149
Zinco	150
7.1. Síntese	150
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	152

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA	PÁGINA
01. PROFUNDIDADES DAS CÁPSULAS RELACIONADAS AO PERFIL-E	22
02. PROFUNDIDADES DAS CÁPSULAS RELACIONADAS AO PERFIL-U	22
03. PROFUNDIDADES DAS AMOSTRAS DO PERFIL-E	23
04. PROFUNDIDADES DAS AMOSTRAS DO PERFIL-U	24
05. ANÁLISES QUÍMICAS REALIZADAS NAS ÁGUAS COLETADAS NOS DIFERENTES COMPARTIMENTOS	30
06. PESTICIDAS AGRÍCOLAS CONTENDO As E METAIS PESADOS	34
07. ORDEM DE SELETIVIDADE DE METAIS PESADOS POR ARGILOMINERAIS E OXIHIDRÓXIDOS DE FERRO	36
08. CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIOS E SUPERFÍCIE ESPECÍFICA DE CONSTITUINTES MINERAIS DOS SOLOS	38
09. TEORES (%PESO) DE ARGILA, SILTE E AREIA NO PERFIL-E	42
10. MINERAIS CONSTITUINTES DO PERFIL-E	45
11. TEORES (%PESO) DE ARGILA, SILTE E AREIA NO PERFIL-U	46
12. MINERAIS CONSTITUINTES DO PERFIL-U	48
13. CONTEÚDO DE FERRO (%PESO) NO PERFIL-E	49
14. CONTEÚDO DE FERRO (%PESO) NO PERFIL-U	50
15. CONTEÚDO DE MATÉRIA ORGÂNICA (%PESO) NO PERFIL-E	51
16. CONTEÚDO DE MATÉRIA ORGÂNICA (%PESO) NO PERFIL-U	53
17. CARACTERÍSTICAS DOS POÇOS DE ENSAIO PARA O CÁLCULO DA PERMEABILIDADE (K)	55
18. LEITURAS DOS TENSÍOMETROS .	56
19. PROFUNDIDADES DOS NÍVEIS DE ÁGUA NOS POÇOS (E e U) E PRECIPITAÇÕES PLUVIOMÉTRICAS EM VIRACOPOS (SP)	59
20. CONCENTRAÇÃO DE ARSÊNIO, COBRE, CHUMBO E ZINCO NO AR E SOLOS	61
21. TEORES DE ARSÊNIO NAS ÁGUAS DE CHUVA, DE FEVEREIRO DE 1992 E JANEIRO DE 1993	63

22. CONCENTRAÇÕES DE ARSÊNIO NA LITERA	64
23. CONCENTRAÇÕES DE ARSÊNIO NO PERFIL-E	65
24. TEORES DE ARSÊNIO NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-E	67
25. TEORES DE ARSÊNIO NAS ÁGUAS DO AQÜÍFERO NO POÇO-E	68
26. PADRÕES DE POTABILIDADE PARA O ARSÊNIO	69
27. CONCENTRAÇÕES DE As NO PERFIL-U	69
28. TEORES DE ARSÊNIO NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-U	71
29. TEORES DE ARSÊNIO NAS ÁGUAS DO AQÜÍFERO NO POÇO-U	72
30. APLICAÇÕES DE COMPOSTOS DE COBRE NAS CULTURAS	75
31. TEORES DE COBRE NAS ÁGUAS DE CHUVA , DE FEVEREIRO DE 1992 A JANEIRO DE 1993	75
32. CONCENTRAÇÕES DE COBRE NA LITERA	77
33. CONCENTRAÇÕES DE COBRE NO PERFIL-E	78
34. TEORES DE COBRE (mg/l) NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-E	81
35. TEORES DE COBRE NAS ÁGUAS DO AQÜÍFERO NO POÇO-E	84
36. PADRÕES DE POTABILIDADE PARA O COBRE	84
37. CONCENTRAÇÕES DE COBRE NO PERFIL-U	85
38. TEORES DE COBRE (mg/l) NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-U	88
39. TEORES DE COBRE NAS ÁGUAS DO AQÜÍFERO NO POÇO-U	91
40. TEORES DE CHUMBO NAS ÁGUAS DE CHUVA DE, FEVEREIRO DE 1992 A JANEIRO DE 1993	94
41. CONCENTRAÇÕES DE CHUMBO NA LITERA	95
42. CONCENTRAÇÕES DE CHUMBO NO PERFIL- E	97
43. TEORES DE CHUMBO (mg/l) NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL- E	99
44. TEORES DE CHUMBO NAS ÁGUAS DO AQÜÍFERO NO POÇO- E	101
45. PADRÕES DE POTABILIDADE PARA O CHUMBO	101

46. CONCENTRAÇÕES DE CHUMBO NO PERFIL-U	103
47. TEORES DE CHUMBO (mg/l) NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-U	106
48. TEORES DE CHUMBO NAS ÁGUAS DO AQÜÍFERO NO POÇO-U	109
49. TEORES DE ZINCO NAS ÁGUAS DAS CHUVAS DE FEVEREIRO DE 1992 A JANEIRO DE 1993	112
50. CONCENTRAÇÕES DE ZINCO NA LITERA	114
51. CONCENTRAÇÕES DE ZINCO NO PERFIL-E	115
52. TEORES DE ZINCO (mg/l) NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-E	117
53. CONCENTRAÇÕES DE ZINCO NO PERFIL-U	119
54. TEORES DE ZINCO (mg/l) NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-U	121
55. TEORES DE ZINCO NAS ÁGUAS DO AQÜÍFERO NO POÇO-U	123
56. TEORES DE ELEMENTOS PRESENTES NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-E	124
57. TEORES DE ÂNIONS NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-E	125
58. DADOS FÍSICOS DAS ÁGUAS DO AQÜÍFERO NO POÇO-E DURANTE O PERÍODO DE FEVEREIRO DE 1992 A JANEIRO DE 1994	126
59. TEORES DE ELEMENTOS MAIORES NAS ÁGUAS DA ZONA SATURADA DO PERFIL-E	127
60. RELAÇÕES ENTRE OS CÁTIONS NAS ÁGUAS DA ZONA SATURADA DO PERFIL-E	128
61. TEORES DE ÂNIONS NAS ÁGUAS DA ZONA SATURADA DO PERFIL-E	128
62. RELAÇÕES ENTRE OS ÂNIONS MAIORES NAS ÁGUAS DA ZONA SATURADA DO PERFIL-E	129
63. TEORES DE ELEMENTOS NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-U	130
64. RELAÇÕES ENTRE O Ca, K, Mg E Na NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-U	131
65. ÍNDICE DE TROCA DE BASES DO PERFIL-U	131
66. TEORES DE ÂNIONS NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-U	132

67. RELAÇÕES ENTRE O Cl^- , NO_3^- E SO_4^{2-} NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-U	132
68. DADOS FÍSICOS DAS ÁGUAS DO AQUIFERO NO POÇO-U DURANTE O PERÍODO DE FEVEREIRO DE 1992 E JANEIRO DE 1993	133
69. TEORES DE ELEMENTOS MAIORES NAS ÁGUAS DA ZONA SATURADA DO PERFIL-U	134
70. RELAÇÕES ENTRE OS CÁTIONS MAIORES NAS ÁGUAS DA ZONA SATURADA DO PERFIL-U	134
71. ÂNIONS PRESENTES NAS ÁGUAS DA ZONA SATURADA DO PERFIL-U	135
72. RELAÇÕES ENTRE OS ÂNIONS MAIORES PRESENTES NAS ÁGUAS DA ZONA SATURADA DO PERFIL-U	136
73. MATRIZ DE CORRELAÇÃO PARA REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA COM COEFICIENTES DE EXPLICAÇÃO PARA DUAS VARIÁVEIS EXPLICATIVAS - PERFIL-E	137
74. MATRIZ DE CORRELAÇÃO PARA REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA COM COEFICIENTES DE EXPLICAÇÃO PARA TRÊS VARIÁVEIS EXPLICATIVAS - PERFIL-E	138
75. COEFICIENTES DE EXPLICAÇÃO PARA DUAS VARIÁVEIS EXPLICATIVAS COM TEORES DA PARTE SÓLIDA E DAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-E	139
76. MATRIZ DE CORRELAÇÃO PARA REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA COM COEFICIENTES DE EXPLICAÇÃO PARA DUAS VARIÁVEIS EXPLICATIVAS - PERFIL-U	140
77. INTERVALOS DE CONFIANÇA PARA AS REGRESSÕES ENTRE O As, Cu, Pb E Zn COM O FERRO, ARGILA E MATÉRIA ORGÂNICA NO PERFIL-E	140
78. MATRIZ DE CORRELAÇÃO PARA REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA COM COEFICIENTES DE EXPLICAÇÃO PARA TRÊS VARIÁVEIS EXPLICATIVAS - PERFIL-U	141
79. INTERVALOS DE CONFIANÇA PARA AS REGRESSÕES ENTRE O As, Cu, Pb e Zn COM O FERRO, ARGILA E MATÉRIA ORGÂNICA NO PERFIL-U	141
80. COEFICIENTES DE EXPLICAÇÃO PARA DUAS VARIÁVEIS EXPLICATIVAS COM TEORES DA PARTE SÓLIDA E DAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-U	142
81. QUADRO GERAL DAS QUANTIDADES DE ARSÊNIO, COBRE, CHUMBO E ZINCO MOVIMENTADAS ANUALMENTE NO LOCAL DO ESTUDO	143
82. VALORES UTILIZADOS PARA O CÁLCULO DA MOBILIDADE RELATIVA ENTRE O ARSÊNIO, COBRE, CHUMBO E ZINCO	145

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA	PÁGINA
01. ESBOÇO GEOLÓGICO E LOCALIZAÇÃO DA ÁREA	10
02. CHUVAS EM VIRACOPOS (SP) NO PERÍODO DE JANEIRO DE 1992 A JANEIRO DE 1993	11
03. ESQUEMA DA INSTALAÇÃO DOS INSTRUMENTOS	17
04. ESQUEMA DO FUNCIONAMENTO DE UM TENSÍOMETRO	20
05. CONCENTRAÇÕES DA FRAÇÃO ARGILA NO PERFIL-E	43
06. CARACTERÍSTICAS DO PERFIL-E	44
07. CONCENTRAÇÕES DA FRAÇÃO ARGILA NO PERFIL-U	46
08. CARACTERÍSTICAS DO PERFIL-U .	47
09. CONCENTRAÇÕES DE FERRO NO PERFIL-E	49
10. CONCENTRAÇÕES DE FERRO NO PERFIL-U	51
11. CONTEÚDO DE MATÉRIA ORGÂNICA NO PERFIL-E	52
12. CONTEÚDO DE MATÉRIA ORGÂNICA NO PERFIL-U	53
13. VARIAÇÕES DOS POTENCIAIS NA ZONA NÃO SATURADA	57
14. VARIAÇÕES DA CARGA DE SUÇÃO COM A PROFUNDIDADE E O TEMPO	58
15. VARIAÇÕES DOS NÍVEIS DOS POÇOS (E e U) COM AS PRECIPITAÇÕES PLUVIOMÉTRICAS MENSAS EM VIRACOPOS (SP)	60
16. VARIAÇÕES DAS QUANTIDADES DE ARSÊNIO FORNECIDAS PELAS ÁGUAS DE CHUVA	63
17. RELAÇÕES ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE ARSÊNIO NA LITERA E NAS ÁGUAS DE CHUVA	65
18. CONCENTRAÇÕES DE ARSÊNIO NO PERFIL-E	66
19. VARIAÇÕES DOS TEORES DE ARSÊNIO, ARGILA, FERRO E MATÉRIA ORGÂNICA COM A PROFUNDIDADE NO PERFIL-E	67
20. CONCENTRAÇÕES DE ARSÊNIO NO PERFIL-U	70

21. VARIAÇÕES DOS TEORES DE ARSÊNIO, ARGILA, FERRO E MATÉRIA ORGÂNICA COM A PROFUNDIDADE NO PERFIL-U	70
22. CONCENTRAÇÕES DE ARSÊNIO NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-U - MÊSES DE MAIO (a) E NOVEMBRO (b)	72
23. VARIAÇÕES DAS QUANTIDADES DE COBRE FORNECIDAS PELAS ÁGUAS DE CHUVA	76
24. RELAÇÃO ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE COBRE NA LITERA E NAS ÁGUAS DE CHUVA	78
25. CONCENTRAÇÕES DE COBRE NO PERFIL-E	79
26. VARIAÇÕES DOS TEORES DE COBRE, ARGILA, FERRO E MATÉRIA ORGÂNICA COM A PROFUNDIDADE NO PERFIL-E	80
27. CONCENTRAÇÕES DE COBRE NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-E - MÊSES DE MAIO (a) E NOVEMBRO (b)	83
28. VARIAÇÕES DOS TEORES DE COBRE NAS ÁGUAS DO POÇO-E, DE FEVEREIRO DE 1992 A JANEIRO DE 1993, E QUANTIDADES FORNECIDAS PELAS CHUVAS	85
29. CONCENTRAÇÕES DE COBRE NO PERFIL-U	86
30. VARIAÇÕES DOS TEORES DE COBRE, ARGILA, FERRO E MATÉRIA ORGÂNICA COM A PROFUNDIDADE NO PERFIL-U	87
31. CONCENTRAÇÕES DE COBRE NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-U - MÊSES DE MAIO (a) E JUNHO (b)	89
32. CONCENTRAÇÕES DE COBRE NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-U - MÊSES DE SETEMBRO (a) E DEZEMBRO (b)	90
33. VARIAÇÕES DOS TEORES DE COBRE NAS ÁGUAS DO POÇO-U, DE FEVEREIRO DE 1992 A JANEIRO DE 1993, E QUANTIDADES FORNECIDAS PELAS CHUVAS	91
34. VARIAÇÕES DAS QUANTIDADES DE CHUMBO FORNECIDAS PELAS ÁGUAS DE CHUVA	94
35. RELAÇÃO ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE CHUMBO NA LITERA E NAS ÁGUAS DE CHUVA	96
36. CONCENTRAÇÕES DE CHUMBO NO PERFIL-E	97
37. VARIAÇÕES DOS TEORES DE CHUMBO, ARGILA, FERRO E MATÉRIA ORGÂNICA COM A PROFUNDIDADE NO PERFIL-E	98
38. CONCENTRAÇÕES DE CHUMBO NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL E - MÊSES DE MAIO (a) E NOVEMBRO (b)	100
39. VARIAÇÕES DOS TEORES DE CHUMBO NAS ÁGUAS DO POÇO-E, DE FEVEREIRO DE 1992 A JANEIRO DE 1993, E QUANTIDADES FORNECIDAS PELAS CHUVAS	102

40. CONCENTRAÇÕES DE CHUMBO NO PERFIL-U	103
41. VARIAÇÕES DOS TEORES DE CHUMBO, ARGILA, FERRO E MATÉRIA ORGÂNICA COM A PROFUNDIDADE NO PERFIL-U	104
42. CONCENTRAÇÕES DE CHUMBO NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-U - MÊS DE FEVEREIRO (a) E MAIO (b)	107
43. CONCENTRAÇÕES DE CHUMBO NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-U - MÊSES JUNHO (a) E SETEMBRO (b)	108
44. CONCENTRAÇÕES DE CHUMBO NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-U - MÊS DE NOVEMBRO (a) E DEZEMBRO (b)	109
45. VARIAÇÕES DOS TEORES DE CHUMBO NAS ÁGUAS DO POÇO-U, DE MARÇO DE 1992 A JANEIRO DE 1993, E QUANTIDADES FORNECIDAS PELAS CHUVAS	110
46. VARIAÇÕES DAS QUANTIDADES DE ZINCO FORNECIDAS PELAS ÁGUAS DE CHUVA	113
47. RELAÇÃO ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE ZINCO NA LITERA E NAS ÁGUAS DE CHUVA	114
48. CONCENTRAÇÕES DE ZINCO NO PERFIL-E	116
49. VARIAÇÕES DOS TEORES DE ZINCO, ARGILA, FERRO E MATÉRIA ORGÂNICA COM A PROFUNDIDADE NO PERFIL-E	116
50. VARIAÇÕES DOS TEORES DE ZINCO NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-E NO MÊS DE JANEIRO DE 1993	118
51. CONCENTRAÇÕES DE ZINCO NO PERFIL-U	119
52. VARIAÇÕES DOS TEORES DE ZINCO, ARGILA, FERRO E MATÉRIA ORGÂNICA COM A PROFUNDIDADE NO PERFIL-U	120
53. CONCENTRAÇÕES DE ZINCO NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-U - MÊSES DE MAIO (a) E NOVEMBRO (b)	122
54. VARIAÇÕES DOS TEORES DE ZINCO NAS ÁGUAS DO POÇO-U, DE MARÇO DE 1992 A JANEIRO DE 1993, E QUANTIDADES FORNECIDAS PELAS CHUVAS	123
55. CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS DO AQUIFERO NO POÇO-E PELO DIAGRAMA DE PIPER	130
56. CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS DO AQUIFERO NO POÇO-U PELO DIAGRAMA DE PIPER	136

AGRADECIMENTOS

A execução deste trabalho foi possível graças à colaboração de pessoas e instituições a quem registramos nossos mais sinceros agradecimentos:

- CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior; CEPAS, Centro de Estudos de Águas Subterrâneas do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo; FINEP - Financiadora de Projetos - e Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, pelos recursos financeiros recebidos;

- Prof^a Dr^a Mária SZIKSZAY, pela paciente orientação, não somente na elaboração deste trabalho, mas, principalmente, na conduta profissional;

- Profs. Drs. Raphael HYPOLITO e Maria Cristina MOTA DE TOLEDO, do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, pelas preciosas sugestões ao texto;

- Dr^a Elizabete Aparecida De Nadai FERNANDES do Centro de Energia Nuclear na Agricultura, CENA; Direção do NUPEGEL - Núcleo de Pesquisas Geoquímicas da Litosfera - da Universidade de São Paulo; Marcos Vieira LIGO, da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, EMBRAPA, de Jaguariúna (SP); Mário YAMAMOTO, do Laboratório NOMOS, do Rio de Janeiro, Sandra ANDRADE, do Laboratório de Química do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo; Paule Jeanne MENDES, da EMBRAPA de Corumbá (MS) por viabilizarem a execução de análises de elementos do solo e das águas;

- Profs. Drs. João BORTOLANZA e Rita Maria Baltar VAN DER LAAN, pela correção do texto;

- Estagiárias Denise Shimizu e Danuza Moura O. Aguiar, e o técnico Antonio Alves dos Santos, do CEPAS, pela assistência nos trabalhos de campo;

- Helder Pinheiro Sampaio, do Instituto Astronômico e Geofísico da Universidade de São Paulo; Jeferson Luiz de Carvalho Mineiro e Kátia Maria Furlan, da EMBRAPA de Jaguariúna; Marinez Lopes Silva, Elaine Aparecida da Silva Sinfrônio, Cleide Maria dos Santos Francisco, Suely dos Santos e Ivan Batista Cândido, do Instituto de Geociências da USP e Sebastião Barbosa, da EMBRAPA de Corumbá, pela execução de análises;

- Direção do Centro Universitário de Corumbá e Chefia do Departamento de Ciências do Ambiente da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, que possibilitaram a capacitação;

- Neide Bertolini e Paulo Bertolini, proprietários do Sítio Ana Paula, em Louveira (SP), onde foi realizado este trabalho, pela amizade e carinho com que receberam a equipe durante os trabalhos de campo;

- Elza Arlanch Levatti, minha mãe; Maria Adoinda da Silva, minha sogra e Helena Rita Valeijo Levatti, cunhada, que "adotaram" minhas filhas, Paula, Thaís e Elisa, durante o período de execução deste trabalho;

- Luiz Carlos da Silva Alexandre, meu esposo, com um agradecimento especial, pela tolerância e companheirismo.

RESUMO

Este estudo foi desenvolvido em área localizada em terrenos constituídos por xistos muito ricos em quartzo, onde são cultivadas frutas de mesa com emprego de fungicidas e herbicidas.

Com o objetivo de estudar o comportamento do arsênio, cobre, chumbo e zinco, provenientes destes produtos, nas zonas não saturada e saturada em clima tropical, foram analisadas as presenças desses metais nas chuvas, pesticidas e fertilizantes aplicados, na matéria vegetal morta disposta sobre o solo, na parte sólida do perfil e nas águas.

Em dois pontos distintos, um dos quais entre as culturas, foram instalados cápsulas porosas com diferentes profundidades e poços. Num dos pontos, foram instalados uma série de tensiômetros e um coletor de águas de chuva.

Para a análise de características físicas, químicas e mineralógicas dos perfis onde se processa a introdução desses produtos e identificação dos mecanismos de retenção desses metais, foram coletadas amostras de horizontes com diferenças texturais e estruturais, com as quais foram realizadas análises de teores de argila, químicas e mineralógicas. Durante o período de um ano foram realizadas coletas e análises das águas de chuva, da zona não saturada e do aquífero.

Os resultados indicam que as principais fontes dos metais estudados são: arsênio e zinco - rocha original, cobre - pesticidas, e chumbo - atmosfera, com os solos poluídos por cobre e chumbo. Os principais responsáveis pela retenção do cobre, chumbo e zinco, na zona não saturada, são os minerais ferruginosos.

Os argilominerais retêm o arsênio e a matéria orgânica, em concentrações reduzidas nos dois perfis, sendo responsáveis pela retenção do cobre na parte sólida dos horizontes superficiais, onde ocorre em maior quantidade.

As concentrações desses metais nas águas da zona não saturada são muito baixas, e nos pesticidas somente o cobre se apresenta em quantidades significativas. A litera contém elevados teores de cobre, liberando durante o período de estudo pouca parcela do metal nela acumulado. O arsênio e zinco das águas dessa zona se originam do material sólido. O cobre e chumbo, respectivamente, dos pesticidas e material introduzido pela atmosfera, mobilizados pelas águas de chuva e circulação das águas na zona não saturada.

As águas do aquífero, cloretadas magnesianas, indicam forte influência da introdução de compostos fertilizantes. Nestas águas os teores de chumbo atingem valores maiores que 0,05 mg/l, e os outros metais se apresentam, em geral, muito baixos, evidenciando a retenção que ocorre no material sólido da zona não saturada.

ABSTRACT

The present study has been carried out on an area situated on terrains composed of schists rich in quartz, where fruits are cultivated with the intense use of pesticides.

The aims of this study were to observe the behaviour of arsenic, copper, lead and zinc in the unsaturated and saturated zones under tropical climate. The presence of these metals was analyzed on the: rainwater, pesticides, litter, weathered profile and waters of the unsaturated and saturated zones.

At two different sites wells were drilled and porous cups were installed at various depths. At one site tensiometers were also installed and a rainwater collector was placed.

To recognize the retention mechanism of these metals, the profiles were analyzed for mineralogical, chemical and physical characteristics. At depths of different textures and structures, soil samples were collected for analysis of contents of arsenic, lead, copper, zinc, clay, organic matter and the mineralogical composition was also determined.

During the period of one year, rainwater and waters from the unsaturated and saturated zones of the sites, were monthly analyzed.

The results showed that the origin of the studied metals are: arsenic and zinc from the weathered rocks; copper from the applied pesticides and lead from the atmosphere.

The iron contents of the soil are responsible for the retention of copper, lead and zinc. The clay minerals retain arsenic and the organic matter, however with low values at both sites, retains the copper on the superficial layers.

The concentration of these metals in waters of unsaturated and saturated zones is very low and in the pesticides only copper is present with high concentrations. Litter has large concentration of accumulated copper, releasing it during the year, in small amounts.

Arsenic and zinc in the waters of the unsaturated and saturated zones are furnished by the soil, copper by the pesticides and lead from the atmosphere, mobilized by the infiltrating rainwater and by the water circulating in the unsaturated and saturated zones. In these waters lead showed high concentrations and the other metals, generally, had quite low values, suggesting occurrence of retention on the soil of the unsaturated zone.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Generalidades

O uso de pesticidas para aumentar a produção e qualidade das safras e diminuir os custos na agricultura, trouxe como consequência riscos à saúde humana e animal.

A aplicação desses produtos de forma contínua pode resultar num aumento de sua presença, ou de seus derivados, nas águas subterrâneas ou superficiais, limitando seu uso para o consumo humano.

Apesar de sua importância, os efeitos das concentrações dos pesticidas sobre o organismo humano são pouco conhecidos e somente nos últimos anos têm sido realizados estudos sobre as complexas interações entre esses compostos, a água e o solo.

Muitos pesticidas ou seus derivados são carcinogênicos (WORTHING, 1979; PESTICIDE AND TOXIC CHEMICAL NEWS, 1992, vol.22, no.10,p.21) e sua utilização, a despeito dessa característica, tem sido mantida.

Na agricultura mundial eram empregados, no final da década passada, cerca de 45.000 pesticidas. Apesar desse número ser bastante grande, apenas 800 princípios ativos eram utilizados para o preparo dos mesmos (HOUZIM et al., 1986).

Desses compostos, 74 foram detectados em águas subterrâneas nos Estados Unidos (CRESTANA, 1992, comunicação pessoal).

Cerca de 25 a 50 % dos praguicidas aplicados em culturas diversas são depositados sobre a superfície das plantas (PASCHOAL, 1979), ficando o restante, 50 a 75 %, transferido para o solo e para as águas, superficiais ou subterrâneas.

Certos pesticidas persistem no solo por períodos que vão de semanas, como os carbamatos, a anos, como alguns organoclorados e seus metabólitos (GUENZI et al., 1981).

Vários pesticidas apresentam arsênio e metais pesados na sua composição, como o cobre, chumbo e zinco, entre outros.

Assim, com o uso contínuo desses produtos é provável que ocorra um aumento nas concentrações desses elementos químicos no solo, podendo ser transferidos para as águas da zona não saturada e do aquífero.

Essas concentrações, mesmo em valores relativamente baixos, podem tornar estas águas impróprias para o consumo humano.

1.2. Justificativas e Objetivos

O emprego de pesticidas contendo arsênio e metais pesados constitui um meio de poluição dispersa em que o produto aplicado continuamente pode causar uma concentração desses elementos no solo, o que também corresponde à "epidemia silenciosa de envenenamento por metais" de NRIAGU (in: ALLOWAY, 1990).

A grande maioria dos trabalhos já realizados sobre o comportamento desses metais na zona não saturada se refere a estudos realizados no hemisfério norte, onde predomina o clima temperado.

Esses trabalhos, em geral, dizem respeito aos níveis superficiais do horizonte de alteração, sem considerar a possibilidade de migração desses poluentes para as águas da zona saturada.

No Brasil, em domínios de clima subtropical a tropical, são poucos os estudos desenvolvidos sobre o comportamento do arsênio e metais pesados.

No que diz respeito àqueles introduzidos por emprego de pesticidas agrícolas, não foi realizado nenhum estudo com vistas à sua mobilidade e transferência para o aquífero.

Assim, o estudo do comportamento do arsênio, cobre, chumbo e zinco, provenientes da introdução em culturas, na forma de pesticidas, no solo agricultável, na zona não saturada e sua presença na água subterrânea, constitui o objetivo deste trabalho.

Para tanto, esses elementos foram analisados nos diversos compartimentos: na forma de pesticidas e fertilização; contribuição atmosférica, através da água das chuvas; na matéria vegetal que cobre o solo das culturas; na parte sólida do solo; na água da zona não saturada, em diversas profundidades, e na água subterrânea.

Para se identificar a presença de mecanismos de retenção desses elementos, foram estudadas as características físicas, químicas e mineralógicas do perfil de alteração onde ocorre a introdução desses produtos.

Como a mobilidade do arsênio, cobre, chumbo e zinco depende de fatores como granulometria do solo, matéria orgânica, permeabilidade e outros, foram escolhidos dois perfis para as análises do comportamento desses elementos.

Os estudos se desenvolveram durante o período de um ano, para se observarem as possíveis alterações provocadas pelo regime de chuvas.

Para a execução do trabalho, foi escolhida a área situada na periferia do município de Louveira, no Estado de São Paulo, na localidade denominada Bairro Santo Antônio.

Nesse município, que tem na cultura de frutas de mesa uma de suas mais importantes fontes de arrecadação, por mais de meio século tem-se desenvolvido a produção de uva, figo, morango, e outras, com largo emprego de pesticidas.

Nessas culturas, o combate aos fungos e insetos diversos e ao crescimento de gramíneas prejudiciais é realizado com a aplicação de fungicidas e herbicidas.

Além de se situar em local de acesso fácil, distante da capital do Estado de São Paulo cerca de 70 km, apresenta características topográficas interessantes no que diz respeito ao fluxo de água subterrânea e à localização das culturas.

1.3. Levantamento bibliográfico

Face à atualidade do tema, não são abundantes os estudos que abordam a presença dos pesticidas agrícolas e seus derivados no solo e nas águas subterrâneas. A maioria desses trabalhos apresenta dados sobre a presença desses produtos na parte mais superficial do solo.

Abrangendo desde reações químicas até atividades biológicas de organismos, o tema inclui ampla variedade de títulos que não se pretendem abordar.

Assim, o levantamento bibliográfico realizado destaca alguns dos títulos importantes para a compreensão dos processos que ocorrem no campo, para a retenção desses produtos poluentes, fornecendo ainda dados para comparações entre os resultados obtidos em outras regiões do mundo.

1.3.1. Pesticidas agrícolas

Dentre os trabalhos levantados, destacam-se aqueles de GUENZI et al. (1981), que citam a poluição, em solos do leste dos Estados Unidos, por arsênio que fora introduzido durante longo tempo em práticas agrícolas desenvolvidas para o controle de insetos em pomares e culturas de algodão, tabaco, e outras.

Os compostos introduzidos foram principalmente os arsenatos de chumbo e cálcio, com aplicações que atingiram anualmente, no seu auge, 56 kg As/ha.

Em alguns solos dessa região, as concentrações do arsênio alcançaram o valor de 2.500 ppm.

Nos trabalhos apresentados pelos autores dessa publicação, que trata desde a interação dos pesticidas com os componentes do solo até os processos que ocorrem no seu movimento, é dada ênfase a compostos orgânicos.

O movimento de fertilizantes e pesticidas, nas zonas não saturada e saturada, e o impacto desses produtos na qualidade da água subterrânea são apresentados por

HOUZIM et al. (1986). Neste estudo também é dada importância aos compostos orgânicos.

1.3.2. Comportamento do arsênio, cobre, chumbo e zinco na zona não saturada e aquífero

O comportamento do arsênio e de metais pesados na zona não saturada, com vistas à poluição de aquíferos, é tema de poucos trabalhos desenvolvidos a nível mundial.

Esses estudos, desenvolvidos no hemisfério norte, se referem, principalmente, aos efeitos da introdução desses elementos originados em processos industriais ou como produto da queima de combustível em veículos.

Casos de contaminação de águas superficiais por arsênio e metais pesados, entre eles cobre, chumbo e zinco, e seus respectivos efeitos sobre o homem são narrados por MOORE & RAMAMOORTHY (1984).

Nesse título são apresentados, além das características químicas importantes para o comportamento do respectivo elemento no ambiente, dados sobre a produção, usos, presença nas águas e em organismos, entre outros.

Dados sobre solos contaminados em consequência das diversas atividades antrópicas, inclusive agrícolas, são fornecidos por CAIRNEY (1987).

Nessa publicação, vários autores apresentam, para o arsênio, cobre, chumbo e zinco, dados sobre as fontes, níveis no solo, os principais efeitos sobre os organismos, etc. Não apresentam, entretanto, dados sobre a presença desses elementos nas águas subterrâneas.

Em ALLOWAY et al. (1990) vários autores apresentam, para os diversos metais pesados, a origem, geoquímica, presença em solos poluídos ou não, sem, entretanto, entrar na questão da água subterrânea.

Nessa publicação o arsênio, apesar de não ser um metal pesado, está incluído em razão de suas características tóxicas.

O comportamento geoquímico do cobre, presente em perfis contendo uma camada de turfa, e sua presença na água contida nos poros, foi estudado por WALTON-DAY et al. (1990).

Nesse trabalho, desenvolvido nos Estados Unidos, foram identificados mecanismos que controlam a mobilidade desse metal, com estudo das fontes do metal, associadas principalmente a um depósito sulfetado.

Em relação à presença do zinco no solo e às conseqüências na água subterrânea, cita-se o estudo de WILKENS & LOCH (1992).

Esses autores desenvolveram estudos experimentais utilizando amostras de sedimentos arenosos provenientes de um aquífero influenciado por emissão de metais provenientes da indústria metalúrgica.

Nesses terrenos, altamente poluídos por cádmio e zinco, a matéria orgânica é o constituinte mais importante na retenção desses metais, e sua transferência para a água subterrânea pode ocorrer em razão da menor capacidade de retenção do solo.

A sorção de cobre e zinco foi estudada por COSTON et al. (1992), em laboratório, em superfícies de grãos de amostras de sedimentos provenientes de um aquífero livre, nos Estados Unidos.

Esse aquífero apresenta uma pluma de poluentes constituída por metais e compostos orgânicos.

Estudos sobre o arsênio, cobre, chumbo e zinco, originários de atividades mineradoras, presentes no solo, cobertura vegetal e águas superficiais, são apresentados por BOKONBAYEV et al. (1992).

O comportamento desses metais no meio aquoso também foi estudado por SMITH et. al. (1992), que analisou a sorção desses elementos em sedimentos de águas superficiais, provenientes de atividades mineradoras.

1.3.3. Estudos realizados no Brasil

Os estudos sobre o comportamento de pesticidas nos solos, já realizados no Brasil, são relativamente escassos, sendo que a referentes à sua presença nas águas subterrâneas, estão em estágio inicial.

LORD et al. (1979), DE ANDREA et al. (1980), HIRATA et al. (1980, 1984 e 1985), DE ANDREA & RÜEGG (1982 e 1985), HELENE et al. (1983) e RÜEGG et al. (1987), são alguns dos autores que estudaram, experimentalmente, o comportamento de compostos organoclorados em solos brasileiros.

A sorção de herbicidas, compostos que podem apresentar arsênio em sua composição, em solos brasileiros, foi investigada por BARRIUSO et al. (1992).

Estes estudos, onde foi analisada a influência de diversos fatores - entre eles a presença da matéria orgânica - foram realizados em horizontes superiores, sem considerar a migração dos compostos até a zona saturada.

Trabalhos sobre o mobilidade do cobalto, cobre e zinco na zona não saturada, realizados no Brasil, são apresentados por SZIKSZAY et al. (1992a, 1992b e 1992c, 94), e TOLEDO et al. (1995) com estudos realizados, em laboratório, com sedimentos da Bacia de São Paulo, onde foram simuladas condições de infiltração de soluções de

poluentes, em concentrações diferentes, contendo esses metais, sob diferentes regimes de chuvas.

Estudos sobre cobre e chumbo apresentados por ALEXANDRE et al. (1995 a e 1995b) constituem os únicos trabalhos sobre poluição de cobre e chumbo, originados por atividades agrícolas, realizados no Brasil.

1.3.4. Efeitos do arsênio, cobre, chumbo e zinco sobre a saúde humana

Os efeitos desses metais, arsênio, cobre, chumbo e zinco, quando presentes na água, são tratados por alguns autores.

As propriedades carcinogênicas do arsênio são citadas por MUNN (in: MONTORO & NOGUEIRA, 1983), sendo relatados ainda casos de câncer de pele associado à presença desse metal, em água de um poço com teores relativamente baixos (MOORE & RAMAMOORTHY, 1984).

