**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA**

PAULO ALEXANDRE DE TOLEDO ALVES

**Aquíferos sob ameaça: estudo sobre a contaminação por
agrotóxicos em uma área de recarga do Aquífero Guarani**

Piracicaba

2016

PAULO ALEXANDRE DE TOLEDO ALVES

**Aquíferos sob ameaça: estudo sobre a contaminação por
agrotóxicos em uma área de recarga do Aquífero Guarani**

Versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011

**Tese apresentada ao Centro de Energia
Nuclear na Agricultura da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de Doutor
em Ciências**

Área: Química na Agricultura e no Ambiente

**Orientador: Prof. Dr. Valdemar Luiz
Tornisielo**

Piracicaba

2016

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Alves, Paulo Alexandre de Toledo

Aquíferos sob ameaça: estudo sobre a contaminação por agrotóxicos em uma área de recarga do Aquífero Guarani / Paulo Alexandre de Toledo Alves; orientador Valdemar Luiz Tornisielo. - - versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2016.

129 f.: il.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Adsorção 2. Aquíferos 3. Cromatografia 4. Degradação 5. Dessorção
6. Lixiviação 7. Modelo DRASTIC 8. Pesticidas 9. Recursos naturais I. Título

CDU 504.5 : 556.33

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à minha mãe, Mara, meu pai, Paulo e irmã Renata, pelo suporte e paciência até esta etapa de minha vida que se completa.

À minha amada esposa Mayra pela ajuda incondicional, pelo companheirismo e pela caminhada da vida ao meu lado todos os dias.

Aos familiares próximos e distantes, de sangue e agregados, que de certa forma fizeram parte desta caminhada, que me incentivaram e me aconselharam. Aos meus sogros Francisco e Cecília pelo apoio e carinho.

Ao querido Prof. Valdemar pela orientação e, junto de sua esposa Julia, também pelo aconselhamento e dedicação.

Aos colegas do Laboratório de Ecotoxicologia do CENA/USP (Dorelli, Rodrigo, Renata, Rafael, Lucineide, Rosana, Aderbal, Franz, Leila, Graziela, Sérgio e Marcela) pelo companheirismo durante a condução dos experimentos.

Aos proprietários da Fazenda Santa Fé, Sr. Pier e Carolina Setten, que, com visão voltada à proteção do meio ambiente, cederam a área para que parte deste estudo fosse realizada.

Aos pesquisadores Prof. Jener do IAC e Elizete Domingues Salvador da CPRM pelo fornecimento de preciosos dados para o desenvolvimento do modelo DRASTIC neste estudo.

Aos colegas e amigos do Ministério do Meio Ambiente (Oscar Muniz, Antônio Sanches, Carol, Lucia, Luciana, Ceres, Diego, Mandalho, Cris, Thaianne, Wiener, Cavalotti, Otávio, Alberto, Letícia, Will, Cássio, Eduardo, Marília, Lúcio, Álvaro, Márcia, Pery, Lisandro, Mirian, Camila, Kamila, Aninha, Kenia, Pongelupe, Cayssa e Felipe) e agregados.

Aos amigos (Tatiana, Lícia, Luiz Arthur, Luis Filipe, Pedro, Marina, André, Fred e Francisco).

Aos funcionários do CENA/USP, em especial a Sra. Soninha, ao Sr. Fábio Oliveira da Pós-Graduação pelo suporte e Sra. Marília Ribeiro Garcia Henyei, bibliotecária, pela revisão impecável.

Aos Resp. Ilr.. da A.R.L.S.Pr.J.K e ao Supremo Arquiteto do Universo.

Dedico meus sinceros agradecimentos.

“Não sabendo que era impossível, foi lá e fez”
Jean Cocteau (1889 – 1963)

RESUMO

ALVES, P. A. T. **Aquíferos sob ameaça: estudo sobre a contaminação por agrotóxicos em uma área de recarga do Aquífero Guarani**. 2016. 129 f. Tese (Doutorado) – Centro de Energia na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2016.

Por muito tempo acreditou-se que o solo atuaria como um filtro protegendo os grandes reservatórios de água subterrânea. Porém estes reservatórios possuem áreas onde existe uma maior sensibilidade à contaminação da água, devido características específicas do solo e não confinamento da rocha porosa. Estes locais são conhecidos também como áreas de recarga. O Sistema Aquífero Guarani (SAG) é atualmente a reserva de água subterrânea mais importante do Brasil. Transfronteiriço, ocupa 8 estados nacionais e 3 países da América do Sul, e recebe constante impacto pelo uso da água e de suas áreas de recarga por atividades industriais e agrícolas. No estado de São Paulo, Brasil, existe uma faixa contínua e estreita de afloramento do SAG que abrange a porção central, com ocorrência de solos arenosos, baixa profundidade da rocha sedimentar e ocupação do solo com atividades agrícolas intensivas (em especial citros, café, cana-de-açúcar e silvicultura). As características edafoclimáticas influenciam diretamente a vulnerabilidade dos aquíferos, e esta pode ser medida com ajuda de ferramentas de modelagem digital associadas a Sistemas de Informações Georreferenciadas (SIG). Sendo a atividade agrícola a mais recorrente neste sistema de recarga do SAG, este projeto objetivou estudar os impactos da agricultura neste sistema em três frentes. Primeiro pela determinação da vulnerabilidade do aquífero pelo modelo DRASTIC-SIG de uma área de recarga do Aquífero Guarani ocupada com a cultura de citros e com solo arenoso. Segundo pela avaliação da ocorrência de contaminação por agrotóxicos de águas superficiais, subterrâneas e sedimento por HPLC-UV/DAD e CG- μ ECD. E por final, avaliando o comportamento do herbicida Diuron em solo da área de estudo. Os resultados do modelo DRASTIC apontaram alta vulnerabilidade do aquífero para a região estudada. Foi identificada contaminação pontual por Heptacloro em duas amostras de água superficial analisadas. Quanto ao comportamento do Diuron em solo, este apresentou baixo risco de lixiviação e baixa adsorção em solo arenoso. Estes resultados indicam que estas áreas devem ser mais estudadas quanto à vulnerabilidade, visando o direcionamento de políticas públicas para orientar a melhores práticas nas lavouras objetivando a proteção desta importante reserva natural de água, que está atualmente exposta às atividades antrópicas e pode ter a sua qualidade comprometida no longo tempo.

Palavras-chave: Aquífero Guarani. Vulnerabilidade. Contaminação. Agrotóxicos.

ABSTRACT

ALVES, P. A. T. **Aquifers under threat: study on pesticides contamination in a recharge area of Guarani Aquifer**. 2016. 129 f. Tese (Doutorado) – Centro de Energia na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2016.

For a long time it was believed that watersheds would be free of environmental contamination due protection exerted by soil and rock layers. However, aquifers may have confined areas where it is covered by one or more layers of solid rock, and not confined areas where the sedimentary rock, which retains water, is outcropping. In the non-confined areas, the aquifer is recharged usually by direct infiltration of rainwater or indirectly from other water bodies. Thus, the recharge areas have higher sensitivity and vulnerability to contamination because they are more exposed to anthropogenic activities. The Guarani Aquifer System (GAS) is currently the most important groundwater reserve in Brazil. Transboundary, it occupies 8 national states and 3 countries in South America, and receives constant impact of it is uses and soil occupation for industrial and agricultural activities. In São Paulo State, Brazil, there is a continuous narrow strip of outcrop of GAS covering the inner portion of the central part of the State, with the occurrence of sandy soils, shallow sedimentary rock and soil occupation with intensive agricultural activities (especially citrus, coffee, sugarcane and planted forestry). Soil and climatic characteristics directly influence the vulnerability of aquifers, and this can be measured with the help of digital modeling tools associated with Geo-referenced Information Systems (GIS). Due the agricultural activity being the most practiced activity in the GAS recharge system, this project aimed to study the specific impact of agriculture in the system by three fronts. First was to determine the vulnerability by DRASTIC-GIS model of a recharge area of the Guarani Aquifer occupied with the cultivation of citrus and sandy soil. Second, was the evaluation of the occurrence of pesticides contamination in surface water, groundwater and sediment by HPLC-UV/DAD and GC- μ ECD for the period of one year. And last, studying the Diuron behavior in the soil of the study area. The results of the DRASTIC model showed a high vulnerability of the aquifer to the region studied. Spot contamination was identified by Heptachlor in two field samples of surface water. The Diuron behavior in soil showed lowrisk of leaching and low sorption coefficient. These results indicates that these areas should be more studied for vulnerability, targeting the direction of public policies to guide best practices in the fields aiming to protect this important natural water reserve, which is currently exposed to human activities and may have their quality compromised in the long time.

Keywords: Guaraní Aquifer. Vulnerability. Contamination. Pesticides.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
Referências	15
2. AQUÍFEROS EM FOCO: ESTUDOS DE VULNERABILIDADE E CONTAMINAÇÃO, UMA REVISÃO	19
Resumo	19
Abstract	19
2.1. Aquíferos: Definição e Características	20
2.2. Dinâmica da Água em Aquíferos	22
2.3. Contaminação de Aquíferos	26
2.4. Vulnerabilidade de aquíferos e risco de poluição	29
2.5. Considerações Finais	34
Referências	35
3. AVALIAÇÃO DA VULNERABILIDADE DE AQUÍFEROS PELO MODELO DRASTIC NO MUNICÍPIO DE SÃO PEDRO (SP)	46
Resumo	46
Abstract	46
3.1. Introdução	47
3.2. Materiais e Métodos	48
3.3. Resultados e Discussões	53
3.4. Conclusões.....	60
4. APLICAÇÃO DO MODELO DRASTIC-SIG EM UMA ÁREA DE RECARGA DO AQUÍFERO GUARANI COM SOLO ARENOSO	65
Resumo	65
Abstract	65
4.1. Introdução	66
4.2. Materiais e Métodos	68
4.3. Resultados e Discussão	73
4.4. Conclusões.....	78
Referências	78

5. AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR AGROTÓXICOS EM ÁREA DE RECARGA DO AQUÍFERO GUARANI COM SOLO ARENOSO.....	82
Resumo	82
Abstract.....	82
5.1. Introdução	83
5.2. Materiais e Métodos.....	84
5.3. Resultados e Discussões.....	93
5.4. Conclusões	102
Referências.....	102
6. COMPORTAMENTO AMBIENTAL DO HERBICIDA DIURON EM UM SOLO ARENOSO DE ÁREA DE RECARGA DO AQUÍFERO GUARANI	106
Resumo	106
Abstract.....	106
6.1 Introdução	107
6.2 Materiais e Métodos.....	109
6.3 Resultados e discussões	115
6.4 Conclusões	118
Referências.....	119
7. CONCLUSÕES.....	121
Anexo A – RECOMENDAÇÕES QUANTO AO USO DE AGROTÓXICOS EM ÁREAS DE RECARGA DE AQUÍFEROS	124

1. INTRODUÇÃO

A água, bem primordial para vida na Terra, tem se tornado cada vez mais escassa. As recentes secas que assolaram o Brasil nos últimos dois anos limitaram os estoques de águas superficiais em quase todas as regiões. A seca e seus problemas associados, quase que uma exclusividade histórica do nordeste do país, passou a fazer parte da rotina dos estados do Sul, Sudeste e Centro-oeste, afetando não só o abastecimento humano, mas os diversos ecossistemas destas regiões. Dentre as alternativas viáveis para abastecimento de água estão os aquíferos, imensas reservas subterrâneas que também podem sofrer variações de disponibilidade e de qualidade.

O Sistema Aquífero Guarani (SAG) é atualmente a reserva de água mais importante do Brasil, porém este também está sob constante ameaça pelas pressões antrópicas pelo seu uso e ocupação do solo. O SAG localiza-se nas posições geográficas entre 12º e 35º de latitude sul e entre 47º e 65º de longitude oeste, e abrange uma área total de aproximadamente 1,2 milhões de quilômetros quadrados (RIBEIRO, 2008). Esta área está dividida entre Brasil (840 mil km²), Paraguai (58,5 mil quilômetros quadrados), Uruguai (58,5 mil km²) e Argentina (255 mil km²) (FOSTER et al., 2009). Embora amplamente utilizado no Brasil, o SAG não possui legislação específica, ficando sua jurisdição a encargo de estados e municípios. Pode-se citar a regulamentação por normas do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) em nível nacional sobre a classificação e utilização de águas subterrâneas, como a Resolução CONAMA no 396, de 3 de abril de 2008 sobre diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas.

Nos países vizinhos apenas a Argentina possui legislação específica para o uso e proteção do SAG. Uruguai e Paraguai apresentam leis generalistas para o uso da água subterrânea, porém sem distinção específica para águas do Aquífero Guarani (FOSTER; KEMPER, 2002). Existe, no entanto, um projeto de gestão para o SAG, intitulado “Aquífero Guarani: programa estratégico de ação” (OEA, 2009), em que todos os países do SAG fazem parte. Neste projeto estão incluídos o mapeamento por SIG (Sistemas de Informação Georreferenciadas), levantamento de uso e manejo da terra, estabelecimento de políticas públicas para proteção ambiental e controle de poluição, dentre outras ações conjuntas. Embora o escopo do projeto seja abrangente, não há menção de análise de vulnerabilidade.