Contaminação de plantas por chumbo, oriundo não somente da queima de combustíveis em veículos, mas também de inseticidas contendo arsenato de chumbo, é citada por NASH (in: GUENZI et al. (1981), numa situação em que esse pesticida foi empregado em pomares.

Águas contendo chumbo, mesmo em baixas concentrações, mas consumidas de forma contínua, foram apontadas como causadoras de distúrbios cardiovasculares, alterações mentais (CAIRNEY, 1987) e síndrome neuromuscular (U.S. DEPARTMENT OF HEALTH, AND WELFARE, WORKING GROUP ON LEAD CONTAMINATION, 1965).

Esse metal também é apontado como cancerígeno (MUNN, op. cit.), sendo que crianças absorvem o metal ingerido em quantidades maiores que os adultos (KUNO, et al., 1995).

Além da suspeita de ser cancerígeno para o estômago, a toxicidade do cobre em humanos pode ocorrer em indivíduos portadores da Doença de Wilson, que têm acúmulo desse metal nos tecidos (ALLOWAY, 1990).

O zinco também se associa a casos de câncer no estômago e sua toxicidade decorre da interação que pode ocorrer entre o mesmo e outros metais, particularmente o cádmio (MOORE & RAMAMOORTHY, 1984).

2. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

O local selecionado para a realização deste estudo situa-se no Bairro Santo Antônio, no município de Louveira (SP), (Figura 01), entre as latitudes sul 23° 56' 15" e 23° 05' 00" e entre as longitudes oeste 46° 56' 15" e 47° 00' 00", na área limitada pelas Rodovias Anhangüera e Bandeirantes.

Trata-se de uma zona relativamente urbanizada, mas com fortes características rurais, onde predominam pequenas propriedades com atividades frutigranjeiras.

2.1. Aspectos Econômicos

A área do município de Louveira é de 3.963 ha, dos quais 2.899 são dedicados à produção de, principalmente, uva, morango, leite, ovos, laranja, figo, goiaba, tomate e pêssego.

Estas atividades fazem com que o município apresente a maior produção agrícola por área na região em que está inserido, que inclui Campinas, Valinhos e Vinhedo.

A tendência, entretanto, é o abandono dessas atividades, em consequência da urbanização, com a substituição das culturas por granjas de criação de aves.

2.2. Clima

Esta área pertence ao Complexo Cristalino do Estado de São Paulo (SETZER in: GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO, 1981), caracterizada pela topografia acidentada e terrenos pouco permeáveis.

O clima da região, de acordo com a Classificação de Köppen, é mesotérmico, chamado de tropical de altitude (VALADARES et al., 1971).

Os estudos desenvolvidos por MONTEIRO (1973) indicam para a região o clima tropical alternadamente seco e úmido, com influência das Correntes de Circulação Tropical Continental, Tropical Atlântica e Polar Atlântica.

Embora as precipitações sejam menores do que as que ocorrem nas áreas adjacentes, apresentam-se mais bem distribuídas, o que resulta num inverno não muito seco.

FIGURA 01: ESBOÇO GEOLÓGICO E LOCALIZAÇÃO DA ÁREA

Dados relativos ao período de estudo, de janeiro de 1992 a janeiro de 1993, levantados no Posto Meteorológico do Aeroporto de Viracopos (BRASIL, 1992), mostram os seguintes parâmetros:

Temperaturas médias anuais: Máxima, 26,6 °C
Mínima, 16,7 °C

Precipitação anual: 1.263 mm
Umidade relativa do ar: 82,2 % (média)

O período de chuvas mais intensas vai de setembro a março e o período de menores precipitações ocorre nos meses de junho e julho (Figura 02).

Fonte: BRASIL (1992)

FIGURA 02: CHUVAS EM VIRACOPOS (SP) NO PERÍODO DE JANEIRO DE 1992 A JANEIRO DE 1993

2.3. Vegetação e Solos

De um modo geral, pouco resta da vegetação original em todo o Estado de São Paulo. Na área onde o trabalho foi desenvolvido, essa vegetação se restringe a pontos

isolados ao longo das drenagens, constituída por árvores de porte variado, inclusas em meio de arbustos, o que resulta em formações relativamente densas. Cerrados e extensos campos desmatados também são comuns na região.

Os solos da área são, em geral, bem desenvolvidos. Os dados de poços dessa região indicam variações na espessura do manto de alteração entre 3 a 62 metros (GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO, 1991).

Predomina o latossolo vermelho-amarelo (BRASIL, 1960), bem drenado, com o horizonte A bruno forte, mais enriquecido de matéria orgânica, passando a róseo ou avermelhado no horizonte C, apresentando aspecto mosqueado produzido pela alteração da rocha original.

2.4. Geomorfologia e Relevo

A área se localiza nas bordas da Bacia do Paraná, na Província do Planalto Atlântico (Almeida, 1964), onde se destaca no relevo a Serra do Japi.

Os principais rios que compõem as bacias hidrográficas da região têm seus canais condicionados às estruturas orientadas NE-NNE. Esses rios atravessam, portanto, litologias muito resistentes, que servem de nível de base para a erosão local.

O ponto onde foram executadas coletas de águas, das zonas saturada e não saturada, e realizados estudos do perfil de alteração, localiza-se num vale de cota aproximada de 670 metros acima do nível do mar, junto à confluência do Córrego Pau-a-Pique com o Ribeirão Santo Antônio.

2.5. Hidrografia

O local de estudo assenta-se sobre a microbacia composta pelo alto curso do rio Capivari, pertencente à Bacia Hidrográfica Tietê-Sorocaba, cujas características (GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO, 1991a) são:

Área de drenagem:	14.850 km ²
Precipitações anuais:	1.270 mm
Escoamento total:	135 mm/ano
Evapotranspiração:	983 mm/ano

Os rios que compõem essa bacia, quando circulam em zonas urbanas, recebem grande carga de poluentes de origens doméstica e industrial.

Nas cabeceiras, a situação é amenizada, em alguns pontos, quando passam por áreas de menor densidade populacional.

Nesta bacia a água subterrânea é pouco explorada, sendo que a maior parte do atendimento à demanda provém dos cursos de água superficiais.

O Ribeirão Santo Antônio, próximo do local de implantação dos equipamentos para estes estudos, é um afluente do rio Sapezal, que por sua vez é afluente do rio Capivari.

Este ribeirão tem nos seus tributários um grande número de pequenas represas com finalidades diversas, da irrigação à recreação.

Muitas culturas de frutas se desenvolvem nos vales escavados pelos afluentes desta microbacia, em grande parte utilizando suas águas para a irrigação.

2.6. Contexto geológico

A área, que está assentada sobre os terrenos pré-cambrianos da borda leste da Bacia do Paraná, incluída na Folha de Jundiá, escala 1:50.000, pertence ao Cinturão de Dobramentos Ribeira.

Esta faixa se desenvolveu durante o Ciclo Brasileiro na margem do Cráton São Francisco (ALMEIDA, 1967).

HASUI & SADOWSKI (1976) incluem essa área no bloco Jundiá, que é limitado pelos falhamentos de Itu e Jundiuvira, tendo este último controlado estruturalmente as abundantes intrusões de rochas granitóides (WERNICK, 1978 e WERNICK & PENALVA, 1978) da região.

2.6.1. Geologia Regional

Os tipos litológicos encontrados na região são, predominantemente, rochas metamórficas supracrustais, pertencentes ao Grupo Itapira (Figura 1), corpos intrusivos, cuja profusão é uma das características da Folha, e sedimentos quaternários decorrentes da drenagem atual.

Em trabalhos de campo, a individualização dos corpos intrusivos é dificultada, em grande parte, pela alteração profunda e pelo caráter de transição de um tipo para outro.

As rochas atribuídas ao Grupo Itapira representadas na área constituem-se predominantemente de gnaisses e metassedimentos clásticos, ou seja, biotita gnaisses

intercalados com lentes de quartzitos. Estes quartzitos apresentam quantidades variáveis de micas e feldspatos.

Os gnaisses do Grupo Itapira são constituídos, essencialmente, por biotita, muscovita, quartzo e plagioclásio. Secundariamente apresentam sillimanita, granada, microclínio, além da apatita, zircão, titanita, turmalina e outros opacos (BATISTA et al., 1986).

Na porção central da área representada na Figura 01, expõem-se dois corpos individualizados de granito cinza-foliado, compostos por quartzo, feldspato potássico, plagioclásio, biotita e muscovita, zircão, apatita e outros como acessórios.

Os quartzitos e metarcóseos intercalados nos gnaisses apresentam, além do quartzo, biotita e muscovita, com ou sem plagioclásio. Os minerais acessórios que estão presentes como acessórios nestas rochas são o zircão, epídoto e apatita.

Sedimentos inconsolidados ocorrem associados à drenagem atual, mas, pela sua pequena extensão, não estão representados na Figura 01. São constituídos, principalmente, por lentes arenosas intercaladas em argila.

As zonas mais fraturadas da Folha de Jundiaí apresentam direções SE e N, com a existência de um grande falhamento cortando a área de NW a SE (BERTACHINI, 1987).

Entretanto, na área, predominam as deformações plásticas ocorridas em fases durante o Pré-Cambriano, que resultaram em dobras e intensas foliações.

2.6.2. Geologia local

A área escolhida para os estudos localiza-se dentro do domínio dos gnaisses (BATISTA et al. 1986), distante pouco mais de 2 km do corpo granítico da área central, e representa uma transição de gnaisses para xistos, com lentes de metarcósios a quartzitos.

Esse enriquecimento em teor de quartzo proporciona um relevo no qual os pontos mais elevados representam seus termos mais enriquecidos.

Assim, em topografia mais elevada tem-se a presença gradativa de quartzito, com abundantes veios de quartzo de espessuras que variam de poucos a uma dezena de centímetros. Esses metaclásticos apresentam quartzo, micas e/ou plagioclásio em quantidades variáveis.

Os xistos do Grupo Itapira, neste local, estão representados por muscovita-quartzo-xisto, onde o quartzo, sillimanita e sericita são os minerais mais comuns.

Os grãos de quartzo se apresentaram muito fraturados, em profundidade, no ponto topograficamente mais elevado.

Nos dois pontos, cujos perfis foram estudados, os grãos de quartzo apresentam abundantes inclusões de pirita, já limonitizadas, e muscovita. A biotita e a clorita também estão presentes.

2.7. Hidrogeologia regional

A área, onde predominam as rochas cristalinas, é caracterizada pela ocorrência freqüente de espesso manto de alteração, cujas espessuras variam de 3 a 62 m. Nessas condições o armazenamento de água subterrânea se dá em dois tipos de aquíferos, no Alterado e no Fraturado.

Como aquífero, o manto de alteração apresenta coeficiente de armazenamento (S) variando de 0,005, a 0,03, acumulando uma reserva de 200 mm/ano. Esta zona apresenta também uma condutividade hidráulica relativamente baixa, de 10^{-6} m/h, para uma espessura saturada que varia de 10 a 40 m (BERTACHINI, 1987).

O valor da condutividade hidráulica varia muito em função da existência de níveis de quartzo em muitas das litologias aflorantes na área. Poços que exploram este aquífero são rasos e as suas águas são pouco mineralizadas.

O meio fraturado é explorado por poços cujas profundidades alcançam mais de 200 m, com variações no nível estático de 0 a 11 m.

A espessura da zona fraturada desse aquífero pode atingir 270m, apresentando coeficiente de armazenamento muito reduzido e condutividade hidráulica muito variável (BERTACHINI, op. cit.).

A topografia também condiciona estes parâmetros. As vazões desses poços podem ser razoáveis, com valores de até 41,6 m³/h.

Ainda segundo BERTACHINI (op cit.), as águas provenientes do meio fraturado apresentam-se fortemente bicarbonatadas, em geral mistas ou predominantemente cálcicas, e pouco mineralizadas. Em profundidade, as concentrações de sais nessas águas têm um aumento.

3. METODOLOGIA

3.1. Escolha da área

Para a realização dos trabalhos de campo, foi selecionada uma área onde há muitas décadas se exploram culturas de frutas de mesa e são introduzidos sistematicamente aportes de pesticidas.

O local escolhido para as amostragens e instalação de equipamentos para observações situa-se em terreno inclinado. Aqui foram implantados poços de observação e cápsulas porosas em várias profundidades, para analisar as variações que ocorrem na composição das águas.

Para se comparar essas variações com a topografia, os instrumentos foram instalados em dois locais (Figura 03): no E, distante 30 metros do Córrego Santo Antonio, e no U, topograficamente mais elevado.

O local U se situa entre parreiras de uva e o local E, constitui uma área onde não se cultivava essa modalidade desde um ano antes do início dos estudos. Neste local alternam-se atualmente culturas de milho, pimenta, e outras.

3.2. Métodos de campo

3.2.1. Perfurações para instalação de poços, cápsulas porosas e tensiômetros

A instalação dos poços para estudo da água do aquífero, das cápsulas, tensiômetros e coletor de águas de chuva, foi executada de outubro a dezembro de 1991.

As perfurações dos poços para a instalação dos tensiômetros e cápsulas porosas foram executadas com trado manual, e o material retirado foi reservado para análises físicas e químicas.

Durante o período de fevereiro de 1992 a janeiro de 1993, foram realizadas campanhas de campo, duas em cada mês, com a finalidade de se executarem medidas nas águas dos dois poços, coleta de matéria orgânica, leituras em tensiômetros, coleta das águas da zona não saturada e coletas de águas de chuva.

C coletor de chuvas

E e U cápsulas porosas

P poço

T tensiômetro

— — — estrada

— — — caminho

— — — curva de nível

— — — curso de água

FIGURA 03: ESQUEMA DA INSTALAÇÃO DOS INSTRUMENTOS

3.2.2. Método para a determinação da permeabilidade (K)

A permeabilidade é um parâmetro que expressa a velocidade de percolação da água no terreno e, portanto, implica num maior ou menor tempo de contato das soluções com a fase sólida.

Para a determinação desse parâmetro, nos locais E e U, foram executados ensaios segundo OLIVEIRA & CORREIA FILHO (1981), com interesse na ordem de grandeza de K. Para tanto, foram utilizadas duas perfurações, distantes 3,0 m dos poços E e U, com profundidades de 1,20 e 3,23 m, respectivamente, ambas com 3" de diâmetro.

Estas perfurações foram saturadas com água durante 10 minutos, sendo que a execução desses ensaios foi precedida de intensas e ininterruptas precipitações, por mais de 24 horas. Assim o terreno apresentara-se bastante úmido.

Interrompido o fornecimento da água, com o auxílio de uma régua graduada, para os rebaixamentos iniciais, e o equipamento T-L-meter YSI - YELLOW SPRINGS INSTRUMENTS, Co. Inc., que mede a temperatura e condutividade elétrica da água, quando seu eletrodo está em contato com a mesma, foi possível medir o rebaixamento da superfície da água nas duas perfurações.

Esses rebaixamentos foram anotados em intervalos de tempo de 0, 15 e 30 segundos, depois de minuto em minuto e na fase final a cada 5 minutos, até perfazerem 30 minutos de realização do ensaio.

Com os valores obtidos das profundidades dos níveis da água nas duas perfurações, foram calculados os valores das permeabilidades dos dois perfis.

3.2.3. Instalação de equipamentos para o estudo da zona não saturada

3.2.3.1. Coleta das águas de chuva

Com o objetivo de avaliar a contribuição das águas das chuvas nas zonas não saturada e saturada na introdução dos metais estudados, foi construído um coletor junto ao poço-E (Figura 03).

Esse coletor consiste de um galão de polietileno branco, de capacidade para 20 litros, mantido enterrado ao nível do horizonte superficial do solo.

Na parte superior foi adaptado um funil de 24,3 cm de diâmetro, conectado através de um tubo contendo uma cunha no seu interior, o que minimizou a evaporação das águas acumuladas.

3.2.3.2. Determinação da direção do movimento da água na zona não saturada

A zona não saturada, em aquíferos livres, se diferencia da zona saturada, onde os poros estão totalmente preenchidos por água, através de uma superfície na qual a pressão do fluido nos poros é exatamente igual à pressão atmosférica (FREEZE & CHERRY, 1979), e sua localização é obtida pela profundidade do nível da água em poços.

A água contida nessa zona se apresenta livre, sob a ação da gravidade, quando migra livremente às zonas de potencial mais baixo, ou fica retida nas partículas por forças de adsorção ou por forças capilares (VAN OLPHEN, 1975; MARSHALL & HOLMES, 1988).

A adsorção da água na superfície dos constituintes do solo é um fenômeno que se dá devido ao caráter polar da molécula, sendo influenciado principalmente pela área superficial específica e pela capacidade de troca iônica desses constituintes.

A adsorção da água, portanto ocorre com maior intensidade nas argilas, que possuem área superficial específica elevada, e em menor intensidade nas superfícies dos grãos de quartzo (MARSHALL & HOLMES, op. cit.).

Assim as moléculas da água são fortemente atraídas pela superfície das argilas, formando camadas em sua volta. Nessas camadas, gradativamente, a intensidade de atração diminui com a distância à partícula.

Dessa forma, as últimas camadas de água estão mais sujeitas à força gravitacional do que à força de atração, podendo ocorrer uma migração das moléculas de água de uma partícula com mais camadas, para outra, com menor número delas.

A força capilar é resultante da reação dos líquidos à tensão superficial. Como consequência dessa força são produzidos meniscos côncavos entre as partículas do solo (FREEZE & CHERRY, op. cit.), cujos raios de curvatura refletem a intensidade dessa tensão superficial.

O mecanismo que reproduz os efeitos combinados da retenção da água por adsorção e capilaridade é chamado de carga de pressão.

Como essas forças se contrapõem à ação da gravidade, na zona não saturada, agindo no sentido contrário desta, seu sinal é negativo.

a) Tensiômetros

Para se medir a sucção ou potencial da água na zona não saturada, são utilizados os tensiômetros. Esses aparelhos permitem deduzir a direção do movimento da água nessa zona.

Fonte: SZIKSZAY et al., 1986 e SCARDUA (s/d)

FIGURA 04: ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DE UM TENSIOÔMETRO

Um tensiômetro consiste de um tubo, com uma cápsula porosa na extremidade que fica em contato com o solo, onde se pretendem medir os valores da carga de sucção. Esse tubo, permanentemente mantido preenchido com água (Figura 04), é ligado a um manômetro.

Se o solo estiver parcialmente seco, a água se desloca para fora da cápsula, o que significa que o potencial da água no interior do tubo é maior que o potencial da água no ponto em que a cápsula está localizada.

Dessa forma, a pressão da água no ponto onde está a cápsula é negativa, ou seja, representa um meio com deficiência de água. A pressão no local da cápsula, em termos de carga hidráulica é deduzida a partir da fórmula (SZIKSZAY et. al, 1986; SCARDUA, s/d):

$$h = -12,6 H + h_1 + h_2$$

onde H é a altura da coluna de mercúrio na cuba-reservatório, h_1 é a profundidade da cápsula porosa do tensiômetro e h_2 é a altura da cuba em relação à superfície do terreno.

b) Instalação dos tensiômetros

Para correlacionar os resultados das análises químicas com a dinâmica da água na zona não saturada, durante o período de estudos, foi implantada uma série de 5 tensiômetros, T_1 , T_2 , T_3 , T_4 e T_5 .

As profundidades que foram atingidas com esses aparelhos foram, respectivamente, 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 m.

Esses tubos foram introduzidos em perfurações com diâmetro de 1 1/8", executadas com trado manual, sendo que as cápsulas ficaram envolvidas com uma mistura de pó de sílica e água, para evitar o entupimento dos poros pela argila.

Para as leituras dos valores das colunas de mercúrio dos tensiômetros, foram realizadas duas campanhas mensais, a primeira para a calibragem dos mesmos, que se obtém preenchendo os tubos com água fervida, e a segunda, 72 horas depois, para a efetiva leitura.

Essas leituras foram executadas sempre em torno das 11:00 horas, durante o período de fevereiro de 1992 a janeiro de 1993.

3.2.3.3. Amostragem da água da zona não saturada

Para a extração da água da zona não saturada é necessário que as cápsulas porosas sejam mantidas sob vácuo durante determinado período de tempo. Assim, o potencial no interior do tubo se torna menor que o potencial do solo o que possibilita o deslocamento da água.

a) Cápsulas porosas

A amostragem da água da zona não saturada, em determinada profundidade, é realizada através de uma cápsula porosa localizada na extremidade inferior de um tubo de PVC, com 2" de diâmetro.

Esse tubo permanece vedado por uma rolha na parte superior por onde é aplicado vácuo e se procede à coleta da água, que é deslocada para o interior, proveniente da zona não saturada.

Para a retirada dessa água, acumulada no interior do tubo, esta rolha contém um orifício através do qual é aplicado o vácuo e depois de um certo tempo é introduzida uma mangueira.

Para a coleta, aplica-se vácuo em um frasco kitasato, conectado com o interior das cápsulas, para o qual a água se desloca.

b) Instalação das cápsulas porosas

Essas cápsulas foram instaladas em perfurações produzidas por trado manual no fundo das quais se dispôs uma mistura de pó de sílica e água para impedir que os poros sejam obstruídos por argila.

Para amostrar a água dessa zona em várias profundidades, foram instaladas duas séries de cápsulas junto aos respectivos poços. Essas cápsulas relacionadas, aos poços E e U (Figura 03), têm as profundidades constantes nas tabelas 01 e 02, respectivamente.

CÁPSULA	PROFUNDIDADE (m)
E1	0,5
E2	1,0
E3	1,5
E4	2,0

TABELA 01: PROFUNDIDADES DAS CÁPSULAS RELACIONADAS AO PERFIL-E

CÁPSULAS	PROFUNDIDADE (m)
U1	0,5
U2	1,0
U3	1,5
U4	2,0
U5	2,5
U6	3,0
U8	4,0
U9	4,5

TABELA 02: PROFUNDIDADES DAS CÁPSULAS RELACIONADAS AO PERFIL-U

3.2.4. Perfuração de poços para análises da água do aquífero

Foram instalados dois poços para se observarem as variações que ocorrem na água subterrânea quanto a profundidades, temperatura, condutividade elétrica, pH, Eh, teores de CO_2 e HCO_3^- , além de possibilitar as amostragens para as demais análises químicas.

Com vistas às possíveis variações causadas pelo relevo, constituição do solo e tipos de manejo das culturas, estes poços foram instalados em pontos topograficamente distintos, E e U, com profundidades de 2,96 e 6,40 m, respectivamente.

Esses poços, perfurados com trado manual, foram revestidos com tubos de PVC, de diâmetros internos de 3" e 2", respectivamente, com as bases ranhuradas e envolvidas por uma tela de nylon. A profundidade da superfície saturada foi atingida nos poços E e U em 2,35 e 5,34 m, respectivamente.

3.2.5. Amostragem do material sólido.

Barreiras à mobilidade de metais poluentes podem estar representadas num perfil de alteração por níveis com diferenças na granulometria, conteúdo de matéria orgânica e constituição química e mineralógica.

Assim, durante as perfurações dos poços e para a instalação das cápsulas porosas, foram coletadas amostras dos respectivos perfis de alteração em profundidades que representaram horizontes com diferenças texturais e estruturais.

Essa amostragem teve como finalidade a caracterização textural, mineralógica e química dos materiais sólidos. As amostras foram pontuais, representando intervalos característicos que constam nas Tabelas 03 e 04.

AMOSTRA	PROFUNDIDADE (m)
E-01	0,05 - 0,25
E-02	0,25 - 0,35
E-04	0,45 - 0,60
E-12E	1,39 - 1,47
E-16	2,00 - 2,17
E-19	2,35 - 2,44
E-23	2,67 - 2,96

TABELA 03: PROFUNDIDADES DAS AMOSTRAS DO PERFIL-E

AMOSTRA	PROFUNDIDADE (m)
U-1	0,00 - 0,25
U-2	0,25 - 0,50
U-3	0,50 - 0,95
U-4	1,90 - 2,20
U-5	2,30 - 2,40
U-6	2,40 - 3,20
U-7	3,20 - 5,30
U-8	5,30 - 5,40
U-9	5,50 - 5,64

TABELA 04: PROFUNDIDADES DAS AMOSTRAS DO PERFIL-U

Com as características dos horizontes de alteração observadas no material recuperado das perfurações, foram elaborados os perfis com as descrições desses níveis.

3.2.6. Amostragem das águas

Todas as coletas de água foram efetuadas empregando-se material - mangueiras, frascos e garrafas de polietileno - lavado previamente com detergente, ácido e água destilada.

No campo, o material utilizado para as coletas de águas de chuva e dos poços também foram lavados com a água dos mesmos. Como os volumes de água obtidos das cápsulas porosas quase sempre foram muito reduzidos, esse procedimento não foi tomado em relação às mesmas.

Para a conservação das amostras após as coletas foram observadas as condições apresentadas por SOUZA & DERISIO (1977), mantendo-as em recipiente térmico com gelo, desde a coleta até o laboratório onde foram mantidas sob refrigeração ou com HNO_3 concentrado para manter o pH em torno de 2,0, para as análises específicas.

3.2.6.1. Águas de chuvas

No período do estudo foram realizadas campanhas de campo mensais com a finalidade de coletar as águas de chuva.

Informações sobre as datas das precipitações pluviométricas, datas de aplicação dos pesticidas, bem como tipos e quantidades empregadas, foram fornecidas sistematicamente pelo proprietário das culturas.

Com os dados anotados das aplicações dos produtos e chuvas, torna-se possível analisar seus efeitos na quantidade de metais detectados nas águas das zonas saturadas e não saturada.

3.2.6.2. Águas da zona não saturada

Para a extração da água da zona não saturada, mensalmente foram realizadas duas campanhas de campo. A primeira foi realizada com a finalidade de se estabelecer vácuo no interior dos tubos das cápsulas porosas.

Esse vácuo foi obtido através de bomba elétrica, com tempo de aplicação variável em razão das diferentes profundidades das cápsulas.

Assim, o vácuo aplicado também foi proporcional em valor, iniciando-se pela menos profunda (0,5 m), com pressão de 20 cm de Hg, durante 3 minutos, aumentando-se 1 minuto de duração e 2,5 cm de Hg para cada aumento de 0,5 m na profundidade, respectivamente.

Lacradas para não se perder o vácuo estabelecido no seu interior, as cápsulas assim permaneceram por 72 horas, quando então se procedeu às coletas de água.

Para se retirar a água acumulada no interior das cápsulas utilizou-se um frasco kitasato, submetido a vácuo, conectado através de mangueira pela qual a água pode subir.

3.2.6.3. Águas do aquífero

A coleta da água dos poços, mensalmente, foi precedida de bombeamento, com bomba elétrica, durante 10 minutos, para limpeza do poço e lavagem de todo o material de coleta, com a própria água a ser amostrada.

3.2.7. Coleta da matéria vegetal disposta sobre o perfil-U (litera)

Sobre o solo cultivado, na área das cápsulas U, para evitar a evaporação e conter a erosão causada pelo impacto e escoamento das águas superficiais, está disposta a matéria vegetal morta, que constitui a litera ou serapilheira, artificial, no caso.

3.3. Métodos de laboratório

3.3.1. Material sólido

Com as amostras coletadas nas profundidades que constam nas Tabelas 03 e 04, foram realizadas análises físicas e químicas para a caracterização dos dois perfis no que diz respeito aos teores de argila, matéria orgânica e composições química e mineralógica dos constituintes sólidos.

3.3.1.1. Análises físicas

As análises dos teores de argila e composição mineralógica foram executadas para a identificação de horizontes e estruturas potencialmente retentoras dos metais estudados.

A argila, em vista de sua capacidade de troca iônica e superfície específica, e pelos minerais secundários contendo ferro, que, presentes na forma de aglomerados ou ocupando cavidades dos grãos de quartzo, podem constituir importante fator para a retenção dos metais estudados.

a) Separação das frações areia, silte e argila

A granulometria do solo é uma característica de grande importância em trabalhos sobre o comportamento dos metais estudados no perfil de alteração. A quantidade de argila presente num meio pode modificar a retenção ou não de poluentes.

Em vista do interesse por essa fração, procedeu-se às análises para se determinar a porcentagem da mesma e dos totais de areia e silte.

As referentes àquelas profundidades cujos horizontes apresentaram diferenças texturais, expressas nas Tabelas 03 e 04, foram analisadas quanto às porcentagens de areia, silte e argila.

Essas análises foram executadas nos Laboratórios de Hidrogeologia Experimental do Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas, CEPAS, de Sedimentologia e Geoquímica, do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

As frações de diâmetro maior que o silte foram separadas através de peneiramento, e as frações inferiores, por pipetagem.

b) Análises por Difração de Raios X

As amostras do solo relativas às profundidades que apresentaram mudanças texturais e na cor foram submetidas às análises por Difração de raios X para se conhecer sua composição mineralógica.

Essas análises foram desenvolvidas com o Difratorômetro de raios X da Philips, modelo PW3710 Control, do NUPEGEL, Núcleo de Pesquisas em Geoquímica e Geofísica da Listosfera, instalado no Instituto Astronômico e Geofísico da Universidade de São Paulo.

Para a execução dessas análises, as amostras foram previamente secas em estufa por 48 horas, homogenizadas e dispostas em lâminas especiais. Os resultados, através de listagens de minerais, foram utilizados para a interpretação da composição mineralógica dos perfis. *Temp?*

Com o Difrator da ZEISS, modelo URD-6 foram executadas, no Laboratório de Raios X do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, análises da fração argila dos horizontes dos perfis que forneceram a composição mineralógica desse material.

c) Análises por Microsonda Eletrônica

A microsonda eletrônica é um equipamento que fornece resultados qualitativos sobre a composição química de rochas. Embora tenha fornecido apenas dados qualitativos, sua utilização nas amostras dos perfis do solo forneceram informações importantes sobre presença dos metais nas várias profundidades.

As amostras coletadas nos dois perfis de alteração foram preparadas em lâminas, uma para cada profundidade, e submetidas à metalização com grafita a vácuo no aparelho Consolidate Vacuum Corporation.

Após esse preparo, foram investigadas na Microsonda com o equipamento de marca JEOL, Superprobe-JXA-8600, equipada com 5 espectrômetros WDS e um EDS de marca TRACOR NORTHERN, do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

Foram analisadas as amostras dos perfis de alteração, tendo-se investigado a presença de metais nas microestruturas dos grãos, nos aglomerados de oxihidróxidos de ferro e nos fragmentos da rocha original.

d) Investigação através do Microscópio Eletrônico de Varredura - EDS

Nas frações areia e silte grosso dos perfis E e U, foi realizada a separação, em lupa, dos constituintes potencialmente retentores dos metais estudados.

Assim, foram separados grãos de quartzo que se apresentaram cobertos por películas de oxihidróxidos de ferro, com fissuras ou cavidades contendo esses produtos, fragmentos de rocha impregnados por óxidos de ferro, micas, concreções limoníticas e piritas limonitizadas.

Com esses grãos foram confeccionadas lâminas, que foram submetidas posteriormente à metalização no aparelho Sputter Coater, da EDWARDS, e em seguida investigadas no microscópio eletrônico.

As análises microscópicas desse estudo foram executadas com o Scanning Microscope JEOL-JSM-TRROA, acoplado ao EDS NORAM da BARKER HUGHES Micro-Z-Séries, do NUPEGEL, no Instituto Astronômico e Geofísico da Universidade de São Paulo.

Os constituintes das lâminas foram investigados para se detectar a presença dos metais estudados nas diferentes estruturas e mineralogia.

3.3.1.2. Análises químicas

Foram analisados o arsênio, o cobre, o chumbo e o zinco, presentes nos dois perfis e na matéria orgânica disposta sobre o solo. O conteúdo de ferro também foram dosados nos dois perfis. Para melhor caracterizar o meio, foram também analisados os elementos traços.

a) Análises para dosagem dos teores de ferro nas amostras dos perfis de alteração

Os minerais ferruginosos secundários presentes nos horizontes dos dois perfis são, na maior parte, minerais secundários originados pela evolução de um horizonte de alteração relativamente espesso, típico da região.

Os teores de ferro, expressos em Fe_2O_3 , foram obtidos por análises efetuadas no Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, por absorção atômica, com o equipamento VARIAN TECHTRON modelo 1200.

b) Análises para dosagem dos teores da matéria orgânica nos perfis de alteração

A matéria orgânica representa um constituinte do solo de grande capacidade de retenção de metais pesados, em vista de suas elevadas capacidade de troca e superfície específica.

Esse constituinte foi dosado nos dois perfis por absorção atômica no Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, após as amostras serem submetidas ao ataque com água oxigenada a 50%, quente, que produziu a destruição total do conteúdo de matéria orgânica.

c) Análises para dosagem de arsênio, cobre, chumbo e zinco na matéria orgânica disposta sobre o solo (litera) e nos perfis de alteração

Para a extração desses elementos do solo, nos seus diversos horizontes, e da litera, foram adotados os procedimentos apresentados por TEDESCO et al. (1985), com adaptações.

O equipamento empregado para as dosagens de Cu e Pb foi o espectrofotômetro AA-680, ATOMIC ADSORPTION/FLAME EMISSION, da SHIMAZU, do Laboratório de Dinâmica Ambiental da EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, em Jaguariúna (SP).

As amostras dos perfis e da litera foram secas em estufa, em temperatura de 50 °C, durante 3 dias, e em seguida foram moídas e homogenizadas.

Essas amostras foram submetidas à digestão por HNO_3 e HClO_4 e as soluções sobrenadantes foram recolhidas e dosadas para os metais citados.

O arsênio e o zinco foram analisados por Ativação Neutrônica no CENA- Centro de Energia Nuclear na Agricultura, na Escola Superior de Agronomia da Universidade de São Paulo, em Piracicaba (SP). Neste método, as amostras são ativadas por fluxo de nêutrons térmicos no Reator de Pesquisa IEA-R1 IPEN, e a radioatividade induzida é detectada pelo Sistema de Espectrometria Gama de Alta Resolução.

3.3.2. Parte líquida

Com as amostras coletadas de chuva, no local do estudo, das águas das zonas não saturada e saturada, foram executadas as análises químicas da Tabela 05.)

ORIGEM	FREQUÊNCIA	ANÁLISES
CHUVA	MENSAL	As, Cu, Pb, Zn
ZONA NÃO SATURADA (cápsulas porosas)	MENSAL	As, Cu, Pb, Zn, Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Al Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NO_2^-
ZONA SATURADA (poços)	MENSAL	As, Cu, Pb, Zn, Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Al Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_2 , HCO_3^-

TABELA 05: ANÁLISES QUÍMICAS REALIZADAS NAS ÁGUAS COLETADAS NOS DIFERENTES COMPARTIMENTOS.

Para os cálculos que envolveram volumes de chuvas, ou seja as quantidades de arsênio, cobre, chumbo e zinco fornecidas pelas mesmas, foram utilizados os dados pluviométricos do Aeroporto de Viracopos (SP).

3.3.2.1. Análises de arsênio, cobre, chumbo e zinco nas águas de chuvas, da zona não saturada e do aquífero

O arsênio contido nas águas de chuva, nas águas coletadas nas cápsulas porosas e nas dos poços, foi dosado no Laboratório NOMOS, no Rio de Janeiro (RJ), por absorção atômica com o aparelho VARIAN modelo 1475, com duplo feixe corretor de "back ground" e gerador de hidretos modelo A-6.