A vulnerabilidade pode ser definida como a susceptibilidade de um aquífero a efeitos adversos advindos de poluição (LOBO-FERREIRA, 1999; FABBRI; GAÁL; McCAMMON, 2012). A análise de vulnerabilidade de aquífero pode ser estatística (MASETTI et al., 2009; SORICHETTA et al., 2011; MAIR; EL-KADI, 2013) ou associada entre modelos matemáticos/estatísticos e Sistemas de Informações Georreferenciadas (SIG) (ALLER et al., 1987; DIXON, 2005; ARZU FIRAT; FATMA, 2013; AL-ABADI; AL-SHAMMA'A; ALJABBARI, 2014; SANTOS et al., 2015). A utilização de SIG permite uma análise visual das áreas de risco, associando-se também o uso e ocupação do solo e os possíveis efeitos antrópicos sobre o ambiente. No SAG existem poucos estudos sobre a vulnerabilidade de aquíferos (WENDLAND; BARRETO; GOMES, 2007; GOMES, 2008; SANTOS et al., 2015), dentre eles tomam notoriedade os que se preocupam especificamente em estudar áreas de recarga (WENDLAND; BARRETO; GOMES, 2007; SANTOS et al., 2015). Um fator preocupante apontado em estudos de vulnerabilidade no Brasil é a ocupação intensa do solo pela agricultura nestas áreas. No estado de São Paulo cerca de 75% das áreas de recarga do SAG estão ocupadas por esta atividade, que tem cada vez mais utilizado produtos químicos no manejo das culturas (SMA, 2009).

Embora os estudos de vulnerabilidade dos aquíferos seja algo incipiente no Brasil, existem estudos internacionais que procuram entender a contaminação de águas subterrâneas e que podem ser utilizados como base. Os Estados Unidos da América apresentaram em 1992 um relatório sobre 20 anos de monitoramento de agrotóxicos em águas subterrâneas e atualmente continuam com estudos setorizados (USEPA, 1992). Na Europa existem estudos na Espanha (GARRIDO et al., 2000; TEIJON et al., 2010; JURADO et al., 2012; KÖCK-SCHULMEYER et al., 2014), Itália (MEFFE; De BUSTAMANTE, 2014), França (MORVAN et al., 2006); (LAPWORTH et al., 2015) e em outras regiões (LAPWORTH et al., 2015; NET et al., 2015). Nota-se que este tipo de estudo é crescente ao redor do mundo (KAMPIOTI et al., 2005; LEANDRO et al., 2008; NOGUEIRA et al., 2012; WU et al., 2014) e têm apontado que os aquíferos, embora protegidos por camadas de solos e formações litológicas, são sim susceptíveis à contaminação.

Para entender como esta contaminação ocorre é necessário entender como os poluentes se comportam no ambiente. Em relação aos agrotóxicos, esta já é uma área bem consolidada em relação ao risco ambiental destes produtos. Os estudos de comportamento de agrotóxicos em solos permitem prever o transporte,

percolação, adsorção e biodegradação destes. A lixiviação está diretamente associada ao perigo de estes produtos atingirem os lençóis freáticos (OECD, 2004). A percolação permite entender o movimento horizontal das moléculas nos horizontes do solo. Os estudos de adsorção identificam a afinidade destes produtos ao solo e a capacidade de estes se prenderem nos compartimentos químicos disponíveis (OECD, 2000). Já a biodegradação permite avaliar a curva de degradação e a meia-vida ambiental das moléculas estudadas (OECD, 2002). Estes estudos, em conjunto, se realizados em associação às análises de vulnerabilidade para a escolha do solo, podem ser importantes ferramentas no direcionamento de aplicações seguras condicionando-se estas a períodos específicos e regiões específicas visando à proteção das reservas de águas subterrâneas.

Assim sendo, este estudo teve como objetivo avaliar a vulnerabilidade, a ocorrência de contaminação por agrotóxicos em águas superficiais e subterrâneas e o comportamento ambiental do herbicida Diuron em solo, em uma área de recarga do Aquífero Guarani com solo arenoso e ocupação agrícola intensiva.

Referências

- AL-ABADI, A. M.; AL-SHAMMA'A, A. M.; ALJABBARI, M. H. A GIS-based DRASTIC model for assessing intrinsic groundwater vulnerability in northeastern Missan governorate, southern Iraq. **Applied Water Science**, Berlin, p. 1-13, 2014. doi:10.1007/s13201-014-0221-7.
- ALLER, L.; BENNETT, T.; LEHR, J. H.; PETTY, R. J.; HACKETT, G. **DRASTIC**: A standardized system for evaluating ground water pollution potential using hydrogeologic settings. Cincinnati, OH: USEPA, 1987. 641 p. (EPA/600/2-85-018).
- ARZU FIRAT, E.; FATMA, G. DRASTIC-based methodology for assessing groundwater vulnerability in the Gümüşhacıköy and Merzifon basin (Amasya, Turkey). **Earth Sciences Research Journal**, Bogotá, v. 17, p. 33-40, 2013.
- DIXON, B. Groundwater vulnerability mapping: A GIS and fuzzy rule based integrated tool. **Applied Geography**, Kent, v. 25, n. 4, p. 327-347, 2005.
- FABBRI, A. G.; GAÁL, G.; MCCAMMON, R. B. **Deposit and Geoenvironmental Models for Resource Exploitation and Environmental Security**. Dordrecht: Springer, 2012. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=xtooBgAAQBAJ>>.
- FOSTER, S.; KEMPER, K. **Sustainable groundwater management: concepts and tools**. Washington, DC: Word Bank, 2002.

FOSTER, S.; HIRATA, R.; VIDAL, A.; SCHMIDT, G.; GARDUÑO, H. **The Guarani Aquifer Initiative** – Towards realistic groundwater management in a transboundary context. Washington, DC: Word Bank, 2009.

GARRIDO, T.; FRAILEA, JOSEP.; NIÑEROLA, J. M.; FIGUERAS, M.; GINEBRED, A.; OLIVELLA, L. Survey of ground water pesticide pollution on rural areas of Catalonia (Spain). **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, London, v. 78, n. 1, p. 51-65, 2000/09/01 2000.

GOMES, M.; FILIZOLA, H.; SPADOTTO, C. Classificação das áreas de recarga do sistema aquífero guarani no Brasil em domínios pedomorfoagroclimáticos - subsídio aos estudos de avaliação de risco de contaminação das águas subterrâneas. **Revista do Departamento de Geografia**, São Paulo, v. 18, p. 67-74, 2006.

JURADO, A.; VÁZQUEZ-SUÑÉ, E.; CARRERA, J.; LÓPEZ DE ALDA, M.; PUJADES, E.; BARCELÓ, D. Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: A review of sources, recent occurrence and fate in a European context. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 440, p. 82-94, 2012.

KAMPIOTI, A. A.; BORBA DA CUNHA, A. C.; LÓPEZ DE ALDA, M.; BARCELÓ, D. Fully automated multianalyte determination of different classes of pesticides, at picogram per litre levels in water, by on-line solid-phase extraction–liquid chromatography–electrospray–tandem mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 382, n. 8, p. 1815-1825, 2005.

KÖCK-SCHULMEYER, M.; GINEBRED, A.; POSTIGO, C.; GARRIDO, T.; FRAILE, J.; LÓPEZ DE ALDA, M.; BARCELÓ, D. Four-year advanced monitoring program of polar pesticides in groundwater of Catalonia (NE-Spain). **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 470–471, p. 1087-1098, 2014.

LAPWORTH, D. J.; BARAN, N.; STUART, M.E.; MANAMSA, K.; TALBOT, J. Persistent and emerging micro-organic contaminants in Chalk groundwater of England and France. **Environmental Pollution**, Barking, v. 203, p. 214-225, 2015.

LEANDRO, C.; SOUZA, V.; DORES, E. F. G. C.; RIBEIRO, M. L. Determination of pesticides multiresidues in shallow groundwater in a cotton-growing region of Mato Grosso, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 19, p. 1111-1117, 2008.

LOBO-FERREIRA, J. P. The European Union experience on groundwater vulnerability assessment and mapping. In: LABORATÓRIO NACIONAL DE ENGENHARIA CIVIL. **Projetos COASTIN**: Measuring, monitoring and managing sustainability: The coastal dimension. Lisboa: Departamento de Hidraulica e Ambiente, 1999. (Coastal Policy Research Newsletter).

MAIR, A.; EL-KADI, A. I. Logistic regression modeling to assess groundwater vulnerability to contamination in Hawaii, USA. **Journal of Contaminant Hydrology**, Amsterdam, v. 153, p. 1-23, 2013.

MASETTI, M.; STERLACCHINI, S.; BALLABIO, C.; SORICHETTA, A.; POLI, S. Influence of threshold value in the use of statistical methods for groundwater vulnerability assessment. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 407, n. 12, p. 3836-3846, 2009.

MEFFE, R.; DE BUSTAMANTE, I. Emerging organic contaminants in surface water and groundwater: A first overview of the situation in Italy. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 481, p. 280-295, 2014.

MORVAN, X.; MOUVET, C.; BARAN, N.; GUTIERREZ, A. Pesticides in the groundwater of a spring draining a sandy aquifer: Temporal variability of concentrations and fluxes. **Journal of Contaminant Hydrology**, Amsterdam, v. 87, p. 176-190, 2006.

NET, S.; RABODONIRINA, S.; SGHAIER, R. B.; DUMOULIN, D.; CHBIB, C.; TLILI, I. OUDDANE, B. Distribution of phthalates, pesticides and drug residues in the dissolved, particulate and sedimentary phases from transboundary rivers (France–Belgium). **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 521–522, p. 152-159, 2015.

NOGUEIRA, E. N.; DORES, E. F. G. C.; PINTO, A. A.; AMORIM, R. S. S.; RIBEIRO, M. L.; LOURENCETTI, C. Currently used pesticides in water matrices in Central-Western Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 23, p. 1476-1487, 2012.

OEA/OAS. **Aquífero Guaraní**: programa estratégico de ação. Aquífero Guaraní: programa estatégico de acción. Edição bilíngüe. Brazil; Argentina, Paraguay; Uruguay, 2009. 424 p.

OECD. **Test No. 106**: Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method. Paris, 2000.

_____. **Test No. 307**: Aerobic and Anaerobic Transformation in Soil. Paris, 2002.

_____. **Test No. 312**: Leaching in Soil Columns. Paris, 2004.

RIBEIRO, W. C. Aquífero Guaraní: gestão compartilhada e soberania. **Estudos Avançados**, São Paulo, v. 22, p. 227-238, 2008.

SANTOS, R. G.; STURARO, J. T.; MARQUES, M. L.; FARIA, T. T. de. GIS Applied to the Mapping of Land Use, Land Cover and Vulnerability in the Outcrop Zone of the Guaraní Aquifer System. **Procedia Earth and Planetary Science**, Amsterdam, v. 15, p. 553-559, 2015.

SÃO PAULO. Secretaria de Estado de Meio Ambiente de São Paulo. **Mapeamento do uso e ocupação do solo no Estado de São Paulo**. São Paulo: SMA, 2009.

SORICHETTA, A.; MASETTI, M.; BALLABIO, C.; STERLACCHINI, S.; BERETTA, G. P. Reliability of groundwater vulnerability maps obtained through statistical methods. **Journal of Environmental Management**, London, v. 92, n. 4, p. 1215-1224, 2011.

TEIJON, G.; CANDELA, L.; TAMOH, K.; MOLINA-DÍAZ, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain). **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 408, n. 17, p. 3584-3595, 2010.

USEPA. **Pesticides in Groundwater Database** - a compilation of monitoring studies: 1971-1991. Washington, DC, 1992.

WENDLAND, E.; BARRETO, C.; GOMES, L. H. Water balance in the Guarani Aquifer outcrop zone based on hydrogeologic monitoring. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 342, n. 3–4, p. 261-269, 2007.

WU, C.; LUO, Y.; GUI, T.; HUANG, Y. Concentrations and potential health hazards of organochlorine pesticides in shallow groundwater of Taihu Lake region, China. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 470–471, p. 1047-1055, 2014.

2. AQUÍFEROS EM FOCO: ESTUDOS DE VULNERABILIDADE E CONTAMINAÇÃO, UMA REVISÃO

Resumo

A disponibilidade de água potável é atualmente escassa, sendo a subterrânea uma das mais importantes fontes, responsável por atender quase metade da população da Terra. Estudos evidenciam que este tipo de reservatório de água é passível de contaminação, mas o vigente mito de que o solo protege a água subterrânea, combinado aos interesses econômicos, acabam por reduzir os cuidados necessários para se proteger os aquíferos. Outro motivo da falta de ação coerciva é a carência de dados concretos sobre a vulnerabilidade dos aquíferos. Assim, estudos relacionados à contaminação de áreas subsuperficiais podem, efetivamente, amparar as tomadas de decisão acerca de permissões ou restrições de certas atividades em determinadas áreas. Uma das atividades que faz jus a estudos desta temática é a agrícola, dada a crescente utilização de produtos químicos no campo (como agrotóxicos e fertilizantes). Entre os agrotóxicos mais perigosos do ponto de vista de contaminação estão aqueles que apresentam alta persistência ambiental, ou seja, que podem ser detectados na natureza mesmo muito tempo após sua aplicação. Há, ainda, agrotóxicos que apresentam elevado potencial de bioacumulação e toxicidade, podendo causar efeitos negativos nos seres vivos ao longo da cadeia alimentar. Técnicas modernas de detecção na química analítica têm ajudado na detecção de agrotóxicos em matrizes ambientais mesmo em baixas concentrações. Há, ainda, modelos matemáticos e técnicas de avaliação específicos para o conhecimento, por exemplo, da dinâmica da água e da vulnerabilidade do aquífero, elementos fundamentais para a compreensão do processo de contaminação. Ampliar o conhecimento sobre esta temática é a base para proteger a água subterrânea dos produtos químicos utilizados na agricultura, sendo uma forma inteligente de garantir a disponibilidade deste recurso natural e a sustentabilidade da vida no planeta.