O cobre e o chumbo dessas águas foram analisados no Laboratório de Dinâmica Ambiental da EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, em Jaguariúna (SP), através de absorção atômica.

O instrumento utilizado neste laboratório é o Atomic Adsorption/Flame Emission Spectrophotometer, da SHIMAZU, acoplado a um GFA, Graphite Furnace Atomizer para a detecção de teores em escala de partes por bilhão.

Este equipamento permite análises de água em volumes pequenos, menores que 5 ml, o que resulta em grande vantagem quando se pretende estudar a água da zona não saturada, quando os volumes amostrados são muito reduzidos.

O zinco contido nas águas estudadas foi analisado nos Laboratórios de Química e Geoquímica do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, por absorção atômica, através do aparelho VARIAN, modelo 1200.

Os teores das análises com valores em partes por bilhão, foram convertidos em mg/l, para a apresentação dos resultados.

3.3.2.2. Análises de cátions principais nas águas da zona não saturada e aquífero

As amostras de águas provenientes dos dois poços e das cápsulas porosas foram submetidas às análises para dosagens dos principais cátions e ânions. Os cátions foram analisados nos Laboratórios de Química e Geoquímica do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

O cálcio, o magnésio, o ferro, o manganês e o alumínio foram dosados por absorção atômica com o aparelho VARIAN TECHTRON, modelo 1200.

O sódio e o potássio foram analisados com o Fotômetro de Chama da MICRONAL, modelo B-262.

3.3.2.3. Análises dos ânions principais nas águas da zona não saturada e do aquífero

Os ânions SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , Cl^- , Br^- , e F^- presentes nas águas coletadas das cápsulas porosas e nos poços foram analisados no Laboratório de Hidroquímica do Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. O método empregado para essas análises foi a Cromatografia de Íons, com o aparelho DIONEX 2010i.

3.4. Tratamento dos dados

3.4.1. Pelo Diagrama de Piper

Os valores obtidos em mg/l de HCO_3^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , presentes nas águas dos dois poços, foram transformados em meq/l e as respectivas porcentagens foram lançadas no Diagrama de Piper. Assim, as águas foram classificadas quanto aos elementos maiores.

3.4.2. Por programas de computador

Os resultados das análises realizadas nos dois perfis estão apresentados pelo metal estudado: arsênio, cobre, chumbo e zinco. Para cada um dos mesmos é feita a análise por compartimento, ou seja, por contribuição das chuvas, da introdução via pesticidas e da presença nas zonas não saturada e saturada.

Dentro dos compartimentos são discutidas as formas de retenção e a mobilidade desses metais.

Com os resultados obtidos das análises químicas foram elaborados gráficos utilizando-se o "software" QUATTRO-PRO.

A interpretação dos difratogramas resultantes das análises de cada amostra por Difração de raios X, foi feita com o auxílio de programas específicos de computador.

Com o programa SURFER foi obtido o gráfico tri-dimensional que correlaciona os valores de carga de sucção obtidos das medidas tensiométricas, tempo e profundidades dos tensiômetros.

Com os dados dos teores do arsênio, cobre, chumbo e zinco, presentes nos horizontes de alteração e os respectivas porcentagens de alumínio trocável, da fração argila, alumínio trocável, compostos de ferro e matéria orgânica, foi realizada a análise estatística utilizando o Método da Análise da Variância e o Estudo do Coeficiente de Explicação (GUERRA & DONAIRE, 1982).

Esse método também foi desenvolvido com a planilha eletrônica do "software" QUATTRO-PRO.

Com esses coeficientes foi elaborada a matriz de correlação, adotando-se no mínimo 90% de intervalo de confiança para os resultados.

O método também foi aplicado para correlação entre os dados da parte sólida e os correspondentes da zona não saturada, para os teores de cobre, chumbo e zinco. O arsênio, por não oferecer dados contínuos no tempo e nas profundidades, não foi alvo dessa análise.

O programa AUTOCAD permitiu a elaboração dos esquemas do tensiômetro, localização dos instrumentos e esboço geológico da área.

3.4.3. Cálculo do balanço geral do arsênio, cobre, chumbo e zinco

Para a elaboração do balanço geral dos metais estudados, nos diversos compartimentos, foram considerados:

- a quantidade anual dos metais presentes nas chuvas;
- as quantidades de metais introduzidas anualmente pelos pesticidas;
- as médias dos teores dos metais contidos nas amostras de litera, nos perfis de alteração e nas águas das zonas não saturada e saturada;
- o peso específico do solo como 2,6 g/cm³;
- o prisma de solo com secção 1 m² e altura igual às profundidades dos poços;
- a quantidade de metal lixiviada anualmente através de um volume de água correspondente à reserva do aquífero representado pelo manto de alteração, isto é, 200 mm.

4. O COMPORTAMENTO DO ARSÊNIO, COBRE, CHUMBO E ZINCO NA ZONA NÃO SATURADA

4.1. Comportamento dos pesticidas agrícolas no solo

A maioria dos pesticidas agrícolas utilizados atualmente é constituída por compostos orgânicos, sendo que alguns dos mais empregados contêm nas suas estruturas o arsênio e outros metais pesados (Tabela 06).

Muitos desses compostos, quando presentes nas águas, são carcinogênicos ou causam outros danos à saúde humana.

METAL	FORMA	USO
As	As ₂ O ₃	herbicida, desfolhante ectoparasiticida
	AsF ₆	herbicida
	CH ₃ AsS	fungicida
	CH ₅ AsO	herbicida
	C ₂ H ₇ AsO ₂	herbicida
	C ₂ H ₆ AsNaO ₂	herbicida
	CH ₄ AsNaO ₃	herbicida
	CH ₃ As Na ₂ O ₃	herbicida
Cu	CuSO ₄	fungicida
	ClCu ₂ H ₃ O ₃	fungicida
	C ₁₈ H ₁₂ CuN ₂ O ₃	fungicida
	Cu ₂ O	fungicida
Pb	AsHO ₄ Pb	inseticida
	Pb ₃ As ₂	desfolhante, herbicida
Zn	C ₄ N ₂ H ₆ S ₃ MnZn	fungicida
	C ₉ H ₁₅ Cl ₂ N ₃ O ₂ Zn	fitofagicida
	C ₅ H ₈ N ₂ S ₄ Zn	fungicida
	C ₄ H ₆ N ₂ S ₄ Zn	fungicida
	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Zn	fungicida
	C ₁₆ H ₃₃ N ₁₁ S ₁₆ Zn ₃	fungicida

Fonte: WORTHING, 1979; MOORE & HAMAMOORTHY, 1984; KIMATI et al., 1986, BRASIL, 1987

TABELA 06: PESTICIDAS AGRÍCOLAS CONTENDO ARSÊNIO E METAIS PESADOS

Entretanto, seus efeitos decorrem principalmente de sua incorreta manipulação. Em consequência disso, são narrados casos graves de intoxicação que incluem efeitos carcinogênicos (WORTHING, 1979; GUENZI et. al.; 1981; PESTICIDE & TOXIC CHEMICAL NEWS, 1994), com tempo de desenvolvimento variável, e até óbitos.

Assim o arsênio, cobre, chumbo ou zinco, poderá ser liberado, para fazer parte do meio aquoso, onde, na maior parte em forma de cátion, poderá mobilizar-se até o meio saturado. Constitui, portanto, um poderoso meio de poluição.

Dependendo de suas características, o pesticida no solo poderá volatilizar-se, degradar-se biologicamente ou não, sofrer interações com os constituintes do meio, como a matéria orgânica e argilas, ou mobilizar-se.

Nesse aspecto, as práticas agrícolas e o tempo de cultivo são fatores que afetam a adsorção de muitos desses compostos, uma vez que modificam o pH e o conteúdo de matéria orgânica. Esses fatores são ainda influenciados pela natureza do pesticida, neutra, ácida, básica, que vai definir sua adsorção em maior ou menor escala (GUENZI, et al., 1981; BARRIUSO et al., 1992).

A mobilização dos pesticidas é fortemente influenciada pela presença da água e fatores físicos que caracterizam o meio, como a porosidade, condutividade hidráulica, etc.

As interações, a que esses compostos estão sujeitos, incluem a adsorção por argilas e matéria orgânica, sendo que no solo são ainda influenciados por fatores que tornam mais complexo seu comportamento, como a presença da água na fase gasosa e organismos vivos. Essas interações dizem respeito à ação conjunta dos sistemas pesticida-água, pesticida-colóide e água-colóide (GUENZI et al., op. cit.).

A adsorção/dessorção de pesticidas na interface argila-água é um processo físico-químico que controla a quantidade desse composto disponível na fase líquida do solo. Esse fato faz com que também seja definida a atividade biológica, a mobilidade e a volatilidade do pesticida.

Outro aspecto é a ocorrência de reações entre as superfícies das argilas e os pesticidas, que podem provocar a decomposição ou, ao contrário, proteger o pesticida adsorvido do ataque por microorganismos. Neste último caso, a composição do solo, quanto ao tipo de argilominerais presentes, é fundamental para definir quantitativamente o comportamento desses produtos pesticidas, uma vez que a capacidade de troca de cátions - CTC - está diretamente relacionada à superfície específica desses minerais.

4.2. Fenômenos que causam a retenção do arsênio, cobre, chumbo e zinco no solo

A introdução dos pesticidas que contêm esses metais vai, portanto, causar um acréscimo dos mesmos à fase líquida do solo.

O solo é constituído por partículas de composição variada, que incluem argilominerais, oxihidróxidos de ferro e manganês, calcita e matéria orgânica. Nesse ambiente desenvolvem-se fenômenos que vão promover a retenção do arsênio, cobre, chumbo e zinco.

oxi-hidróxidos

Dentre esses fenômenos, os mais importantes são os que se desenvolvem através da troca de cátion, adsorção específica, por complexação orgânica ou por coprecipitação (ALLOWAY, op.cit.).

A troca de cátions com os minerais é um fenômeno que ocorre graças à substituição isomórfica dentro de suas estruturas. Nesse processo, o silício é substituído pelo alumínio e este, por sua vez, é substituído pelo magnésio (ALLOWAY, op. cit.), resultando num balanço de cargas negativo, o que é importante para atrair outros cátions como os de metais pesados.

A maior parte dos metais pesados, no solo, ocorre como cátions na fase líquida, e sua adsorção vai depender principalmente da disponibilidade de cargas negativas das superfícies das partículas. Esse fenômeno ocorre na medida de manter um equilíbrio entre essas cargas.

A "disputa" de metais por adsorventes também é um fenômeno que ocorre e traduz uma seletividade de espécies (MURRAY & COGHLIN, 1992; WILKENS & LOCH, 1992).

Existem diferenças na ordem de seletividade de adsorção, tanto em relação aos metais como em relação aos compostos que vão representar o papel de adsorventes. Essa seletividade na adsorção de metais por constituintes do solo obedece à ordem apresentada na Tabela 07.

ADSORVENTE	ORDEM DE SELETIVIDADE
Montmorillonita	Pb>Cu>Mg>Cd>Zn>Ni
Illita	Pb>Cu>Zn>Cd>Mg
Esmectita, Vermiculita e Caulinita	Zn>Mn>Hg
Albita, Labradorita	Zn>Cd>Mn>Hg
Oxihidróxidos de Fe:	
Ferrihidrita	Pb>Cu>Zn>Ni>Cd>Co>Sr>Mg
Hematita	Pb>Cu>Zn
Goethita	Cu>Pb>Zn

Fonte: ALLOWAY et al. (1990)

TABELA 07: ORDEM DE SELETIVIDADE DE ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS POR ARGILOMINERAIS E OXIHIDRÓXIDOS DE FERRO

óxidos hidratados

Em estudos experimentais, desenvolvidos por LECKIE et al. (in: SALOMONS & FORSTNER, 1984), com cádmio, zinco, cobre, chumbo, prata, arsênio e crômio, com os adsorventes compostos por oxidróxidos de ferro, alumina e sílica, indicam que o chumbo e o cobre são mais fortemente adsorvidos do que o zinco e o cádmio, concordando, em grande parte, com os dados de ALLOWAY (1990).

A complexação de metais por matéria orgânica do solo é um processo que se desenvolve em razão da afinidade que certos constituintes apresentam em relação aos metais.

Nesse processo em que os grupos de carboxila das moléculas orgânicas mantêm o metal ligado, formando complexos, são retidos o cobre e o chumbo (SALOMONS & FORSTNER, 1984).

Os produtos da alteração que vão formar os minerais secundários precipitam-se juntamente com os metais da solução. A coprecipitação do cobre, chumbo e zinco é um fenômeno que se processa em razão da ocorrência de troca de cátions entre os minerais constituintes do solo e as soluções contendo esses metais.

Assim, os óxidos de ferro podem precipitar-se juntamente com o cobre e o zinco; os óxidos de manganês, com o zinco e o chumbo, e os argilominerais, com esses três elementos químicos (SPOSITO, 1983 in: ALLOWAY, 1990).

4.2.1. A importância da argila

Os solos apresentam variações horizontais e verticais, via de regra, muito grandes. Elas representam mudanças na composição mineralógica, teores de argila, pH e Eh, podendo ainda representar um acúmulo de constituintes promovido pela transferência a partir dos horizontes superiores.

Esses horizontes diferenciados podem constituir importantes barreiras geoquímicas para a migração de compostos, entre eles os poluentes.

Horizontalmente as variações podem representar mudanças na litologia e/ou na drenagem.

A fração argila compreende os minerais dispersos com diâmetro menor que 2 μm , sendo que na prática inclui grupos importantes de minerais que apresentam características peculiares nas suas estruturas.

Esses minerais são considerados os maiores contribuintes para os processos que ocorrem na interface sólido-água (VAN OLPHEN, 1975).

Os argilominerais são formados por combinações de octaedros de Al-OH (gibbsita) e tetraedros de Si-O (sílica), e conforme a organização de suas folhas, isto

é, a proporção desses grupos, resultará em argilas com maior ou menor capacidade de troca iônica com cátions.

Assim, a estrutura desses minerais pode representar a maior ou menor capacidade de adsorver os pesticidas ou alguns de seus derivados, como por exemplo o arsênio e os metais pesados.

As caulinitas, que são os tipos mais comuns de argilas em climas tropicais, compreendem uma folha de sílica e uma folha de gibbsita e apresentam uma razão de 1:1 para a relação Si:Al.

A capacidade de troca iônica dos minerais deste grupo é relativamente reduzida, de poucos meq/100g de argila (Tabela 08).

MINERAL	CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIOS (meq/100g)	SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (m ² /g)
VERMICULITA	100 - 150	600 - 800
MONTMORILLONITA	80 - 150	600 - 800
ILLITA	10 - 15	65 - 100
CAULINITA	3 - 15	7 - 30
OXIHIDRÓXIDOS	2 - 6	100 - 800

FONTE: BAILEY & WHITE in: GUENZI et al, 1981

TABELA 08: CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIOS E SUPERFÍCIE ESPECÍFICA DE CONSTITUINTES MINERAIS DOS SOLOS

Nesses argilominerais, as unidades 1:1, mais apertadas, são unidas por ligações entre os átomos de hidrogênio e oxigênio existentes entre as lamelas, apresentando uma superfície específica também relativamente pequena em comparação com outros minerais do grupo.

Assim as menores capacidade de troca iônica e superfície específica das caulinitas resulta em menor troca de cátions.

As illitas, que são constituídas por duas folhas de sílica e uma folha de gibbsita, com razão de 2:1, têm suas unidades ligadas por íons de potássio (ALLOWAY, op. cit.) e a superfície específica maior, e capacidade de troca de cátions maior que as caulinitas.

As argilas quase sempre se apresentam em aglomerados com colóides, orgânicos e compostos de ferro, alumínio e manganês. Combinados, conferem maior capacidade de retenção dos metais no solo.

4.2.2. A importância da matéria orgânica

A matéria orgânica, viva ou morta, é considerada por muitos autores (ALLOWAY, 1990; WILKENS & LOCH, 1992; GONG & DONAHOE, 1992) como o componente do solo de maior importância na retenção de metais pesados. Esse constituinte também é fundamental para o transporte e degradação de pesticidas na zona não saturada (HOUZIM et al., 1986).

A matéria orgânica influi profundamente no comportamento de cátions metálicos em vista de sua elevada capacidade de troca. Em solos orgânicos seus valores chegam a ser superiores a 200 meq/100 g de matéria orgânica (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984). Essa troca de cátions se dá graças à presença de grupos de carboxila ou radicais fenólicos, presentes nas moléculas de matéria orgânica, que ligam fortemente íons metálicos. Essas moléculas, no ambiente do solo, apresentam, portanto, ligações disponíveis para reterem os cátions das soluções percolantes.

A matéria orgânica apresenta também a propriedade de formar complexos, onde uma molécula cede um par de elétrons ou mais, permitindo a retenção de cátions metálicos.

O cobre e o ferro podem formar complexos e quelados (REICHARDT, 1985), sendo, dessa forma retidos nesse composto.

Entretanto, nesses processos podem-se formar complexos muito solúveis com os metais, impedindo-os de serem adsorvidos ou coprecipitados, ou seja, transferindo-os para o meio aquoso.

A matéria orgânica do solo pode ser originária do ciclo vegetal, natural ou cultivado, ou acrescido em solos agrícolas onde se pretende aumentar o conteúdo de elementos de origem biológica, como o N, P, K, Ca, Mg e outros elementos.

O aumento de microorganismos essenciais à decomposição da matéria orgânica e, em consequência, à produção de nutrientes disponíveis às plantas é também resultado da introdução desse composto.

Entretanto, a adição de matéria orgânica nos solos pode também resultar em alterações profundas no que diz respeito à sorção biológica de fertilizantes, degradação de pesticidas (GUENZI et al.; HOUZIM et al.; BARRIUSO et al., op cit.) e poluição das águas, dos meios saturado e não saturado, com o nitrogênio.

Quando a matéria orgânica é adicionada ao solo, ocorre um aumento de energia disponível para as bactérias presentes nesse meio. Como resultado desse acréscimo, ocorre também um aumento na população dessas bactérias, que vão consumir mais nitrogênio, o qual, por sua vez, deverá ser repostado por complementação química.

Quando o equilíbrio do solo é alcançado, ocorre grande perda de nitrogênio, por lixiviação (HOUZIM et al., op.cit.), e os níveis desse elemento nas águas subterrâneas podem atingir valores que podem causar alterações à saúde humana.

A retenção dos pesticidas, de uma maneira geral, é fortemente influenciada pela presença de matéria orgânica no meio em que são introduzidos.

A matéria orgânica se classifica em dois grupos de materiais (WEED & WEBER in GUENZI et al., 1981): o não húmico, representado pelas proteínas, carboidratos, etc., que pertencem a grupos químicos com características definidas, e o húmico, de coloração escura, com peso molecular relativamente elevado, e que incluem os ácidos fúlvico e húmico. A maior parte dos compostos orgânicos do solo pertence ao grupos dos ácidos húmicos (GREEN in: GUENZI et al. op.cit.).

Nos humatos, a retenção de metais ocorre também por atração de cargas localizadas no seu exterior ou no interior, sendo que neste, constitui o mecanismo denominado quemosorção (WILKENS & LOCH, 1992).

Esse mecanismo, que retém o cobre e o chumbo, ocorre também em oxihidróxidos de ferro, manganês e alumínio.

O cobre, por exemplo, forma ligações com a água e o oxigênio da carboxila dos humatos. Nessa situação, os cátions do metal ficam envolvidos por moléculas orgânicas, com que podem compartilhar as cargas elétricas disponíveis.

Entretanto, a participação da matéria orgânica do solo é um fator que depende de fatores como o pH e o manejo. O pH do solo controla a existência de cargas eletrostáticas dos colóides também presentes e, dessa forma, a adsorção de produtos poluentes, como certos herbicidas (BARRIUSO, et al., 1992). Nesse sentido, a redução do pH implica, em geral, num aumento da adsorção desses pesticidas.

Para determinadas condições de pH do solo, a capacidade de troca de cátions dos constituintes minerais pode exercer maior influência do que a presença da matéria orgânica (JAHIRUDDIN et al., 1992).

As práticas de cultivo, que impõem o acréscimo deste componente, alteram, portanto, a participação do mesmo na retenção desses poluentes.

As culturas iniciadas em solo recém-desmatado, vão-se desenvolver sobre um horizonte superficial, muitas vezes rico em matéria orgânica, que, com o passar do tempo, vai sendo reduzida. Portanto, com o decorrer do tempo de cultivo, a tendência é diminuir a capacidade de retenção de metais por esse solo.

4.2.3. A importância dos oxihidróxidos de ferro

Nos solos, além da presença de bactérias especializadas, os oxihidróxidos de alumínio, ferro e manganês são importantes compostos que podem coprecipitar e/ou adsorver metais como o cobre e o zinco.

Embora as partículas de argila apresentem maior concentração de cargas elétricas negativas na sua superfície, colóides de oxihidróxidos de ferro podem conter essas cargas (BRADY, 1983; FITZPATRICK, 1986) e constituir uma forma de adsorção de cátions (WILKENS & LOCH, 1992). Segundo ALLOWAY (1990), estes compostos considerados os principais constituintes do solo envolvidos na adsorção específica de metais.

O ferro se precipita no solo inicialmente sob a forma de óxido de ferro hidratado, a ferrihidrita - $\text{Fe}_5(\text{O}_4\text{H}_3)_3$. Durante a precipitação desse composto, o cobre e o zinco podem ser coprecipitados.

Após a formação desses minerais, pode ocorrer a adsorção posterior (TOLEDO-GROKE, 1986), graças à existência de cargas negativas que se formam na superfície desses aglomerados.

Com o tempo, a ferrihidrita, instável, se desidrata, dando origem à goethita - FeOOH . Estável, este mineral é o composto de ferro comum em solos (ALLOWAY, 1990). Em climas tropicais predomina a hematita (KRAUSKOPF, 1972).

Esses compostos, que propiciam reações de adsorção do arsênio, cobre, chumbo e zinco (ALLOWAY, 1990; COSTON & FULLER, 1992; KUITERS & MULDER, 1992; SACHDEV et al., 1992; MONCURE & JANKOWSKI, 1992) apresentam-se *revestindo* cobrindo outros minerais em películas de diferentes espessuras, constituindo concreções ou aglomerados juntamente com a matéria orgânica e grãos ou fragmentos da rocha original.

Os oxihidróxidos de ferro, quando se apresentam cobrindo grãos de quartzo, mesmo que este seja o mineral predominante, tornam-se fundamentais na retenção de metais pesados. Esse mecanismo se processa ainda que o meio apresente reduzidas quantidades de minerais com elevada capacidade de troca de cátions, como os argilominerais.

Na forma coloidal, quando podem apresentar cargas elétricas, são importantes na retenção de íons.

Esses produtos podem também ocupar espaços no interior das massas de minerais diversos. Dentro destes minerais ocorrem ainda fenômenos de dispersão ou difusão dos metais, em taxas que vão depender do pH e do raio iônico do metal.

Nesses minerais, como por exemplo a goethita, a adsorção de metais pesados inicia-se na superfície e, posteriormente por difusão dentro da massa mineral, onde é fixado (MURRAY & COGHLIN, 1992).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO LOCAL DO ESTUDO

Face à importância de fatores que proporcionam a retenção dos metais estudados nos perfis de alteração, foram realizadas análises para a caracterização desse meio em termos de propriedades químicas, físicas e orgânicas.

5.1.1. Descrição e composição mineralógica dos perfis de alteração

5.1.1.1. Perfil-E

Esse local, mais próximo do córrego Santo Antônio (Figura 03, página 17), até um ano antes do início das coletas de amostras e instalação dos equipamentos, foi utilizado para culturas de vinhas. A partir dessa época houve mudança no tipo de cultura, alternando-se com outros tipos de plantio.

A distância desse ponto até o início das culturas de vinhas que permaneceram na encosta é de 5 m, localizando-se entre estas e um pomar onde predominam cítricos.

Nesse local não houve a aplicação direta de fungicidas, recebendo-os, entretanto, por via indireta, durante as pulverizações que foram realizadas nas culturas vizinhas.

Os resultados das análises granulométricas realizados no perfil-E (Tabela 09) indicam o predomínio da fração areia, principalmente nos horizontes superficiais.

AMOSTRA	PROFUNDIDADE(m)	ARGILA	SILTE	AREIA
E-01	0,05 - 0,25	19,07	12,70	66,26
E-02	0,25 - 0,35	19,28	10,52	68,93
E-04	0,45 - 0,60	30,70	9,81	58,48
E-12E	1,39 - 1,47	48,86	9,00	42,14
E-16	2,00 - 2,17	40,59	10,71	48,43
E-19	2,35 - 2,44	37,74	9,60	52,62
E-23	2,67 - 2,96	34,37	9,91	54,56

TABELA 09: TEORES (%PESO) DE ARGILA, SILTE E AREIA NO PERFIL-E

Neste perfil, localizado em nível topográfico mais baixo, até a profundidade de 0,35 m, a fração areia alcança valores superiores a 68%. Em profundidades abaixo de 0,60 m, o aumento dos teores de argila indica transferência desse constituinte do solo de horizontes superiores, mais arenosos, para os horizontes mais inferiores (Figura 05).

FIGURA 05: CONCENTRAÇÕES DA FRAÇÃO ARGILA NO PERFIL-E

As espessuras desses horizontes são pequenas e em profundidade a cor se torna, gradativamente, de marrom escura a avermelhada, avermelhada com manchas amarelas até se apresentar amarela, já na zona saturada que é atingida na profundidade de 2,35 m (Figura 06).

FIGURA 06: CARACTERÍSTICAS DO PERFIL-E

A Tabela 10 apresenta os resultados fornecidos pelas análises por Difração de Raios X, com a utilização da amostra integral e da fração argila.

Pode-se observar neste perfil a predominância do quartzo, caulinita, que é o argilomineral mais comum em solos de clima tropical, e mica em todas as profundidades do perfil.

A caulinita é, entre os argilominerais, aquele que proporciona menor troca de cátions, cerca de 3 a 15 meq/100g (BAILEY & WHITE in GUENZI et al., 1981), e a menor superfície específica.

Assim a presença desse mineral pode indicar maior possibilidade de migração no solo dos metais em estudo. Entretanto, a presença da illita e da esmectita, aqui com participação secundária, podem constituir alguma importância para a retenção dos metais.

Muitos autores têm apontado as relações entre os oxihidróxidos de alumínio e os metais pesados (WHITEHEAD et al., 1990; COSTON et al., 1992; 1992; WILKENS & LOCH, 1992).

A goethita, também importante para a retenção de cátions como o cobre, chumbo e zinco, aparece como traço e somente no intervalo de profundidades que vai de 2,00 a 2,17 m, podendo, esse horizonte, se constituir em uma potencial barreira à mobilidade desses elementos.

AMOSTRA	PROFUNDIDADE (m)	MINERAIS PREDOMINANTES	TRAÇOS
E-01	0,05 - 0,25	quartzo, caulinita, mica(*)	gibbsita, esmectita e/ou vermiculita
E-02	0,25 - 0,35	quartzo, caulinita, mica(*)	gibbsita, esmectita e/ou vermiculita
E-04	0,45 - 0,60	quartzo, caulinita, mica	gibbsita, esmectita e/ou vermiculita
E-12E	1,39 - 1,47	quartzo, caulinita, gibbsita	mica(*), esmectita e/ou vermiculita
E-16	2,00 - 2,17	quartzo, caulinita, mica(*), gibbsita	goethita
E-19	2,35 - 2,44	quartzo, caulinita, mica(*)	gibbsita, esmectita e/ou vermiculita
E-23	2,67 - 2,96	quartzo, caulinita, mica(*)	esmectita e/ou vermiculita

(*) provavelmente illita

TABELA 10: MINERAIS CONSTITUINTES DO PERFIL-E

5.1.1.2. Perfil-U

A aplicação, por décadas, de fertilizantes, orgânicos e químicos, herbicidas e fungicidas, tem sido uma prática comum de introdução de produtos pesticidas neste ponto. Esse local está situado em posição topográfica mais elevada, entre as culturas de vinhas.

As análises de teores de argila, silte e areia realizadas neste perfil, cujos resultados fazem parte da Tabela 11, indicam a predominância da fração areia em quase todos os horizontes mostrando pouca variação nesse constituinte.

AMOSTRA	PROFUNDIDADE(m)	ARGILA	SILTE	AREIA
U-1	0,00 - 0,25	19,89	9,92	68,85
U-2	0,25 - 0,50	27,13	8,26	62,23
U-3	0,50 - 0,95	53,55	6,35	38,32
U-4	1,90 - 2,20	47,02	10,77	40,64
U-5	2,30 - 2,40	40,39	13,78	46,13
U-6	2,40 - 3,20	12,64	25,38	59,12
U-7	3,20 - 5,30	30,29	18,90	46,30
U-8	5,30 - 5,40	4,08	34,02	58,70
U-9	5,50 - 5,64	4,48	31,26	59,87

TABELA 11: TEORES (%PESO) DE ARGILA, SILTE E AREIA NO PERFIL-U

Comparando com o perfil-E, onde a argila, de maneira geral, aumenta em profundidade, neste perfil essa fração aumenta rapidamente da superfície até a profundidade de 0,50 m, para depois diminuir, substancialmente, até a profundidade de 2,40 m (Figura 07).

FIGURA 07: CONCENTRAÇÕES DA FRAÇÃO ARGILA NO PERFIL-U

O perfil-U apresenta, diferentemente do perfil-E, 3 níveis de quartzo leitoso de espessuras que variam entre 5 e 6 cm, localizados nas profundidades de 0,95; 2,3 e 4,00 m, respectivamente (Figura 08).

FIGURA 08: CARACTERÍSTICAS DO PERFIL-U

A variação vertical neste perfil é mais acentuada. Entretanto seus horizontes se apresentam com maiores espessuras, embora mostrem as mesmas variações de cores presentes no perfil-E. Nesse local a zona saturada foi alcançada na profundidade de 5,34 m.

Os resultados das análises por Difração de Raios X, realizadas nas amostras dos horizontes desse perfil, totais ou com a separação do quartzo, constam da Tabela 12. Pode-se observar grande semelhança qualitativa com os minerais presentes no perfil-E.

Neste perfil também predominam o quartzo e a caulinita, que estão presentes em todos os horizontes, acompanhados da illita e/ou lepidolita. A goethita, outro mineral apontado como responsável pela retenção de metais pesados, aparece abaixo da profundidade de 5,30 m.

Esses resultados mostram a existência de dois horizontes favoráveis à retenção dos elementos estudados, considerando-se a presença destes minerais, o horizonte de 0,25 a 2,40 m e abaixo de 5,30 m, portanto na zona saturada.

AMOSTRA	PROFUNDIDADE (m)	MINERAIS PREDOMINANTES	TRAÇOS
U-1	0,00 - 0,25	quartzo, caulinita, mica(*)	gibbsita, esmectita e/ou vermiculita
U-2	0,25 - 0,50	quartzo, caulinita, mica(*)	esmectita e/ou vermiculita gibbsita
U-3	0,50 - 0,95	quartzo, caulinita, gibbsita	esmectita e/ou vermiculita
U-4	1,90 - 2,20	quartzo, caulinita, gibbsita	esmectita e/ou vermiculita mica
U-5	2,30 - 2,40	quartzo, caulinita, gibbsita	esmectita e/ou vermiculita mica
U-6	2,40 - 3,20	caulinita	mica, gibbsita
U-7	3,20 - 5,30	caulinita	gibbsita, mica, esmectita e/ou vermiculita
U-8	5,30 - 5,40	caulinita, mica(*) goethita	
U-9	5,50 - 5,64	caulinita, mica(*) goethita	gibbsita

(*) provavelmente illita

TABELA 12: MINERAIS CONSTITUINTES DO PERFIL-U

A esmectita e a vermiculita apresentam-se em quase todo o perfil, podendo contribuir para a retenção dos metais estudados.

No local do estudo, o manto de alteração é bastante espesso, e as amostras dos dois perfis apresentaram os minerais bastante alterados, restando grãos de quartzo envolvidos por compostos de ferro e aglomerados constituídos por óxidos de ferro e/ou alumínio.

Nos grãos de quartzo, além da cobertura ferruginosa, é comum o alumínio estar presente em cavidades, em aglomerados. As concreções ferruginosas quase sempre apresentam esse metal.

5.1.2. Conteúdo de ferro

Esse composto predominantemente na forma de minerais secundários, foi observado cobrindo os grãos de quartzo, abundantes nos locais estudados, em aglomerados irregulares, em fissuras e cavidades e impregnando fragmentos de outros minerais.

5.1.2.1. Perfil-E

Os resultados das análises de dosagens do ferro contido nas amostras dos horizontes deste perfil estão na Tabela 13.

AMOSTRA	PROFUNDIDADE(m)	Ferro (%Fe ₂ O ₃)
E-01	0,05 - 0,25	1,89
E-02	0,25 - 0,35	1,81
E-04	0,45 - 0,60	2,33
E-12E	1,39 - 1,47	6,70
E-16	2,00 - 2,17	6,39
E-19	2,35 - 2,44	4,84
E-23	2,67 - 2,96	3,26

TABELA 13: CONTEÚDO DE FERRO (%PÊSO) NO PERFIL-E

Observa-se um enriquecimento desse elemento com a profundidade (Figura 09), tornando-se máximo na profundidade correspondente à amostra E-12E, isto é, entre 1,39 e 1,47 m, que corresponde a um horizonte de acumulação de ferro e, portanto, num meio favorável à retenção de metais pesados.

FIGURA 09: CONCENTRAÇÕES DE FERRO NO PERFIL-E

A partir desse nível ocorre uma redução gradativa dos teores com a profundidade, na zona saturada.

5.1.2.2. Perfil-U

Os teores de ferro são reduzidos nos horizontes superficiais e atingem os maiores valores no horizonte mais profundo (Tabela 14). Neste perfil, os teores se apresentam, em geral, com valores superiores aos do perfil-E.

AMOSTRA	PROFUNDIDADE(m)	Ferro(%Fe ₂ O ₃)
U-1	0,00 - 0,25	3,27
U-2	0,25 - 0,50	3,03
U-3	0,50 - 0,95	5,33
U-4	1,90 - 2,20	6,84
U-5	2,30 - 2,40	5,20
U-6	2,40 - 3,20	6,42
U-7	3,20 - 5,30	4,16
U-8	5,30 - 5,40	6,15
U-9	5,50 - 5,64	11,23

TABELA 14: CONTEÚDO DE FERRO (%PÊSO) NO PERFIL-U

Entretanto, enquanto no perfil-E é observada a existência de praticamente um horizonte de acumulação, abaixo do qual os teores decrescem, neste, mais profundo, dois horizontes estão presentes, um correspondente às profundidades entre 0,50 e 3,20, e outro abaixo da profundidade de 5,50 m, na zona saturada (Figura 10). Este último apresenta, entre os minerais predominantes, a goethita (Tabela 12, página 48), estável em ambientes oxidantes e pH ácido como os que ocorrem nesse horizonte.

FIGURA 10: CONCENTRAÇÕES DE FERRO NO PERFIL-U

Ainda comparando-se com o perfil-E, o perfil-U apresenta o mesmo comportamento nos primeiros 2,2 m de profundidade, ou seja, com teores de ferro muito baixos nos primeiros 50 cm, aumenta rapidamente e depois reduz seus valores.

Este horizonte, apresentando maior concentração de ferro, torna-se mais favorável à retenção dos metais estudados.

5.1.3. Conteúdo de matéria orgânica

5.1.3.1. Perfil-E

Os conteúdos de matéria orgânica presentes nos horizontes indicam que este perfil se apresenta bastante empobrecido em relação a esse constituinte. Nos horizontes investigados, esse composto aparece com teores inferiores a 3,3 %. (Tabela 15).

AMOSTRA	PROFUNDIDADE(m)	MATÉRIA ORGÂNICA (%)
E-01	0,05 - 0,25	3,3
E-02	0,25 - 0,35	1,1
E-04	0,45 - 0,60	1,0
E-12E	1,39 - 1,47	1,3
E-16	2,00 - 2,17	0,8
E-19	2,35 - 2,44	1,1
E-23	2,67 - 2,96	1,0

TABELA 15: CONTEÚDO DE MATÉRIA ORGÂNICA (%PÊSO) NO PERFIL-E

A presença desse constituinte do solo mostra um forte declínio com a profundidade (Figura 11) nos primeiros 0,50 m, permanecendo em torno de 1,0 % até o final do trecho estudado.

FIGURA 11: CONTEÚDO DE MATÉRIA ORGÂNICA NO PERFIL-E

Face ao longo tempo em que a área está sendo utilizada para a agricultura, sem a presença da cobertura vegetal original, a participação desses teores reflete antes a influência da matéria vegetal, disposta sobre o solo, e do adubo orgânico (de origem animal), acrescentados à superfície em virtude do manejo do solo. Essa prática, em terras cultivadas, mantém os teores desse composto em maiores concentrações nos horizontes superficiais.

5.1.3.2. Perfil-U

O conteúdo de matéria orgânica nos horizontes analisados deste perfil também apresentou teores, de maneira geral, muito baixos (Tabela 16).

A maior concentração localiza-se no intervalo entre as profundidades de 0,25 a 0,35 m, quando supera os 5 %, diminuindo rapidamente até valores próximos de 0,5 % (Figura 12).

Esse comportamento também é observado no perfil-E, isto é, nos dois perfis a matéria orgânica decresce fortemente com a profundidade.

Neste perfil a participação da matéria orgânica, com exceção da amostra U-2, se dá em valores inferiores aos do perfil-E. Esse comportamento pode ser explicado pela maior espessura percorrida pelas soluções contendo os produtos originados da atividade biológica, o que possibilita à matéria orgânica maior oportunidade de degradação com a profundidade.

AMOSTRA	PROFUNDIDADE(m)	MATÉRIA ORGÂNICA (%)
U-1	0,00 - 0,25	1,6
U-2	0,25 - 0,50	5,1
U-3	0,50 - 0,95	2,2
U-4	1,90 - 2,20	1,5
U-5	2,30 - 2,40	0,8
U-6	2,40 - 3,20	0,6
U-7	3,20 - 5,30	1,2
U-8	5,30 - 5,40	0,5
U-9	5,50 - 5,64	0,6

TABELA 16: CONTEÚDO DE MATÉRIA ORGÂNICA (%PESO) DO PERFIL-U

FIGURA 12: CONTEÚDO DE MATÉRIA ORGÂNICA NO PERFIL-U

Comparando-se ainda com o perfil-E, deve-se ressaltar que, em ambos, as maiores concentrações desse produto se localizam nos primeiros 0,50 m.

Entretanto, no local U, é mantida a cobertura de matéria vegetal morta, como proteção, em média 1,60 kg/m², o que indica ausência da influência desse material no perfil.

Essa área também recebeu o acréscimo de adubo orgânico sólido, composto por matéria vegetal e excrementos de animais, no mês de junho, do período de estudos, na quantidade aproximada de 1,33 kg/m².

A fertilização química também foi executada, com a adição de N, P e K no mês de abril.

5.1.4. Permeabilidade

Para a caracterização do meio nos dois perfis foram executados ensaios de infiltração para se deduzirem os valores da permeabilidade (K).

Esses cálculos foram realizados com os valores obtidos dos rebaixamentos, e seus respectivos tempos, e a utilização da fórmula apresentada por OLIVEIRA & CORREIA FILHO (1981):

$$K = \frac{\Delta h}{\Delta t} \left(\frac{r}{R} \right)^2$$

*significado
dos símbolos?*

Para os cálculos da permeabilidade em E e U, KE e KU, respectivamente, foi considerado o intervalo de tempo do ensaio entre 15 e 25 minutos, nos dois poços.

Para esse intervalo, h é a altura da coluna de água dentro do poço, decorridos 15 minutos do início do ensaio, ou seja:

$$h_E = 120,0 - 14,4 = 105,6 \text{ cm e,}$$

$$h_U = 323,0 - 134,0 = 189,0 \text{ cm}$$

Os valores de Δh são:

$$\Delta h = 20,3 - 14,4 = 5,9 \text{ cm}$$

$$\Delta h = 177,0 - 134,0 = 43,0 \text{ cm}$$

Da fórmula $R^2 + R - h = 0$ (RODIO in: OLIVEIRA E CORREIA FILHO, op. cit.):

$$R_E = 9,788 \text{ cm}$$

$$R_U = 13,257 \text{ cm}$$

Os dados das características dos dois poços constam da Tabela 17.

PERMEABILIDADE

POÇO PARA ENSAIO	E	U
PROFUNDIDADE (cm)	120	323
RAIO (r) (cm)	3,81	3,81
R (cm)	9,79	13,26
K (m/s)	$1,5 \times 10^{-5}$	$3,7 \times 10^{-4}$

TABELA 17: CARACTERÍSTICAS DOS POÇOS DE ENSAIO PARA CÁLCULO DA PERMEABILIDADE (K)

Os valores calculados para as permeabilidades dos dois perfis indicam a existência de terrenos relativamente permeáveis, e de acordo com as análises granulométricas executadas nos diversos horizontes, mostrou-se a predominância de areia siltosa.

Pelos valores encontrados, pode-se então deduzir que a presença de argila, um pouco mais abundante no perfil-E, confere ao mesmo uma permeabilidade menor que a do perfil-U.

5.1.5. Medidas tensiométricas

Na zona não saturada o valor da carga hidráulica (h) é dado pela fórmula:

$$h = -12,6 H + h_1 + h_2$$

onde:

H = altura da coluna de mercúrio em relação à cuba reservatório

h₁ = profundidade da cápsula porosa

h₂ = altura da cuba em relação à superfície do terreno.

Os valores mensais observados pelas leituras das colunas de mercúrio dos tensiômetros T1 a T5 compõem a Tabela 18.

MES	T1 (cm)	T2 (cm)	T3 (cm)	T4(cm)	T5(cm)
FEV ⁽⁹²⁾	*	15,6	4,7	1,2	-1,5
MAR	24,0	47,4	9,1	1,9	-2,0
ABR	95,0	2,3	1,6	0,0	-3,0
MAI	34,5	1,2	2,1	-0,3	-3,5
JUN	609,0	8,3	6,0	1,3	-2,2
JUL	1,0	5,1	1,6	0,2	-1,6
AGO	581,0	56,8	37,1	6,6	-0,2
SET	485,0	54,1	31,7	7,7	0,4
OUT	4,0	-0,4	-0,7	-0,2	-0,1
NOV	5,0	0,6	0,6	-0,9	-3,3
DEZ	70,0	0,9	0,6	-0,9	-5,0
JAN ⁽⁹³⁾	475,0	0,2	0,2	-0,5	-2,4

* Não instalado

TABELA 18: LEITURAS DOS TENSÍÔMETROS

Com os valores obtidos com as leituras, foram elaborados gráficos, um para cada mês, com os valores de h nas respectivas profundidades dos tensiômetros, para se analisar o movimento da água na zona não saturada.

A direção desse movimento é dada pelos gráficos da Figura 13 que relacionam os valores dos potenciais com a profundidade. A localização da profundidade onde o fluxo é nulo, é indicada pela inversão no sinal do gradiente do potencial.

Durante o período de observações, a linha de evaporação se situou, em geral, em torno das profundidades de 0,5 a 1,0 m.

Na maioria dos meses observa-se a predominância do movimento da água da zona não saturada no sentido do aquífero.

Nesses meses, o gradiente do potencial é negativo ao longo de quase todo o perfil, ou seja, a carga de sucção não supera a gravidade e a água se desloca em direção do aquífero.

Nos meses, de março, julho, setembro e novembro, o movimento da água nessa zona é no sentido da superfície na porção superior do perfil até as profundidades de 0,5 m para os três primeiros e 1,0 m para o último. Abaixo dessas profundidades, o sentido do movimento é na direção do aquífero.

Nos meses de fevereiro, abril, junho, agosto, dezembro e janeiro, o movimento na direção do aquífero ocorreu em todo o perfil.

FIGURA 13: VARIAÇÕES DOS POTENCIAIS NA ZONA NÃO SATURADA

Em março, julho, setembro e novembro, a circulação da água na parte superior, de 0 a 1,0 m, se deu na direção da superfície, isto é, ocorreu evaporação, e abaixo desses valores deu-se a infiltração.

Nos meses de maio e outubro, o movimento das águas nesta zona se deu de maneira mais complexa, refletindo a ocorrência de precipitações momentâneas que precederam as medidas de campo.

Em maio, o movimento é no sentido do aquífero até à profundidade de 0,5 m e abaixo de 1,0 m. Entre 0,5 e 1,0 m o sentido é para a superfície.

Em novembro, ocorre movimento para o aquífero da superfície até à profundidade de 1,0 m, e abaixo desse nível o sentido é oposto. Em relação às precipitações que ocorreram no período de estudos, observou-se um verão excepcionalmente seco, o que é observado na predominância da evaporação inclusive nos meses dessa estação.

Com os valores da carga de sucção, profundidade e tempo, em meses, foi elaborado o gráfico da Figura 14, que permite uma apreciação tridimensional do comportamento destas três variáveis.

FIGURA 14: VARIAÇÕES DA CARGA DE SUCÇÃO COM A PROFUNDIDADE E O TEMPO

Pode-se observar que durante o ano de estudo ocorreram dois períodos em que os horizontes do solo estiveram, em geral, menos secos, de maio a junho e de setembro a novembro.

5.1.6. Variações dos níveis da água subterrânea

Os valores das profundidades dos níveis de água nos dois poços, observados durante um ano (Tabela 19), são apresentados juntamente com as precipitações mensais tomadas no posto meteorológico do Aeroporto de Viracopos (SP).

MES	PROFUNDIDADE E (m)	PROFUNDIDADE U (m)	PRECIPITAÇÕES (mm)
JAN/92			129,0
FEV	1,94	5,15	130,1
MAR	1,93	5,18	189,1
ABR	1,72	4,75	43,1
MAI	1,73	4,75	79,1
JUN	1,87	4,92	0,6
JUL	1,91	4,96	21,3
AGO	1,97	5,03	14,9
SET	2,15	5,09	101,1
OUT	1,91	4,99	225,0
NOV	1,71	4,72	208,2
DEZ	1,61	4,60	121,3
JAN/93	1,74	4,72	254,0

TABELA 19: PROFUNDIDADES DOS NÍVEIS DE ÁGUA NOS POÇOS (E e U)
E PRECIPITAÇÕES PLUVIOMÉTRICAS EM VIRACOPOS (SP)

Durante as perfurações dos poços PE e PU, a zona saturada foi atingida às profundidades de 2,35 e 5,34 m. Após a instalação dos tubos de revestimento, esses níveis subiram para 2,20 e 5,04, respectivamente.

Os valores das precipitações pluviométricas correspondem ao somatório das precipitações diárias, registradas naquele aeroporto, até a data de medições, ou seja, são chuvas acumuladas nos 30 dias que antecederam às datas das campanhas de campo.

Assim, observa-se um comportamento mais ou menos paralelo nos dois poços (Figura 15), no que diz respeito à profundidade dos níveis de água.

FIGURA 15: VARIAÇÕES DOS NÍVEIS DOS POÇOS (E e U) COM AS PRECIPITAÇÕES PLUVIOMÉTRICAS MENSALIS EM VIRACOPOS (SP)

Antes do início do período de chuvas mais intensas, os níveis de água nos dois poços atingiram posições mais profundas; depois de setembro, começaram a se elevar, em resposta ao aumento de pluviosidade.

Esse comportamento é o esperado, em razão da pouca profundidade em que a zona saturada se encontra, no caso, no manto de alteração e, antes de tudo, pela relativamente alta condutividade hidráulica dos terrenos em que estes poços se situam.

5.2. Concentrações de arsênio, cobre, chumbo e zinco no material sólido e águas da zona não saturada e saturada

Os metais pesados ocorrem naturalmente nos solos, relacionados ao conteúdo original das rochas. Nessas condições apresentam-se, em geral, em baixas concentrações.

Entretanto, em razão das diferenças do meio onde se desenvolve o intemperismo, nem sempre é mantida a relação entre os elementos contidos na rocha original e os respectivos solos.

Enquanto os solos, em condições de clima temperado, ainda que fortemente alterados, apresentam basicamente a mesma relação que ocorre entre os elementos na rocha (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984), em condições de clima tropical, a concentração dos elementos depende mais de fatores pedogenéticos.

Muitos solos apresentam-se enriquecidos em relação aos teores da rocha original, quanto a alguns elementos, por exemplo o As, Pb, Ni e Sn, ao contrário do Ca, K, Mg e outros, que apresentam suas concentrações diminuídas. Essas diferenças ocorrem por conta das características de mobilidade inerentes aos elementos, em função do ambiente e por efeitos antropogênicos que podem alterar profundamente seus valores.

Os elementos analisados neste estudo, arsênio, cobre, chumbo e zinco, além de outros, concentram-se, freqüentemente, nos horizontes ricos em *óxidos hidratados* de ferro e manganês, ou argilas.

Os solos podem apresentar-se enriquecidos nestes elementos em consequência de atividades agrícolas, como a aplicação de calcário, fertilizantes, herbicidas, fungicidas e outros pesticidas, ou mesmo por via atmosférica, quando próximos a fundições e estradas. Esse enriquecimento se dá, de acordo com BOWEN (1979 in: ALLOWAY, 1990), nos horizontes mais superficiais.

A Tabela 20 contém dados de acréscimo de arsênio, cobre, chumbo e zinco, pela via aérea e de presença em solos agrícolas. Estes elementos apresentam tempos de residência, no solo, de 1.000 a 3.000 anos (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984).

ELEMENTO	AR ^a (ng/m ³) (Europa e EUA)	DEPOSIÇÃO ^b (g/ha/ano) (Europa e EUA)	SOLOS ^c (mg/kg)
As	1,5 - 53	8 - 61	11,3
Cu	5 - 8.900	29 - 480	26
Pb	45 - 13.000	120 - 790	29
Zn	<10 - 17.000	470 - 1.200	60

^a BOWEN (1979 in: ALLOWAY, 1990)

^b CAWSE (1976 in: ALLOWAY op.cit)

^c URE & BERROW (1982 in: SALOMONS & FÖRSTNER, 1984)

TABELA 20: CONCENTRAÇÕES DE ARSÊNIO, COBRE, CHUMBO E ZINCO NO AR E SOLOS

5.2.1. ARSÊNIO

O arsênio encontra-se amplamente distribuído nos ambientes, formando uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos (MOORE & RAMAMOORTHY, 1984). Esses compostos apresentam diferentes toxicidades em razão das valências em que o arsênio participa, podendo formar arsenatos e arsenitos.

Os arsenatos não se ligam aos grupos tiol e hidroxila e não inibem o sistema enzimático. Entretanto, inibem a síntese do ATP- Adenosina Tri-Fosfato (MOORE & RAMAMOORTHY, op. cit.). Os arsenitos se ligam fortemente aos grupos tiol e proteínas dos tecidos como o caroteno, na pele, unha e cabelo. Estes ânions têm meia vida maior, produzindo distúrbios nervosos, danos aos rins e ao trato respiratório. Casos de câncer também estão associados.

A maior parte do arsênio consumido é utilizada com finalidades herbicidas. O consumo mundial de arsênio em compostos pesticidas é estimado em 8.000 toneladas/ano (O'NEILL in: GUENZI, 1984), aplicado geralmente de 2 a 4 kg/As/ha.

O arsênio ocorre associado a piritas, coprecipitado com elas, e apatitas nas rochas ígneas (BOWEN, 1979 in: SALOMONS & FÖRSTNER, 1984). Em meio aquoso, o ácido arsênico e seus produtos de ionização ocorrem em ampla faixa de pH (BROOKINS, 1988), sendo portanto importantes formas de migração desse elemento.

A abundância do arsênio na crosta terrestre é 1,8 ppm (KRAUSKOPF, 1972), com teores no solo de 11,3 ppm (URE & BERROW, 1982, in: SALOMONS & FÖRSTNER, 1984). Com o uso de pesticidas esse valor chega a 2.500 ppm (GUENZI et al., 1974), já que vários compostos são empregados com esse fim (Tabela 06, página 34).

5.2.1.1. Arsênio nas soluções aplicadas na forma de pesticidas e nas águas de chuva

Embora muitas fórmulas de pesticidas contenham arsênio, nas soluções aplicadas para controle do crescimento de gramíneas, igualmente nos dois pontos estudados, esse elemento se apresenta em concentrações muito baixas.

Nas soluções pulverizadas contendo fungicidas, o teor de arsênio foi de 0,00007 mg/l. Considerando que anualmente são aplicados 2.000 litros de soluções na área de 7.500 m² para esse fim, esse valor resulta num fornecimento anual, para efeito de comparação com a Tabela 20, de 0,00019 g/ha/ano.

As soluções herbicidas foram aplicadas 5 vezes durante o ano estudado. O teor de arsênio encontrado no produto aplicado foi 0,0002 mg/l, o que representa, para um volume de 150 litros em cada aplicação, uma contribuição anual de 0,0002 g/ha/ano.

As águas de chuva apresentaram igualmente valores muito reduzidos para as concentrações de arsênio (Tabela 21), durante o período do estudo. Enquanto os valores apresentados para a Europa, Canadá e Estados Unidos variam de 0,007 a 0,1

mg/l (MOORE & RAMAMOORTHY, 1984), o teor máximo encontrado nas águas de chuva do local estudado se situaram entre 0,0001 e 0,0006 mg/l.

MÊS	PRECIPITAÇÕES ^a (mm)	As ^b (mg/l)	QUANTIDADE(mg/m ²)
FEV/92	129,1	0,0006	0,0774
MAR	130,1	0,0006	0,0781
ABR	189,1	0,0002	0,0378
MAI	43,1	0,0006	0,0259
JUN	79,1	0,0002	0,0158
JUL	0,6	0,0002	0,0001
AGO	21,3	0,0001	0,0021
SET	14,9	0,0006	0,0089
OUT	101,1	0,0003	0,0303
NOV	225,0	0,0003	0,0675
DEZ	208,2	0,0003	0,0625
JAN/93	121,3	0,0003	0,0364

^a Registradas em Viracopos (SP)

^b Amostradas no local do estudo

TABELA 21: TEORES DE ARSÊNIO NAS ÁGUAS DE CHUVA, DE FEVEREIRO DE 1992 A JANEIRO DE 1993

FIGURA 16: VARIACÕES DAS QUANTIDADES DE ARSÊNIO FORNECIDAS PELAS ÁGUAS DE CHUVA

Não se observaram, na maior parte do período, relações entre as precipitações e o arsênio contido em suas águas (Figura 16). Apenas nos meses de junho, julho e agosto, com menor quantidade de chuvas, este elemento também apresentou os menores teores.

Quando se consideram os volumes das precipitações, verifica-se que as chuvas fornecem anualmente cerca de 0,00428 mg/m², ou 4,428 g/ha de arsênio.

5.2.1.2. Arsênio na matéria orgânica disposta sobre o solo (litera)

Os resultados das análises de conteúdo do arsênio na matéria orgânica disposta sobre o solo onde as culturas de vinhas se desenvolvem, representado pelo perfil-U, estão apresentados na Tabela 22.

MÊS	As (ppm)
MAI /92	0,003
JUN	0,002
JUL	0,002
AGO	0,001
SET	0,003
OUT	0,001
NOV	0,004
DEZ	0,003
JAN /93	0,003

TABELA 22: CONCENTRAÇÕES DE ARSÊNIO NA LITERA

Nesse local, a matéria orgânica constitui uma cobertura de gramíneas secas cuja finalidade é a proteção do solo contra a evaporação, do efeito direto do escoamento superficial e a atenuação do impacto das chuvas.

Esse material está disposto sobre a superfície do terreno em faixas alternadas entre as culturas, em quantidade média de 1,6 kg/m².

O arsênio é encontrado em plantas em teores baixos, cerca de poucas partes por milhão no material seco. ALLOWAY (1990) cita o caso de gramíneas desenvolvidas em solo urbano, contendo 20 ppm de arsênio, que apresentam 3 ppm desse elemento.

A matéria vegetal analisada apresentou valores muito baixos, de 0,001 a 0,004 ppm. Quando são comparados os teores de arsênio encontrados nesse material com a quantidade do metal contida no volume das precipitações (Figura 17), verifica-se certa concordância entre as variações.

FIGURA 17: RELAÇÕES ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE ARSÊNIO NA LITERA E NAS ÁGUAS DE CHUVA

Entretanto como os teores desse elemento nas águas da chuva apresentaram-se também muito reduzidos, o arsênio presente na matéria orgânica disposta sobre o solo pode ser originado tanto dessas águas como na própria estrutura vegetal, onde o elemento está presente nos tecidos (O'NEILL in: ALLOWAY, 1990).

5.2.1.3. Arsênio no perfil-E

a) Arsênio no material sólido

Os valores das concentrações de arsênio nos horizontes do perfil-E encontram-se na Tabela 23.

AMOSTRA	PROFUNDIDADE(m)	As(ppm)
E-01	0,00 - 0,25	1,05
E-02	0,25 - 0,35	1,61
E-04	0,45 - 0,60	2,26
E-12E	1,39 - 1,47	3,48
E-16	2,00 - 2,17	2,26
E-19	2,35 - 2,44	2,88
E-23	2,67 - 2,96	1,25

TABELA 23: CONCENTRAÇÕES DE ARSÊNIO NO PERFIL-E

Os resultados obtidos mostram a presença desse metal no material de alteração em teores muito baixos, quando comparados com dados referentes a solos agrícolas, apresentados por CAIRNEY (1987), de 21 a 42 ppm.

Observa-se, entretanto, um aumento dos teores até a profundidade referente à amostra E-12E, abaixo da qual os valores diminuem (Figura 18).

FIGURA 18: CONCENTRAÇÕES DE ARSÊNIO NO PERFIL-E

Quando se comparam os teores desse elemento com as concentrações de argila e ferro (Figuras 19a e 19b), observa-se também que ao longo deste perfil, esses produtos têm comportamento praticamente semelhante, isto é, as variações dos teores ocorrem de forma muito parecida.

A exceção ocorre em relação à matéria orgânica (Figura 19c), que apresenta no horizonte mais superficial a maior participação, diminuindo até a profundidade de 0,60 m, enquanto os teores dos outros compostos, representados neste gráfico, se elevam nesse intervalo.

A exceção ocorre em relação à matéria orgânica (Figura 19c), que apresenta no horizonte mais superficial a maior participação, diminuindo até a profundidade de 0,60 m, enquanto os teores dos outros compostos, representados neste gráfico, se elevam nesse intervalo.

Assim, quanto aos teores de matéria orgânica e argila, pode-se excluir apenas do primeiro a contribuição na retenção do metal em todos os horizontes.

Os gráficos da Figura 19 mostram ainda a existência de dois horizontes de retenção do metal, situados nos intervalos de 1,39 a 1,47 m, que registra a maior retenção, e 2,35 a 2,44 m, este correspondente à parte superior da zona saturada deste perfil.

FIGURA 19: VARIAÇÕES DOS TEORES DE ARSÊNIO, ARGILA, FERRO E MATÉRIA ORGÂNICA COM A PROFUNDIDADE NO PERFIL-E

b) Arsênio nas águas da zona não saturada

A Tabela 24 mostra os valores das concentrações de arsênio encontradas nas cápsulas, nos meses em que foi possível obter um volume suficiente para as análises.

CÁPSULA	PROFUNDIDADE (m)	MÊS	As (mg/l)
E-2	1,0	MAIO / 92	0,0003
E-4	2,0	MAIO	0,0001
E-2	1,0	NOVEMBRO	0,0001
E-4	2,0	NOVEMBRO	0,0001

TABELA 24: TEORES DE ARSÊNIO NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-E

Os teores são muito baixos e muitos resultados estão no limite da detecção do metal (0,0001 mg/l), sendo portanto considerados apenas para a elaboração dos gráficos, conforme requer o programa utilizado.

No mês de maio, a concentração se apresenta mais elevada na cápsula E-2, correspondente ao horizonte em que ocorre aumento nos teores do metal. Neste mês também ocorreram poucas precipitações, o que favorece à concentração das águas que circulam no solo.

A cápsula E-4, situada na faixa de oscilação do nível da água subterrânea, apresentou nesse mês valores mais baixos, portanto, que os da cápsula E-2. Em novembro, mês de maior volume de chuvas, os teores se apresentam mais diluídos em ambas as cápsulas.

c) Arsênio nas águas da zona saturada

Os resultados das análises de arsênio contido nas águas da zona saturada do perfil-E constituem a Tabela 25.

MÊS	ARSÊNIO(mg/l)
FEV/ 92	0,0001
MAR	0,0001
ABR	0,0001
MAI	0,0001
JUN	0,0003
JUL	0,0001
AGO	0,0001
SET	0,0001
OUT	0,0001
NOV	0,0002
DEZ	0,0005
JAN/ 93	0,0004

TABELA 25: TEORES DE ARSÊNIO NAS ÁGUAS DO AQUIFERO NO POÇO-E

Esses teores se apresentam muito baixos, com valores significativos registrados nos meses junho, novembro, dezembro e janeiro de 1993, distantes dos padrões, contidos na Tabela 26.

INSTITUIÇÃO	TEOR DE ARSÊNIO (mg/l)
Ministério da Saúde (1977)	0,1
Estado de São Paulo (1978)	0,05
EPA ¹ (1976)	0,05

¹Environmental Protection Agency

TABELA 26: PADRÕES DE POTABILIDADE PARA O ARSÊNIO

As soluções pesticidas, aplicadas nas culturas, e as chuvas apresentam também concentrações muito baixas, o que indica pequena contribuição desse acréscimo aos teores das águas do aquífero.

5.2.1.4. Arsênio no perfil-U

a) Arsênio no material sólido

Os resultados das análises realizadas com os diferentes horizontes encontram-se na Tabela 27, onde o arsênio está presente em maior teor na profundidade correspondente ao intervalo de 0,50 a 0,95 m.

AMOSTRA	PROFUNDIDADE(m)	As(ppm)
U-1	0,00 - 0,25	1,44
U-2	0,25 - 0,50	2,12
U-3	0,50 - 0,95	3,87
U-4	1,90 - 2,20	2,79
U-5	2,30 - 2,40	1,83
U-6	2,40 - 3,20	1,13
U-7	3,20 - 5,30	1,98
U-8	5,30 - 5,40	0,00
U-9	5,50 - 5,64	0,00

TABELA 27: CONCENTRAÇÕES DE ARSÊNIO NO PERFIL-U

Até à profundidade de 0,95 m ocorre um aumento nos teores que, em seguida, diminuem chegando a estar ausentes nas profundidades maiores (Figura 20), já na zona saturada.

FIGURA 20: CONCENTRAÇÕES DE ARSÊNIO NO PERFIL-U

No gráfico onde se comparam os teores deste elemento com as concentrações de argila (Figura 21a), observa-se uma forte relação entre esses compostos ao longo de todo o perfil.

Essa diminuição nos teores de arsênio, não sendo detectado abaixo de 5,40 m, ocorre num meio onde a argila também decresce drasticamente.

FIGURA 21: VARIAÇÕES DOS TEORES DE ARSÊNIO, ARGILA, FERRO E MATÉRIA ORGÂNICA COM A PROFUNDIDADE NO PERFIL-U

Neste perfil ocorre certa relação entre o comportamento do arsênio com o ferro presente na fase sólida (Figura 21b) até à profundidade de 2,40 m, isto é na zona não saturada. Nesta zona, enquanto o ferro tem um aumento, registrando as maiores concentrações do perfil, o arsênio não é detectado.

Comparando-se os teores de arsênio e matéria orgânica (Figura 21c), verifica-se que esta, que apresenta valores significativos somente na parte superficial, acompanha as tendências do metal.

Pelas tendências mostradas nesses gráficos, observa-se a presença de dois horizontes de acumulação: um nítido, mais superficial; e outro, discreto, no intervalo entre as profundidades de 3,20 e 5,30 m.

A comparação entre os dois perfis, no que diz respeito ao arsênio, indica variações semelhantes dos teores de arsênio com a profundidade.

Nos horizontes mais superficiais, ocorre um aumento nos valores, reduzindo-se, em seguida, de maneira geral, mesmo no perfil-E, que apresenta a mesma tendência do perfil-U nas maiores profundidades.

Assim, considerando os baixos teores das soluções pesticidas e das águas de chuva, o arsênio contido nos dois perfis se deve ao produto de alteração da rocha original.

b) Arsênio nas águas da zona não saturada

Os teores encontrados nas águas da zona não saturada do perfil-U constam da Tabela 28. Esses valores se referem às coletas que produziram volume suficiente para as análises em laboratório.

CÁPSULA	PROFUNDIDADE (m)	MÊS	As (mg/l)
U-5	2,5	MAIO /92	0,0005
U-6	3,0	MAIO	0,0001
U-7	3,5	MAIO	0,0030
U-8	4,0	MAIO	0,0002
U-9	4,5	MAIO	0,0001
U-3	1,5	NOVEMBRO	0,0003
U-5	2,5	NOVEMBRO	0,0001
U-8	4,0	NOVEMBRO	0,0003
U-9	4,5	NOVEMBRO	0,0003

TABELA 28: TEORES DE ARSÊNIO NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-U

FIGURA 22: CONCENTRAÇÕES DE ARSÊNIO NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-U - MESES DE MAIO (a) E NOVEMBRO (b)

Quando são comparados os teores desse elemento, nas águas da zona não saturada, obtidos no mês de maio (Figura 22a), com os teores contidos nos horizontes correspondentes, tem-se para a profundidade de 3,5 m a maior presença do arsênio do que nas águas das demais cápsulas amostradas.

Entretanto, os teores de arsênio no solo diminuem com a profundidade, o que indica contribuição dos horizontes superiores para as concentrações das águas.

Considerando a mesma tendência de movimentação da água nessa zona, observada no perfil-E (Figura 13, página 57), isto é, predominantemente na direção do aquífero, está justificado o fato de que os horizontes com maiores teores de arsênio no material sólido, localizados próximos à superfície, são os reponsáveis pelo aumento na concentração das águas registrado na profundidade de 3,5 m.

Em novembro, com maior diluição causada pelas chuvas, com os teores baixos e quase uniformes, exceto na cápsula U-5 (Figura 22b), não é possível avaliar sua evolução em profundidade com os dados obtidos.

c) Arsênio nas águas da zona saturada

Os teores de arsênio presentes nas águas do poço-U, de março de 1992 a janeiro de 1993 estão na Tabela 29. Estes valores são, como no poço-E, muito baixos.

MÊS	ARSÊNIO(mg/l)
MAR /92	0,0001
ABR	0,0001
MAI	0,0001
JUN	0,0008
JUL	0,0001
AGO	0,0001
SET	0,0001
OUT	0,0001
NOV	0,0002
DEZ	0,0003
JAN/93	0,0001

TABELA 29: TEORES DE ARSÊNIO NAS ÁGUAS DO AQUÍFERO NO POÇO-U

Considerando-se ainda que não há relação entre os teores de arsênio presentes nas águas de chuva e nas soluções aplicadas, que apresentam teores muito baixos, pode-se deduzir que o arsênio contido nas águas do aquífero se devem àquele presente nos horizontes de alteração da rocha original.

5.2.2. COBRE

O teor de cobre na crosta terrestre é assumido como 55 ppm (KRAUSKOPF, 1972), sendo que nos solos a média é de 24 ppm (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984). Em solos de regiões tropicais as concentrações desse metal podem variar entre 8 a 120 ppm (ALLOWAY, 1990). URE & BERROW 1982 in: SALOMONS & FÖRSTNER, 1984, apresentam o valor de 26 ppm.

A presença desse elemento, de forma natural, num perfil de alteração, se deve à presença de minerais cupríferos como a calcopirita, bornita, pirita e outros, na rocha original. Minerais como olivinas, piroxênios e biotitas também podem apresentar pequenas quantidades desse metal.

Rochas básicas ou ricas em sulfetos alteradas são as que apresentam as maiores concentrações de cobre (ALLOWAY, 1990). Nos seus perfis de alteração, esse metal pode ser retido através da formação da malaquita, nas fases silicáticas, resultantes da transformação das biotitas ou esmectitas e nas fases manganesíferas (TOLEDO-GROKE, 1986).

Nos solos o cobre pode ocorrer na forma de sulfatos, sulfetos, óxidos e carbonatos (SALOMONS & FÖRSTNER, op. cit.), hidratados ou não, além de se associar à matéria orgânica para formar complexos.

Na forma livre o cobre ocorre predominantemente em ambiente redutor e numa ampla faixa de pH (BROOKINS, 1988). Em condições oxidantes e de pH ácido, esse

Na forma livre o cobre ocorre predominantemente em ambiente redutor e numa ampla faixa de pH (BROOKINS, 1988). Em condições oxidantes e de pH ácido, esse metal se oxida, passando a cátion bivalente, que deve ser a forma mais esperada para os solos estudados.

A adição do cobre aos solos ocorre por via atmosférica, por partículas ou através de chuvas, principalmente em áreas próximas a indústrias que emitem fumaça contendo esse metal, ou diretamente, através da emissão de efluentes industriais. A agricultura é uma importante fonte de poluição por esse elemento.

Com as atividades agrícolas, o cobre é empregado principalmente como fungicida, em culturas de frutas, e fertilizante pois constitui um dos micronutrientes do solo, necessário para o desenvolvimento das plantas.

Os solos onde este metal é adicionado de forma sistemática, sofrem um enriquecimento, podendo atingir teores de 60 a 380 ppm (CAIRNEY, 1987).

A matéria orgânica presente no solo é responsável pela retenção desse elemento em porcentagens superiores a 50% (KUITERS & MULDER, 1992), sendo que os compostos orgânicos de menor peso molecular produzem menor adsorção e, portanto, maior mobilidade do que os de alto peso molecular (ALLOWAY, 1990). Essa diferença resulta numa maior migração do cobre, quando ligado a compostos do primeiro tipo.

Estudos recentes indicam que a retenção do cobre no solo ocorre por períodos mais curtos, inversamente proporcionais à quantidade de matéria orgânica presente (GONG & DONAHOE, 1992).

Os teores nas rochas cristalinas da região estudada variam de 2 a 100 ppm (BATISTA et al., 1986); este último teor se refere a um anfíbolito, sendo 22,7 ppm a média dos valores apresentados.

5.2.2.1. Cobre nas águas de chuva e nas soluções aplicadas na forma de pesticidas

O cobre é um elemento de introdução direta, contínua, no perfil-U e indireta no perfil-E. Essa aplicação, na forma de pulverizações, é executada com a finalidade de controlar fungos diversos nas culturas.

Na pulverização de pesticidas nas lavouras, calcula-se que mais de 50% do produto fica liberado para o ambiente (PASCHOAL, 1979), quando grande parte é transferida para o solo e para as águas.