Palavras-chave: aquíferos; vulnerabilidade; modelagem; contaminação

Abstract

The availability of potable water is scarce, being groundwater one of the most important source, responsible for supplying almost half of Earth's population. Studies shows that this type of reservoir is susceptible to contamination, but the prevailing myth that the soil protects groundwater, combined with the economic interests, end up reducing the necessary care to protect the aquifers. Another reason for the lack of action in conservative measures is the nearly absence of concrete data on the vulnerability of aquifers. Therefore, studies related to contamination of subsurface areas can effectively support decision-making about permissions or restrictions on certain activities in certain areas. One of the activities that lives up to study this theme is agriculture, given the increasing use of chemicals in the field (such as pesticides and fertilizers). Among the more hazardous pesticides are those that have high environmental persistence, which can be detected in nature even long time after application. There are also pesticides that have high potential for bioaccumulation and may cause adverse effects on living organisms throughout the food chain. Modern techniques of detections in the analytical chemistry have been very useful in

detecting pesticides in low concentration levels in environmental matrices. There are also mathematical models and specific evaluation techniques for knowledge of the water dynamics and aquifer vulnerability, fundamental elements to understand the contamination process. Increase knowledge on this subject is the basis to protect the groundwater from of the chemicals used in agriculture, and a smart way to ensure the availability of this natural resource and sustainability of life on the planet.

Keywords: aquifers; vulnerability; modeling; contamination

2.1. Aquíferos: Definição e Características

Uma caminhada pela Terra, em qualquer direção, necessariamente vai envolver a travessia de corpos d'água. Vivemos no Planeta Azul, onde as terras estão cercadas por água em todos os lados. Apesar de abundante, 97% da água do globo terrestre se localiza em oceanos e geleiras e apenas 3% do total é potável e está disponível para as necessidades humanas, sendo que 10% dessa pequena porção está localizada no subsolo (GLEICK, 2000).

As águas subterrâneas têm se tornado essenciais para o uso humano, sendo que cerca de dois bilhões de pessoas dependem diretamente de aquíferos como fonte principal de água e, na agricultura, 40% dos sistemas de irrigação utilizam esses recursos (MORRIS et al., 2003). Isso significa que estamos situados acima de uma reserva de água que representa um recurso essencial para a vida, mas escasso.

Aquíferos são uma formação particular de rochas saturadas que apresentam condições perfeitas para armazenar água. Estas condições são a porosidade, a saturação, a pressão, os tipos de sedimentos, o processo de sedimentação e a permeabilidade (WATSON; BURNETT, 1995).

A porosidade é a fração da rocha que é ocupada por interstícios (espaços vazios) e é dada por meio do símbolo (n) na hidrologia (equação 1) (WATSON; BURNETT, 1995; HISCOCK, 2005).

$$\text{Porosidade } (n) = \frac{\text{Volume de Interstício } (V_i)}{\text{Volume Total } (V_t)} \dots\dots\dots(1)$$

O (n) expressa a relação entre o volume de interstício que possa ser preenchido por água e o volume total. A porosidade pode apresentar duas divisões, microporosidade e macroporosidade. Microporosidade, ou porosidade primária, é também conhecido como a porosidade intersticial nas rochas. Já a

macroporosidade, ou porosidade secundária, refere-se a fissuras, fraturas ou desenvolvimento cárstico de rochas segmentadas (FREEZE; CRERRY, 1979; WATSON; BURNETT, 1995). Quanto à porosidade, é relevante mencionar também que a espessura de rocha segmentada ou solo pode funcionar como limites superiores e inferiores de aquíferos, tendo relações importantes com as áreas de recarga.

A zona insaturada que se estabelece acima das águas subterrâneas é também chamada área vadosa, que consiste na porção do solo ou rochas onde os poros apresentam ar em seu interior. Na área vadosa, a água tem pressão inferior à pressão atmosférica, e é retida por adesão e capilaridade, uma combinação que, em solos, é dada pela capacidade de campo (ARONA; AHMED, 2011). A zona saturada pode ser definida como a camada de poros que apresentam água em seu interior. Assim, os aquíferos são formações geológicas de camada de rocha permeável, saturadas por água, que pode ser recarregada por precipitação através da área vadosa.

Aquíferos podem ser classificados em dois tipos: 1) aquíferos livres: aqueles localizados em linha reta abaixo da área vadosa, marcados pela ausência de camadas de confinamento entre a camada de água e o nível do solo; 2) aquíferos confinados: aqueles localizados abaixo de uma camada de confinamento entre o solo e a água, em que a porosidade e a permeabilidade da camada de confinamento podem ser definidas como baixas ou inexistentes (BOWER, 1978) (Figura 2.1). Embora existam duas principais divisões de tipos de aquíferos é possível citar um terceiro, o lençol suspenso: aquele que se localiza sobre a camada principal de água e abaixo da água subterrânea, geralmente separado do lençol freático principal por uma camada de confinamento (FREEZE; CHERRY, 1979).

Aquíferos e poços

Figura 2.1 – Tipos de aquíferos. Fonte: Environment Canada
(<https://www.ec.gc.ca/eau-water/default.asp?lang=En&n=300688DC-1>)

O tipo do aquífero e a estrutura geológica são os fatores-chave para se entender a dinâmica da água destes sistemas. Compreender o ciclo da água e as condições de recarga dos sistemas subsuperficiais pode contribuir para a definição dos usos do solo.

2.2. Dinâmica da Água em Aquíferos

Para uma melhor compreensão de como a agricultura pode afetar as águas subterrâneas, é importante levar em consideração o comportamento da água no ambiente, em especial a dinâmica da água nos aquíferos.

O conhecido ciclo da água na atmosfera representa, basicamente, o fato de que a água dos rios, oceanos e corpos d'água evapora, acumulando nas nuvens e depois precipitando na terra sob a forma de chuva (FEITOSA; MANOEL FILHO, 1997). Este simples ciclo (Figura 2.2) é muito importante para as águas subterrâneas, pois é determinante na recarga do aquífero, no fluxo e na variação do nível da água, definindo também a disponibilidade de água para uso humano.

Figura 2.2 – Ciclo da Água. Fonte: Illinois State Water Survey (<http://www.isws.illinois.edu/docs/watercycle/>)

Como mostrado na Figura 2.2, a água de chuva penetra no solo, atingindo o subsolo do lençol freático. O tipo do aquífero, ou uma configuração regional específica de um grande aquífero, determina se a precipitação irá recarregar o sistema de águas subterrâneas. Se o aquífero (ou área específica) que recebe a chuva tem características de um aquífero confinado, uma grande quantidade dessa água vai se manter no solo como umidade, evaporar ou se infiltrar em massas de água mais superficiais, além de lagos e rios. No entanto, se essa água se precipita em uma região de rocha porosa sem uma camada de confinamento, ou é uma área de afloramento de rocha saturada, parte dessa água vai direto para o lençol freático (FREEZE; CHERRY, 1979; FEITOSA; MANOEL FILHO, 1997).

A água entra no sistema aquífero especialmente através de precipitação, também apresentando descarga em um macro sistema de água confinada, as bacias hidrográficas. Se considerarmos que os limites de bacias hidrográficas são as mesmas dos limites do aquífero, é possível usar a equação 2, do balanço hídrico (FREEZE; CHERRY, 1979), para quantificar a quantidade de água que entra no sistema por meio de chuva.

$$P = Q + E + \Delta S_s + \Delta S_G \dots\dots\dots(2)$$

Em que "P" é a precipitação, "Q" é o escoamento da água, "E" é a evapotranspiração, ΔS_s é a variação do armazenamento do reservatório de água de superfície e ΔS_G é a variação do armazenamento do reservatório de águas subterrâneas. Um exemplo prático de aplicação da equação 2 é dada pela equação 3, uma adaptação do balanço hídrico, considerando um dique acima de um aquífero em uma bacia hidrográfica (Watson & Burnett, 1995).

$$P + DIR + ESW - E - L - DS - SNR = 0 \dots\dots\dots(3)$$

Onde "P" é a precipitação, "DIR" é o influxo de escoamento do dique, "ESW" é o excesso de água de lodo, "E" é a evaporação, "L" é o chorume, "DS" é a infiltração do dique e "SNR" é o retorno sobrenadante.

No caso da equação 3, o dique recebe entradas de atividades antrópicas, como o lodo, e saídas correspondentes à retirada de água para ser purificada ou utilizada na irrigação. Tendo em vista que o fluxo de água vem do céu para o solo, esta fluidez da água continua através das formações geológicas. O fluxo no nível do solo pode ser avaliado pela equação 4, lei de Darcy, desenvolvida em 1856 por Henry Darcy. A lei de Darcy estabelece o fluxo geral da água em qualquer meio poroso, e é muito útil para se entender a movimentação da água subterrânea.

O "v", ou velocidade de descarga de Darcy, é uma função da permeabilidade e gradiente hidráulico, também representado por "Ki", e consiste no "K" (constante do material geológico em observação) multiplicado pela divisão entre " Δh " (variação da carga hidráulica) e "L" (altura da amostra, sendo o comprimento do caminho percorrido pelo fluido entre piezômetros ou manômetros usados para medir a carga hidráulica) (DARCY, 1856; WATSON; BURNETT, 1995).

$$v = K_i = K \frac{\Delta h}{L} \dots\dots\dots(4)$$

O nível de água de aquífero pode ser medido, e sua altura é dada por "h", usando um poço de água para isso, sendo variável em relação ao tempo (t). Para se estudar a taxa de recarga (R_d) de um aquífero, sem se utilizar taxa de precipitação, é possível aplicar o método de flutuação de água de aquífero (WTF) (HEALY; COOK, 2002; SCANLON et al., 2002), que consiste em aplicar a equação 5 ao dado coletado.

$$R_d = S_y \frac{dh}{dt} = S_y \frac{\Delta h}{\Delta t} \dots\dots\dots(5)$$

Quanto ao " S_y " na equação 5, o rendimento específico de uma rocha ou solo, em relação à água, pode ser definido como a proporção do volume de água que, depois de saturado, é drenado por gravidade com relação ao seu próprio volume (MEINZER, 1923). É importante considerar que se a área que recebe a água de chuva não é uma área de afloramento, a quantidade de água que vai escoar para o aquífero é proporcional à permeabilidade do solo. Esta característica do solo irá determinar a quantidade de água que irá percorrer do solo para o aquífero, e também pode ser determinante no controle da erosão e de contaminação por agrotóxicos pelo escoamento de massas de água superficiais. A permeabilidade do solo é a medida da capacidade do solo de permitir que os fluidos passem através dos poros ou espaços vazios cheios de ar. Também é conhecido como condutividade hidráulica quando o há água nesse processo de fluxo. A permeabilidade (K) está diretamente relacionada ao tamanho dos espaços dos poros e à sua conectividade, sendo que a forma e a disposição das partículas de solo também têm um papel importante (TSCHAPEK, 1966).

A avaliação da permeabilidade pode ser feita por diversas equações (GARDNER; WIDTOSOE, 1921; KOSTIAKOV, 1932; HORTON, 1940; PHILIP, 1957), que estabelecem que a infiltração é diretamente proporcional ao volume de água e inversamente proporcional ao tempo. Mas há algumas linhas de pensamento diferentes que retratam que a permeabilidade pode aumentar no tempo pela solubilização e lixiviação dos sais presentes em solos, o que afetaria o movimento da água através dos poros (ASTAPOV, 1934 apud TSCHAPEK, 1966; BODMAN et al., 1955 apud TSCHAPEK, 1966). A equação 6 é útil para se determinar a permeabilidade do solo (PHILIP, 1957).

$$K_t = A + \frac{S}{2} t^{1/2} \dots\dots\dots(6)$$

Em que "Kt" é a velocidade da infiltração em relação ao tempo (cm sec⁻¹), "A" é a constante, "S" é a constante de sorvidade e "t" é o tempo.

Tempo, precipitação, tipo de solo, profundidade do solo, usos do solo, porosidade, permeabilidade, estrutura geológica e tipo do aquífero são características intrínsecas que, combinadas, determinam a vulnerabilidade dos aquíferos à contaminação e a disponibilidade de água para o ser humano.

2.3. Contaminação de Aquíferos

Apesar de não necessariamente fazerem parte de equações e modelos matemáticos acerca do comportamento da água em aquíferos, os poluentes também desempenham um papel importante na dinâmica da água. Primeiramente, é muito importante esclarecer que poluição é qualquer alteração ecológica que tenha impacto na saúde humana e afeta a qualidade do meio ambiente, e a contaminação corresponde à presença de substâncias ou patógenos em concentração nociva ao ser humano. Os poluentes ou contaminantes podem ser produtos químicos (orgânicos ou inorgânicos), partículas ou materiais indesejáveis no ambiente, que podem trazer efeitos negativos para o humano e para a vida selvagem.