Os compostos contendo esse metal empregados na área do estudo, através de solução aquosa, são o sulfato de cobre e a calda bordalesa, que é uma mistura de sulfato de cobre e cal. A frequência e o volume dessas aplicações são apresentados na Tabela 30.

PRODUTO	QUANTIDADE APLICADA (g/m ²)	VOLUME (l)	FREQUÊNCIA TOTAL ANUAL (g/m ²)	
CaSO ₄	1,333	1.000	1	1,333
Calda bordalesa	0,4	500	2	0,8

TABELA 30: APLICAÇÕES DE COMPOSTOS DE COBRE NAS CULTURAS

A análise da solução utilizada nas culturas, nos volumes e concentrações aplicadas, apresentou um teor de 8,594 mg/l de cobre, calculando-se, em função do volume aplicado, que anualmente são fornecidos ao solo 1.720 mg/m² desse metal na forma de pesticidas.

Como o aporte aéreo, através das chuvas, pode representar grande influência nos teores de cobre do solo, foram realizadas análises do conteúdo de cobre introduzido por essa via.

Os resultados das análises desse elemento nas águas das chuvas mensais constituem a Tabela 31.

MÊS	PRECIPITAÇÕES(mm) ^a	Cu ²⁺ (mg/l) ^b	QUANTIDADE(mg/m ²)
FEV /92	129,1	0,003	0,387
MAR	130,1	0,005	0,650
ABR	189,1	0,002	0,378
MAI	43,1	0,010	0,431
JUN	79,1	0,003	0,237
JUL	0,6	0,013	0,008
AGO	21,3	0,008	0,170
SET	14,9	0,008	0,119
OUT	101,1	0,001	0,101
NOV	225,0	0,002	0,450
DEZ	208,2	0,002	0,416
JAN/93	121,3	0,003	0,364

^a Registradas em Viracopos (SP)

^b Amostradas no local do estudo

TABELA 31: TEORES DE COBRE NAS ÁGUAS DE CHUVA, DE FEVEREIRO DE 1992 A JANEIRO DE 1993

Observa-se que os valores obtidos são relativamente baixos e que os maiores teores são registrados no período de menores precipitações, quando ocorre menor diluição.

Para se interpretarem esses dados, é necessário considerar as aplicações dos pesticidas que contêm cobre, durante o período do estudo: o sulfato de cobre, que foi pulverizado uma vez em janeiro, e a calda bordalesa, aplicada em julho e agosto.

O gráfico da contribuição das chuvas para o acréscimo de cobre (Figura 23) mostra que, nos períodos de maiores precipitações, ocorre maior introdução e, no inverno, quando as chuvas são mais concentradas, a quantidade presente é menor.

FIGURA 23: VARIAÇÕES DAS QUANTIDADES DE COBRE FORNECIDAS PELAS ÁGUAS DE CHUVA

Assim a participação do metal, através das chuvas, não está relacionada com as aplicações de pesticidas, indicando que sua origem se deve a outras atividades, tais como emissões industriais, e outras.

Comparando-se a quantidade de cobre fornecida anualmente pela aplicação de pesticidas, 1.720 mg/m^2 , com aquela que é acrescentada pelas chuvas, 3.713 mg/m^2 , verifica-se que a contribuição destas últimas é pouco significativa.

5.2.2.2. Cobre na matéria orgânica disposta sobre o solo (littera)

O cobre é um elemento essencial ao metabolismo das plantas, estando presente na matéria vegetal em concentrações variáveis, normalmente de 5 a 20 ppm (SILAMPÄÄ, 1982; ALLOWAY, 1990).

GALLO et al. (1971) apresentam os valores de 5,2; 11,2; 8,2 e 8,9 ppm para as folhas de laranjeira, café, feijoeiro e milho, respectivamente.

Os resultados das análises realizadas com a matéria orgânica morta distribuída sobre o perfil-U constam na Tabela 32.

MÊS	Cu (ppm)
MAI/ ⁹²	185,21
JUN	123,50
JUL	142,74
AGO	236,84
SET	108,44
OUT	95,66
NOV	205,81
DEZ	50,74
JAN/ ⁹³	446,43

TABELA 32: CONCENTRAÇÕES DE COBRE NA LITERA

Pelos teores encontrados, que variaram de 50,74 a 446,43 ppm, verifica-se que é elevado o enriquecimento de cobre nessa cobertura, se forem considerados os valores esperados para as plantas, entre 5 e 20 ppm (ALLOWAY, 1990).

Em geral os teores de cobre nessa cobertura decrescem até o mês de dezembro, isto é, libera-se o metal durante o ano até receber a pulverização de janeiro, quando se registra o máximo valor (Figura 24).

A matéria orgânica morta disposta sobre o perfil-U representa dessa forma uma fase intermediária de transferência de cobre para as zonas saturada e não saturada.

A relação entre os teores contidos nesse material orgânico com a quantidade fornecida pelas chuvas é, aparentemente, nítida. Entretanto, considerando que os teores desse metal, presentes nas águas de chuva, são muito diluídos (Tabela 31) comparados com aqueles presentes na litera, pode-se deduzir que esta retém o metal, aplicado principalmente em janeiro, para depois transferi-lo para o solo no período de maiores precipitações..

Como a amostragem se realizou de maio a janeiro, observa-se que a aplicação da calda bordalesa, em julho e agosto, não representou acréscimo direto aos teores de cobre para esse material.

FIGURA 24: RELAÇÕES ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE COBRE NA LITERA E NAS ÁGUAS DE CHUVA

5.2.2.3. Cobre no perfil-E

a) Cobre no material sólido

Os resultados das análises realizadas com as amostras referentes aos diversos horizontes deste perfil estão na Tabela 33, onde se observa uma variação nos teores de 31,76 a 116,88 ppm.

AMOSTRA	PROFUNDIDADE(m)	Cu (ppm)
E-01	0,05 - 0,25	116,88
E-02	0,25 - 0,35	37,29
E-04	0,45 - 0,60	38,57
E-12E	1,39 - 1,47	40,63
E-16	2,00 - 2,17	33,09
E-19	2,35 - 2,44	34,25
E-23	2,67 - 2,96	31,76

TABELA 33: CONCENTRAÇÕES DE COBRE NO PERFIL-E

Considerando-se que os valores normais, esperados para a presença do cobre em solos, se situam entre 20 a 30 ppm (ALLOWAY, 1990), observa-se neste perfil que esse metal ocorre com valores acima dessa faixa em todos os horizontes, com acentuada concentração no horizonte superficial (Figura 25).

FIGURA 25: CONCENTRAÇÕES DE COBRE NO PERFIL-E

Com o nível correspondente à amostra E-01 poluído pelo cobre, os teores diminuem substancialmente com a profundidade, quase atingindo valores normais.

A matéria orgânica, argilominerais e oxihidróxidos de alumínio e ferro, têm sido apontados como responsáveis pela retenção desse metal, através de mecanismos de adsorção, coprecipitação e complexação.

Assim, foram elaborados gráficos para se verificar as relações entre o metal e esses constituintes do solo para este perfil.

Não são observadas relações diretas entre os teores de cobre com os teores de argila (Figura 26a). Entre ambos a relação é praticamente inversa, isto é, os maiores teores são registrados quando predominam as partículas mais grosseiras.

FIGURA 26: VARIAÇÕES DOS TEORES DE COBRE, ARGILA, FERRO E MATÉRIA ORGÂNICA COM A PROFUNDIDADE NO PERFIL-E

Com o gráfico que compara as concentrações de cobre com o ferro (Figura 26b), com a profundidade, não se observam, ao longo dos horizontes, uma relação nítida.

As variações de cobre e matéria orgânica (Figura 26c) com a profundidade apresentam-se praticamente paralelas, podendo ser este composto do solo o principal responsável pela retenção do metal neste perfil. A matéria orgânica do solo está concentrada no horizonte superficial, onde está registrado a maior quantidade do metal.

Observa-se ainda uma tendência à diminuição dos teores com a aproximação da zona saturada, onde o cobre está presente com o menor valor encontrado neste perfil. Este fato indica que na zona saturada ocorre a liberação do metal para o meio aquoso.

A área onde o perfil-E se localiza, não recebeu diretamente aplicações de calda bordalesa e sulfato de cobre no ano que antecedeu à coleta de material dos horizontes. Essa interrupção se deu em virtude da mudança de cultura de uva para milho, pimenta, etc. Esse fato é importante para se avaliar a permanência do cobre no solo.

Apesar das diferenças estruturais e na constituição química mostradas pelos dois perfis, além da mudança de cultura que pode resultar numa maior ou menor absorção do cobre remanescente, em U a introdução direta tem sido contínua e em E foi interrompida.

Para se deduzir a permanência do cobre no solo, considera-se o horizonte superficial que apresenta no material sólido em E, 116,88 (Tabela 33), e, em U, 419,510 ppm de cobre, e o tempo de 1 ano decorrido após a suspensão da introdução do metal.

Com esses dados, verifica-se que permaneceram no solo, após esse tempo, menos de 30% do conteúdo de cobre introduzido.

b) Cobre nas águas da zona não saturada

A Tabela 34 mostra os valores do cobre presentes nas águas das diversas profundidades atingidas pelas cápsulas porosas no meio não saturado, durante o período de um ano.

A cápsula E4 forneceu água durante todo o período estudado em vista de se situar na faixa de oscilação do nível da água subterrânea.

Os valores do cobre encontrados nas águas deste perfil são muito baixos, quando se comparam com os valores encontrados no material sólido. Esse comportamento resulta de mecanismos efetivos na retenção desse metal.

MÊS	E1 (0,5m)	E2 (1,0m)	E3 (1,5m)	E4 (2,0m)
FEV / ⁹²				0,0129
MAR				0,5551
ABR			0,0889	0,0335
MAI	0,0428	0,0087	0,0302	0,0044
JUN				0,0021
JUL				0,0037
AGO				0,0008
SET				0,0027
OUT	0,0408			0,0015
NOV	0,1536	0,1567	0,0092	0,0010
DEZ		0,0291	0,0002	0,0025
JAN / ⁹³	0,0047		0,0006	0,0021

Espaços em branco representam volume insuficiente para análises
Teores em mg/l

TABELA 34: TEORES DE COBRE (mg/l) NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-E

O período de chuvas mais intensas se iniciou em outubro, após um período em que o solo esteve mais seco próximo à superfície (Figura 14, página 58). O mês em que ocorreu maior diluição nas concentrações em todas as profundidades foi janeiro, após os meses de maiores precipitações do ano (Tabela 19, página 59). Nesse mês o perfil se manteve mais úmido abaixo da profundidade de 0,5 m.

Em março foi registrado, nas águas da profundidade de 2,0 m, situada num horizonte com baixos teores de cobre no material sólido, o maior valor do período do estudo. Esse fato pode ser explicado pela pulverização realizada, nas proximidades, no mês de janeiro.

Em resultados apresentados por SZIKSZAY et al. (1990), sobre estudos desenvolvidos em sedimentos da Bacia Terciária de São Paulo, num local praticamente sem influência antrópica, o cobre não foi detectado em águas de horizontes superficiais até a profundidade de 2,0 m. Abaixo deste nível, os teores das águas variaram de 0,1 a 0,306 mg/l, compatíveis com os valores encontrados em Louveira. Entretanto, considerando a constante introdução de cobre no local deste estudo, aqui a retenção de cobre pelo material sólido é bastante efetiva.

Em maio, com as chuvas reduzidas, o aporte desse metal pelas mesmas é reduzido, cerca de 0,01mg/l (Tabela 31, página 75). Nesse mês o cobre está presente em maior concentração nas águas da zona não saturada situadas na profundidade de 0,50m. Nesse horizonte, o teor do metal presente na parte sólida é o mais elevado do perfil (Figura 26, página 80). Um decréscimo acentuado nos teores nas águas ocorre na profundidade de 1,0 m, elevando-se a 1,5 m.

Por não se dispor de um quadro completo sobre os teores de cobre nas águas desta zona, foram elaborados gráficos apenas para os meses de maio e novembro, quando foi possível amostrar água de todas as cápsulas.

Observa-se que, de uma maneira geral, os teores de cobre nestas águas decrescem em profundidade nos meses citados, da mesma forma que os valores do metal presentes nos horizontes do perfil.

Em maio, entre as profundidades de 0 a 0,5 m, registra-se um movimento das águas na zona não saturada no sentido do aquífero (Figura 13, página 57), e o solo se apresenta relativamente úmido. Como o cobre está concentrado no horizonte mais superficial, isso proporciona sua mobilização até a profundidade 0,5m, onde se registra o teor mais elevado nessa amostragem (Figura 27a).

Entre as profundidades de 0,5 e 1,0m, o movimento das águas é na direção da superfície, o que produz a redução do teor verificada na cápsula de 1,0 m.

FIGURA 27: CONCENTRAÇÕES DE COBRE NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-E - MESES DE MAIO (a) E NOVEMBRO (b)

Em novembro, quando as chuvas registram o teor de 0,002 mg/l de cobre, mais diluídas portanto, as águas da profundidade de 0,5 m mostram concentrações relativamente grandes (Figura 27b), e a diminuição com a profundidade indica que estão ocorrendo processos de retenção, mais intensa na parte superior do solo. Na parte superior do perfil também está ocorrendo um movimento das águas no sentido da superfície, o que justifica as maiores concentrações das águas dessa zona.

A circulação da água entre estas profundidades é no sentido do aquífero, o que evidencia que não há mobilização considerável, nesse mês, do cobre contido na parte superior do perfil para as profundidades maiores.

c) Cobre nas águas da zona saturada

Os resultados das análises de cobre das águas do aquífero no poço-E encontram-se na Tabela 35 e mostram valores muito abaixo daqueles recomendados pelas normas de potabilidade mais utilizadas (Tabela 36).

MÊS	COBRE (mg/l)
FEV/92	0,069
MAR	0,023
ABR	0,013
MAI	0,006
JUN	0,002
JUL	0,002
AGO	0,002
SET	0,001
OUT	0,003
NOV	0,002
DEZ	0,002
JAN/93	0,001

TABELA 35: TEORES DE COBRE NAS ÁGUAS DO AQUIFERO NO POÇO-E

INSTITUIÇÃO	TEOR DE COBRE (mg/l)
Ministério da Saúde (1977)	1
Estado de São Paulo (1978)	1
EPA ¹ (1976)	1

¹ Environmental Protection Agency

TABELA 36: PADRÕES DE POTABILIDADE PARA O COBRE

Esses teores são diluídos, em parte, pela menor quantidade de cobre que atinge o perfil, e pela retenção que se processa no material sólido da zona não saturada.

Neste poço, mais raso, é nítida a influência da aplicação de sulfato de cobre no mês de janeiro nas culturas vizinhas, o que resultou num pico nos teores registrados no início do período de estudos (Figura 28).

Quando se comparam os teores de cobre apresentados nas águas do poço-E e as quantidades acrescentadas pelas águas das chuvas, verifica-se que não há influência nítida destas.

FIGURA 28: VARIAÇÕES DOS TEORES DE COBRE NAS ÁGUAS DO POÇO-E, DE FEVEREIRO DE 1992 A JANEIRO DE 1993, E QUANTIDADES FORNECIDAS PELAS CHUVAS

5.2.2.4. Cobre no perfil-U

a) Cobre no material sólido

No perfil-U, sobre o qual a aplicação de pesticidas que contêm cobre tem sido direta e ininterrupta, foram encontrados teores de 48,24 a 516,8 ppm, com valores bastante elevados, mesmo em profundidade (Tabela 37).

AMOSTRA	PROFUNDIDADE(m)	Cu(ppm)
U-1	0,00 - 0,25	419,51
U-2	0,25 - 0,50	104,29
U-3	0,50 - 0,95	107,28
U-4	1,90 - 2,20	153,45
U-5	2,30 - 2,40	190,68
U-6	2,40 - 3,20	157,38
U-7	3,20 - 5,30	318,75
U-8	5,30 - 5,40	516,80
U-9	5,50 - 5,64	48,24

TABELA 37: CONCENTRAÇÕES DE COBRE NO PERFIL-U

Neste perfil, ocorre uma concentração acentuada no horizonte superficial, seguida de decréscimo e forte aumento entre as profundidades de 3,20 e 5,40 m (Figura 29), indicando a presença de um horizonte de acumulação, além daquele da superfície.

FIGURA 29: CONCENTRAÇÕES DE COBRE NO PERFIL-U

Entre o cobre e a fração argila não ocorre uma relação notável entre os teores (Figura 30a). A participação da matéria orgânica do solo, maior nos horizontes superficiais, não indica uma relação nítida com o cobre (Figura 30c).

Este fato pode ser explicado pelas baixas concentrações que a matéria orgânica do solo apresenta neste perfil e os limites de adsorção desse material, quando as soluções percolantes, como no caso, contêm quantidades muito elevadas desse metal.

As quantidades de matéria orgânica presentes neste perfil, portanto, parecem ser insuficientes para reter esse poluente em razão dos altos valores adicionados através dos pesticidas.

No horizonte relativo às profundidades de 0,25 e 3,20 m, os teores de cobre não aparecem relacionados com os teores de argila.

Abaixo dessa faixa, no horizonte evidenciado pelos altos teores acumulados (Figura 29) a maior concentração de cobre ocorre onde a argila se apresenta com teores muito baixos, portanto não sendo responsável por essa retenção.

Um dos mecanismos que justificam a presença desses teores de cobre, pode ser atribuído aos produtos ferruginosos, que aumentam fortemente no horizonte relativo às amostras U-8 e U-9, de 5,30 a 5,40 m de profundidade (Figura 30b).

FIGURA 30: VARIAÇÕES DOS TEORES DE COBRE, ARGILA, FERRO E MATÉRIA ORGÂNICA COM A PROFUNDIDADE NO PERFIL-U

Esses compostos, que cobrem a superfície dos grãos de quartzo e fragmentos da rocha original, na forma de partículas ou preenchendo cavidades, devem ser os responsáveis pela retenção do cobre em profundidade. Essa retenção se dá na parte superior desse conjunto de horizontes enriquecidos. Abaixo da profundidade 5,30 m, em ambiente oxidante e pH ácido, a goethita é um dos minerais predominantes no material sólido (Tabela 12, página 48), associando os elevados teores de cobre.

Este perfil, com baixos teores de matéria orgânica e argilominerais, e onde se introduz maior quantidade de cobre, apresenta maior permeabilidade, o que faz com que as soluções percolantes circulem mais rapidamente. Entretanto, apesar dessas características, a retenção do metal é efetiva.

Verifica-se que o teor de cobre tem uma redução substancial com a aproximação da zona saturada, cujo material sólido retém o cobre.

b) Cobre nas águas da zona não saturada

Os resultados das análises dos teores de cobre nas águas amostradas na zona não saturada deste perfil estão apresentados na Tabela 38.

MÊS	U1 (0,5m)	U2 (1,0m)	U3 (1,5m)	U4 (2,0m)	U5 (2,5m)	U6 (3,0m)	U7 (3,5m)	U8 (4,0m)	U9 (4,5m)
FEV/ ⁹²				0,0132			0,0360		
MAR		0,0047	0,0038						
ABR						0,0613		0,0534	0,0149
MAI		0,1625		0,0351	0,0053	0,0585	0,0102	0,0074	0,0137
JUN	0,0183			0,0008		0,3471	0,0002		
JUL				0,0072		0,0003			0,0020
AGO				0,0012					
SET		0,0186	0,0161		0,0201	0,0308			
OUT									0,0029
NOV				0,0087				0,0081	0,1496
DEZ			0,1255	0,0373		0,0848		0,0004	0,0010
JAN/ ⁹³									0,0009

TABELA 38: TEORES DE COBRE (mg/l) NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-U

O cobre presente nestas águas alcança, em geral, concentrações mais elevadas do que aquelas apresentadas no perfil-E, o que se justifica pelo acréscimo de produtos pesticidas diretamente sobre o mesmo.

Apesar de não se dispor de um quadro completo de resultados, com os valores desta tabela foram elaborados gráficos para se avaliar a evolução dos teores de cobre nas águas ao longo do perfil com as tendências de aumento ou diminuição dos teores. Para isso foram utilizados os meses em que foi possível obter amostras de, pelo menos, quatro profundidades do perfil.

De forma geral, os teores dessas águas diminuem até a profundidade de 2,0 m, que coincidem com a redução dos teores de cobre da parte sólida.

As águas da profundidade 3,0 metros são as que apresentaram em geral os maiores teores durante o ano em que foram analisadas.

Essa profundidade corresponde a um horizonte relativamente enriquecido em cobre (Figura 29, página 86), o que indica a origem das concentrações presentes nas águas desse ponto.

Nos meses de maio e dezembro, a maior concentração desse metal ocorre nas águas mais próximas da superfície.

Em maio, esse fato ocorre em virtude da pouca pluviosidade para remobilizar o cobre e causar sua migração para níveis inferiores. Este mês também se situa num período em que o horizonte superficial do solo não está tão seco (Figura 14, página 58) e, portanto, o metal pode ser liberado para o meio aquoso.

Assim, em maio a circulação da água, na direção do aquífero, na parte mais superficial do perfil, é responsável pelo maior teor registrado na profundidade de 1,0m (Figura 31a).

FIGURA 31: CONCENTRAÇÕES DE COBRE NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-U - MESES DE MAIO (a) E JUNHO (b)

Este perfil apresenta as maiores concentrações de cobre na superfície e em profundidade, abaixo da cápsula U-9 (4,5m), ou seja, prevalecendo o movimento da água no sentido do aquífero em profundidade, a liberação do cobre contido no solo justifica o valor mais elevado próximo da superfície.

Admitindo-se para o perfil-U o mesmo comportamento geral da circulação da água observado no perfil-E (Figura 13, página 57), para os meses estudados, pode-se deduzir a influência do sentido das águas na mobilização do cobre.

Em profundidade, as menores concentrações de cobre no solo são responsáveis pelos baixos teores nas águas.

Em junho, os horizontes superficiais permanecem mais secos. Com isso, o metal não é mobilizado para os níveis inferiores o que resulta nos menores teores de todas as cápsulas (Figura 31b).

Em setembro, ocorre um aumento do teor do metal na água da profundidade de 3,0 m (Figura 32a), num mês em que o sentido das águas nessa zona é para o aquífero.

FIGURA 32: CONCENTRAÇÕES DE COBRE NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA NO PERFIL-U - MESES DE SETEMBRO (a) E DEZEMBRO (b)

As concentrações de cobre na parte sólida deste perfil diminuem nesta profundidade, o que pode indicar que o horizonte de acumulação, localizado entre as profundidades de 5,30 e 5,40 m, pode proporcionar a transferência do metal para os níveis superiores nessa época do ano, caso ocorra um movimento ascendente das águas.

Em dezembro, mês de chuvas mais intensas, o movimento da água nessa zona é na direção do aquífero em todo o perfil. Neste mês, verifica-se um teor mais elevado na água extraída da profundidade de 1,5 m, com uma tendência de redução dos teores com a profundidade (Figura 32b).

Os valores encontrados nas águas, indicam a contribuição do material sólido localizado na parte mais superficial do perfil, mais enriquecido em cobre.

Quando se comparam os perfis E e U, no que diz respeito aos teores desse metal nas águas da zona não saturada, devem-se levar em conta as diferentes permeabilidades de ambos, as espessuras da zona não saturada e o acréscimo direto de produtos contendo cobre no perfil-U. Em ambos os perfis, as maiores concentrações se apresentam no horizonte superficial, e de maneira geral, os menores teores estão nas águas de cápsulas mais profundas.

Apesar das diferenças entre os dois perfis, a evolução dos teores das soluções percorridas por ambos são semelhantes.

Esse fato é justificado por ser a espessura da zona não saturada atravessada pelas soluções maior no perfil-U, ao mesmo tempo que E recebe o menor aporte de produtos pesticidas.

c) Cobre nas águas da zona saturada

Os teores de cobre presentes nas águas do aquífero em U que constituem a Tabela 39, mostram valores bastante diluídos, muito abaixo do padrão de potabilidade (Tabela 36, página 84).

MÊS	COBRE(mg/l)
MAR/ 92	0,0069
ABR	0,1239
MAI	0,0956
JUN	0,0549
JUL	0,0353
AGO	0,0310
SET	0,0110
OUT	0,0276
NOV	0,1097
DEZ	0,0984
JAN/ 93	0,0795

TABELA 39: TEORES DE COBRE NAS ÁGUAS DO AQUIFERO NO POÇO-U

A influência da aplicação do cobre no mês de janeiro é representada pelo primeiro pico (Figura 33), sendo que os teores se elevam, novamente, de forma pronunciada no início do período das chuvas, quando o cobre presente no solo é mobilizado para a zona saturada.

FIGURA 33: VARIAÇÕES DOS TEORES DE COBRE NAS ÁGUAS DO POÇO-U, DE FEVEREIRO DE 1992 A JANEIRO DE 1993, E QUANTIDADES FORNECIDAS PELAS CHUVAS

Deve-se considerar ainda que as precipitações na primeira parte do trabalho foram muito reduzidas, produzindo um verão muito seco (Figura 14, página 58).

Quando se comparam os teores de cobre presentes nas águas deste poço com os acréscimos mensais proporcionados pelas chuvas, verifica-se a existência de uma forte relação entre essas concentrações. Neste perfil, apesar da existência de mecanismos de retenção, a quantidade de cobre excede e atinge o aquífero em maior proporção que a observada em E.

Os teores de cobre, diluídos, são resultado da retenção do metal pelo material sólido da zona saturada. Assim, observa-se uma influência direta das chuvas nos teores de cobre da água do aquífero apenas no poço-U.

5.2.3. CHUMBO

O chumbo ocorre na crosta terrestre em concentração média de 14 ppm (KRAUSKOPF, 1972), e em solos o teor médio é admitido como 29 ppm (URE & BERROW, 1982 in: SALOMONS & FÖRSTNER, 1984).

Os teores normais encontrados nos solos derivam da rocha original, onde o mineral mais comum que contém esse elemento é a galena.

O chumbo é mais comum em rochas ácidas, nas quais seus teores se apresentam em torno de 18 ppm (CANNON, et al., in: ALLOWAY, 1990), do que em rochas básicas, que apresentam teores menores, de 1 a 6 ppm.

A diferença entre os teores de chumbo dessas rochas é explicada pela troca de cátions de potássio por cátions de chumbo, em planos de silicatos, facilitada pelo fato de que os raios iônicos de ambos são muito semelhantes, 1,33 Å para o potássio e 1,24 Å para o chumbo (DAVIES in: ALLOWAY, op. cit.).

As espécies estáveis desse metal dependem das condições de pH-Eh reinantes. A forma mais comum em ambientes redutores é o PbS, presente em quase toda a faixa de pH. Em ambientes oxidantes, com o pH ligeiramente ácido a alcalino, a forma predominante é o carbonato (BROOKINS, 1988).

O tempo de residência desse metal nos solos é muito grande, cerca de 740 a 5.900 anos (IIMURA et al., in: ALLOWAY, op. cit.), o que somado ao constante aporte atmosférico faz com que se espere um acúmulo nas partes superficiais do solo, em virtude da pouca mobilidade que se lhe atribui.

NARAYANASWAMY (1986) apresenta dados de enriquecimento de chumbo em material laterítico desenvolvido sobre anortosito na Índia.

Solos não contaminados do Hemisfério Norte apresentam teores que variam de 10 a 30 ppm (ALLOWAY, op. cit.), aumentados por poluição para 30 a 100 ppm.

O aumento dos teores em solos se deve à adição por atividades mineradoras, industriais, principalmente fundições de metal, emissão de veículos pela queima de gasolina e pela aplicação de pesticidas na agricultura. Destas vias, a principal fonte de poluição é a produzida pela combustão de gasolina em veículos automotores.

Com as atividades agrícolas o chumbo é empregado em culturas de frutas para combater insetos, na forma de arsenito e arsenato de chumbo (Tabela 06, página 34).

A alta capacidade de troca de cátions de solos e a ação complexante da matéria orgânica são os principais responsáveis pela imobilização do chumbo do solo.

Essa imobilização se dá principalmente nos horizontes superiores, naturalmente mais ricos em matéria orgânica que os demais, por moléculas orgânicas de alto peso molecular (KONIG, 1985 in: KUITER & MULDER, 1992).

Na zona saturada de aquíferos arenosos, este metal tem sua sorção independente da granulometria (COSTON et al., 1992). Em grãos de quartzo, sua retenção pode ocorrer devido à presença de películas de oxihidróxidos de ferro e manganês, produtos comuns da alteração.

Na área onde se insere o local deste estudo, ocorrem predominantemente rochas cristalinas nas quais o chumbo se apresenta com teores entre 18 e 32 ppm (BATISTA et al., 1986).

5.2.3.1. Chumbo nas águas de chuva e soluções aplicadas na forma de pesticidas.

O chumbo pode ter sido introduzido no solo, no local do estudo, através da aplicação direta de pesticidas, onde aparece como impureza, e pelo aporte atmosférico, através de material particulado e chuvas. Este se deve à localização da área, próxima da rodovias de tráfego intenso e de zonas industrializadas.

As análises da solução empregada como pesticida, contendo calda bordalesa e sulfato de cobre, apresentou um teor de 0,00056 mg/l de chumbo, como impureza.

Essas aplicações foram efetuadas nos meses de janeiro, quando a quantidade de sulfato foi bastante grande, e nos meses de junho e julho, com pouco acréscimo de produtos.

Se for considerado o volume de 2.000 litros anuais aplicados sobre a lavoura, de 7.500 m², tem-se a introdução por essa via, de 0,00015 mg/m²/ano, o que representa pouca contribuição dessa fonte.

Os valores das concentrações de chumbo encontrados nas águas de chuva, amostradas durante o período de fevereiro de 1992 a janeiro de 1993 constam na Tabela 40, juntamente com as precipitações e as respectivas quantidades desse elemento fornecidas para a área.

MÊS	PRECIPITAÇÕES ^a (mm)	Pb ²⁺ (mg/l) ^b	QUANTIDADE(mg/m ²)
FEV /92	129,1	n.d.	-
MAR	130,1	0,008	1,041
ABR	189,1	0,014	2,647
MAI	43,1	0,023	0,991
JUN	79,1	0,030	2,373
JUL	0,6	0,076	1,022
AGO	21,3	0,048	1,022
SET	14,9	0,022	0,328
OUT	101,1	0,005	0,506
NOV	225,0	0,004	0,900
DEZ	208,2	0,027	5,621
JAN /93	121,3	0,007	0,849

^a Registradas em Viracopos (SP)

^b Amostradas no local do estudo

TABELA 40: TEORES DE CHUMBO NAS ÁGUAS DE CHUVA, DE FEVEREIRO DE 1992 A JANEIRO DE 1993

Embora os valores encontrados nas análises das chuvas mostrem teores bastante diluídos, se forem considerados os respectivos volumes de chuvas observa-se um fornecimento anual de 16,324 mg/m² na área.

Com a Tabela 40, é possível verificar que, em geral, nos períodos de chuvas mais intensas estas apresentam menores teores. Entretanto se forem consideradas as quantidades de chumbo fornecidas pelas mesmas, esse valor se torna máximo no mês de dezembro (Figura 34).

FIGURA 34: VARIAÇÕES DAS QUANTIDADES DE CHUMBO FORNECIDAS PELAS ÁGUAS DE CHUVA

Esse gráfico indica ainda que não existe influência das aplicações de pesticidas efetuadas nas culturas nos meses de junho e julho de 1992 e janeiro de 1993.

5.2.3.2. Chumbo na matéria orgânica disposta sobre o solo (litera)

Os efeitos do chumbo no metabolismo das plantas não são comprovados, tampouco partículas no estado aerosol penetram na cutícula das plantas superiores.

Entretanto, o chumbo pode aderir à superfície das folhas e, com a queda decorrente do ciclo vegetal, ser depositado no horizonte superficial do solo. Dessa forma o chumbo pode, em função das condições impostas pelo meio, mobilizar-se para níveis inferiores.

A concentração desse elemento também varia com o tipo de vegetal, sendo citados os exemplos de altos valores em couve e centeio e baixos em milho (DAVIES in: ALLOWAY, 1990). Os teores desse elemento esperados para as plantas se encontra na faixa de 0,2 a 50 ppm (SUTCLIFFE & BAKER, 1976 e SUTCLIFFE, 1989).

Os resultados das análises dos teores de chumbo contidos na matéria vegetal, morta, disposta sobre o solo, estão na Tabela 41.

MÊS	Pb(ppm)
MAI / 92	31,340
JUN	27,525
JUL	25,978
AGO	20,013
SET	5,036
OUT	21,800
NOV	5,177
DEZ	16,004
JAN / 93	21,096

TABELA 41: CONCENTRAÇÕES DE CHUMBO NA LITERA

Essa litera pode constituir-se numa barreira à transferência do metal para o solo, se forem considerados os aportes atmosféricos. Dessa forma poderiam ser esperados teores relativamente elevados nesse material.

Entretanto, no local do estudo, foram observados teores de 5,036 a 31,340 ppm, abaixo dos limites esperados, e sem relações com o ciclo de chuvas. Esse fato indica que esse material pode ser desprezado como meio de transferência de poluição por chumbo.

Quando se compara, em termos quantitativos, o acréscimo de chumbo pelas chuvas e os teores do metal contido na litera (Figura 35) não se observa relação nítida entre os mesmos.

FIGURA 35: RELAÇÕES ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE CHUMBO NA LITERA E NAS ÁGUAS DE CHUVA

As aplicações de pesticidas nos meses de junho e julho também não mostraram influência sobre a quantidade do elemento nesse material.

Assim, esses resultados indicam que a matéria orgânica disposta sobre o solo não acumula o chumbo proveniente dos aportes atmosférico e pelos pesticidas, não interferindo portanto nos processos de transferência desse metal para o solo.

5.2.3.3. Chumbo no perfil-E

a) Chumbo no material sólido

Os resultados das dosagens deste elemento nos horizontes do perfil-E se encontram na Tabela 42. Neste perfil, o chumbo apresentou quantidades muito próximas da média de 29 ppm (URE & BERROW, 1982 in: SALOMONS & FÖRSTNER, 1984), podendo-se considerar a ausência de poluição por esse metal.

AMOSTRA	PROFUNDIDADE(m)	Pb(ppm)
E-01	0,05 - 0,25	26,897
E-02	0,25 - 0,35	33,435
E-04	0,45 - 0,60	25,406
E-12E	1,39 - 1,47	31,699
E-16	2,00 - 2,17	36,100
E-19	2,35 - 2,44	34,469
E-23	2,67 - 2,96	32,106

TABELA 42: CONCENTRAÇÕES DE CHUMBO NO PERFIL-E

As maiores concentrações se localizam nos horizontes correspondentes às profundidades entre 0,25 e 0,35 e 2,00 e 2,17 m. Observa-se também uma tendência para aumento nos teores em profundidade (Figura 36).

FIGURA 36: CONCENTRAÇÕES DE CHUMBO NO PERFIL-E

Neste local, os menores valores nos teores do chumbo estão presentes no horizonte mais superficial e naquele situado entre as profundidades de 0,45 e 0,60 m. Entretanto, dados da literatura apontam para um comportamento oposto para esse metal, ou seja, esperar-se-ia sua imobilização nos níveis mais superficiais do solo, onde deveriam ocorrer as maiores concentrações.

A relação do chumbo com os teores de argila, neste perfil, é muito nítida abaixo da profundidade de 0,45 m (Figura 37a), indicando a presença de um horizonte de acumulação, menos arenoso, onde o metal é retido.