Contaminantes na água podem vir de atividades antropogênicas ou fontes naturais (background). Exemplos de fontes antropogênicas são: agricultura, águas residuais urbanas, lamas, efluentes industriais, atividades de petróleo e mineração e acidentes com vazamento de contaminantes. As fontes naturais são aqueles em que fontes geológicas têm substâncias indesejadas que, quanto liberadas ao ar ou à água, causam efeitos adversos nos seres humanos e vida selvagem. A Tabela 2.1 mostra alguns contaminantes aquíferos e as principais fontes de emissões (WATSON; BURNETT, 1995; UNEP, 2007).

Tabela 2.1 – Contaminantes de aquíferos e fontes

Contaminantes	Fontes
Arsênico	Fontes geológicas, resíduos de agrotóxicos, fundição e resíduos industriais
Bário	Fontes geológicas, mineração e variações de sais
Cádmio	Fontes geológicas, mineração, fundição, cigarros, galvanização, tintas e eletrônicos
Cromo	Fontes geológicas, efluentes industriais, curtume e fungicidas
Chumbo	Tubulação de chumbo, tintas, resíduos de baterias e outros produtos
Mercúrio	Fontes geológicas, alimentos, mineração, resíduos industriais, processos industriais, tintas e aparatos médicos
Nitrato	Fontes geológicas, fertilizantes, confinamento bovino e lodo
Selênio	Fontes geológicas
Flúor	Fontes geológicas e aditivo em água potável para proteção dentária
Prata	Fontes geológicas e resíduos industriais e comerciais
Endrina	Atividade agrícola (agrotóxico)
Lindano	Atividade agrícola (agrotóxico e tratamento de sementes) e preparações farmacêuticas
Metoxicloro	Inseticida de uso doméstico
Toxafeno	Atividades agrícolas (agrotóxico)
2,4-D	Atividades agrícolas (agrotóxico)
2,4,5-TP Silvex	Atividades agrícolas (agrotóxico)
Ametrina	Atividades agrícolas (agrotóxico)
Atrazina	Atividades agrícolas (agrotóxico)
Endossulfano	Atividades agrícolas (agrotóxico)
Tricloroetileno	Efluente industrial, resíduos e processo de lavagem a seco, processos industriais de produção de agrotóxicos, ceras, tintas, vernizes e desgorduramento e decapagem de metais
Benzeno	Vazamento de tanques de combustíveis, efluentes industriais, solventes na produção de agrotóxicos, tinturas, tintas, plásticos e fármacos
Bifenilos policlorados	Efluentes industriais, resíduos de equipamentos elétricos, coproduto em processos térmicos
DDT	Atividades agrícolas (agrotóxicos), estoques e controle de insetos (vetores de doenças) em áreas urbanas
Radionuclídeos	Fontes geológicas e coprodutos de materiais radioativos e resíduos

É muito importante notar que uma grande parte dos contaminantes são provenientes de agricultura, especialmente inseticidas, herbicidas e fertilizantes. Alguns destes contaminantes têm características intrínsecas como a baixa taxa de degradação, alta toxicidade, persistência ambiental e pode ser transportado para longas distâncias, o que os torna POP (Poluentes Orgânicos Persistentes) (STOCKHOLM CONVENTION TEXT, 2011).

Apesar do conhecimento de que o solo e as rochas podem atuar como filtros de água no ambiente, alguns poluentes podem facilmente passar por essas barreiras naturais e contaminar as águas subterrâneas. Isso ocorre devido a algumas características das bacias hidrográficas (como mostrado no tópico de

definições do aquífero) e também do contaminante. A contaminação da água subterrânea é propiciada pela combinação de características dos aquíferos e de propriedades dos agrotóxicos e outros compostos contaminantes. Um caso de alta probabilidade de contaminação é quando o aquífero é formado por solos rasos de areia, área chuvosa, aquífero freático superficial, baixa profundidade da área vadosa, alta permeabilidade do solo e baixos níveis de argila e matéria orgânica no solo. Já o agrotóxico contribui para essa contaminação quando é conhecido por ser persistente ambiental, solúvel em água, tóxico, tendo um elevado potencial de lixiviação e baixo coeficiente de adsorção. Meios porosos como aquíferos de arenito e areia ou área vadosa sedimentosa têm o potencial de acelerar a infiltração de água e contaminantes posteriormente transportados (GOLDENBERG et al., 1993).

As maneiras de agrotóxicos e outros produtos químicos agrícolas serem transportados para corpos d'água e às águas subterrâneas superficiais são exibidas na Figura 2.3.

Figura 2.3 – Destino ambiental de Agrotóxicos. Fonte: Adaptado de Nimmo (1985), Howard (1991) e van Es (1990)

Como mostrado na Figura 2.3, agrotóxicos podem chegar a aquíferos via lixiviação e percolação do solo. Também pode contaminar as águas superficiais pela deriva durante a aplicação, por escoamento superficial, pela volatilização e pela precipitação. Vários processos podem controlar o transporte de agrotóxicos da superfície do solo para as águas superficiais e subterrâneas, adsorção de fases sólidas, coloidais e dissolvidas, degradação aeróbia e absorção pelas plantas (CHILTON et al., 2005).

Uma vez na água, agrotóxicos podem causar efeitos nos organismos aquáticos, onde a bioacumulação se torna uma preocupação nos altos níveis tróficos. Agrotóxicos na água podem ainda interagir quimicamente com as partículas em suspensão, ligando-se ao sedimento ou ficando em suspensão por turgescência, dependendo do movimento da água e das variações de temperatura (NIMMO, 1985). Os contaminantes presentes na água subterrânea podem estar disponíveis para consumo humano de água potável onde a água de aquíferos são a principal fonte para suprir as necessidades em regiões específicas.

2.4. Vulnerabilidade de aquíferos e risco de poluição

Embora aquíferos tenham algumas características que os protegem de contaminantes, eles não são invulneráveis a eles. A capacidade do ser humano de criar diferentes sistemas para mineração, exploração de petróleo e gás natural (como, por exemplo, o sistema de fracking ou fraturamento hidráulico), bem como a de desenvolver produtos químicos agrícolas perigosos para o ambiente, não tem limite - e essas intervenções e invenções humanas podem resultar na contaminação das águas subterrâneas. Técnicas recentes de modelagem do ambiente (como GIS - Sistema de Informação Geográfica, na sigla em inglês – e modelos matemáticos) que consideram características de aquíferos e dos produtos químicos têm sido úteis no mapeamento e compreensão dos processos contaminação das águas subterrâneas.

O conceito de vulnerabilidade das águas subterrâneas foi introduzido no final da década de 60 visando à conscientização sobre possíveis contaminações das águas subterrâneas (VRBA; ZAPOROZEC, 1994). A vulnerabilidade de um aquífero é definida como a sensibilidade de águas subterrâneas a alguma carga poluente, função relacionada com as características intrínsecas do aquífero

(DUIVENBOODEN; WAEGENINGH, 1987). Na prática, é possível existir um aquífero com elevada vulnerabilidade, mas sem riscos de poluição, devido à ausência de qualquer fonte significativa de poluentes. Também é possível acontecer de um aquífero classificado como pouco vulnerável apresentar alto risco de poluição devido à exposição a alguma fonte de poluição pesada. Outra possibilidade é a sensibilidade do aquífero em relação a alguns poluentes específicos e a resistência para outros, resultando, para os estudos de vulnerabilidade, em uma matriz complexa a ser avaliada (OLIVEIRA; FERREIRA, 2004, CABRAL et al., 2004).

Recentemente, houve também a classificação em dois de tipos de vulnerabilidade do aquífero, (1) a vulnerabilidade intrínseca, levando em conta o tipo de contaminante, a condutividade hidráulica das zonas insaturadas e saturadas, a profundidade do lençol freático e a recarga das águas subterrâneas (ALBINET; MARGAT, 1970), e (2) a vulnerabilidade específica, que depende do uso do solo, do tipo de poluente e do caráter da fonte de poluição (STIGTER et al., 2006).

Modelar o ambiente usando simulação tem sido útil na determinação da vulnerabilidade dos aquíferos aos poluentes. A Tabela 2.2 apresenta alguns modelos que podem ser aplicados para determinar vulnerabilidades de aquíferos à agricultura.

Tabela 2.2 – Alguns modelos usados para determinar a contaminação de aquíferos

Nome do Modelo	Usos	Referências
PTR - Pesticides Transport and Runoff	Apenas agrotóxicos	Crawford and Donigian (1973)
CPM - Cornell Pesticide Model	Apenas agrotóxicos	Steenhuis and Walter (1980)
PRZM - Pesticide Root Zone Model	Apenas agrotóxicos	Carsel et al. (1984)
ARM - Agricultural Runoff Management	Agrotóxicos e nutrientes	Donigian and Crawford (1976)
ACTMO - Agricultural Chemical Transport Model	Agrotóxicos e nutrientes	Frere et al. (1975)
WASCH - Water-Sediment-Chemical	Agrotóxicos e nutrientes	Bruce et al. (1975)
CREAMS - Chemicals, Runoff and Erosion from Agricultural Management Systems	Agrotóxicos e nutrientes	Knisel (1980)
GLEAMS - Groundwater Loading Effects of Agricultural Management Systems	Agrotóxicos e nutrientes	Leonard et al. (1987)
RZWQM - Root Zone Water Quality Model	Agrotóxicos e nutrientes	DeCoursey et al. (1990)
REMM - Riparian Ecosystem Management Model	Agrotóxicos e nutrientes	Altier et al. (1993)
DRASTIC Model	Características edafoclimáticas e geomorfológicas	Aller et al. (1987)
GUS - Groundwater Ubiquity Score	Apenas agrotóxicos	Gustafson (1989)
MACRO Model	Características de agrotóxicos e aquíferos	Jarvis et al. (1994)
GOD Model	Características de agrotóxicos e aquíferos	Foster (1987)
AVI - Aquifer Vulnerability Index Model	Características de agrotóxicos e aquíferos	Van Stempvoort et al. (1993)
SINTACS Model	Características de agrotóxicos e aquíferos	Civita (1994)
GLA Method	Características de agrotóxicos e aquíferos	Hölting et al. (1997)

Modelos matemáticos recentes têm sido usados em combinação ao GIS, fornecendo mapas sobre a vulnerabilidade de aquíferos. Hoje em dia, o modelo mais usado é o DRASTIC (ALLER et al., 1987). O modelo DRASTIC considera a profundidade da água de aquífero (D), a rede de recarga (R), material do aquífero (A), tipo de solo (S), topografia (T), impacto da área de vadosa (I) e a condutividade hidráulica do aquífero (C) (ALLER et al., 1987). Este modelo ajuda a avaliar o potencial de contaminação de uma área com base em fatores-chave que se acredita influenciar transporte de poluentes. O programa funciona de maneira aditiva, estabelecendo um peso de correção para cada parâmetro e indicando a influência de cada um nos cálculos.

Os Estados Unidos têm usado o modelo DRASTIC combinado ao GIS (ATKINSON; THOMLINSON, 1994; HEARNE et al., 1992; KALINSKI et al., 1994; LOWE; BUTLER, 2003; PRIOR et al., 2003). Recentemente, o modelo DRASTIC foi usado em outros países, como China (WANG et al., 2012; HUAN et al., 2012), Hungria (LEONE et al., 2009), Japão (BABIKER et al., 2005), Índia (RAHMAN, 2008; TIRKEY; GORAI, 2013), Israel (SECUNDA et al., 1998; MELLOUL; COLLIN, 1998), Tunísia (HAMZA et al., 2007; SAID et al., 2010), África do Sul (LYNCH et al., 1997), Coreia do Sul (KIM; HAMM, 1999), Jordânia (AL-ADAMAT et al., 2003; AWAWDEH; JARADAT, 2009), Itália (NAPOLITANO, 1995), Turquia (SENER et al., 2009), Austrália (PSICOPO, 2001), República Tcheca (HRKAL, 2001), Marrocos (SINAN; RAZACK, 2009) e Brasil (SILVA JUNIOR; PIZANI, 2003; HERLINGER; VIERO, 2007).

O índice obtido pelo modelo DRASTIC não provê respostas absolutas, mas diferencia áreas altamente vulneráveis de áreas menos vulneráveis, ajudando a determinar usos adequados do solo e a gerenciar a contaminação onde fontes de poluição são identificadas (DIXON, 2005).

Outra proposta de avaliação da vulnerabilidade é chamada diagrama de Hollis (HOLLIS, 1991) e é baseada em tipos de solo, profundidade e formação geológica baseado em catorze classificações. Esse diagrama pode ser usado para avaliar a vulnerabilidade dos aquíferos à lixiviação de agrotóxicos em escala regional (1:250,000). Apesar da incerteza, o diagrama de Hollis ajuda a avaliar rapidamente a vulnerabilidade de um aquífero com base em parâmetros disponíveis.

O risco de poluição do aquífero considera a existência de uma fonte de contaminantes e pode considerar também a vulnerabilidade do aquífero. A avaliação do risco de contaminação das águas subterrâneas é baseada no modelo "origin-pathway-target", que considera a origem, o caminho e o alvo (WANG et al., 2012). Os principais elementos para a avaliação do risco de contaminação de águas subterrâneas são: 1) o risco de uma potencial atividade poluente (origem da poluição); 2) vulnerabilidade intrínseca da água subterrânea à contaminação (o caminho); e 3) potenciais consequências de um evento de contaminação (equivalente ao alvo) (NOBRE et al., 2007; ZWAHLEN, 2004).

Risco relacionado à contaminação de aquífero pode ser encontrado em alguns países da Europa (ANDREO et al., 2006; ZWAHLEN, 2004), Ásia (AL-ADAMAT et al., 2003; AWAWDEH; JARADAT, 2009; BAALOUSHA, 2010;

FADLELMAWLA et al., 2011; NGUYET; GOLDSCHIEDER, 2006), África (BOUGHRIBA et al., 2010; SAID et al., 2010; SAID et al., 2011) e Américas (FOSTER et al., 1988; NOBRE et al., 2007; GOMES et al., 2006). O exemplo do Brasil (GOMES et al., 2006) considerou as áreas de recarga do aquífero Guarani como o maior ponto de cuidado para gestão da contaminação, indicando as áreas agrícolas como a principal fonte de contaminantes em áreas de recarga do sistema (Figura 2.5).

Figura 2.5 – Mapa de risco de contaminação em áreas do aquífero Guarani no Brasil. Fonte: Gomes et al. (2006) adaptado de Araujo et al. (1995).

O mapa demonstrado na Figura 2.5 e também mapas de riscos de outros países podem guiar as autoridades a definir um uso seguro da terra em áreas de riscos, ajudando a controlar as maiores fontes de poluição, agricultura e contaminantes (agrotóxicos e fertilizantes).

2.5. Considerações Finais

Com as ferramentas disponíveis e com o uso da ciência, a humanidade pode evoluir e efetivamente cuidar da saúde da Terra, lembrando que não há planeta próximo viável para a vida humana. Modelos matemáticos, ferramentas de GIS e química analítica podem apoiar decisões políticas sobre o uso da terra, movendo a agricultura para longe de áreas de riscos e, assim, promovendo um ambiente sustentável para as gerações presentes e futuras.

Acreditar que os solos que se localizam acima de aquíferos protegem-nos como filtros é um grande erro. Já foi demonstrado em estudos que aquíferos não são invulneráveis às atividades humanas e que podem ser contaminados, principalmente pela agricultura. Áreas de recarga de aquíferos, por exemplo, apresentam solos arenosos de baixa profundidade e podem ser mais vulneráveis do que outras áreas. A compreensão das especificidades das características das bacias hidrográficas e a avaliação de risco poderiam subsidiar decisões acerca de restrições sobre o uso da terra. A preocupação não deve ser baseada apenas nas características de aquíferos, mas também nas particularidades de agrotóxicos, na lixiviação e nas taxas de degradação.

Assim, as decisões sobre a utilização das terras agrícolas devem ser tomadas com base na ciência. Os modelos aqui descritos e as técnicas de avaliação de risco podem apontar para restrições de uso quanto a algumas moléculas e em determinadas áreas, respeitando-se carências quanto aplicações o tempo de persistência no ambiente. Outro fator importante a se considerar é a chuva, que pode carregar poluentes para os aquíferos. O custo da falta da proteção do meio ambiente será sempre maior do que a limitação ou organização das atividades.

Se as práticas agrícolas nas zonas aquíferas continuarem a utilizar agrotóxicos de forma não planejada, a água potável pode se tornar ainda mais rara dentro de algumas décadas, afetando a qualidade de vida de toda a população mundial.

Referências

- AL-ADAMAT, R. A. N.; FOSTERB, I. D. L.; BABANC, S. M. J. Groundwater vulnerability and risk mapping for the Basaltic aquifer of the Azraq basin of Jordan using GIS, Remote sensing and DRASTIC. **Applied Geography**, Kent, v. 23, n. 4, p. 303–324, 2003.
- ALBINET, M.; MARGAT, J. Cartographie de la vulnérabilité a la pollution des nappes d'eau souterraine. **Bulletin BRGM**, Paris, v. 3, n. 4, p. 13–22, 1970.
- ALLER, L.; BENNET, T.; LEHR, J. H.; PETTY, R. J. **DRASTIC**: A standardized system for evaluating groundwater pollution potential using hydrogeologic settings. Washington, DC: USEPA, 1987. 163 p. (EPA/600/2-85/018).
- ALTIER, L. S.; LOWRANCE, R. R.; WILLIAMS, R. G.; SHERIDAN, J. M.; BOSCH, D. D.; HUBBARD, R. K.; MILLS, C. M.; THOMAS D. L. **An ecosystem model for the management of riparian areas**. Proc. Riparian Ecosystems in the U.S. Conf. 1993.
- ANDREO, B.; GOLDSCHIEDER, N.; VADILLO, I.; VIAS, J. M.; NEUKUM, C.; SINREICH, M. Karst groundwater protection: first application of a Pan-European approach to vulnerability, hazard and risk mapping in the Sierra de Libar (Southern Spain). **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 357, p. 54–73, 2006.
- ARAUJO, L. M.; FRANÇA, A. B.; POTTER, P. E. **Aqüífero gigante do Mercosul no Brasil, Argentina, Paraguai e Uruguai**: mapas hidrogeológicos das Formações Botucatu, Pirambóia, Rosário do Sul, Buena Vista, Misiones e Tacuarembó. Curitiba, PR: UFPR/Petrobras, 1995. 16 p. (9 mapas).
- ARORA, T.; AHMED, S. Characterization of recharge through complex vadose zone of a granitic aquifer by time-lapse electrical resistivity tomography. **Journal of Applied Geophysics**, Amsterdam, v. 73, n. 1, p. 35–44, 2011.
- ATKINSON, S. F.; THOMLINSON, J. R. **An examination of groundwater pollution potential through GIS modeling**. Austin: University of Texas, 1994. (Report, 76203).
- AWAWDEH, M. M.; JARADAT, R. A. Evaluation of aquifers vulnerability to contamination in the Yarmouk River basin. Jordan, based on DRASTIC method. **Arabian Journal of Geosciences**, Heidelberg, v. 3, p. 273–282, 2009.
- BAALLOUSHA H. Assessment of a groundwater quality monitoring network using vulnerability mapping and geostatistics: a case study from Heretaunga Plains, New Zealand. **Agricultural Water Management**, Amsterdam, v. 97, p. 240–246, 2010.
- BABIKER, I. S.; MOHAMED, A. A.; HIYAMA, T.; KATO, K. A GIS-based DRASTIC model for assessing aquifer vulnerability in Kakamigahara Heights, Gifu Prefecture, central Japan. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 345, p. 127–140, 2005.

BARAN, N.; MOUVET, C.; NEGREL, Ph. Hydrodynamic and geochemical constraints on pesticide concentrations in the groundwater of an agricultural catchment (Brevilles, France). **Environmental Pollution**, Barking, v. 148, p. 729–738, 2007.

BARBASH, J. E.; THELIN, G. P.; KOLPIN, D. W.; GILLIOM, R. J. Major herbicides in ground water: Results from the national water quality assessment. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, p. 831–845, 2001.

BARCELÓ, D.; CHIRON, S.; FERNANDEZ-ALBA, A.; VALVERDE, A.; ALPENDURADA, M. F. **Monitoring pesticides and metabolites in surface water and groundwater in Spain**. Washington, DC: American Chemical Society, 1996.

BOUGHRIBA, M.; BARKAOUI, A. E.; ZARHLOULE, Y.; LAHMER, Z.; EL HOUADI, B.; VERDOYA, M. Groundwater vulnerability and risk mapping of the Angad transboundary aquifer using DRASTIC index method in GIS environment. **Arabian Journal of Geosciences**, Heidelberg, v. 3, p. 207–220, 2010.

BOUWER, H. **Ground water hydrology**. New York: McGraw-Hill, 1978. 480 p.

BRENA, B. M.; ARELLANO, L.; RUFO, C.; LAST, M. S.; MONTANO, J.; EGANA CERNI, Z.; GONZALEZ-SAPIENZA, G.; LAST, J. A. ELISA as an affordable methodology for monitoring groundwater contamination by pesticides in low-income countries. **Environmental Science Technology**, Easton, v. 39, p. 3896–3903, 2005.

BRUCE, R. R.; HARPER, L. A.; LEONARD, R. A.; SNYDER, W. M.; THOMAS, A. W. A model for runoff of pesticides from small upland watersheds. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 4, n. 4, p. 541–548, 1975.

CALDAS, S. S.; DEMOLINER, A.; COSTA, F. P.; D'OCA, M. G. M.; AND PRIMEL, E. G. Pesticide residue determination in groundwater using solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with diode array detector and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 21, n. 4, p. 642–650, 2010.

CARABIAS-MARTINEZ, R.; RODRIGUEZ-GONZALO, E.; FERNANDEZ-LAESPADA, E.; CALVO-SERONERO, L.; SANCHEZ-SAN ROMAN, F. J. Evolution over time of the agricultural pollution of waters in an area of Salamanca and Zamora (Spain). **Water Research**, Oxford, v. 37, p. 928–938, 2003.

CARSEL, R. F.; SMITH, C. N.; MULKEY, L. A.; DEAN, J. D.; JOWISE, P. **User's manual for the pesticide root zone model (PRZM)**: Release 1. Athens, GA.: USEPA, 1984. (EPA-600/3-84-109).

CIVITA M. **Le carte della vulnerabilità degli acquiferi all'inquinamento**: teoria e pratica [**Contamination vulnerability mapping of the aquifer**: theory and practice]. Bologna BO, Italia: Pitagora Editrice, 1994. (Quaderni di Tecniche di Protezione Ambientale).

CHILTON, P. J., STUART, M. E., GOODDY, D. C., WILLIAMS, R. J. AND JOHNSON, A. C. Pesticide fate and behaviour in the UK Chalk aquifer, and implications for groundwater quality. **Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology**, London, v. 38, n. 1, p. 65-81, 2005.

CLARK, G. M., GOOLSBY, D. A., BATTAGLIN, W. A. Seasonal and annual load of herbicides from the Mississippi river basin to the gulf of Mexico. **Environmental Science Technology**, Easton, v. 33, n. 7, p. 981–986, 1999.

CRAWFORD, N. H.; DONIGIAN JUNIOR, A. S. **Pesticide transport and runoff model for agricultural lands**. Washington, DC: USEPA, Office of Research and Development, 1973. 211 p. (EPA-660/274-013).

DARCY, H. **Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon**. Paris: Dalmont, 1856. 647 p.

DeCOURSEY, D. G.; ROJAS, K. W. RZWQM - A model for simulating the movement of water and solutes in the root zone. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WATER QUALITY MODELING OF AGRICULTURAL NON-POINT SOURCES, 1988, Logan Utah. **Proceedings...** Beltsville, MD: USDA, Agricultural Research Service, 1990. pt. 2, p. 813-821. (ARS-81).

DIXON, B. Groundwater vulnerability mapping: A GIS and fuzzy rule based integrated tool. **Applied Geography**, Kent, v. 25, p. 327-347, 2005 p.

DONIGIAN JUNIOR, A. S.; CRAWFORD, N. H. **Modeling pesticides and nutrients on agricultural lands**. Washington, DC: USEPA, Office of Research and Development, 1976. 311 p. (EPA-600/2-76-043).

DUIJVENBOODEN, W. van; WAEGENINGH, H. G. van. **Vulnerability of soil and groundwater to pollutants**. The Hague: TNO Committee on Hydrological Research, 1987. 1143 p. (Information, 38).

ENVIRONMENT EUROPEAN AGENCY - EEA. **Groundwater quality and quantity in Europe**. Copenhagen, 1999. 112 p. (Technical Report).

ESTÉVEZ, E.; CABRERA, M.; MOLINA-DÍAZ, A.; ROBLES-MOLINA, J.; PALACIO-DÍAZ, M. Screening of emerging contaminants and priority substances (2008/105/EC) in reclaimed water for irrigation and groundwater in a volcanic aquifer (Gran Canaria, Canary Islands, Spain). **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 433, p. 538–546, 2012.

FAO. **How to feed the world in 2050**. Rome, 2009. Disponível em: <http://www.fao.org/fileadmin/templates/wsfs/docs/expert_paper/How_to_Feed_the_World_in_2050.pdf>.

FEITOSA, F. A. C.; MANOEL FILHO, J. **Hidrogeologia: Conceitos e aplicações**. Fortaleza: CPRM, Labhid-UFPE, 1997. 412 p.

FADLELMAWLA, A. A.; FAYAD, M.; EL-GAMILY, H.; RASHID, T.; MUKHOPADHYAY, A.; KOTWICKI V. A land surface zoning approach based on three-component risk criteria for groundwater quality protection. **Water Resources Management**, Heidelberg, v. 25, p. 1677–1697, 2011.

FOSTER, S. Fundamental concepts in aquifer vulnerability, pollution risk and protection strategy. In: DUIJVENBOODEN, W. van; WAEGENINGH, H. G. van (Ed.). **Vulnerability of soil and groundwater to pollutants**. The Hague: TNO Committee on Hydrological Research, 1987. p. 69–86.

FRERE, M. H.; ONSTAD, C. A.; HOLTAN, H. N. **ACTMO - An Agricultural Chemical Transport Model**. Washington, DC: USDA, Agricultural Research Service, 1975. 54 p. (ARS-H-3).

FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. **Groundwater**. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1979. 604 p.

FOSTER, S. S. D.; HIRATA, R.; GOMES, D.; D'ELIA, M.; PARIS, M. **Groundwater quality protection**: a guide for water utilities, municipal authorities, and environment agencies. 2. ed. Washington, DC: World Bank, 2002.