FIGURA 37: VARIAÇÕES DOS TEORES DE CHUMBO, ARGILA, FERRO E MATÉRIA ORGÂNICA COM A PROFUNDIDADE NO PERFIL-E

Comparando-se os teores de chumbo com o conteúdo de matéria orgânica dos horizontes (Figura 37c), verifica-se que entre ambos não ocorre nenhuma relação nítida neste perfil, e portanto, não deve ser este o responsável pela retenção do chumbo.

A matéria orgânica do solo está presente em quantidades muito reduzidas e os valores de chumbo se apresentaram mais elevados no nível de menor porcentagem desse composto.

Entretanto, os teores de chumbo, dos diversos horizontes, apresentam uma relação muito forte com os respectivos teores de ferro (Figura 37b), notadamente abaixo da profundidade de 0,45 m.

Assim o horizonte mais superficial, mais arenoso, com menores concentrações de matéria orgânica e ferro, não oferece condições favoráveis à imobilização do chumbo, o que permite sua transferência para os horizontes inferiores.

A tendência ao decréscimo verificada nos teores a partir da profundidade de 2,0 m, já no sob influência da oscilação do nível da água subterrânea, indica que as condições nesse meio favorecem a mobilidade desse metal liberando-o, dessa forma, para o meio aquoso.

b) Chumbo nas águas da zona não saturada

Os resultados das análises do chumbo nas amostras de água da zona não saturada são apresentados na Tabela 43.

MÊS	E1 (0,5m)	E2 (1,0m)	E3 (1,5m)	E4 (2,0m)
FEV/ 92				0,056
MAR				0,056
ABR			0,015	0,008
MAI	0,044	0,004		0,016
JUN				0,053
JUL				0,013
AGO				0,009
SET				0,018
OUT	0,126			0,006
NOV	0,209	0,038	0,003	0,007
DEZ		0,022	0,001	0,014
JAN/ 93	0,002		0,001	0,016

Espaços em branco representam volume insuficiente para análise
(Teores em mg/l)

TABELA 43: TEORES DE CHUMBO (mg/l) NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-E

Embora não se tenha um quadro completo dos teores das águas amostradas nas cápsulas, é possível, com os dados disponíveis, deduzir aspectos importantes sobre o comportamento do chumbo nas águas deste perfil. Para isso, foram elaborados os gráficos relativos aos meses em que foram possíveis amostragens de água de pelo menos três profundidades, incluindo-se as da cápsula mais rasa e da mais profunda.

Com exceção de janeiro, neste perfil, em todos os meses, o chumbo apresentou em geral um decréscimo em seus teores com a profundidade. Nesse mês, as águas mais diluídas pelas precipitações, apresentaram, de modo geral, os menores teores.

Em maio, as chuvas, mais escassas, apresentam teor de chumbo de 0,023 mg/l (Tabela 40, página 94), inferior àquele encontrado nas águas da cápsula de 0,5 m, de 0,044 mg/l. Esse fato indica a presença de outra fonte atuando, possivelmente o material depositado por via aérea.

As variações dos teores de chumbo nas águas da zona não saturada são aqui explicadas por o movimento da água nesse mês ser dirigido no sentido da superfície

até a profundidade de 0,5 m, na direção do aquífero de 0,5 a 1,0 m e, abaixo deste nível, também na direção do aquífero (Figura 13, página 57). Esse movimento produz o maior teor de chumbo nas águas da cápsula U1 e a diminuição, abaixo da mesma (Figura 38a).

FIGURA 38: CONCENTRAÇÕES DE CHUMBO NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-E - MESES DE MAIO (a) E NOVEMBRO (b)

Na profundidade de 2,0 m, o teor de chumbo nas águas se eleva, refletindo o horizonte de acumulação atingido por essa cápsula.

Em novembro, com chuvas mais intensas, os teores são bem mais elevados que os de maio, predominantemente até a profundidade de 1,0 m, diminuindo abaixo desse nível (Figura 38b). Abaixo da profundidade de 1,0 m ocorre diluição no conteúdo do metal nas águas dessa zona.

Nas águas mais próximas da superfície, o chumbo chega a apresentar valores bastante altos, como 0,209 mg/l, em novembro, quando se registraram as maiores precipitações do período estudado. Esse fato indica uma contribuição atmosférica muito grande. Nesse mês, as águas das chuvas tiveram 0,004 mg/l de chumbo, o que as exclui como principal origem do chumbo.

No mês de dezembro as águas de chuva forneceram a maior quantidade do período estudado, alcançando 5,621 mg/m². Esse acréscimo deve ser o responsável pelo aumento dos teores com a profundidade, registrados nos meses de dezembro e janeiro subsequentes, além da participação dos teores presentes no material sólido da zona saturada.

A mobilização do chumbo, depositado na superfície, para a zona não saturada também é facilitada neste mês. Assim, as águas das chuvas promovem, ao se infiltrarem no solo, os maiores registros do metal nas partes mais superficiais.

O decréscimo das quantidades do chumbo na água se verifica no perfil onde ocorre um aumento nas concentrações presentes no meio sólido, onde é retido.

c) Chumbo nas águas da zona saturada

Os resultados das análises dos teores de chumbo presentes nas águas do poço-E constam na Tabela 44. Neste poço os teores de chumbo se apresentaram dentro dos limites estabelecidos para as águas empregadas para o consumo humano (Tabela 45).

MÊS	Pb (mg/l)
FEV / ⁹²	0,048
MAR	0,026
ABR	0,017
MAI	0,011
JUN	0,003
JUL	0,010
AGO	0,011
SET	0,010
OUT	0,013
NOV	0,001
DEZ	0,029
JAN / ⁹³	0,002

TABELA 44: TEORES DE CHUMBO NAS ÁGUAS DO AQUÍFERO NO POÇO-E

INSTITUIÇÃO	TEOR DE CHUMBO (mg/l)
Ministério da Saúde (1977)	0,1
Estado de São Paulo (1978)	0,05
EPA ¹ (1976)	0,05

¹ Environmental Protection Agency

TABELA 45: PADRÕES DE POTABILIDADE PARA O CHUMBO

Neste perfil, ocorre um enriquecimento de chumbo no material sólido no nível correspondente às profundidades de 2,0 e 2,44 m, referentes às amostras E-16 e E-19 (Figura 36), estas, na parte superior da zona saturada.

Os gráficos das variações dos teores desse metal nas águas desta zona mostram teores elevados no início do período do estudo, quando se verificou um verão de poucas precipitações.

No mês de outubro, quando se iniciou novo período de chuvas intensas, o chumbo atingiu o aquífero, produzindo um nítido aumento em seus teores no mês subsequente (Figura 39).

FIGURA 39: VARIAÇÕES NOS TEORES DE CHUMBO NAS ÁGUAS DO POÇO-E, DE FEVEREIRO DE 1992 A JANEIRO DE 1993, E QUANTIDADES FORNECIDAS PELAS CHUVAS

Quando se comparam as quantidades introduzidas pelas chuvas com os teores de chumbo presentes nas águas do aquífero, verifica-se uma discreta relação entre ambas, indicando certa contribuição das chuvas para os teores do aquífero.

5.2.3.4. Chumbo no perfil-U

a) Chumbo no material sólido

Este perfil apresentou teores mais elevados do que aqueles do perfil-E, alcançando no intervalo estudado o valor de 131,550 ppm de chumbo (Tabela 46).

Da mesma forma que ocorre no perfil-E, os teores desse metal aumentam com a profundidade, sendo a menor concentração registrada no horizonte superficial .

Considerando-se o teor normal em solos como 29 ppm (URE & BERROW, 1982 in: SALOMONS & FÖRSTNER, 1984), observam-se neste perfil horizontes muito enriquecidos pelo chumbo, indicando a poluição do solo por esse metal.

AMOSTRA	PROFUNDIDADE (m)	Pb(ppm)
U-1	0,00 - 0,25	25,757
U-2	0,25 - 0,50	46,160
U-3	0,50 - 0,95	45,521
U-4	1,90 - 2,20	47,491
U-5	2,30 - 2,40	60,611
U-6	2,40 - 3,20	77,309
U-7	3,20 - 5,30	86,187
U-8	5,30 - 5,40	131,550
U-9	5,50 - 5,64	38,397

TABELA 46: CONCENTRAÇÕES DE CHUMBO NO PERFIL-U

O gráfico das concentrações de chumbo presentes nos horizontes deste perfil (Figura 40), mostra uma grande acumulação do metal nas profundidades entre 5,30 e 5,40 m. Abaixo dessa profundidade, a quantidade desse elemento decresce rapidamente, com teores bastante reduzidos na parte sólida do aquífero.

FIGURA 40: CONCENTRAÇÕES DE CHUMBO NO PERFIL-U

Quando se correlacionam os teores desse metal com as concentrações de argila (Figura 41a), observa-se que não existe uma relação forte entre esses compostos.

FIGURA 41 : VARIAÇÕES DOS TEORES DE CHUMBO, ARGILA, FERRO E MATÉRIA ORGÂNICA COM A PROFUNDIDADE NO PERFIL-U

No perfil-U observa-se a ocorrência de dois intervalos mais argilosos, de 0,50 a 2,30 m e de 3,20 a 5,30 m, respectivamente. Não se observa relação nítida entre os teores de chumbo com esses horizontes, sendo que a maior concentração do metal ocorre abaixo dessas profundidades.

Nos níveis em que o perfil-U apresenta menores quantidades de argila, mais profundos, a concentração do chumbo é maior, ao contrário do conteúdo de argila.

O gráfico da Figura 41b também apresenta as variações do chumbo e do ferro com a profundidade. Pode-se observar que existe certa relação entre esses compostos em todo o perfil, excetuando-se na profundidade abaixo de 5,50 m, na zona saturada. Nesta profundidade o teor de chumbo decresce fortemente, sugerindo que no meio aquoso o metal tem aumentada a sua solubilidade, sendo transferido para esse meio.

Considerando que abaixo da profundidade de 5,30 m a goethita está presente entre os minerais predominantes, a retenção de chumbo na parte superior deste horizonte se dá graças aos minerais ferruginosos.

No horizonte situado entre as profundidades de 0,25 e 0,50m, onde a matéria orgânica está presente em concentração mais elevada, o chumbo tem um aumento (Figura 41c), o que indica a influência desse material na retenção observada.

Abaixo dessa profundidade, a matéria orgânica decresce acentuadamente em oposição aos teores de chumbo, que têm forte aumento.

Essa relação sugere que a matéria orgânica do solo não retém o chumbo de maneira efetiva abaixo desse nível, devendo ser retido por outro mecanismo.

Assim, pode-se atribuir, preferencialmente, aos compostos de ferro presentes no material sólido do perfil-U a retenção do chumbo.

A comparação entre as concentrações de chumbo presentes nas águas de chuva, mais diluídas, e nas águas da zona saturada, por vezes mais concentrada na parte superior dos dois perfis, indica que o aporte aéreo é importante fonte do metal, tanto para o material sólido como para as águas.

Admitindo que a introdução do chumbo é atribuída principalmente ao aporte aéreo, portanto que atinge os dois locais de forma semelhante, verifica-se maior retenção deste elemento no perfil-U.

Esse fato resulta da ocorrência, no perfil-U, de maiores concentrações de compostos de ferro do que no perfil-E (Figuras 9 e 10, páginas 49 e 51, respectivamente).

Assim, o comportamento do chumbo observado nos dois perfis difere daquele que a literatura estabelece, ou seja, o metal não foi imobilizado nos níveis superiores do solo.

b) Chumbo nas águas da zona não saturada

Os resultados das análises de teores de chumbo nas águas acumuladas nas cápsulas da série U são apresentados na Tabela 47.

Com esses valores, apesar de não se dispor de um quadro completo das concentrações em profundidade, é possível observar uma tendência geral de diluição das águas mais superficiais.

As águas da profundidade de 4,5 m foram as que apresentaram os maiores teores durante o período estudado, em abril e maio, respectivamente 0,168 e 0,155 mg/l.

MÊS	U-1 0,5m	U-2 1,0m	U-3 1,5m	U-4 2,0m	U-5 2,5m	U-6 3,0m	U-7 3,5m	U-8 4,0m	U-9 4,5m
FEV/ ⁹²			0,002	0,034			0,030	0,014	
MAR		0,005							
ABR			0,030		0,006				0,168
MA		0,059	0,009	0,005	0,054	0,038	0,040	0,039	0,155
JUN	0,001			0,012		0,023	0,017		
JUL				0,024		0,058			0,058
AG				0,013					
SET		0,020	0,021		0,015	0,006			
OUT									0,034
NOV			0,001		0,023			0,047	0,035
DEZ			0,027	0,008		0,026			0,084
JAN/ ⁹³									0,007

Espaços em branco representam volume insuficiente para análises
(Teores em mg/l)

TABELA 47: TEORES DE CHUMBO (mg/l) NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-U

Esses meses se situaram num período em que, apesar das chuvas reduzidas, o solo se manteve relativamente úmido (Figura 14, página 58), o que favorece a transferência do metal para as águas da zona não saturada e a maior concentração dessas águas.

Essa profundidade, 4,5 m, se localiza no horizonte de acumulação do chumbo (Figura 40, página 103), o que indica que o metal é transferido, nesse período, para a fase líquida.

As condições presentes nesse horizonte, portanto, favorecem a permanência do chumbo em solução.

Em fevereiro de 1992, o chumbo não foi detectado nas águas de chuva, e os teores das águas mais próximas da superfície também foram muito baixos. Essa diluição ocorreu em virtude de se tratar de um mês mais chuvoso.

Setembro foi o mês em que foram registrados, em geral, os menores teores nas águas desta zona.

Os gráficos das variações dos teores com a profundidade, elaborados para os meses em que foi possível amostrar água dessa zona em pelo menos quatro profundidades, indicam uma tendência geral à elevação da quantidade de chumbo nas águas mais profundas.

Em fevereiro, após um período de fortes chuvas, os teores de chumbo das águas da zona não saturada (Figura 42a) correspondem ao aumento das concentrações do metal presentes no solo.

a

b

FIGURA 42: CONCENTRAÇÕES DE CHUMBO NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-U - MESES DE FEVEREIRO (a) E MAIO (b)

Em maio, quando se obteve água de todo o perfil, as águas da zona não saturada apresentaram um aumento nos teores com a profundidade (Figura 42b).

Neste mês, as chuvas apresentaram 0,023 mg/l de chumbo, inferior à concentração da água da profundidade de 1,0 m.

Neste período, se observada a tendência para o Perfil-E, o movimento da água nesta zona produz a mobilização do chumbo contido no perfil, elevando os teores com a profundidade. O chumbo presente na parte sólida também aumenta com a profundidade, o que permite deduzir a relação com o aumento dos teores observados.

Em maio, com poucas chuvas, após um período de seca nos horizontes superiores do solo (Figura 14, página 58), ocorre uma maior concentração das águas desta zona.

Em junho, os teores de chumbo nas águas da zona não saturada diminuem com a profundidade (Figura 43a). Nesse mês, a concentração de chumbo nas chuvas foi 0,030 mg/l, muito superior ao encontrado nas águas deste perfil. As chuvas escassas permitiram o acúmulo de metal na superfície acima da cápsula de 0,5m, resultando nos teores mais diluídos abaixo.

Neste mês, as condições do solo, mais seco na parte superior, também impedem a transferência do metal para os níveis inferiores e os teores das águas indicam uma transferência do material sólido.

FIGURA 43: CONCENTRAÇÕES DE CHUMBO NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA NO PERFIL-U - MESES DE JUNHO (a) E SETEMBRO (b)

Setembro é um mês que se situou dentro de um período de poucas chuvas, mas que marca o início das mesmas. Assim, a introdução do chumbo, por essa via, permite o registro de concentrações mais elevadas na parte superior do perfil (Figura 43b).

Considerando-se o mesmo comportamento das águas desta zona observado no perfil-E, em novembro - mês de precipitações mais intensas na área - a circulação das águas ocorre no sentido do aquífero. Nesse período ocorre diluição das águas da zona não saturada, cujas concentrações de chumbo aumentam com a profundidade (Figura 44a), por influência do aumento dos teores do material sólido.

FIGURA 44: CONCENTRAÇÕES DE CHUMBO NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-U - MESES DE NOVEMBRO (a) E DEZEMBRO (b)

Em dezembro, em período de chuvas intensas, se considerado o movimento das águas na zona não saturada processando-se em direção do aquífero em todo o perfil (Figura 13, página 57), a tendência é de ocorrerem teores mais diluídos na superfície, havendo um aumento dos mesmos nas profundidades maiores (Figura 44b), em razão do enriquecimento de chumbo no material sólido.

c) Chumbo nas águas da zona saturada

A Tabela 48 mostra os teores de chumbo presentes nas amostras mensais obtidas do poço-U. Verifica-se que, nos meses de maiores precipitações, são registradas as maiores concentrações do metal.

MÊS	Pb(mg/l)
MAR/92	0,003
ABR	0,001
MAI	0,009
JUN	0,002
JUL	0,005
AGO	0,024
SET	0,024
OUT	0,059
NOV	0,054
DEZ	0,031
JAN/93	0,001

TABELA 48: TEORES DE CHUMBO NAS ÁGUAS DO AQUIFERO NO POÇO-U

Os valores mais elevados de chumbo nas águas do aquífero foram registrados nos meses de outubro e novembro, com 0,059 e 0,054 mg/l, respectivamente, ultrapassando os valores considerados padrões para potabilidade estabelecidos para o Estado de São Paulo e pela EPA - Environmental Protection Agency (Tabela 45, página 101).

Nesse período, o aumento das precipitações, após os meses de inverno, deve ter mobilizado o chumbo depositado na superfície, transferindo-o para os horizontes inferiores. Outra origem do chumbo nessas águas está no material sólido por onde as mesmas circulam, mais enriquecido em chumbo.

A Figura 45 apresenta as variações dos teores de chumbo nas águas do aquífero em U e as quantidades do metal que são fornecidas pelas chuvas.

FIGURA 45: VARIAÇÕES DOS TEORES DE CHUMBO NAS ÁGUAS DO POÇO-U, DE MARÇO DE 1992 A JANEIRO DE 1993, E QUANTIDADES FORNECIDAS PELAS CHUVAS

Nos meses de inverno, a quantidade do metal fornecido pelas chuvas é maior, e as águas do aquífero apresentam menores teores.

No início das chuvas, o material depositado e/ou retido na zona não saturada do perfil é mobilizado até o aquífero, resultando no pico registrado no mês de outubro.

5.2.4. ZINCO

O zinco está presente nas rochas da crosta terrestre em concentração média de 75 ppm e em solos com 60 ppm (BOWEN, 1982 in: SALOMONS & FÖRSTNER,

1984). Minerais como biotita, muscovita e anfibólios apresentam comumente esse elemento.

Este metal é encontrado naturalmente no solo, originado a partir da alteração da rocha original, nas formas de compostos sólidos e dissolvidos, sendo que nas espécies inorgânicas predomina a forma Zn^{2+} (SACHDEV et al., 1992).

Nas águas as espécies livre, hidróxido, cloreto, sulfato e carbonato são as mais comuns (SALOMONS & FÖRSTNER, op. cit.).

As condições de Eh-pH do solo estabelecem as espécies mais estáveis do zinco, o que define a mobilização do metal. A espécie mais estável em condições redutoras e ampla faixa de pH é o ZnS .

Em condições oxidantes e ácidas o cátion Zn^{2+} (BROOKINS, 1988) é estável. Nessa forma ocorre a mobilização ou retenção por processos onde predomina a atração elétrica.

A introdução desse metal por pesticidas agrícolas é pequena, mas está presente na constituição de muitos compostos, entre eles alguns muito tóxicos (Tabela 06, página 34), utilizados para exterminar gramíneas.

No solo, o zinco pode mobilizar-se, quando forma compostos solúveis com os ânions do solo, ou ser retido por complexação em moléculas orgânicas ou por adsorção em partículas, inclusive aquelas cobertas por películas de oxihidróxidos de ferro e manganês.

A absorção pelas plantas superiores, maior quando associada à matéria orgânica do solo (JORGE, 1969), na forma de cátion bivalente, também é um processo de retenção do zinco (KIEKENS in: ALLOWAY, 1990).

O tempo de residência desse metal nos solos é relativamente alto, de 1.000 a 3.000 anos (ALLOWAY, op.cit.), com uma rápida entrada no ciclo vegetal.

Estudos desenvolvidos na Bélgica sobre a retenção desse elemento em solos ácidos, afetados por poluição difusa, originária de fundições de metais (WILKENS & LOCH, 1992), revelaram que a matéria orgânica, naquele clima, é o constituinte mais importante do solo na retenção do zinco.

Segundo esses estudos, sob pH baixos, os oxihidróxidos de alumínio, ferro e manganês detêm menor importância. Esse trabalho indica que a retenção do metal se dá principalmente nos horizontes mais superficiais do solo, no caso, arenoso.

Compostos ferruginosos também são citados por NARAYANASWAMY (1986) como associados a enriquecimento de zinco.

Outra forma de retenção do zinco ocorre pela calcita, na superfície da qual esse elemento forma complexos que permanecem hidratados até que seus íons sejam incorporados à estrutura pela recristalização desse mineral (ZACHARA et al., 1991).

Nas rochas da região em que se insere o local estudado, os teores de zinco apresentam valores entre 22 e 90 ppm (BATISTA et al., 1986).

5.2.4.1. Zinco nas águas de chuva e soluções aplicadas na forma de pesticida

As análises do zinco contido nas águas de chuva forneceram os resultados que constam na Tabela 49, onde também estão deduzidos as respectivas quantidades, em mg/m², que essa via proporciona mensalmente, em termos de introdução ao solo.

MÊS	PRECIPITAÇÕES ^a (m)	Zn ²⁺ (mg/l)	QUANTIDADE (mg/m ²)
FEV/92	129,1	n.d.	-
MAR	130,1	n.d.	-
ABR	189,1	n.d.	-
MAI	43,1	n.d.	-
JUN	79,1	0,4	31,6
JUL	0,6	n.d.	-
AGO	21,3	0,1	2,1
SET	14,9	0,1	1,5
OUT	101,1	0,1	10,1
NOV	225,0	0,1	2,2
DEZ	208,2	0,1	2,1
JAN/93	121,3	n.d.	-

a = precipitações em Viracopos (SP)

n.d. = não detectado

TABELA 49: TEORES DE ZINCO NAS ÁGUAS DAS CHUVAS, DE FEVEREIRO DE 1992 A JANEIRO DE 1993

Na maior parte dos meses, esse metal não foi detectado, pelo método empregado, nas águas amostradas.

O mês de junho registrou o maior acréscimo, sem entretanto estar relacionado com o volume das precipitações, menores em julho quando o acréscimo foi reduzido, ou maiores, quando não foi detectado (Figura 46).

FIGURA 46: VARIAÇÕES DAS QUANTIDADES DE ZINCO FORNECIDAS PELAS ÁGUAS DE CHUVA

O zinco não foi detectado na solução empregada como herbicida, pelo menos no período do estudo.

Nas soluções empregadas como fungicida, isto é, sulfato de cobre e calda bordalesa, o zinco se apresenta com teor de 0,12 mg/l.

Considerando o volume acrescentado anualmente nessa forma, 2.000 l, aplicado sobre 7.500 m², tem-se um acréscimo por essa via de cerca de 0,032 mg/m², pouco significativo diante das quantidades introduzidas pelas chuvas.

5.2.4.2. Zinco na matéria orgânica disposta sobre o solo (litera)

O zinco é um elemento essencial à vida das plantas, constituindo, juntamente com o cobre, um de seus micronutrientes. Esse elemento tem papel fundamental na biossíntese de compostos importantes para os tecidos vegetais (MOORE & RAMAMOORTHY, 1984).

As concentrações desse elemento na matéria vegetal se situam entre 25 e 150 ppm (ALLOWAY, 1990). GALLO et al. (1971) apresentam os valores de 19,0, 6,8, 21,9 e 11,6 para as folhas de laranjeira, café, feijoeiro e milho, respectivamente.

Os resultados das análises de zinco realizadas nas amostras desse material estão na Tabela 50.

MÊS	Zn(ppm)
MAI / 92	61,501
JUN	61,807
JUL	40,792
AGO	75,554
SET	69,499
OUT	55,328
NOV	83,289
DEZ	40,210
JAN / 93	64,418

TABELA 50: CONCENTRAÇÕES DE ZINCO NA LITERA

Observa-se que os teores nesse material situam-se dentro da faixa estabelecida e não são influenciados pelo regime de precipitações (Figura 47), pois não se verifica nenhuma relação entre o volume de precipitações e as concentrações presentes na litera. Nessa figura, observa-se que o zinco se mantém oscilando numa faixa restrita, ao contrário da quantidade de chuvas.

O acréscimo de zinco que as chuvas proporcionam também não resulta em alterações nos teores do metal (Figura 47).

FIGURA 47: VARIAÇÕES ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE ZINCO NA LITERA E NAS ÁGUAS DE CHUVA

Como as concentrações deste elemento nas águas da chuva são muito baixas e os valores presentes na matéria vegetal são relativamente constantes, pode-se deduzir que estes valores correspondem aos zinco que faz parte da estrutura das plantas, não transferindo quantidades significativas para o solo.

5.2.4.3. Zinco no perfil-E

a) Zinco no material sólido

Nos horizontes deste perfil os teores de zinco variaram de 23,915 a 48,361 ppm (Tabela 51), abaixo da média apresentada por URE & BERROW (in: SALOMONS & FÖRSTNER, 1984), isto é, 60 ppm.

AMOSTRA	PROFUNDIDADE(m)	Zn (ppm)
E-01	0,05 - 0,25	72,94
E-02	0,25 - 0,35	36,42
E-04	0,45 - 0,60	33,19
E-12E	1,39 - 1,47	46,88
E-16	2,00 - 2,17	45,86
E-19	2,35 - 2,44	76,54
E-23	2,67 - 2,96	38,71

TABELA 51: CONCENTRAÇÕES DE ZINCO NO PERFIL-E

Nos horizontes correspondentes às amostras E-02 e E-04, o zinco está presente com os menores valores do perfil analisado, elevando-se em seguida para novamente diminuir no horizonte mais profundo (Figura 48). Esse comportamento evidencia a existência de um horizonte mais lixiviado nessas profundidades.

A maior concentração de zinco neste perfil se localiza no horizonte correspondente à parte superior da zona saturada.

Quando se comparam as concentrações de zinco, presentes nos diferentes horizontes deste perfil, com os respectivos teores de argila (Figura 49a), verifica-se que não há correlação visível ao longo do perfil.

FIGURA 48: CONCENTRAÇÕES DE ZINCO NO PERFIL-E

Observa-se alguma relação entre os teores desse metal, presentes no perfil-E, com o ferro (Figura 49b), até a profundidade de 2,17 m. Nesse gráfico, ocorre um certo paralelismo nos teores desses compostos até essa profundidade, abaixo da qual o zinco se eleva e o ferro diminui.

Em relação aos teores de matéria orgânica (Figura 49c), que diminuem com a profundidade, o zinco apesar de apresentar dois horizontes de acumulação, mantém um certo paralelismo.

FIGURA 49: VARIAÇÕES DOS TEORES DE ZINCO, ARGILA, FERRO E MATÉRIA ORGÂNICA COM A PROFUNDIDADE NO PERFIL-E

Assim, não se pode apontar, neste perfil, o mecanismo predominante na retenção do zinco.

O metal presente nos horizontes deste perfil se deve aos teores da rocha original e ao pequeno acréscimo por atividades antrópicas, responsáveis pelos baixos teores verificados neste local.

b) Zinco nas águas da zona não saturada

Os resultados das análises do zinco das águas amostradas nas cápsulas porosas referentes ao perfil-E constituem a Tabela 52.

Por insuficiência de volumes amostrados não se dispõe de um quadro completo dos resultados de todas as profundidades, o que dificulta a interpretação do comportamento deste metal nessa zona.

MÊS	E1 (0,5m)	E2 (1,0m)	E3 1,5m)	E4 (2,0m)
FEV/92				0,1
MAR				0,1
ABR			1,6	2,2
MAI		3,3		3,2
JUN				2,0
JUL				1,9
AGO				2,6
SET				0,7
OUT				0,6
NOV		5,3		1,8
DEZ			2,4	2,7
JAN/93	1,1	2,3	1,3	1,9

Espaços em branco representam volume insuficiente para análises

TABELA 52: TEORES DE ZINCO (mg/l) NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-E

Entretanto, observa-se uma tendência de o metal apresentar teores mais elevados nas águas provenientes da profundidade 1,0m, podendo corresponder a um horizonte que está liberando esse elemento.

Quando se compara com o gráfico da Figura 48 (página 113), verifica-se que abaixo dessa profundidade, ocorre aumento na retenção do zinco pelo material sólido, relacionado com a presença da argila, compostos de ferro e matéria orgânica.

FIGURA 50: VARIAÇÕES DOS TEORES DE ZINCO NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-E - MÊS DE JANEIRO DE 1993

Com os teores de zinco presentes no mês de janeiro, quando se obteve uma amostragem completa de águas desta zona, foi elaborado o gráfico da Figura 50, onde não se notam tendências nítidas quanto ao aumento ou diminuição dos valores com a profundidade.

c) Zinco nas águas da zona saturada

As águas coletadas no poço-E apresentaram teores detectáveis de zinco nos meses de fevereiro, agosto e setembro, com 0,1 mg/l, muito abaixo do padrão, 5,0 mg/l, estabelecido Ministério da Saúde (1976), Estado de São Paulo (1978) e EPA - Environmental Protection Agency - (1976).

5.2.4.4. Zinco no perfil-U

a) Zinco no material sólido

A análise do conteúdo de zinco presente nos horizontes relativos ao perfil-U forneceu os resultados que compõem a Tabela 53.

Os valores das concentrações apresentadas para o zinco nos horizontes deste perfil, de 27,38 a 69,24 ppm, se situam abaixo ou próximos do valor de 60 ppm proposto por URE & BERROW (in: SALOMONS & FÖRSTNER, 1984).

No horizonte mais profundo, correspondente às profundidades 5,50 e 5,64 m, o metal se apresenta com a maior valor na sua concentração.

AMOSTRA	PROFUNDIDADE(m)	Zn (ppm)
U-1	0,00 - 0,25	27,38
U-2	0,25 - 0,50	38,06
U-3	0,50 - 0,95	43,67
U-4	1,90 - 2,20	47,08
U-5	2,30 - 2,40	23,76
U-6	2,40 - 3,20	24,25
U-7	3,20 - 5,30	59,80
U-8	5,30 - 5,40	57,55
U-9	5,50 - 5,64	69,24

TABELA 53: CONCENTRAÇÕES DE ZINCO NO PERFIL-U

As variações dos teores com a profundidade, apresentadas na Figura 51 evidenciam a existência de dois horizontes de acumulação muito nítidos, localizados nas profundidades de 0,25 a 2,20 m e abaixo de 3,20, alcançando a zona saturada.

FIGURA 51: CONCENTRAÇÕES DE ZINCO NO PERFIL-U

Quando se comparam as concentrações desse metal com a argila (Figura 52a), observa-se uma forte correlação ao longo de todo o perfil. Esse comportamento, também observado no perfil-E, indica a retenção do metal por esse constituinte do solo.

A relação entre os teores de zinco e compostos de ferro é nítida (Figura 52b) e indica que esses constituintes podem ser os responsáveis pela retenção do zinco em todo o perfil. Esse mecanismo está em concordância com as análises que mostram a

presença de goethita entre os principais minerais presentes abaixo da profundidade de 5,30 m (Figura 12, página 53).

Não foram observadas relações entre as concentrações de zinco e a matéria orgânica (Figura 52c), que diminui gradativamente com a profundidade, enquanto o metal, em geral, aumenta, registrando as maiores concentrações na parte mais profunda do perfil.

FIGURA 52: VARIAÇÕES DOS TEORES DE ZINCO, ARGILA, FERRO E MATÉRIA ORGÂNICA COM A PROFUNDIDADE NO PERFIL-U

b) Zinco nas águas da zona não saturada

Os resultados das análises de zinco realizadas nas águas da zona não saturada, amostradas pelas 9 cápsulas porosas relativas ao perfil-U, compõem a Tabela 54.

Este quadro também se encontra incompleto, em virtude do volume muito reduzido que foi coletado nas cápsulas. Entretanto, é possível se verificar que os teores de zinco se apresentam de maneira geral mais elevados nas maiores profundidades.

A cápsula correspondente à profundidade de 4,0 m foi a que apresentou água com a maior concentração, cerca de 18,0 mg/l.

Com os resultados dos meses em que foi possível amostrar água de pelo menos quatro profundidades da zona não saturada, foram elaborados gráficos para se identificar a evolução dos teores em função da profundidade e da estação do ano.

MÊS	U-1 (0,5m)	U-2 (1,0m)	U-3 (1,5m)	U-4 (2,0m)	U-5 (2,5m)	U-6 (3,0m)	U-7 (3,5m)	U-8 (4,0m)	U-9 (4,5m)
FEV / 92		1,4					0,2	2,5	
MAR									
ABR								4,5	4,5
MAI					2,7	0,8	6,3	2,4	10,8
JUN	1,1			3,1		1,8			
JUL						1,9			2,7
AGO				2,5					
SET									
OUT									2,8
NOV			1,9	0,2	5,6			18,0	6,5
DEZ									5,8
JAN / 93									2,2

Espaços em branco representam volume insuficiente para análise
(Teores em mg/l)

TABELA 54: TEORES DE ZINCO (mg/l) NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-U

Nesses gráficos pode-se observar o aumento dos teores de zinco com a profundidade, como o que ocorre com as concentrações da parte sólida (Figura 51, página 120).

Maio e novembro foram meses situados em períodos em que o solo se apresentou relativamente mais úmido (Figura 14, página 58), o que possibilitou a transferência do metal contido nos horizontes para a fase líquida.

Em maio, dentro do contexto observado no Perfil-E, quando as águas da zona não saturada, nas maiores profundidades, circulam para o aquífero, é forte o aumento dos teores nessas profundidades (Figura 53a).

Esse aumento relaciona-se com as concentrações do metal na parte sólida, presente abaixo de 3,20 m.

FIGURA 53: CONCENTRAÇÕES DE ZINCO NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-U - MESES DE MAIO (a) E NOVEMBRO (b)

Em novembro, o movimento das águas desta zona, em direção ao aquífero, em profundidades maiores possibilita a maior concentração de zinco na profundidade de 4,0 m (Figura 53b), onde se situa o horizonte mais enriquecido desse metal.

Com esses dados, não é possível verificar uma possível influência do regime de chuvas e o seu conteúdo de zinco.

c) Zinco nas águas da zona saturada

Os resultados das análises de zinco nas águas do aquífero no poço-U compõem a Tabela 55.

Este poço apresentou teores mais elevados do que o poço-E, chegando a apresentar, no mês de novembro, 1,9 mg/l. Esse teor, entretanto está abaixo do valores estabelecido de 5,0 mg/l pelo Ministério da Saúde (1977), Estado de São Paulo (1978) e EPA (1976).

MÊS	Zn (mg/l)
MAR / ⁹²	n.d.
ABR	0,2
MAI	0,2
JUN	0,1
JUL	0,5
AGO	0,3
SET	0,8
OUT	0,6
NOV	1,9
DEZ	0,3
JAN / ⁹³	n.d.

n.d. = não detectado

TABELA 55: TEORES DE ZINCO NAS ÁGUAS DO AQUÍFERO NO POÇO-U

O gráfico da Figura 54 mostra um aumento mais pronunciado nos teores de zinco a partir do início do período das precipitações. Esse fato é explicado pela mobilização do zinco contido no solo, pelas águas infiltradas, e sua transferência para a zona saturada.

FIGURA 54 : VARIAÇÕES NOS TEORES DE ZINCO NAS ÁGUAS DO POÇO-U, DE MARÇO DE 1992 A JANEIRO DE 1993, E QUANTIDADES FORNECIDAS PELAS CHUVAS

5.2.5. ELEMENTOS MAIORES

Os processos de alteração das rochas resultam, para as águas da zona não saturada, em acréscimos de solutos em concentrações que dependem da natureza da rocha original e das condições geoquímicas do meio. A composição química dessas águas varia, portanto, em função do clima, litologia, topografia, cobertura vegetal e tempo.

Em terrenos em que ocorrem rochas cristalinas, como a área estudada, espera-se a predominância do Ca^{2+} e Mg^{2+} , em virtude de sua disponibilidade nos minerais, e do HCO_3^- , que também resulta de processos bioquímicos.

Em zonas agrícolas, entretanto esses compostos podem apresentar elevação de seus teores em decorrência do emprego de adubos, orgânicos ou químicos, e outros produtos.

A introdução de fertilizantes orgânicos produz um forte aumento na população de bactérias do solo, e como consequência, maior consumo de nitrogênio. O nitrogênio portanto precisa ser suplementado pela adição do elemento na forma inorgânica.

Esse nitrogênio será liberado em grandes concentrações quando o equilíbrio do solo for restabelecido (HOUZIM et al., 1986).

A adição de fertilizantes químicos pode aumentar, nas águas das zonas saturada e não saturada, os teores de K^+ , Cl^- , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- e HPO_4 (HOUZIM, 1986).

5.2.5.1. Perfil-E

a) Elementos maiores nas águas da zona não saturada

As análises químicas desses produtos requerem um volume de água que, na maioria das vezes, não foi possível obter nas cápsulas porosas. Os resultados das dosagens de cátions das águas deste perfil constam da Tabela 56. O alumínio, também analisado, não se apresentou em teores detectáveis.

PROF(m)	MÊS	$\text{Ca}^{2+}(\text{mg/l})$	$\text{Mg}^{2+}(\text{mg/l})$	$\text{Na}^+(\text{mg/l})$	$\text{K}^+(\text{mg/l})$	$\text{Fe}_{\text{tot}}(\text{mg/l})$	$\text{Mn}^{2+}(\text{mg/l})$
2,0	JAN/92	15,9	6,9	2,1	10,8	< 0,2	0,34
2,0	JUN	24,0	9,7	2,8	12,8	< 0,2	0,71

TABELA 56: TEORES DE ELEMENTOS PRESENTES NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-E

Observam-se, em junho, mês de estiagem, concentrações mais elevadas para esses elementos.

Os resultados das águas da profundidade de 2,0 m, transformados em meq/l ou r (reacting value), forneceram as mesmas relações, nas duas análises, ou seja, no período de chuvas abundantes e na estiagem:

$$rCa > rMg > rK > rNa$$

O cálcio é o cátion mais abundante na água dessa profundidade, originado da alteração dos feldspatos presentes nos metarcósios originais.

O potássio, também fornecido pelos feldspatos, é retido pelas argilas, e sua presença não ocorre em grandes concentrações.

Embora esse elemento seja adicionado ao solo, na forma de fertilização química, o local onde se situa o perfil-E não recebeu diretamente esse composto.

As análises dos ânions principais, que foram possíveis executar com as águas provenientes desse perfil, constam da Tabela 57. Os ânions F^- , Br^- e PO_4^{3-} não foram detectados.

PROF(m)	MÊS	Cl^- (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	NO_2^- (mg/l)
1,5	JAN /92	2,89	70,48	3,00	1,80
2,0	JAN	6,02	78,18	1,16	n.d.
2,0	JUN	7,37	87,92	0,47	1,80

TABELA 57: TEORES DE ÂNIONS NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-E

O índice de troca de bases (i.t.b.) é outro parâmetro que pode ser calculado a partir dos teores de Cl^- , Na^+ e K^+ e fornece informações sobre o equilíbrio entre as soluções percolantes e o solo. Sua fórmula é:

$$i.t.b. = \frac{rCl - r(Na + K)}{rCl}$$

Os valores de i.t.b. obtidos para a profundidade de 2,0 m, em janeiro e junho, foram -1,14 e -1,18, respectivamente, quando não se verifica a influência das chuvas no processo de troca de bases nessa profundidade.

Esses valores negativos, esperados para rochas cristalinas, indicam que o solo está fornecendo metais alcalinos para a água dessa zona. A fertilização química também contribui para essa relação.

Como não foi possível dosar o HCO_3^- e o CO_2 no campo, em vista dos volumes reduzidos obtidos nas coletas, não são apresentadas as relações completas entre esses cátions.

O nitrato aparece em concentrações muito elevadas, representando a influência do manejo das culturas com o acréscimo de fertilizantes.

b) Dados físicos e elementos maiores nas águas da zona saturada

As medidas executadas no campo para a determinação da temperatura do ar e da água, pH, Eh e condutividade elétrica, forneceram os resultados da Tabela 58.

Nesse poço, mais raso, os valores apresentados para o pH e Eh indicaram em todos os meses, a presença de águas ácidas e oxidantes, condições que favorecem a formação de compostos ferruginosos.

MÊS	TEMPERATURA AR (°C)	TEMPERATURA ÁGUA (°C)	pH	Eh (mV)	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA (mS/cm, a 25°C)
FEV/92	25,0	24,1	4,81	1,32	0,234
MAR	23,0	23,0	5,86	0,56	0,188
ABR	22,0	23,0	4,75	1,19	0,178
MAI	24,3	23,0	5,07	1,54	0,209
JUN	20,4	21,6	5,17	0,93	0,204
JUL	25,0	20,9	4,72	1,14	0,196
AGO	25,8	20,6	4,96	1,00	0,194
SET	17,3	20,1	4,62	1,22	0,188
OUT	23,1	20,6	5,10	1,01	0,130
NOV	26,8	21,7	4,39	1,41	0,180
DEZ	25,7	22,5	4,25	1,87	0,228
JAN/93	24,3	23,2	5,47	1,08	0,311

TABELA 58: DADOS FÍSICOS DAS ÁGUAS DO AQÜÍFERO NO POÇO-E, DURANTE O PERÍODO DE FEVEREIRO DE 1992 A JANEIRO DE 1993

Para o cálculo da quantidade de sólidos totais dissolvidos, STD, proporcionais à condutividade elétrica, presentes nas águas dos poços, utilizou-se a relação:

$$\text{STD} = \text{AC}$$

onde A é um fator de conversão que varia entre 0,55 e 0,75 (FREEZE & CHERRY, 1979), conforme a composição da solução e C é a condutividade elétrica.

Os valores da condutividade elétrica, convertidos em STD, adotando-se para A o valor de 0,65, fornecem valores que variam de 117 a 148 mg/l para as águas desse poço.

A Tabela 59 contém os resultados das dosagens dos elementos maiores presentes nas águas do poço-E.

As concentrações do cálcio, magnésio, sódio e potássio presentes nas águas deste poço foram convertidas em meq/l (miliequivalente por litro, para se avaliar a participação dos mesmos na composição das águas e permitir a classificação pelo Diagrama de Piper.

MÊS	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Na ⁺ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Fe _{tot} (mg/l)	Mn ²⁺ (mg/l)
FEV/ ₉₂	5,9	15,3	4,1	7,7	1,7	0,44
MAR	4,5	14,0	5,0	8,2	< 0,2	0,04
ABR	4,6	19,5	4,7	7,9	0,3	< 0,01
MAI	4,2	18,1	5,2	7,6	< 0,2	< 0,01
JUN	4,0	18,1	5,2	7,4	< 0,2	< 0,01
JUL	3,7	17,0	5,1	7,0	< 0,2	< 0,01
AGO	2,9	17,7	5,0	6,2	< 0,2	< 0,01
SET	3,4	15,3	5,2	6,9	< 0,2	< 0,01
OUT	3,3	14,9	5,1	6,7	< 0,2	< 0,01
NOV	4,0	17,0	5,2	7,5	< 0,2	< 0,01
DEZ	5,7	25,7	5,5	8,7	< 0,2	< 0,01
JAN/ ₉₃	5,5	27,5	5,3	8,8	< 0,2	< 0,01

TABELA 59: TEORES DE ELEMENTOS MAIORES NAS ÁGUAS DA ZONA SATURADA DO PERFIL-E

As relações entre esses compostos estão expressas na Tabela 60. As águas deste poço durante o período do estudo, não apresentaram teores de alumínio detectáveis, sendo que o ferro e o manganês aparecem com teores muito reduzidos.

Observa-se por essa tabela que o magnésio é o cátion predominante em todas as épocas do ano, enquanto os outros apresentaram variações durante esse período.

O potássio quase sempre foi o cátion, que ocorreu em menores teores. O acréscimo desse elemento, que constitui um dos nutrientes das plantas, não provocou alterações nos teores da água subterrânea nesse poço.

MÊS	RELAÇÕES
FEV/ ⁹²	$rMg > rCa > rK > rNa$
MAR	$rMg > rCa > rNa > rK$
ABR	$rMg > rCa > rNa > rK$
MAI	$rMg > rNa > rCa > rK$
JUN	$rMg > rNa > rCa > rK$
JUL	$rMg > rNa > rCa > rK$
AGO	$rMg > rNa > rK > rCa$
SET	$rMg > rNa > rK > rCa$
OUT	$rMg > rNa > rK > rCa$
NOV	$rMg > rNa > rCa > rK$
DEZ	$rMg > rCa > rNa > rK$
JAN/ ⁹³	$rMg > rCa > rNa = rK$

TABELA 60: RELAÇÕES ENTRE OS CÁTIOS NAS ÁGUAS DA ZONA SATURADA DO PERFIL-E

Os ânions mais comuns, presentes nas águas deste poço apresentaram concentrações que constam na Tabela 61.

Esses resultados mostram a influência das práticas agrícolas, quando se verificam aumentos nos teores de nitrato.

MÊS	Cl ⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	CO ₂ (mg/l)
FEV / ⁹²	7,91	58,82	0,50	73,2	62,7
MAR	7,78	62,89	0,56	61,0	73,7
ABR	8,11	73,25	0,38	61,0	60,5
MAI	8,17	70,84	0,39	79,3	77,0
JUN	8,89	80,48	0,36	36,6	55,0
JUL	9,30	75,75	0,42	36,6	69,3
AGO	9,18	73,34	0,49	109,8	84,7
SET	8,88	69,48	0,52	24,4	65,4
OUT	8,34	65,86	0,43	67,1	94,6
NOV	8,90	78,18	0,43	54,9	82,5
DEZ	10,12	108,00	0,43	67,1	78,1
JAN / ⁹³	10,98	109,01	0,40	67,1	91,3

TABELA 61: TEORES DE ÂNIOS NAS ÁGUAS DA ZONA SATURADA DO PERFIL-E

Nas águas deste poço as concentrações de F^- , Br^- , NO_2^- e PO_4^{3-} não se apresentaram em níveis possíveis de serem detectados pela metodologia empregada.

Em dezembro e janeiro, com intensas precipitações, ocorre a migração desses produtos para a zona saturada, por serem ambos muito moveis, registrando os mais altos teores.

Em agosto, durante o período de estiagem, o HCO_3^- tem um pronunciado aumento, podendo representar a participação de águas mais concentradas da zona não saturada.

Os valores das concentrações desses ânions foram convertidos em meq/l e permitiram a elaboração da Tabela 62, onde estão as relações entre esses compostos.

MÊS	RELAÇÕES
FEV/92	$rHCO_3 > rNO_3 > rCl > rSO_4$
MAR	$rNO_3 > rHCO_3 > rCl > rSO_4$
ABR	$rNO_3 > rHCO_3 > rCl > rSO_4$
MAI	$rHCO_3 > rNO_3 > rCl > rSO_4$
JUN	$rNO_3 > rHCO_3 > rCl > rSO_4$
JUL	$rNO_3 > rHCO_3 > rCl > rSO_4$
AGO	$rHCO_3 > rNO_3 > rCl > rSO_4$
SET	$rNO_3 > rHCO_3 > rCl > rSO_4$
OUT	$rHCO_3 > rNO_3 > rCl > rSO_4$
NOV	$rNO_3 > rHCO_3 > rCl > rSO_4$
DEZ	$rNO_3 > rHCO_3 > rCl > rSO_4$
JAN/93	$rNO_3 > rHCO_3 > rCl > rSO_4$

TABELA 62: RELAÇÕES ENTRE ÂNIONS MAIORES NAS ÁGUAS DA ZONA SATURADA DO PERFIL-E

As porcentagens, em meq/l, dos cátions e ânions citados, foram lançadas no Diagrama de Piper, onde essas águas se classificaram como cloretadas magnesianas (Figura 55), indicando forte presença do nitrato.

A classificação das águas por esse diagrama utiliza o somatório dos ânions Cl^- e NO_3^- e, no caso, resulta em águas cloretadas, mesmo com a predominância do nitrato sobre o cloreto.

FIGURA 55: CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS DO AQUÍFERO NO POÇO-E PELO DIAGRAMA DE PIPER

Os ânions Cl^- e SO_4^{2-} mantiveram-se como os menos abundantes durante todo o período do estudo, enquanto que o HCO_3^- e o NO_3^- participaram da composição das águas alternando-se em abundância.

5.2.5.2. Perfil-U

a) Elementos maiores nas águas da zona não saturada

Os teores apresentados pelas águas deste perfil constituem a Tabela 63. O alumínio, presente nestas águas, não apresentou concentrações detectáveis pelo método empregado.

PROF(m)	MÊS	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Fe_{tot} (mg/l)	Mn^{2+} (mg/l)
2,5	MAI/92	8,1	< 0,5	0,3	0,8	< 0,2	< 0,01
3,0	JUN	57,1	22,3	3,9	39,0	< 0,2	< 0,01
4,0	FEV	42,5	16,4	4,7	20,0	< 0,2	< 0,07
4,0	MAI	45,3	17,6	5,0	22,0	< 0,2	0,08
4,5	JAN	26,3	44,4	7,8	17,0	< 0,2	0,08
4,5	JUL	19,9	24,7	7,0	13,8	< 0,2	< 0,01

TABELA 63: TEORES DE ELEMENTOS NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA NO PERFIL-U

Neste perfil, os valores das concentrações desses elementos são, em geral, maiores do que os registrados no perfil-E. Verifica-se um aumento generalizado das concentrações com a profundidade. Com os resultados desta tabela, foram elaboradas as relações entre os teores, depois de transformados em meq/l, constantes na Tabela 64.

MÊS	PROFUNDIDADE(m)	RELAÇÕES
MAR /92	2,5	$rCa > rMg > rK > rNa$
JUN	3,0	$rCa > rMg > rK > rNa$
FEV	4,0	$rCa > rMg > rK > rNa$
MAI	4,0	$rCa > rMg > rK > rNa$
JAN	4,5	$rMg > rCa > rK > rNa$
JUL	4,5	$rMg > rCa > rK > rNa$

TABELA 64: RELAÇÕES ENTRE O Ca, K, Mg E Na NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-U

Estas relações indicam que, tanto nos períodos de chuvas intensas como na estiagem, o cálcio predomina nas soluções do solo, seguido do magnésio, até a profundidade de 4,0 m.

A partir desse nível, ocorre uma inversão, quando a água se enriquece de magnésio, na profundidade de 4,5 m.

Utilizando ainda os valores de r , o cálculo do índice de troca de bases para este perfil apresentou os valores que constam da Tabela 65.

MÊS	PROFUNDIDADE(m)	I.T.B.
MAI /92	2,5	- 0,50
JUN	3,0	- 0,58
MAI	4,0	- 2,12

TABELA 65: ÍNDICES DE TROCA DE BASES DO PERFIL-U

Estes valores, esperados, representam uma situação em que o solo está fornecendo os alcalinos para a água, possivelmente aumentados pela adição de potássio como fertilizante.

Observa-se ainda que ocorre um aumento no i.t.b., com a profundidade, em valor absoluto, o que pode representar uma circulação mais rápida neste horizonte, depois que a água atravessou um nível mais argiloso (Figura 07, página 46).

Neste perfil as análises de ânions forneceram os dados da Tabela 66, que convertidos em meq/l também permitiram deduzir as relações da Tabela 67.

PROF(m)	MÊS	Cl ⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	F ⁻ (mg/l)	NO ₂ ⁻ (mg/l)
2,5	MAI/92	0,81	2,31	2,62	0,35	n.d.
3,0	JUN	26,29	239,28	11,65	n.d.	n.d.
4,0	MAI	8,79	197,08	3,78	n.d.	n.d.

n.d. = não detectado

TABELA 66: TEORES DE ÂNIONS NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-U

MÊS	PROFUNDIDADE (m)	RELAÇÕES
MAI / 92	2,5	rSO ₄ > rNO ₃ > rCl
JUN	3,0	rNO ₃ > rCl > rSO ₄
MAI	4,0	rNO ₃ > rCl > rSO ₄

TABELA 67: RELAÇÕES ENTRE O Cl⁻, NO₃⁻ E SO₄²⁻ NAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-U

O pequeno volume amostrado não permitiu a execução das dosagens de HCO₃⁻ e CO₂ neste perfil.

Estas relações indicam, para o mês de maio, portanto em período de poucas chuvas, a predominância do SO₄²⁻ na profundidade de 2,5 m, passando o NO₃⁻ a ser o ânion predominante abaixo desse nível. O predomínio do SO₄²⁻ no mês de maio é explicado pela aplicação de fertilizante, contendo esse composto, no mês anterior.

A ocorrência de poucas chuvas nesses meses é a responsável pela diminuição, no mês de maio, do sulfato na profundidade de 4,0 m.

A adição de fertilizantes é a responsável pela presença do NO₃⁻ em níveis mais profundos, já que este ânion é bastante móvel.

Embora a falta de análises completas não permitam uma classificação das águas dos dois perfis, os valores dos teores dos cátions, convertidos em porcentagem de meq, indicam serem calco-magnesianas.

b) Dados físicos e elementos maiores nas águas da zona saturada

Os valores das medidas de temperatura, da água e do ar, pH, Eh e condutividade elétrica, estão apresentados na Tabela 68.

MÊS	TEMPERATURA AR (°C)	TEMPERATURA ÁGUA (°C)	pH	Eh (mV)	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA (mS/cm, a 25°C)
FEV/92	25,0	22,0	4,40		
MAR	23,0	23,0	4,93	0,99	0,197
ABR	22,0	23,0	4,78	1,21	0,203
MAI	24,3	30,3	4,69	1,83	0,201
JUN	20,4	21,6	5,07	0,97	0,231
JUL	25,0	21,7	4,57	1,21	0,218
AGO	25,8	22,0	4,75	1,09	0,203
SET	17,3	20,7	5,19	0,93	0,205
OUT	23,1	21,5	4,99	1,00	0,194
NOV	26,8	20,9	4,03	1,62	0,534
DEZ	25,7	22,1	4,71	1,52	0,388
JAN/93	24,3	21,4	4,32	1,82	0,323

TABELA 68: DADOS FÍSICOS DAS ÁGUAS DO AQUÍFERO NO POÇO-U DURANTE O PERÍODO DE FEVEREIRO DE 1992 A JANEIRO DE 1993

As águas da zona saturada deste perfil, também apresentaram-se ácidas durante o período do estudo. Neste ponto, em condições oxidantes, a formação de minerais ferruginosos é favorecida. Os valores do STD, convertidos a partir da condutividade elétrica, forneceram as concentrações de 128 a 349 mg/l, maiores do que aqueles encontrados no poço-E.

Esse aumento na quantidade de STD no poço-U pode ser explicado por a lixiviação se processar mais fortemente neste perfil, localizado em nível topográfico mais elevado que o poço-E. O fluxo da água subterrânea de U para E, faz com que parte dos produtos lixiviados seja retida no trajeto.

As análises dos cátions predominantes, realizadas com as águas do poço-U, forneceram os valores que compõem a Tabela 69.

Neste poço, atravessando maior espessura de solo, observa-se que os teores dos cátions se apresentam com maiores concentrações do que os registrados no poço-E.

MÊS	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Na ⁺ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Fe _{tot} (mg/l)	Mn ²⁺ (mg/l)
MAR/92	4,5	14,3	5,3	8,8	0,3	0,01
ABR	6,0	28,1	4,8	10,3	< 0,2	0,24
MAI	5,6	26,5	5,3	9,8	< 0,2	< 0,01
JUN	4,4	23,1	3,4	9,0	< 0,2	0,34
JUL	3,7	21,4	3,0	8,2	< 0,2	< 0,01
AGO	2,9	19,9	2,6	7,9	< 0,2	< 0,01
SET	5,2	18,6	2,5	7,9	< 0,2	< 0,01
OUT	3,7	21,9	2,9	8,0	< 0,2	< 0,01
NOV	14,7	38,1	6,5	17,0	< 0,2	0,55
DEZ	15,2	28,0	5,8	16,0	< 0,2	0,44
JAN/93	5,8	25,9	4,0	10,3	< 0,2	0,06

TABELA 69: TEORES DE ELEMENTOS MAIORES NAS ÁGUAS DA ZONA SATURADA DO PERFIL-U

Os teores destes cátions, convertidos em meq/l e em porcentagens, permitiram estabelecer as relações da Tabela 70.

Essas relações mostram o domínio do magnésio em todas os meses do ano estudado, ocorrendo variações, em termos de abundância, entre os outros três cátions.

MÊS	RELAÇÕES
MAR / 92	rMg > rCa = rK > rNa
ABR	rMg > rCa > rK > rNa
MAI	rMg > rCa > rK > rNa
JUN	rMg > rK > rCa > rNa
JUL	rMg > rK > rCa > rNa
AGO	rMg > rK > rCa > rNa
SET	rMg > rCa > rK > rNa
OUT	rMg > rK > rCa > rNa
NOV	rMg > rCa > rK > rNa
DEZ	rMg > rCa > rK > rNa
JAN / 93	rMg > rCa > rK > rNa

TABELA 70: RELAÇÕES ENTRE OS CÁTIONS MAIORES NAS ÁGUAS DA ZONA SATURADA DO PERFIL-U

No perfil atravessado por esse poço ocorre uma variação das águas da zona não saturada, que evoluem de mais cálcicas nos horizontes superiores para mais magnesianas em profundidade (Tabela 64, página 133). Esse predomínio se mantém na água subterrânea.

Comparando-se os teores desses cátions apresentados pelas águas dos dois poços, verifica-se que, com exceção do sódio, os demais apresentaram em geral concentrações mais elevadas no poço-U.

O potássio, cátion facilmente retido na estrutura dos argilominerais, apresentou menores teores nas águas do poço-E, cujo perfil é ligeiramente mais argiloso que em U.

Esse elemento também é acrescentado como fertilizante, diretamente sobre o perfil U, justificando os valores mais elevados em suas águas.

Os resultados das análises dos ânions maiores constituem a Tabela 71.

As águas deste poço apresentam-se poluídas pelo nitrato, com teores muito elevados. Esses valores foram superiores aos encontrados no poço-E, mais raso, o que indica a grande mobilidade do ânion nesse local, onde a introdução de fertilizantes químicos e orgânicos é freqüente.

As concentrações de cloreto neste poço se mostraram quase sempre inferiores às do poço-E. O poço-U atravessa um perfil mais espesso que o perfil-E, com menor influência antrópica. Para os demais ânions, o comportamento foi semelhante nas águas dos dois poços.

MÊS	Cl ⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	CO ₂ (mg/l)
MAR/92	4,83	79,77	2,11	48,8	66,0
ABR	6,15	138,26	0,39	73,2	52,8
MAI	6,21	131,56	0,15	91,5	80,3
JUN	5,53	104,31	0,22	30,5	79,2
JUL	5,15	103,11	0,22	24,4	51,7
AGO	4,71	95,24	0,25	30,5	62,7
SET	5,64	118,10	0,19	18,3	60,5
OUT	5,17	110,48	0,44	36,6	77,0
NOV	11,18	213,33	0,39	54,9	83,6
DEZ	9,02	161,42	0,20	30,5	80,3
JAN/93	11,15	125,62	0,24	61,0	71,5

TABELA 71: ÂNIONS PRESENTES NAS ÁGUAS DA ZONA SATURADA DO PERFIL-U

Os dois poços apresentaram valores semelhantes para os teores de HCO₃⁻. Esse comportamento evidencia a influência climática na presença desse ânion, maior do que os demais, que se apresentam com nítida influência antrópica.

Os valores dos teores, convertidos em meq/l, em porcentagens indicam as relações que são apresentadas na Tabela 72.

MÊS	RELAÇÕES
MAR /92	$rNO_3 > rHCO_3 > rCl > rSO_4$
ABR	$rNO_3 > rHCO_3 > rCl > rSO_4$
MAI	$rNO_3 > rHCO_3 > rCl > rSO_4$
JUN	$rNO_3 > rHCO_3 > rCl > rSO_4$
JUL	$rNO_3 > rHCO_3 > rCl > rSO_4$
AGO	$rNO_3 > rHCO_3 > rCl > rSO_4$
SET	$rNO_3 > rHCO_3 > rCl > rSO_4$
OUT	$rNO_3 > rHCO_3 > rCl > rSO_4$
NOV	$rNO_3 > rHCO_3 > rCl > rSO_4$
DEZ	$rNO_3 > rHCO_3 > rCl > rSO_4$
JAN /93	$rNO_3 > rHCO_3 > rCl > rSO_4$

TABELA 72: RELAÇÕES ENTRE OS ÂNIONS MAIORES PRESENTES NAS ÁGUAS DA ZONA SATURADA DO PERFIL-U

Observa-se que o nitrato predominou em todas as amostras, e as relações entre os outros ânions mantiveram-se constantes.

As porcentagens dos cátions e íons, em meq/l, foram lançadas no Diagrama de Piper (Figura 56), onde os pontos se concentraram no campo das águas cloretadas magnesianas, indicando claramente a influência da aplicação dos fertilizantes.

FIGURA 56: CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS DO AQUIFERO NO POÇO-U PELO DIAGRAMA DE PIPER

6. TRATAMENTO E INTEGRAÇÃO DOS RESULTADOS

6.1. TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Os gráficos que correlacionam o arsênio, cobre, chumbo e zinco com a argila, matéria orgânica e ferro, nos dois perfis, evidenciam relações nítidas, em grande parte, diante da análise visual.

Entretanto, a utilização de um modelo que represente essas relações, além da verificação da confiabilidade dos dados utilizados, asseguram que essas correlações estão, de fato, presentes.

Para se obter a relação funcional entre esses teores foi empregada a análise de regressão, levando em conta as profundidades em que os mesmos foram registrados. Este tipo de análise representa, portanto, todo o perfil, fornecendo parâmetros gerais de correlação.

Havendo regressão, isto é, quando os valores se ajustam segundo uma reta, curva, plano ou superfície (dependendo do tipo de regressão utilizada), com um bom coeficiente de explicação da realidade, pode-se afirmar que as relações ocorrem dentro dos limites aceitos.

6.1.1. PERFIL-E

6.1.1.1. Parte sólida

Com a utilização, no Perfil-E, da análise de regressão linear múltipla, para duas variáveis explicativas, foram obtidos os valores que compõem a Tabela 73.

	Ferro	Argila	MO*	Zn	Pb	Cu	As
As	0,4101	0,6426	0,3298	0,3816	0,3566	0,3287	1,0000
Cu	0,4536	0,4809	0,3300	0,5324	0,4542	1,0000	
Pb	0,4382	0,5620	0,4639	0,3780	1,0000		
Zn	0,3172	0,4219	0,5939	1,0000			
MO*	0,4238	0,4458	1,0000				
Argila	0,3583	1,0000					
Ferro	1,0000						

* Matéria Orgânica

Valor em **negrito** indica que existe regressão linear para o intervalo de confiança não inferior a 90%

TABELA 73: MATRIZ DE CORRELAÇÃO PARA REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA COM COEFICIENTES DE EXPLICAÇÃO PARA DUAS VARIÁVEIS EXPLICATIVAS - PERFIL-E

Os valores em negrito representam a existência de regressão linear com intervalo de confiança não inferior a 90%.

A aplicação da análise, com duas variáveis explicativas neste perfil, indica a existência de regressão apenas nas correlações entre o arsênio e a argila.

Quando se consideram três variáveis explicativas para a análise da regressão (Tabela 74), as melhores relações aparecem com o arsênio entre o ferro, argila, matéria orgânica e o arsênio e zinco, embora não ocorra regressão entre eles e os parâmetros considerados.

	MO	Argila	Ferro	As	Zn
Cu, Pb	0,4721	0,5730	0,4990	0,4569	0,5526
Cu, Zn	0,6527	0,5944	0,5635	0,6074	
Cu, As	0,3301	0,7336	0,6325		
Cu, Ferro	0,4794	0,4810			
Cu, Argila	0,5090				
Pb, Zn	0,6037	0,5664	0,4383	0,3823	
Pb, As	0,4646	0,7612	0,4775	0,4203	
Pb, Ferro	0,5113	0,7360			
Pb, Argila	0,5812				
Zn, As	0,6447	0,6769	0,4101		
Zn, Ferro	0,6185	0,4391			
Zn, Argila	0,6463				
As, Ferro	0,6132	0,6443			
As, Argila	0,7162				
Ferro, Argila	0,4928				

TABELA 74: MATRIZ DE CORRELAÇÃO PARA REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA COM COEFICIENTES DE EXPLICAÇÃO PARA TRÊS VARIÁVEIS EXPLICATIVAS - PERFIL-E

Considerando os valores maiores que 70% como explicação para as variações entre os teores, embora a regressão tenha confiabilidade menor que 90%, verifica-se correlações entre:

- Cu, As e argila
- Pb, As e argila
- As, argila e matéria orgânica

6.1.1.2. Relações entre o arsênio, cobre, chumbo e zinco presentes na parte sólida e nas águas da zona não saturada

Com as médias dos valores obtidos durante o ano de estudo, nas respectivas profundidades das cápsulas, dos teores de arsênio, cobre, chumbo e zinco, presentes nas águas da zona não saturada, foi realizada a análise de regressão linear para o cálculo dos coeficientes de explicação que resultaram na Tabela 75.

O arsênio não foi analisado em vista da descontinuidade de registros dos dados.

Metal	COEFICIENTE DE EXPLICAÇÃO	INTERVALO DE CONFIANÇA
Cu	0,8594	<90%
Pb	0,9243	ENTRE 95 E 99%
Zn	0,9649	>99%

TABELA 75: COEFICIENTES DE EXPLICAÇÃO PARA DUAS VARIÁVEIS EXPLICATIVAS COM TEORES DA PARTE SÓLIDA E DAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-E

Observa-se nessa tabela que a regressão entre os teores de cobre do solo e aqueles das águas da zona não saturada tem pouca confiabilidade., isto é, as concentrações do metal presentes no material sólido explicam os teores das águas, mas não existe regressão linear entre eles.

O chumbo e o zinco apresentam correlações fortes entre os teores das águas da zona não saturada e as da parte sólida.

6.1.2. PERFIL-U

6.1.2.1. Parte sólida

Os coeficientes de explicação resultantes da análise para duas variáveis aplicada aos teores presentes no Perfil-U constam da Tabela 76, onde os valores em negrito representam a existência da regressão para um intervalo de confiança não inferior a 90%.

	Ferro	Argila	MO*	Zn	Pb	Cu	As
As	0,6450	0,5430	0,6274	0,7583	0,6182	0,4895	1,0000
Cu	0,6831	0,3396	0,4314	0,5273	0,4271	1,0000	
Pb	0,8420	0,5268	0,5890	0,6992	1,0000		
Zn	0,6175	0,6630	0,7960	1,0000			
MO*	0,5738	0,5893	1,0000				
Argila	0,5874	1,0000					
Ferro	1,0000						

* Matéria orgânica

Valores em **negrito** indicam que existe regressão linear para o intervalo de confiança não inferior a 90%

TABELA 76: MATRIZ DE CORRELAÇÃO PARA REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA COM COEFICIENTES DE EXPLICAÇÃO PARA DUAS VARIÁVEIS EXPLICATIVAS - PERFIL-U

Neste perfil é muito mais nítida a correlação entre os elementos e compostos analisados, apresentando intervalos de confiança bastante elevados (Tabela 77).

Elemento	Argila(%)	Ferro(%)	MO(%)
As	90 a 95%	95 a 99%	90 a 95%
Cu	<90%	95 a 99%	<90%
Pb	<90%	>99%	90 a 95%
Zn	95 a 99%	90 a 95%	>99%

TABELA 77: INTERVALOS DE CONFIANÇA PARA AS REGRESSÕES ENTRE O As, Cu, Pb E Zn COM ARGILA, FERRO E MATÉRIA ORGÂNICA NO PERFIL-U

Comparando-se as tabelas 76 e 77, são notáveis as relações entre o arsênio e o ferro; o cobre e o ferro; o chumbo e o ferro e matéria orgânica.

O ferro, que neste perfil apresenta valores mais elevados que no Perfil-E, correlaciona-se mais evidentemente com os elementos estudados, indicando como o principal responsável pela retenção dos mesmos.

Quando se empregam três variáveis explicativas para a análise da regressão (Tabela 78), são muitas as relações em que a confiabilidade é superior a 95%, e, além de existir regressão, são elevados os valores do coeficiente de explicação.

	Matéria Orgânica	Argila	Ferro	As	Zn
Cu, Pb	0,6640	0,6084	0,8554	0,7099	0.7135
Cu, Zn	0,7960	0,6639	0,7596	0,7588	
Cu, As	0,6484	0,5492	0,7099		
Cu, Ferro	0,6841	0,6968			
Cu, Argila	0,6089				
Pb, Zn	0,8708	0,7760	0,8894	0,8398	
Pb, As	0,7085	0,6685	0,8708		
Pb, Ferro	0,8467	0,8584			
Pb, Argila	0,6775				
Zn, As	0,8875	0,8114	0,7871		
Zn, Ferro	0,7992	0,7244			
Zn, Argila	0,8657				
As, Ferro	0,6984	0,6663			
As, Argila	0,6344				
Ferro, Argila	0,6749				

Valores em **negrito** indicam que existe regressão linear para o intervalo de confiança não inferior a 90%

TABELA 78: MATRIZ DE CORRELAÇÃO PARA REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA COM COEFICIENTES DE EXPLICAÇÃO PARA TRÊS VARIÁVEIS EXPLICATIVAS - PERFIL-U

Como este perfil apresenta mais dados do que o Perfil-E, é possível observar mais facilmente tais relações e é possível verificar os graus de confiabilidade para os resultados dessas relações (Tabela 79).