GARDNER, W.; WIDTSOE, J. A. The movement of soil moisture. **Soil Science**, Baltimore, v. 11, p. 215–223, 1921.

GLEICK, P. **The World's water**. Washington, DC: Island Press, 2000.

GOLDENBERG, L. C.; HUTCHEON, I.; WALDLAW, N.; MELLOUL, A. Rearrangement of fine particles in porous media causing reduction of permeability and formation of preferred pathways of flow: experimental findings and conceptual model. **Transport in Porous Media**, Dordrecht, v. 13, p. 221–237, 1993.

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

GOMES, M.; FILIZOLA, H.; SPADOTTO, C. Classificação das áreas de recarga do sistema aquífero guarani no Brasil em domínios pedomorfoagroclimáticos - subsídio aos estudos de avaliação de risco de contaminação das águas subterrâneas. **Revista do Departamento de Geografia**, São Paulo, v. 18, p. 67-74, 2006.

GONÇALVES, C. M.; DA SILVA, J. C. G. E.; ALPENDURADA, M. F. Evaluation of the pesticide contamination of ground water sampled over two years from a vulnerable zone in Portugal. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, DC, v. 55, n. 15, p. 6227-6235, 2007.

GODDY, D. C.; BLOOMFIELD, J. P.; CHILTON, P. J.; JOHNSON, A. C.; WILLIAMS, R. J. Assessing herbicide concentrations in the saturated and unsaturated zone of a chalk aquifer in Southern England. **Ground Water**, Worthington, Ohio, v. 39, p. 262–271, 2001.

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

HEALY, R. W.; COOK, P. G. Using groundwater levels to estimate recharge. **Hydrogeology Journal**, Hannover, v. 10, p. 91–109, 2002.

HEARNE, G. M.; WIREMAN, A.; CAMPBELL, S.; TURNER, A.; INGERSALL, G. P. **Vulnerability of the uppermost groundwater to contamination in the Greater Denver Area, Colorado**. Reston, VI: USGS, 1992. 241 p. (Water Resources Investigations Report 92-4143).

HEATH, R. C. **Basic ground-water hydrology**. Reston, VI: USGS, 1983, 7 p. (Water Supply Paper, 2220).

HERLINGER JUNIOR, R.; VIERO, A. P. Groundwater vulnerability assessment in coastal plain of Rio Grande do Sul State, Brazil, using drastic and adsorption capacity of soils. **Environmental Geology**, Heidelberg, v. 52, p. 819-829, 2007.

HILDEBRANDT, A.; GUILLAMÓN, M.; LACORTE, S.; TAULER, R.; BARCELÓ, D. Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain). **Water Research**, Oxford, v. 42, p. 3315–3326, 2008.

HISCOCK, K. M. **Hydrogeology: principle and practice**. Oxford: Blackwell Publishing, 2005.

HOLLIS, J. M. Mapping the vulnerability of aquifers and surface waters to pesticide contamination at the national/regional scale. In: WALKER, A. (Ed.). **Pesticides in soils and water**. Silsoe: National Soil Resources Institute, Cranfield University, 1991. p. 165-174. (BCPC Monograph, 47).

HÖLTING, B.; HAERTLE, TH.; HOHBERGER, K. H.; NACHTIGALL, K. H.; VILLINGER, E.; WEINZIERL, W.; WROBEL, J. P. Konzept zur Ermittlung der Schutzfunktion der Grundwasserüberdeckung. **Geologisches Jahrbuch**, Reihe C, Stuttgart, v. 63, p. 5-24, 1995.

HORTON, L. D. An approach toward a physical interpretation of infiltration capacity. **Soil Science Society American Proceedings**, Madison, v.5, p. 399–417, 1940.

HOWARD, P. H. **Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemicals: pesticides**. Chelsea: Lewis Publishers, 1991.

HRKAL, Z. Vulnerability of Groundwater to Acid Deposition, Jizerské Mountains, Northern Czech Republic: Construction and Reliability of a GIS-based Vulnerability Map. **Hydrogeology Journal**, Hannover, v. 9, p. 348-357, 2001.

IFEN. **Les pesticides dans les eaux – Sixième bilan annuel – données 2002**. Orléans, 2004. 32 p. (Collection Etudes et Travaux, 42).

JARVIS, N. J.; STÄHLI, M.; BERGSTRÖM, L.; JOHNSON, H. Simulation of dichlorprop and bentazon leaching in soils of contrasting texture using the MACRO model. **Journal of Environmental Science & Health. Part A**, New York, v. 29, n. 6, p. 1255-1277, 1994.

JOHNSON, A. C.; HUGHES, C. D.; WILLIAMS, R. J.; CHILTON, P. J. Potential for aerobic isoproturon biodegradation and sorption in the unsaturated and saturated zones of a Chalk aquifer. **Journal of Contaminant Hydrology**, Amsterdam, v. 30, p. 281-297, 1998.

JOHNSON, A. C.; BESIEN, T. J.; BHARDWAJ, C. L.; DIXON, A.; GOODDY, D. C.; HARIA, A. H.; WHITE, C. Penetration of herbicides to groundwater in an unconfined chalk aquifer following normal soil applications. **Journal of Contaminant Hydrology**, Amsterdam, v. 53, p. 101-117, 2001.

KALINSKI, R. J.; KELLY, W. E.; BOGARDI, I.; EHRMAN, R. L.; YAMAMOTO, P. D. Correlation between DRASTIC vulnerabilities and incidents of VOC contamination of municipal wells in Nebraska. **Ground Water**, Worthington, Ohio, v. 32, n. 1, p. 31–34, 1994.

KIM, Y. J.; HAMM, S. Y. Assessment of the potential for groundwater contamination using the DRASTIC/EGIS technique, Cheongju area, South Korea. **Hydrogeology Journal**, Hannover, v. 7, p. 227–235, 1999.

KNISEL, W. J. (Ed.). **CREAMS: A Model of Chemicals, Runoff, and Erosion from Agricultural Management Systems**. Beltsville, MD: USDA, Agricultural Research Service, 1980.

KOLPIN, D. W.; BARBASH, J. E.; GILLIOM, R. J. Pesticides in ground water in United States, 1992-1996. **Ground Water**, Worthington, Ohio, v. 38, n. 6, p. 858-863, 2000.

KOLPIN, D. W.; SCHNOEBELEN, D. J.; THURMAN, E. M. Degradates provide insight to spatial and temporal trends of herbicides in ground water. **Ground Water**, Worthington, Ohio, v. 42, n. 4, p. 601–608, 2004.

KOSTIAKOV, A. N. On the dynamics of the coefficient of water - percolation in soils and on the necessity for studying it from a dynamic point of view for purposes of ameliation. **Transactions of the 6th Committee of International Society of Soil Science. Part A**, Moscou, p. 17-21, 1932.

LEONARD, R. A.; KNISEL, W. G.; STILL, D. A. GLEAMS: Groundwater loading effects of agricultural management systems. **Transactions of the ASAE**, St. Joseph, v. 30, n. 5, p. 1403-1417, 1987.

LEONE, A.; RIPA, M. N.; URICCHIO, V.; DEA'K, J.; VARGAY, Z. Vulnerability and risk evaluation of agricultural nitrogen pollution for Hungary's main aquifer using DRASTIC and GLEAMS models. **Journal of Environmental Management**, London, v. 90, p. 2969–2978, 2009.

LOOS, R.; LOCORO, G.; COMERO, S.; CONTINI, S.; SCHWESIG, D.; WERRES, F. Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. **Water Research**, Oxford, v. 44, p. 4115–4126, 2010.

LOWE, M.; BUTLER, M. **Groundwater sensitivity and vulnerability to pesticides, Herber and Round Valleys, Watsach County, Utah**. Salt Lake City, UT: Utah Geological Survey, 2003.

LYNCH, S. D.; REYNDERS, A. G.; SCHULZE, R. E. A DRASTIC approach to groundwater vulnerability in South Africa. **South African Journal of Science**, Johannesburg, v. 93, p. 59–60, 1997.

MEINZER, O. E. **The occurrence of groundwater in the United States with a discussion of principles**. Reston, VI: USGS, 1923. 321 p. (Water Supply Paper, 489).

MELLOUL, A. J.; COLLIN, N. A proposed index for aquifer water quality assessment: the case of Israel's Sharon region. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 54, p. 131–142, 1998.

MORRIS, B. L.; LAWRENCE, A. R. L.; CHILTON, P. J. C.; ADAMS, B.; CALOW, R. C.; KLINCK, B. A. **Groundwater and its susceptibility to degradation: a global assessment of the problem and options for management**. Nairobi, Kenya: United Nations Environment Programme, 2003. (Early Warning and Assessment Report Series, RS. 03-3).

MORVAN, X.; MOUVET, C.; BARAN, N.; GUTIERREZ, A. Pesticides in the groundwater of a spring draining a sandy aquifer: Temporal variability of concentrations and fluxes. **Journal of Contaminant Hydrology**, Amsterdam, v. 87, p. 176-190, 2006.

NAPOLITANO, P. **GIS for aquifer vulnerability assessment in the Piana Campana, Southern Italy, using the DRASTIC and SINTACS methods**. 1995. Thesis (M.Sc.) - ITC, Enschede, The Netherlands, 1995.

NGUYET, V. T. M.; GOLDSCHIEDER, N. A simplified methodology for mapping groundwater vulnerability and contamination risk, and its first application in a tropical karst area, Vietnam. **Hydrogeology Journal**, Hannover, v. 14, p. 1666–1675, 2006.

NIMMO, D. R. Pesticides. In: RAND, G. M.; PETROCELLI, S. R. (Ed.). **Fundamentals of aquatic toxicology: methods and applications**. New York: Hemisphere, 1985. p. 335-373.

NOBRE, R. C. M.; ROTUNNO, O. C.; MANSUR, W. J.; NOBRE, M. M. M.; COSENZA, C. A. N. Groundwater vulnerability and risk mapping using GIS, modeling and a fuzzy logic tool. **Journal of Contaminant Hydrology**, Amsterdam, v. 94, p. 277–292, 2007.

OLIVEIRA, M. M.; FERREIRA, J. P. C. L. Cartografia da vulnerabilidade à poluição das águas subterrâneas do Concelho de Montemor-O-Novo utilizando o método DRASTIC. In: CABRAL, J. J. S. P.; FERREIRA, J. P. C. L.; MONTENEGRO, S. M. G. L.; COSTA, W. D. **Água subterrânea: aquíferos costeiros e aluviões, vulnerabilidade e aproveitamento**. Recife: UFPE, 2004. 448 p. (Tópicos em Recursos Hídricos).

PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, E.; KARPOUZAS, D. G.; PATSIAS, J.; KOTOPOULOU, A.; MILOTHRIDOU, A.; KINTZIKOGLU, K. The potential of pesticides to contaminate the ground water resources of the Axios River Basin in Macedonia, Northern Greece. Part I. Monitoring study in the north part of the basin. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 321, p. 127–146, 2004.

PHILIP, J. R. The theory of infiltration. I. The infiltration equation and its solution. **Soil Science**, Baltimore, v. 83, p. 345-358, 1957.

PISCOPO, G. **Groundwater vulnerability map, explanatory notes, Castlereagh Catchment, NSW**. Melbourne: Department of Land and Water Conservation, 2001. Disponível em: <http://www.dlwc.nsw.gov.au/care/water/groundwater/reports/pdfs/castlereagh_map_notes.pdf>

POSTIGO, C.; LOPEZ DE ALDA, M. J.; BARCELÓ, D.; GINEBRED, A.; GARRIDO, T.; FRAILE, J. Analysis and occurrence of selected medium to highly polar pesticides in groundwater of Catalonia (NE Spain): An approach based on on-line solid phase extraction-liquid chromatography–electrospray-tandem mass spectrometry detection. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 383, p. 83–92, 2010.

POSTLE, J. K.; RHIENECK, B. D.; ALLEN, P. E.; BALDOCK, J. O.; COOK, C. J.; VANDERBROOK, J. P. Chloroacetanilide herbicide metabolites in Wisconsin groundwater: 2001 Survey results. **Environmental Science Technology**, Easton, v. 38, p. 5339-5343, 2004.

PRIOR, J. C.; BOEKHOFF, J. L.; HOWES, M. R.; LIBRA, R. D.; VANDORPE, P. E. **Iowa's groundwater basics: A geological guide to the occurrence, use, and vulnerability of Iowa's aquifers**. Iowa: Iowa Department of Natural Resource Press, 2003. (Iowa Geological Survey Educational Series, 6).

PUCAREVIC, M.; SOVLJANSKI, R.; MARJANOVIC, N. Atrazine in ground water of Vojvodina province. **Water Research**, Oxford, v. 36, p. 5120–5126, 2002.

RAHMAN, A. A GIS based DRASTIC model for assessing groundwater vulnerability in shallow aquifer in Aligarh, India. **Applied Geography**, Kent, v. 28, n. 1, p. 32–53, 2008.

RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; LOPEZ DE ALDA, M. J.; BARCELÓ, D. Monitoring of estrogens, pesticides and bisphenol A in natural waters and drinking water treatment plants by solid-phase extraction-liquid chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography. Serie A**, Amsterdam, v. 1045, p. 85-92, 2004.

SAIDI, S.; BOURI, S.; BEN DHIA, H. Groundwater vulnerability and risk mapping of the Hajeb-jelma aquifer (Central Tunisia) using a GIS-based DRASTIC model. **Environmental Earth Sciences**, Heidelberg, v. 59, p.1579–1588, 2010.

SAIDI, S.; BOURI, S.; BEN DHIA, H.; ANSELME, B. Assessment of groundwater risk using intrinsic vulnerability and hazard mapping: application to Souassi aquifer, Tunisian Sahel. **Agricultural Water Management**, Amsterdam, v. 98, p. 1671–1682, 2011.

SCANLON, B. R.; HEALY, R. W.; COOK, P. G. Choosing appropriate techniques for quantifying groundwater recharge. **Hydrogeology Journal**, Hannover, v.10, p. 18–39, 2002.

SECUNDA, S.; COLLIN, M. L.; MELLOUL, A. J. Groundwater vulnerability assessment using a composite model combining DRASTIC with extensive agricultural land use in Israel's Sharon Region. **Journal of Environmental Management**, London, v. 54, p. 39–57, 1998.

SENER, E.; SENER, S.; DAVRAZ, A. Assessment of aquifer vulnerability based on GIS and DRASTIC methods: a case study of the Senirkent-Uluborlu Basin (Isparta, Turkey). **Hydrogeology Journal**, Hannover, v. 17, p. 2023-2035, 2009.

SILVA JUNIOR, G. C.; PIZANI, T. C. Vulnerability assessment in coastal aquifers of Rio de Janeiro state, Brazil. **Revista Latino-Americana de Hidrogeologia**, Curitiba, n. 3, p. 93-98, 2003.

SINAN, M.; RAZACK, M. An extension to the DRASTIC model to assess groundwater vulnerability to pollution: application to the Haouz aquifer of Marrakech (Morocco). **Environmental Geology**, Heidelberg, v. 49, p. 653-673, 2009.

SINGH, K. P.; MALIK, A.; MOHAN, D.; SINHA, S. Persistent organochlorine pesticide residues in alluvial groundwater aquifers of Gangetic Plains, India. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 74, p. 162–169, 2005.

SKARK, C.; ZULLEI-SEIBERT, N. The occurrence of pesticides in groundwater - results of case studies. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, New York, v. 58, p. 387-396, 1995.

SQUILLACE, P. J.; SCOTT, J. C.; MORAN, M. J.; NOLAN, B. T.; KOLPIN, D. W. VOCs, pesticides, nitrate and their mixtures in groundwater used for drinking water in the United States. **Environmental Science Technology**, Easton, v. 36, p. 1923-1930, 2002.

STEENHUIS, T. S.; WALTER, M. F. Closed form solution for pesticide loss in runoff water. **Transactions of the ASAE**, St. Joseph, v. 23, p. 615–628, 1980.

STIGTER, T. Y.; RIBEIRO, L.; CARVALHO DILL, A. M. M. Evaluation of an intrinsic and a specific vulnerability assessment method in comparison with groundwater salinisation and nitrate contamination levels in two agricultural regions in the south of Portugal. **Hydrogeology Journal**, Hannover, v. 14, n. 1–2, p. 79–99, 2006.

STOCKHOLM CONVENTION. **POPS**. Châtelaine, Switzerland: Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POP). Disponível em: <www.pops.int>.

TAPPE, W.; GROENEWEG, J.; JANTSCH, B. Diffuse atrazine pollution in German aquifers. **Biodegradation**, Heidelberg, v. 13, p. 3–10, 2002.

TARIQ, M. I.; AFZAL, S.; HUSSAIN, I. Pesticides in shallow groundwater of Bahawalnagar, Muzafargarh, D.G. Khan and Rajan Pur districts of Punjab, Pakistan. **Environmental International**, Amsterdam, v. 30, p. 471–479, 2004.

TIRKEY, A. K. P.; GORAI, J. I. AHP-GIS Based DRASTIC Model for Groundwater Vulnerability to Pollution Assessment: A Case Study of Hazaribag District, Jharkhand, India. **International Journal of Environmental Protection**, Hubei, China, v. 2, n. 3, p. 20–31, 2013.

UNITED NATIONS ENVIRONMENTAL PROGRAM - UNEP. **Draft guidance on the global monitoring plan for persistent organic pollutants**. Nairobi, Kenya, 2007.

US DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES - USDHHS. **Toxicological profile for DDT, DDE, and DDD**. Atlanta, GE: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2002. 497 p.

USEPA. **Pesticides in Groundwater Database** - a compilation of monitoring studies: 1971–1991. Washington, DC, 1992.

VAN ES. H. M. **Pesticide management for water quality** - principles and practices. Ithaca, NY, 1990. Disponível em: <<http://psep.cce.cornell.edu/facts-slides-self/Factsheets.aspx>>.

VAN STEMPVOORT, D.; EWERT, L.; WASSENAAR, L. Aquifer vulnerability index (AVI): A GIS compatible method for groundwater vulnerability mapping. **Canadian Water Resources Journal**, Ottawa, v. 18, p. 25–37, 1993.

VILLAVERDE, J.; HILDEBRANDT, A.; MARTÍNEZ, E.; LACORTE, S.; MORILLO, E.; MAQUEDA, C. Priority pesticides and their degradation products in river sediments from Portugal. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 390, p. 507–513, 2008.

VRBA, J.; ZOPOROZEC, A. **Guidebook on mapping groundwater vulnerability**. Hannover: Heise, 1994. 131 p. (International Contribution for Hydrogeology, 16).

VRYZA, Z.; PAPADAKIS, E. N.; VASSILIOU, G.; PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, E. Occurrence of pesticides in transboundary aquifers of North-eastern Greece. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 441, p. 41–48, 2012.

WANG, J.; HE, J.; CHEN, H. Assessment of groundwater contamination risk using hazard quantification, a modified DRASTIC model and groundwater value, Beijing Plain, China. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 432, p. 216–226, 2012.

WATSON, I.; BURNETT, A. **Hydrology** - An environmental approach, theory and application of groundwater and surface water for engineers and geologists. Boca Raton: CRC Press, 1995.

ZEKÂI SEN. **Applied hydrogeology for scientist and engineers**. Boca Raton: CRC Press, 1995. chap. 4, p. 70-72.

ZHAO, Y. Y.; PEI, Y. S. Risk evaluation of groundwater pollution by pesticides in China: a short review. **Procedia Environmental Sciences**, Amsterdam, v. 13, p. 1739-1747, 2012.

ZWAHLEN, F. **Vulnerability and risk mapping for the protection of carbonate (karst) aquifers, final report (COST action 620)**. Brussels: European Commission, Directorate XII Science, Research and Development, 2004. 297 p. (Report EUR 20912).

3. AVALIAÇÃO DA VULNERABILIDADE DE AQUÍFEROS PELO MODELO DRASTIC NO MUNICÍPIO DE SÃO PEDRO (SP)

Resumo

É cada vez mais comum encontrar estudos na literatura indicando a contaminação de águas subterrâneas, em especial por agrotóxicos. Visando a proteção destes reservatórios, foram desenvolvidos modelos de vulnerabilidade associados a ferramentas de Sistemas de Informações Georreferenciados (SIG) para identificar áreas mais sensíveis e promover embasamento técnico e científico na tomada de decisão quanto à proteção destes recursos. O município de São Pedro, estado de São Paulo, possui mais de 85% de sua área sob o aquífero guarani, mais especificamente em área de recarga com profundidades baixas do lençol freático, utilizando-se deste para abastecimento local. A região é ocupada por atividades agropecuárias como pastagem, cultura de citros, café, eucalipto e cana-de-açúcar, sendo esta última predominante na região. Atividades que imputam um alto risco de contaminação de águas devido ao uso de insumos químicos no controle de pragas e adubação. Sabe-se também que há um predomínio de solos arenosos e afloramentos de arenitos na região, fatores de preocupação quanto a potencial de contaminação de águas subterrâneas. Assim sendo, foi aplicado o modelo DRASTIC para cálculo da vulnerabilidade da região administrativa do município de São Pedro, estado de São Paulo, visando a determinação das áreas mais propícias à contaminação. O modelo aplicado teve seu fator de ponderação adaptado para agrotóxicos e apresentado em duas escalas diferentes de classificação de vulnerabilidade. Os resultados mostraram que o município apresenta, em sua maioria, vulnerabilidade alta de aquíferos, restando sua área urbana em região de vulnerabilidade muito alta e regiões agrícolas em áreas de vulnerabilidade extrema.

Palavras-chave: Aquífero Guarani; Contaminação; Vulnerabilidade; DRASTIC

Abstract

It is increasingly common to find studies in the literature indicating the contamination of groundwater, especially by pesticides. In order to protect these reservoirs, vulnerability models have been developed associated with Georeferenced Information Systems tools (GIS) to identify sensitive areas and promote scientific and technical basis in decision making regarding the protection of these resources. The municipality of São Pedro, São Paulo, has more than 85% of its area above the Guarani Aquifer, specifically in the recharge area with low depths of the water table, using this source for local supply. The area is occupied by agricultural activities such as grazing, citrus culture, coffee, eucalyptus and sugarcane, being the last predominant in the region. Activities that impute a high risk of water contamination due to the use of chemical inputs in pest control and fertilization. It is also known that there is a predominance of sandy soils and outcrops of sandstones in the area, factors of concern about potential contamination of groundwater. Therefore, this study applied the DRASTIC model to evaluate the vulnerability of the administrative region of São Pedro, São Paulo, in order to determine the most propitious areas to contamination. The model applied had its adapted weighting factor for pesticides and was presented in two different scales of vulnerability rating. The results showed that

the area has, in most cases, high aquifer vulnerability, being the urban area in very high vulnerability of the region and rural areas in extreme vulnerability areas.

Keywords: Guarani Aquifer; Contamination; Vulnerability; DRASTIC

3.1. Introdução

A contaminação de águas subterrâneas tem se tornado uma preocupação constante e intensa em nível global. Os aquíferos representam mais da metade da fonte de água de abastecimento mundial (Oki e Kanae, 2006) e cerca de 39% no Brasil (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2010). Estudos recentes têm encontrado resíduos de agrotóxicos e outros compostos químicos em águas subterrâneas no Brasil (LEANDRO et al., 2008; ROCHA et al., 2015; SANTOS, et al., 2015) e ao redor do mundo (USEPA, 1992; CALDAS et al., 2010; BONO-BLAY et al., 2012; JURADO et al., 2012; VRYZAS et al., 2012; AL-ABADI; AL-SHAMMA'A; ALJABBARI, 2014; KÖCK-SCHULMEYER et al., 2014; MEFFE; De BUSTAMANTE, 2014; WU et al., 2014; LAPWORTH et al., 2015), o que pode trazer danos à saúde e ao meio ambiente mesmo no curto prazo.

Com o desenvolvimento de novas ferramentas de geoprocessamento e de modelos de predição ambiental pode-se estimar o grau de susceptibilidade dos aquíferos à contaminação (ALLER et al., 1987; CIVITA, 1994; DIXON, 2005; SORICHETTA et al., 2011). O estudo desta susceptibilidade permite calcular a vulnerabilidade dos reservatórios de água, tendo em conta as características edafoclimáticas e geomorfológicas da região de interesse (FOSTER, 1987), indicando possíveis áreas mais sensíveis e que carecem de maior atenção quanto ao tipo de uso do solo que se dará. Os estudos de vulnerabilidade dos aquíferos têm sido considerados em aspectos políticos para a gestão da qualidade da água em níveis municipais, estaduais e federais em diversos países (WARD et al., 2004; ROBINS; CHILTON; COBBING, 2007; OEA, 2009; SHRESTHA; SEMKUYU; PANDEY, 2016).

Neste contexto, o Sistema Aquífero Guarani (SAG) é atualmente a reserva de água mais importante do Brasil. Sua gestão é compartilhada com Paraguai, Uruguai e Argentina, abrangendo 8 estados dentro do país: Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, São Paulo, Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul. As áreas de afloramento e recarga do SAG localizam-se nas bordas do reservatório, e têm sido classificadas como as mais vulneráveis no sistema, de uma forma geral

(GOMES, 2008). No estado de São Paulo estas áreas são ocupadas principalmente pela agricultura (SMA, 2009), uma das maiores fontes de contaminação de águas subterrâneas. A região central do estado apresenta relevo específico, profundidade rasa do lençol aflorante e características de solos, em especial arenosos, que imputam um fator de preocupação quanto à vulnerabilidade destas áreas à contaminação.

Localizado nesta região crítica do Aquífero Guarani, o município de São Pedro, com aproximadamente 32 mil habitantes, ocupa um espaço de aproximadamente 611km² na porção central do estado de São Paulo, latitude 22° 32' 55" S e longitude: 47° 54' 50" W (IBGE, 2010). O relevo é acentuado, com as serras de São Pedro e Itaqueri ao norte e a bacia do Piracicaba ao sul. A área urbana do município está localizada ao pé das cuestas basálticas, de origem erosiva, e que divide os domínios litológicos da região (PENTEADO, 1983). O recorte do perfil geomorfológico permite identificar, de sul a norte, a Formação Piramboia, Formação Botucatu, Formação Serra Geral e Formação Itaqueri (PINHEIRO, 2014). O principal bioma da região é o cerrado (IBGE, 2010). A cidade de São Pedro é abastecida com água do Aquífero Guarani, tendo mais de 85% da área administrativa do município sob área de recarga deste (CETESB, 2006). Os solos predominantes da região são os Neossolos Quartzênicos, com alto teor de areia e silicatos.