Relação entre	intervalos de confiança
As, Pb e MO	90 a 95%
Cu, argila e Fe	90 a 95%
Cu, Pb e Fe	95 a 99%
Cu, Zn e MO	95 a 99%
Pb, Zn e MO	95 a 99%
Pb, Zn e argila	95 a 99%
Pb, Zn e Fe	>99%
Pb, argila e Fe	95 a 99%
Pb, As e Zn	95 a 99%
Pb, As e Fe	95 a 99%
Pb, Fe e MO	95 a 99%
Zn, argila e Fe	>99%
Zn, argila e MO	95 a 99%
Zn, As e MO	>99%
Zn, As e argila	95 a 99%
Zn, As e Ferro	95 a 99%
Zn, Ferro e MO	95 a 99%

TABELA 79: INTERVALOS DE CONFIANÇA PARA REGRESSÕES ENTRE O As, Cu, Pb E Zn COM FERRO, ARGILA E MATÉRIA ORGÂNICA, NO PERFIL-U

Comparando-se as tabelas 80 e 81, pode-se concluir que ocorrem no Perfil-U, fortes relações para o cobre com o ferro e para o chumbo com o ferro e matéria orgânica. O zinco também se correlaciona com a argila e matéria orgânica.

6.1.2.2. Relações entre o arsênio, cobre, chumbo e zinco presentes na parte sólida e nas águas da zona não saturada

A análise da existência de regressão com as médias dos teores mensais nas águas da zona não saturada resultaram nos valores da Tabela 80. Nesses cálculos o arsênio não foi analisado em vista da não continuidade de registros dos dados.

Metal	COEFICIENTE DE EXPLICAÇÃO	INTERVALO DE CONFIANÇA
Cu	0,9034	>99%
Pb	0,9166	>99%
Zn	0,6324	entre 90 e 95%

TABELA 80: COEFICIENTES DE EXPLICAÇÃO PARA DUAS VARIÁVEIS EXPLICATIVAS COM TEORES DA PARTE SÓLIDA E DAS ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA DO PERFIL-U

Todas as relações apresentaram regressão, entretanto o zinco contido nas águas é explicado, em relação àquele presente no material do perfil, apenas em 63%.

Os demais resultados apresentam intervalo de confiança superior a 99%, com mais de 90% de explicação entre os teores.

Observa-se, nessa tabela, que a regressão entre o cobre do solo e aquele das águas da zona não saturada tem menor confiabilidade. Esse fato pode ser justificado pelas elevadas quantidades desse metal que são adicionadas anualmente.

6.2. BALANÇO GERAL DO ARSÊNIO, COBRE, CHUMBO E ZINCO NOS PERFIS (E e U)

Os teores apresentados pelo arsênio, cobre, chumbo e zinco nos compartimentos estudados - águas de chuva, litera, pesticidas, meio sólido dos dois perfis e águas das zonas saturada e não saturada dos dois perfis-, fornecem o quadro da Tabela 81. Para o chumbo foi considerado como introdução o conteúdo presente nas águas de chuva.

a) ARSÊNIO

PERFIL	ESPESSURA (m)	FORNECIMENTO ANUAL (mg/m ²) PELAS CHUVAS PELOS PESTICIDAS		PRESENTE/RETIDO (mg) LITERA SOLO	LIXIVIADO (mg)
E*	2,96	0,4428	-	- 16,24 x 10 ³	36,0
U	6,40	0,4428	0,0002	3,696 24,96 x 10 ³	60,0

b) COBRE

PERFIL	ESPESSURA (m)	FORNECIMENTO ANUAL (mg/m ²) PELAS CHUVAS PELOS PESTICIDAS		PRESENTE/RETIDO (mg) LITERA SOLO	LIXIVIADO (mg)
E*	2,96	3,713	-	- 365,56 x 10 ³	2,120
U	6,40	3,713	1.720,0	283,622 3.728,06 x 10 ³	12,252

c) CHUMBO

PERFIL	ESPESSURA (m)	FORNECIMENTO ANUAL (mg/m ²) PELAS CHUVAS PELOS PESTICIDAS		PRESENTE/RETIDO (mg) LITERA SOLO	LIXIVIADO (mg)
E*	2,96	16,324	-	- 242,01 x 10 ³	3,02
U	6,40	16,324	0,00015	30,928 1.033,49 x 10 ³	3,832

d) ZINCO

PERFIL	ESPESSURA (m)	FORNECIMENTO ANUAL (mg/m ²) PELAS CHUVAS PELOS PESTICIDAS		PRESENTE/RETIDO (mg) LITERA SOLO	LIXIVIADO (mg)
E*	2,96	0,075	-	- 385,41 x 10 ³	5,0
U	6,40	0,075	0,032	98,2 722,53 x 10 ³	89,0

* ESTE PERFIL NÃO RECEBE DIRETAMENTE OS PRODUTOS PESTICIDAS E NÃO APRESENTA LITERA

TABELA 81: QUADRO GERAL DAS QUANTIDADES DE ARSÊNIO, COBRE, CHUMBO E ZINCO MOVIMENTADAS ANUALMENTE NO LOCAL DO ESTUDO

Os dois perfis apresentam concentrações semelhantes de matéria orgânica e argila, portanto estes fatores são responsáveis pelas diferenças registradas nas quantidades de arsênio retido.

No Perfil-U, o ferro, apesar de apresentar concentrações semelhantes às do Perfil-E na porção superior, contém um horizonte de acumulação situado na zona saturada, que pode explicar a retenção de alguns metais nesse perfil.

Esses resultados mostram que no Perfil-U, ocorre maior liberação dos metais estudados para o aquífero do que no Perfil-E.

O arsênio se apresenta em quantidades muito baixas nos compartimentos estudados e sua introdução pelas atividades agrícolas pode ser considerada inexpressiva (Figura 81a).

Esse elemento relaciona-se com os teores de argila nos dois perfis. Como não ocorrem diferenças substanciais nas concentrações deste composto do solo nos perfis, as diferentes quantidades lixiviadas de ambos podem expressar as diferentes espessuras da zona não saturada e as variações horizontais das rochas que compõem os terrenos onde se situam os dois pontos.

Os valores de cobre encontrados no Perfil-U são maiores que os do Perfil-E, com acúmulo maior no primeiro (Figura 81b). Essa característica evidencia a influência do acréscimo direto de pesticidas sobre o Perfil-U e a sua espessura maior. Por esses motivos a quantidade de metal liberada pelo Perfil-U também é maior.

No Perfil-E a retenção do cobre se relaciona com a matéria orgânica. Como as quantidades do metal introduzidas no Perfil-U são muito grandes, a retenção por esse material não se dá de forma proporcional, o que justifica a maior quantidade liberada pelo mesmo.

Em U os compostos ferruginosos, concentrados principalmente na zona saturada, em cuja parte superior o cobre se acumula, também não propiciam uma acumulação efetiva do metal.

No caso do chumbo (Tabela 81c), cuja origem principal não é a aplicação dos pesticidas, a pequena diferença nos conteúdos liberado anualmente pelos dois perfis, indica, além da fonte comum que é a atmosfera, processos semelhantes de retenção atuando: no Perfil-E, menos rico em ferro, a argila participa na retenção juntamente com os compostos ferruginosos. Estes compostos constituem o principal mecanismo de retenção no Perfil-U. A diferença nas quantidades lixiviadas pode ser explicada pela diferença na permeabilidade entre os dois perfis.

O zinco, originado principalmente da rocha alterada, apresenta diferenças justificadas pela diferença na litologia - em U é maior o enriquecimento de quartzo, e da permeabilidade do terreno (Tabela 81d).

6.3. CÁLCULO DA MOBILIDADE RELATIVA ENTRE O ARSÊNIO, COBRE, CHUMBO E ZINCO

Considerando a entrada (I) de produtos através da chuva e dos pesticidas (sem considerar as perdas pelo ar e por escoamento superficial), o material retido ou presente no solo (S) e a quantidade que é lixiviada (O), propõe-se utilizar a fórmula abaixo para se ter uma noção da mobilidade relativa entre esses metais:

$$\frac{1}{K_m} = \frac{S + I}{O}$$

onde:

K_m = mobilidade do metal

S = quantidade do metal presente no perfil de alteração (em mg)

I = quantidade do metal fornecida para o sistema (em mg)

O = quantidade do metal que é retirada pelas águas do aquífero

Essa fórmula foi empregada com os dados do Perfil-U, local onde a introdução de pesticidas é intensa.

Esses valores são referentes a uma área de 1m² e encontram-se na Tabela 82.

METAL	S (mg)	I (mg)	O (mg)	$K_m \times 1.000$
ARSÊNIO	$24,96 \times 10^3$	0,0002	60,0	2,1459
COBRE	$3.728,06 \times 10^3$	1.720,713	12,252	0,0032
CHUMBO	$1.033,49 \times 10^3$	16,3242	3,832	0,0037
ZINCO	$722,53 \times 10^3$	0,107	89,0	0,1232

TABELA 82: VALORES UTILIZADOS PARA O CÁLCULO DA MOBILIDADE RELATIVA ENTRE O ARSÊNIO, COBRE, CHUMBO E ZINCO

Assim, para as condições presentes no local do estudo, pode-se concluir que a mobilidade relativa desses metais tem a seguinte ordem:

O arsênio e o zinco, originários da alteração da rocha, são os mais móveis, em vista da ausência de mecanismos que proporcionam a retenção.

O cobre é, entre os metais estudados, o menos móvel no Perfil-U, mesmo considerando-se as grandes quantidades introduzidas pelos pesticidas. Dos processos apontados como retentores desse metal, a presença da matéria orgânica não é suficiente para impedir sua mobilidade e a argila não apresentou correspondência com os teores de cobre, constituindo os compostos ferruginosos os principais responsáveis pela retenção no perfil.

O chumbo, com menor mobilidade que o arsênio e zinco, neste perfil, também se associa aos compostos ferruginosos, principais compostos envolvidos na retenção, concentrados na zona saturada.

7. CONCLUSÕES

O local do estudo apresenta nas águas da zona não saturada concentrações mais elevadas de elementos maiores no período de poucas precipitações. O cálcio predomina nas águas mais próximas da superfície, e em profundidade o magnésio se torna o cátion mais abundante, sendo o cátion principal das águas do aquífero.

O perfil U, com atividades agrícolas mais intensas, tem aporte de potássio, o que proporciona uma modificação na ordem de predominância dos cátions principais.

As águas da zona saturada são cloretadas magnesianas, com forte influência dos acréscimos de compostos orgânicos e químicos, como fonte adicional de N, S e K.

A lixiviação do arsênio, cobre chumbo e zinco no perfil U é mais intensa que no perfil E, em consequência da permeabilidade maior do primeiro que permite circulação mais efetiva das soluções. A mobilidade relativa entre estes metais - $As > Zn > Pb > Cu$ - calculada considerando o perfil U, onde o manejo das culturas impõe maior introdução de pesticidas, indica que o arsênio e o zinco são mais fortemente lixiviados e o cobre mais intensamente retido no solo.

ARSÊNIO

O arsênio se apresentou, no material sólido - littera e solo -, nas soluções pesticidas e nas águas, em geral, com concentrações muito baixas.

Sua presença na chuva e na littera indicam pouca influência nos teores das águas das zonas não saturada e saturada, além da contribuição insignificante dos pesticidas aplicados.

As concentrações de arsênio no material sólido mostraram relações com as de argila e de ferro.

Na águas da zona não saturada, os teores diminuem nas épocas de chuvas mais intensas e aumentam no período em que o solo se apresenta mais seco.

Não se observando relações entre os teores do arsênio nas águas das chuvas e as variações dos teores das águas do aquífero, conclui-se que a presença do arsênio nos horizontes dos dois perfis, nas águas das zonas não saturada e saturada, se deve à rocha original.

A existência de regressão e bom poder de explicação, fornecidos pelo tratamento estatístico dos resultados, permite afirmar que no material sólido dos dois perfis, o arsênio se relaciona fortemente com compostos de ferro e matéria orgânica, isto é, o arsênio é retido nos horizontes mais ricos nestes compostos.

COBRE

Embora qualitativamente não ocorram diferenças notáveis entre os perfis E e U, em vista do manejo agrícola no último, ocorrem modificações que justificam as variações no comportamento do cobre.

Os pesticidas são os principais responsáveis pelas quantidades de cobre presentes no material sólido e águas, das zonas saturada e não saturada.

As chuvas fornecem pouca quantidade deste metal, comparando-se às presentes nos pesticidas aplicados. Portanto não interferem de maneira notável nas concentrações presentes no solo ou nas águas das zonas não saturada e saturada.

A matéria orgânica disposta sobre as culturas, onde se situa o perfil U retém grande parte do cobre introduzido, chegando a 446,43 ppm, diminuindo durante o período, constituindo assim uma fonte intermediária de transferência do metal para os horizontes do perfil.

Em razão da introdução diferenciada, atualmente, de produtos pesticidas nos dois perfis, o perfil U, que os recebe diretamente, apresenta uma concentração muito mais elevada de cobre no material sólido, até cerca de 419,51 ppm contra 116,88 ppm do perfil E.

Os dois perfis apresentam esse metal concentrado nas partes superiores, sendo que o perfil U apresenta um segundo horizonte de acumulação entre 3,20 e 5,40 m.

As concentrações de cobre presentes nas águas da zona não saturada refletem as precipitações de chuvas e a quantidade de metal presente no material sólido. A direção da circulação das águas, em direção do aquífero na maior parte dos meses, permite a transferência de parte do metal da porção superior do perfil para as zonas mais profundas.

No material sólido do perfil U, onde se processam aplicações de pesticidas, o cobre se acumula na parte superior da zona saturada, razão dos baixos teores encontrados nas águas do aquífero nesse ponto. Nesse horizonte, as condições oxidantes favorecem a precipitação do ferro e do cobre.

As águas do aquífero em perfil E, apesar deste não receber diretamente aportes de pesticidas, tem forte influência das aplicações nas áreas vizinhas. Esse fato é justificado pela espessura, menor, da zona não saturada que favorece a migração do metal até o aquífero.

As águas, em geral, não contêm teores muito elevados desse metal, que é em grande parte retido no material sólido. Nesses perfis, a matéria orgânica se concentra juntamente com o metal nas partes mais superficiais.

O quadro das análises estatísticas dos resultados confirma, para o material sólido, a retenção do cobre pelos compostos de ferro.

A mobilização do metal, entretanto, se processa de maneira mais rápida do que dos outros metais estudados. Esperar-se-ia ainda uma concentração menor de cobre no perfil E, que não recebe as aplicações diretas, o que não ocorre.

Com esse fato pode-se concluir que, no local estudado, o tempo de residência de cobre no solo é relativamente reduzido, com meia vida inferior a 1 ano.

CHUMBO

O perfil E apresentou concentrações de chumbo menores que o perfil U, sendo que este chega a atingir 131,55 ppm do metal nas partes mais profundas, já na zona saturada.

Ao longo do perfil, em geral, as porcentagens de matéria orgânica e da argila não estão relacionadas com a retenção do chumbo.

Nos dois perfis estudados, as concentrações no material sólido aumentam com a profundidade, contrariamente à expectativa de sua imobilização ocorrer no horizonte superficial.

As diferenças entre as quantidades do metal presentes no material sólido dos dois perfis é justificada pelas concentrações de compostos de ferro, que aumentam fortemente com a profundidade no perfil U, com o máximo na parte superior da zona saturada, abaixo da qual o chumbo desse material diminui acentuadamente.

O tratamento estatístico dos resultados do material sólido confirmam essa retenção do chumbo pelos compostos de ferro, sendo que os teores do metal presentes nesse meio e nas águas da zona não saturada se apresentam fortemente correlacionados.

Os teores das águas da zona não saturada aumentam com a profundidade e as águas do aquífero chegam a registrar teores acima do recomendado.

As transferências do metal para as águas são promovidas pelas chuvas. No início do período de precipitações o chumbo é mobilizado e registrado nas cápsulas mais superficiais, cujas profundidades não atingem o horizonte de acumulação do metal.

No local do estudo, nos compartimentos estudados, este metal não mostrou correlação com as atividades agrícolas atuais, podendo-se atribuir sua origem à participação atmosférica, na forma de partículas depositadas na superfície do solo e mobilizadas pelas chuvas.

ZINCO

Os teores de zinco presentes, tanto no material sólido, como nas águas em geral, estão dentro dos limites esperados, tendo sido observados valores muito baixos nas águas.

No solo, as concentrações do metal se associam à presença de argila, matéria orgânica e compostos de ferro. Pelo tratamento estatístico, é confirmada a retenção do metal nos horizontes mais ricos em matéria orgânica, nítida no perfil E, e em argila, no perfil U.

Nas águas da zona não saturada, os teores, quando detectados, se relacionam com o zinco presente no material sólido.

As quantidades desse metal, introduzidas pelas atividades agrícolas e pelas chuvas, são insignificantes, atribuindo-se aos teores da rocha original os valores de zinco deste local.

7.1. SÍNTESE (conclusões gerais)

O arsênio e zinco presentes nos locais estudados originam-se da rocha alterada, e o cobre e o chumbo são originados principalmente de pesticidas e atmosfera respectivamente.

Os solos estudados apresentam, em geral, características que não favorecem a retenção do arsênio, cobre, chumbo e zinco: baixas concentrações de matéria orgânica, predominância de caulinita entre os minerais de argila, permeabilidade relativamente elevada e predominância de movimentos descendentes das águas na zona não saturada.

Em climas tropicais a matéria orgânica tem uma evolução mais rápida, a caulinita é o argilomineral de menor capacidade de troca de cátions, o que promove a lixiviação de cátions. Em pH elevados, ao contrário dos observados nas águas estudadas, podem adquirir maiores quantidades de cargas negativas na superfície dos colóides e aumentar a troca de cátions.

Os argilominerais retêm o arsênio e, em parte, o zinco. A matéria orgânica é responsável pela retenção do cobre, nos horizontes superficiais, onde ocorre em maior quantidade.

Os principais responsáveis pela retenção do cobre, chumbo e zinco são os minerais ferruginosos. No perfil em que se apresentam em maior concentração é muito nítida essa relação, ficando esses metais retidos, por adsorção ou por precipitação, na parte superior da zona saturada.

A predominância de movimentos das águas da zona não saturada no sentido do aquífero produz a transferência e acúmulo dos metais nos horizontes inferiores.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALEXANDRE, G.A.L.; SZIKSZAY, M. & LIGO, C.V. - 1995 - Behaviour of copper in unsaturated and saturated zones in tropical climate originating from agricultural activities (State of São Paulo, Brazil). 8th International Symposium on Water-Rock Interaction, Vladvostok, Rússia.
- - 1995 - Behaviour of lead in the unsaturated zone in tropical climate (urban and agricultural area in the State of São Paulo, Brazil). XXVI International Association of Hydrogeologists Congress, Alberta, Canadá, B01/CD-ROM.
- ALLOWAY, B.J. (editor) - 1990 - Heavy metals in soils. Blackie & Son Ltd., Glasgow, 340p.
- ALMEIDA, F.F.M. de - 1964 - Fundamentos geológicos do relevo paulista. Boletim do Instituto Geológico, São Paulo 41: 169-263.
- - 1967 - Origem e evolução da plataforma brasileira. Boletim da Divisão de Geologia e Mineralogia, Rio de Janeiro, DNPM, 241:1-36.
- BATISTA, J.J.; SIMÕES, L.S.A.; OLIVEIRA, M.A.F. & SOUZA FILHO, E.S. - 1986 - Carta geológica do Estado de São Paulo, 1:50.000 Folha de Jundiaí. 1:1-15.
- BARRIUSO, E.; FELLER, C.; CALVET, R. & CERRI, C. - 1992 - Sorption of atrazine, terbutryn and 2,4-D herbicides in two Brazilian oxisols - Geoderma, Elsevier Publishers, B.V. Amsterdam, 53:155-167.
- BERTACHINI, A.C. - 1987 - Estudo das características hidrológicas dos terrenos cristalinos sob clima úmido na região de Jundiaí, em São Paulo. São Paulo, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (Dissertação de Mestrado), 105p.
- BOKONBAYEV, K.D.; GROSHEV, A.K., DETYNENKO, L.A.; ZINUROVA, Z.S. FILIN K.S. & SOLOMOVICH, G.V. - 1992 - Man-made geochemistry of the Kichi Kemin Valley. Geochemistry International, 29 (2):84-93.
- BRADY, N.C. - 1983 - Natureza e propriedades dos solos. Editora Freitas Bastos, Rio de Janeiro, 647p.
- BRASIL, MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, SERVIÇO NACIONAL DE PESQUISAS AGRONÔMICAS - 1960 - Levantamento de reconhecimento dos solos do Brasil: carta dos solos do Estado de São Paulo 1:500.000, mapas.
- BRASIL, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - 1985 - Censo Agrícola do Estado de São Paulo.

- BRASIL, Ministério da Agricultura e Reforma Agrária - 1987 - Pesticidas: métodos de análise e informações técnicas. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 860p.
- BRASIL, Ministério da Aeronáutica-Força Aérea Brasileira - 1992 - Relatórios mensais do clima no Aeroporto de Viracopos (SP), período de janeiro a dezembro de 1992 (inéditos).
- BROOKINS, D.G. - 1988 - Eh-pH diagrams for geochemistry. Spring-Verlag, USA, 176p.
- CAIRNEY, T. - 1987 - Reclaiming contaminated land. Blackie & Son Ltd. Great Britain, 260p.
- COSTON, J.A.; FULLER, C.C. & DAVIES, J.A. - 1992 - The search for a geochemical indicator of lead and zinc sorption in a sand and gravel aquifer, Falmouth, Massachusetts, USA. Proc. 7th Internat. Symposium on Water-Rock Interaction, Utah (USA): 42-44.
- DE ANDREA, M.M.; LORD, K.A.; BROMILOW, R.H. & RÜEGG, E.F. - 1980 - Degradação do Parathion (^{14}C) em dois solos do Estado de São Paulo. Rev. Bras. Ciência do Solo, 4:75- 78.
- DE ANDREA, M.M. & RÜEGG, E.F. - 1982 - Degradação do ^{14}C - Parathion in vitro por micro-organismos isolados de solo Gley Húmico. Rev. Bras. Ciências do Solo, 6:94-98.
- - 1985 - Efeito do conteúdo de água na persistência do DDT- ^{14}C em solo sob cerrado. Ciência e Cultura, 37(11): 1855-1858.
- FITZPATRICK, E.A. - 1986 - An introduction to Soil Science. Longman Scientific & Technical, England, 255p.
- FREEZE, R.A. & CHERRY, J.A. - 1979 - Groundwater. Prentice-Hall, New Jersey (USA), 604p.
- GALLO, J.R.; BATAGLIA, O.C.; & NAYNE MIGUEL, P.T. - 1971 - Determinação de Cu, Fe, Mn e Zn num mesmo extrato de planta por fotometria de chama de absorção. Bragantia, vol. no.30, no.no.16, 155-177.
- GONG, C. & DONAHOE, R.J. - 1992 - Interactions between heavy metals and silty loam in flow-through experiments. Proc. 7th. Internat. Symposium on Water-Rock Interaction, Utah (USA): 723-726.
- GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO, Coordenadoria de ação regional, Divisão de Geografia - 1979 - Plano cartográfico do Estado de São Paulo: Folha de Louveira 1:10.000.

- GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO, Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE), Diretoria de Planejamento e Controle - 1981 - Estudo de águas subterrâneas: região administrativa 5 - Campinas, São Paulo.
- , Conselho Estadual de Recursos hídricos - 1991 - Plano Estadual de Recursos Hídricos: Primeiro plano do Estado de São Paulo - síntese. Departamento de Águas e Energia Elétrica, São Paulo, 120p.
- , Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE) - 1991 - Cadastro de Poços da região de Valinhos (Listagem SIDAS). São Paulo inédito).
- GUENZI, W.D.; BLOODWORTH, M.E.; AHLRICHS, J.L.; CHESTERS, G. & NASH, R.G. (Editores) - 1981 - Pesticides in soil and water. Madison Society of America, Madison (USA), 550p.
- GUERRA, M.J. & DONAIRE, D. - 1982 - Estatística Indutiva: teoria e exercícios. Livraria Ciência e Tecnologia Editora, São Paulo, 311p.
- HASUI, Y & SADOWSKI, G.R. - 1976 - Evolução geológica do Pré-Cambriano na Região Sudeste do Estado de São Paulo. Revista Brasileira de Geociências, São Paulo, 6:182-200
- HELENE, C.G.; CAINELLI, U.C.B. & RÜEGG, E.F. - 1983 - Sorção dos herbicidas Metribuzin e Trifluralin em solos brasileiros. Rev.Bras. Ciência do Solo, 7:209-212.
- HIRATA, R.; LORD, K.A.; LUCHINI, L.C.; MESQUITA, T.B. & RÜEGG, E.F. - 1980 - The effects of added fertilizer and carbon source on the persistence of Carbaryl in two types of soil. Turrialba, 4(30): 399-403.
- HIRATA, R.; LUCHINI, L.C.; MESQUITA, T.B. & RÜEGG, E.F. - 1984 - Comportamento do ^{14}C - Carbaril em solos influenciados por aplicações sucessivas de inseticida e por adições de glicose e celulose. Brasília, Pesquisa Agropecuária Brasileira, 19 (1):79-84.
- HIRATA, R.; MESQUITA, T.B. & RÜEGG, E.F. - 1985 - The effect of water content on persistence of ^{14}C - Lindane in brazilians soils. An. Acad. Bras. Ciências, 57(4): 429-436.
- HOUZIM, V.; VÁVRA, J.; PEKNÝ, V.; VRBA, J. & STIBRAL, J. - 1986 - Impact of agricultural activities on ground water. Internat. Assoc. of Hidrogeologists, Hanover, Heise, vol. 5, 332p.
- JAHIRUDDIN, M.; CHAMBERS, B.J.; CRESSER, M.S. & LIVESEY, N.T. - 1992 - Effects of soil properties on the extraction of zinc. Geoderma, 52:100-208.
- JORGE, J.A. - 1969 - Solo: manejo e adubação (Compêndio de Edafologia), Manual prático da Ciência do Solo. Melhoramentos/EDUSP, São Paulo, 225p.

- KIMATI, H.; SOAVE, J.; ESKEES, A.B.; KUROSAWA, C.; BRIGNANI NETO, F. & FERNANDES, N.G. - 1986 - Guia de fungicidas agrícolas. Livroceres, Piracicaba (SP), 281p.
- KRAUSKOPF, K.B. - 1972 - Introdução à Geoquímica. Polígono/ Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2:311p.
- KUITERS, A.T. & MULDER, W. - 1992 - Gel permeation chromatography and Cu-binding of water-soluble organic substances from litter and humus layers of forest soils. *Geoderma*, Elsevier Publ. B.V., Amsterdam, 52: 1-15.
- KUNO, R.; HUMAYTÁ, M.R.H. & FILHA, M.T.O. - 1995 - Níveis de plumbemia de um grupo populacional e animais de propriedades vizinhas à Indústria Tonioli S.A., em Jacareí (SP). CETESB, São Paulo, 20p.
- LORD, K.A. HELENE, C.G.; DE ANDREA, M.M. & RÜEGG, E.F. - 1979 - Sorção e movimento de pesticidas em camadas delgadas de solos brasileiros. *Ciência e Cultura*, 31 (2): 174-178.
- MARSHALL, T.J. & HOLMES, J.M. - 1988 - Soil physics. Press Syndicate of Cambridge University, Cambridge, 374p.
- MONTEIRO, C.A.F. - 1973 - A dinâmica climática e as chuvas no Estado de São Paulo: estudo geográfico sob forma de atlas. Instituto Geográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 129p.
- MONCURE, G. & JANKOWSKI, P.A. - 1992 - The geochemistry of arsenic in reservoir sediments, Milltown, Montana, USA. *Proc. 7th Symposium on Water-Rock Interaction*, Utah (USA): 513-516.
- MONTORO, A.F. & NOGUEIRA, D.P. (coordenadores) - 1983 - Meio Ambiente e câncer. T.A. Queiroz, São Paulo, 261p.
- MOORE, J.W. & RAMAMOORTHY, Y. - 1984 - Heavy metals in natural waters. *Applied Monitoring and Impact Assessment*, Springer-Verlag, New York, 268p.
- MURRAY, J.W. & COGHLIN, B.R. - 1992 - Competitive adsorption: The effect of carbonate alkalinity on adsorption of lead, thorium and plutonium by goethite (α FeOOH). *Proc. 7th Internat. Symposium on Water-Rock Interaction*, Utah (USA):55-57.
- NARAYANASWAMY - 1986 - Geochemical trends in laterite profiles over anorthosite North Kerala, India. *Proceedings of the International Meeting "Geochemistry of the Earth Surface and Process of Mineral Formation"*, Granada, Spain, 197-206p.

- OLIVEIRA, A.M. & CORREIA FILHO, D. - 1981 - Ensaios de permeabilidade em solos: orientações para a sua execução no campo: Assoc. Bras. Geologia de Engenharia/Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo, 4:1-39.
- REICHARDT, K. - 1985 - Processos de transferência no sistema solo-planta-atmosfera. Fundação Cargill, Campinas (SP), 445p.
- PASCHOAL, A.D. - 1979 - Pragas, praguicidas e a crise ambiental: problemas e soluções. Fundação Getúlio Vargas, Rio de Janeiro, 102 p.
- PESTICIDE AND TOXICHEMICAL NEWS, 1994- Carbaryl section 18 exemption granted: cancer issue noted. CRC Press, Washington, 2(10):21.
- RÜEGG, E.F.; MESQUITA, T.B.; LUCHINI, L.C.; SAMPAIO, M.R.F.P.; BUSSAMRA, M. & ORTIZ, S.B. - 1987 - Retenção do Lindano aplicado a dois solos do município de São Paulo. Ciência e Cultura, 39(11) 1079-1083.
- SACHDEV, V.P.; LINDSAY, W.L. & DEB, D.L. - 1992 - Activity measurements of zinc in soils of different pH using EDTA. Geoderma, Elsevier Science Publishers, B.V. Amsterdam, 55:247-257.
- SALOMONS, W. & FÖRSTNER, U. - 1984 - Metals in the hydrocycle. Springer- Verlag, Germany, 449p.
- SCARDUA, R. (s/d) - Irrigação, 1a. parte. Departamento Editorial Centro Acadêmico Luiz de Queiroz, Piracicaba (SP), 296p.
- SILAMPÄÄ, M. - 1982 - Micronutrients and the nutrient status of soils: a global study. AO soils, Finlandia, 48:0-448p.
- SMITH, K.S.; FICKLIN, W.H.; PLUMLEE, G.S. & MEIER, A.L. - 1992 - Metal and arsenic partitioning between water and suspended sediment at mine-drenage sites in diverse geologic settings. Proc. 7th Symposium on Water-Rock Interaction Utah (USA): 443-447.
- SOUZA, H.B. & DERISIO, J.C. - 1977 - Guia técnico de coleta de amostras de água. CETESB, São Paulo, 257p.
- SUTCLIFFE, J.F. & BAKER, D.A. - 1976 - Plants and mineral salts. Edward Arnold, Great Britain, 60p.
- SUTCLIFFE, J.F. - 1989 - As plantas e os sais minerais. EPU - Editora Pedagógica Universitária Ltda., São Paulo, 80p.
- SZIKSZAY, M.; CONSONI, A.J.; GUIGUER, N.; HASSUDA, S.; KIMMELMANN, A.A.; SGAMBATO, F. & YOSHINAGA, S. - 1986 - Instalação de uma Estação Experimental para o estudo da dinâmica e da evolução da composição da água na zona não saturada. Rev. Águas Subterrâneas, São Paulo, 10:5-20.

- SZIKSZAY, M.; KIMMELMANN, A.A.; HYPOLITO, R.; FIGUEIRA, R.M. & SAMESHIMA, R.H. - 1990 - Evolution of the chemical composition of water passing through the unsaturated zone to groundwater at an experimental site at the University of São Paulo, Brazil. *Journal of Hydrology*, 118 (1/4): 175-190.
- SZIKSZAY, M.; ALEXANDRE, G.A.L.; HYPOLITO, R.; OGIHARA, S.H.; TOLEDO-GROKE, M.C.; FERNANDES, E.D.N. & ORLANDO, R.C. - 1992 - Preliminary methodology for the study of heavy metal mobility in the unsaturated zone in tropical climate. *Proc. 7th Internat. Symposium on Water-Rock Interaction*, Utah (USA): 757-759.
- SZIKSZAY, M.; ALEXANDRE, G.A.L.; HYPOLITO, R.; TOLEDO-GROKE, M.C.; SHIMIZU, D. & AGUIAR, D.M.O. - 1992 - Estudo do comportamento de metais pesados na zona não saturada (campus da Universidade de São Paulo, Brasil) - uma metodologia preliminar. *Compendio de Ponencias, Primer Congreso Hidrogeológico Latinoamericano*, Merida (Venezuela): 1-7.
- SZIKSZAY, M.; ALEXANDRE, G.A.L.; HYPOLITO, R.; TOLEDO-GROKE, M.C.; AGUIAR, D.M.O.; SHIMIZU, O. & FERNANDES, E.D.N. - 1992 - Metodologia preliminar para o estudo da mobilidade de metais pesados na zona não saturada em clima tropical. *Anais do 7º Congr. Bras. Águas subterrâneas*, Belo Horizonte (MG): 136-139.
- TEDESCO, M.J.; VOLKWEISS, S.J. & BOHNEN, H. - 1985 - Análises de solos, plantas e outros materiais. *Dep. de Solos, Fac. Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Bol. Téc. 5*, 188p.
- TOLEDO-GROKE, M.C. - 1986 - Intemperismo das rochas mineralizadas em cobre do Salobo 3A, Serra dos Carajás: mecanismos de alteração dos minerais primários e localização do cobre nos produtos secundários. *Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo (Tese de Doutorado)*
- TOLEDO, M.C.M.; SZIKSZAY, M.; ALEXANDRE, G.A.L.; HYPOLITO, R. & CARVALHO, E. R. - 1995 - Experimental study of retention of Zn, Co, Cu and Pb in the unsaturated zone in tropical climate. *XXVI International Association of Hydrogeologists Congress*, Alberta, Canadá.
- VALADARES, J.; LEPSCH, I.F. & KÜPPER, - 1971 - Levantamento pedológico detalhado da Estação Experimental de Jundiaí (SP). *Bragantia*, vol.30, no. 25, 337-385p.
- VAN OLPHEN, H. - 1975 - Soil components: inorganic components: water in soils. *Ed. John Gieseking, New York*, 2:497-527.

- ZACHARA, J.M.; COWAN, C.E. & RESCH, C.T. - 1991 - Sorption of divalent metals on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, USA, 55:1549-1562.
- WALTON-DAY, K.; FILIPEK, L.H. & PAPP, C.S.E. - 1990 - Mechanisms controlling Cu, Fe, Mn and Co profiles in peat of the Filson Creek Fen, northeastern Minnesota. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54:2933-2946.
- WERNICK, E. - 1978 - Contribuição a estratigrafia do Pré- Cambriano do leste do Estado de São Paulo e áreas vizinhas. *Rev. Bras. de Geociências*, São Paulo, 8:206- 216.
- WERNICK, E. & PENALVA, F. - 1978 - Contribuição ao conhecimento das rochas granitóides do sul do Brasil. *Rev. Bras. de Geociências*, São Paulo, 8 (2): 113-133.
- WHITEHEAD, N.E.; BARKE, J. & RANKIN, P. - 1990 - Anomalous Hg contents in soils of Niue Island, South Pacific. *Geochemical Journal*, 24:371-378.
- WILKENS, B.J. & LOCH, J.P.G. - 1992 - Retention processes of cadmium and zinc relevant in sandy soils affected by diffuse pollution. *Proc. 7TH Symposium on Water-Rock Interaction*, Utah (USA): 453-456.
- WORTHING, C.R. (editor) - 1979 - The pesticide manual compendium. British Crop Protection Council, 6th ed. Bristol, 655p.