Tendo em vista estas características, este trabalho objetivou analisar a vulnerabilidade das águas subterrâneas no município de São Pedro, SP, aplicando-se o modelo DRASTIC (ALLER et al., 1987) com fatores de ponderação adaptados para agrotóxicos (FABBRI; GAÁL; McCAMMON, 2002).

3.2. Materiais e Métodos

Descrição da área de estudo

Visando facilitar a compreensão do modelo DRASTIC e sua dimensão na ocupação antrópica, foi elaborado um mapa de uso e ocupação do solo baseado nos metadados obtidos na Secretaria de Meio Ambiente (SMA) do estado de São Paulo e da rede de drenagem da Agência Nacional de Águas (ANA).

Modelo DRASTIC

O modelo DRASTIC foi desenvolvido na década de 1980 nos Estados Unidos da América (ALLER et al., 1987). DRASTIC é um acrônimo para: (D) profundidade do aquífero (depth to water), (R) recarga (net recharge), (A) material do aquífero (aquifer media), (S) tipo de solo (soil media), (T) topografia (topography - slope), (I) material da zona não saturada (impact of vadose zone) and (C) condutividade hidráulica (hydraulic conductivity), fatores considerados pelo modelo para avaliação da vulnerabilidade.

O modelo consiste na somatória de valores atribuídos conforme uma escala pré-determinada para cada fator, de forma ponderada (equação 1).

$$\text{Grau de vulnerabilidade} = D_r D_w + R_r R_w + A_r A_w + S_r S_w + T_r T_w + I_r I_w + C_r C_w \quad (1)$$

em que: r = resultado observado
w = o peso do fator

Os pesos característicos podem ser observados na Tabela 3.1, onde apresenta-se também a ponderação específica se considerando agrotóxicos como o principal fator de preocupação.

Tabela 3.1 – Pesos (w) da equação DRASTIC

Parâmetro	Peso característico (Aller et al., 1987)	Peso adaptado para agrotóxicos (Fabbri, Gaál e Mccammon, 2002)
D	5	5
R	4	4
A	3	3
S	2	5
T	1	3
I	5	4
C	3	2

A escala de pontuação a ser observada no campo “r” da equação DRASTIC está descrita na Tabela 3.2 para cada fator.

Tabela 3.2 – Escala de pontuação atribuída a cada um dos fatores DRASTIC (Aller et al., 1987; Fabbri; Gaál; Mccammon, 2002)

Pontuação atribuída	D (m)	R (mm/ano)	A	S	T (%)	I	C (m/seg)
10	0 – 2,05	-	Calcário cárstico	Fino (ou ausente) / cascalho	0 – 2	Calcário cárstico	$> 9,4 \cdot 10^{-4}$
9	2,05 – 4,52	-	Basalto	Areia	2 – 6	Basalto	-
8	4,52 – 6,70	177,8 – 254	Areia / cascalho	Turfa	-	Areia e cascalho	$4,7 \cdot 10^{-4}$ – $9,4 \cdot 10^{-4}$
7	6,70 – 8,60	-	-	Argila agregada ou encolhida	-	-	-
6	8,60 – 11,00	101,6 – 177,8	Arenito / calcário / xisto	Arenosos-limosos	-	Areia e cascalho com silte e argila / calcário / arenito / xisto	$3,3 \cdot 10^{-4}$ – $4,7 \cdot 10^{-4}$
5	11,00 – 14,05	-	-	Limosos	6 – 12	-	-
4	14,05 – 17,62	-	Metamórfica sedimentar / Ígnea	Siltosos-limosos	-	Metamórfico / Ígnea	$1,4 \cdot 10^{-4}$ – $3,3 \cdot 10^{-4}$
3	17,62 – 22,40	50,8 – 101,6	Metamórfica / Ígnea	Argilosos-limosos	12 – 18	Xisto	-
2	22,40 – 27,10	-	Xisto	Solo muck	-	-	$4,7 \cdot 10^{-5}$ – $1,4 \cdot 10^{-4}$
1	$> 30,48$	$< 50,8$	-	Argilosos	> 18	Silte / argila	$< 4,7 \cdot 10^{-5}$

O grau de vulnerabilidade foi ser interpretado conforme critérios apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Índice DRASTIC de acordo com o grau de vulnerabilidade calculado (Aller et al., 1987)

Grau de Vulnerabilidade	Índice DRASTIC
> 200	Vulnerabilidade muito alta
160 a 200	Vulnerabilidade alta
120 a 160	Vulnerabilidade moderada
80 a 120	Vulnerabilidade baixa
< 80	Vulnerabilidade muito baixa

O modelo DRASTIC foi aplicado utilizando-se o software ArcMap ArcGIS 10.3.1 ESRI® e as ferramentas de trabalho do ArcToolbox do programa.

Profundidade do Aquífero (D)

Para determinação da pontuação do parâmetro profundidade do aquífero foi utilizado recorte do mapa de distância vertical à drenagem mais próxima (*HAND - Height above nearest drainage*), disponível no portal de metadados do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE, 2008), em escala 1:50.000. Para cada pixel da área trabalhada foi atribuído um valor de 1 a 10 conforme Tabela 3.2.

Recarga (R)

A taxa de recarga foi calculada no software ArcMap ArcGIS 10.3.1 ESRI® por meio do mapa de material do aquífero (CPRM, 2016) e de acordo com estudos da literatura na área, considerando-se a infiltração em cada tipo de material geomorfológico. Em estudos anteriores identificou-se que a taxa de recarga pode variar entre 300–400 e 500–600 mm/ano nas áreas de recarga com pluviometria entre 1000-2000 mm/ano (FOSTER et al., 2009), em outras áreas este valor pode variar de acordo com a formação litológica (WENDLAND; BARRETO; GOMES, 2007). Os dados de Recarga foram validados aplicando-se o modelo de balanço hídrico simplificado para o período por meio da variação de nível de poços artesianos da Companhia de Pesquisa Recursos Minerais (CPRM) em relação a períodos de seca e chuvosos (CPRM, 2016).

Material do aquífero (A)

Para a determinação dos valores de A foram utilizados os dados de Formação geológica e geomorfologia local obtidos da base de metadados da CPRM de São Paulo, em escala 1:1.000.000 (CPRM, 2016).

Tipos de solos (S)

Os tipos de solos da região foram obtidos por recorte do mapa de solos em escala 1:500.000 do Instituto Agrônomo de Campinas (IAC). A pontuação dada baseou-se na Tabela 2.2 conforme descrição das características dos solos e composição físico-química de acordo com o manual da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA, 2006).

Topografia (T)

O mapa de topografia foi obtido pelo projeto Topodata por Modelo Digital de Elevação (MDE) e suas derivações locais básicas em cobertura nacional, elaborados a partir dos dados SRTM (VALERIANO; ROSSETTI; ALBUQUERQUE, 2009). Estes foram recortados para a parcela da área de estudo aplicando-se a ferramenta slope no ArcToolbox para composição do declive do terreno em porcentagem.

Material da zona insaturada (I)

A determinação do material da zona insaturada foi realizada pelas informações de formações geológicas e geomorfologia local cedidos pela CPRM de São Paulo (CPRM, 2016), por meio de mapas em escala 1:750000. A zona insaturada foi determinada pelo tipo de material de cobertura e também pela sobreposição com a parcela da área de recarga do SAG no município. A esta parcela sobreposta pela área de recarga foi atribuída maior pontuação devido ao não confinamento da camada.

Condutividade hidráulica (C)

A condutividade hidráulica foi obtida por meio do mapa de solos e classificações de condutividade conforme composição físico-química (Tomaz, 2007). O mapa de solos em escala 1:500.000 obtido do IAC apontou 4 atributos para a área de estudo: Latossolos (ao norte, sob a serra de São Pedro), Neossolos quartzarênicos na porção centro-oeste do município e Argissolos e Gleissolos na parte leste com remanescentes na parte sul. A cada um destes foi atribuído valor DRASTIC conforme apresentado na Tabela 3.2.

3.3. Resultados e Discussões

Descrição da área de estudo

A área de estudo possui cobertura do solo predominante por vegetação herbácea-arbustiva (aproximadamente 60%), característico de feições agropecuárias. Cerca de 20% da cobertura se dá por espécies arbóreas (plantadas e naturais) e os 20% restantes divididos em solo exposto, área construída e corpo d'água (Figura 3.1).

Figura 3.1 – Mapa de uso do solo do município de São Pedro, São Paulo

Conforme apresentado na Figura 3.1, observa-se que a região administrativa possui mais de 85% de sua área sob a recarga do Sistema Aquífero Guarani (SAG). É importante observar que a área construída de maior extensão, a área urbana do município, ocupa posição central nesta área de recarga, delimitada ao norte pela serra de São Pedro.

Modelo DRASTIC

O modelo DRASTIC foi utilizado conforme pontuação atribuída pela Tabela 3.2, os resultados são apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Índice DRASTIC de acordo com o grau de vulnerabilidade calculado (Aller et al., 1987)

Parâmetro	Peso	Alcance da pontuação	Pontuação final
D	5	1 a 10	1 a 50
R	4	6 e 8	12 a 32
A	3	1 a 9	3 a 27
S	5	3 a 9	15 a 45
T	3	1 a 10	3 a 30
I	4	1 a 10	4 a 32
C	2	8 a 10	16 a 20

Os mapas com os dados finais de pontuação para cada pixel são apresentados na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Mapas de parâmetros do DRASTIC com a pontuação final de cada pixel já determinada

Por meio da interpolação dos dados de profundidade do aquífero (mapa D) foi possível observar que o terreno tem uma área mais crítica ao sul da área estudada. Observando-se a Figura 3.2 nota-se que os principais fatores determinantes da vulnerabilidade da região foram o solo, a topografia e a profundidade do aquífero. O solo, com as pontuações mais altas (Tabela 3.4), determinou as áreas de risco alto para o atributo Neossolos quartzarênicos. Onde este solo apresentou sobreposição com as áreas de menores profundidades do aquífero o modelo classificou estas áreas como vulnerabilidade muito alta.

Tabela 3.4 – Classificação e pontuação do solo conforme teores de argila, silte e areia

Tipo de solo	Areia	Argila	Silte	Pontuação DRASTIC	Peso DRASTIC	Grau DRASTIC
Neossolos Quartzênicos	93%	4%	3%	9	5	45
Latossolos	60%	38%	2%	7		35
Argissolos	49%	34%	17%	6		30
Gleissolos	31%	47%	22%	3		15

O mapa detalhado (Figura 3.3) permite observar melhor as áreas individuais das classes calculadas.

Figura 3.3 – Mapa de vulnerabilidade DRASTIC do município de São Pedro

Utilizando-se a escala proposta no manual do modelo DRASTIC (ALLER et al., 1987), tem-se que aproximadamente 40% da área da região administrativa de São Pedro possui vulnerabilidade alta. Cerca de 10% apresenta vulnerabilidade muito alta e 50% vulnerabilidade moderada a muito baixa.

Para facilitar a visualização e corrigir possíveis superestimações e subestimações, foi aplicada uma segunda escala (CIVITA, 1994) ao mapa da Figura 3.3, apresentada na Figura 3.4.

Figura 3.4 – Mapa de vulnerabilidade DRASTIC do município de São Pedro, escala Civita (1994)

A escala proposta no mapa da Figura 3.4 tem valores de classificação conforme a Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Escala adaptada para o grau de vulnerabilidade DRASTIC (Civita, 1994)

Grau de Vulnerabilidade	Índice DRASTIC adaptado
0 – 80	Muito baixa
81 – 105	Baixa
106 – 140	Moderada
141 – 186	Alta
187 – 210	Muito alta
>211	Extrema

Aplicando-se a escala adaptada ao mapa de vulnerabilidade, tem-se um aumento significativo nas áreas de vulnerabilidade alta e muito alta, sendo estas duas classes responsáveis pelo recobrimento de mais de 70% da área estudada. Observa-se também que, nas duas escalas (Figuras 3.3 e 3.4), a área urbana do município encontra-se em posição de vulnerabilidade alta para o aquífero.

Nas áreas onde o solo foi o fator determinante, o aumento da vulnerabilidade de alta para muito alta na escala tradicional se deu pelo parâmetro da profundidade do aquífero. Observa-se em ambas escalas que as maiores vulnerabilidades ao sul da parcela estudada representam regiões de cabeceiras de nascentes, onde o aquífero é aflorante e pode-se ver a rocha-mãe arenito exposta. Em uma visita de campo ao município de São Pedro, na posição geográfica S22.55994° e O48.01207°, observou-se em um leito do Córrego da Barra o arenito aflorante (Figura 3.5) no fundo do leito e nas bordas.

Figura 3.5 – Vista do leito do Córrego da Barra (A), ponto mais baixo da área de estudo, onde o arenito é aparente (B) em ambas as margens

Comparando-se as duas escalas aplicadas observa-se que houve um aumento significativo nas áreas de vulnerabilidade alta e muito alta da escala adaptada (Tabela 3.6).

Tabela 3.6 – Comparação entre os resultados encontrados nas escalas DRASTIC tradicional (Aller *et al.*, 1987) e adaptada (Civita, 1994)

Classificação de vulnerabilidade	Escala DRASTIC tradicional		Escala DRASTIC adaptada	
	Pontuação da escala	Porcentagem de área	Pontuação da escala	Porcentagem de área
Muito baixa	0 – 80	0,4	0 – 80	0,4
Baixa	81 – 120	5,5	81 – 105	4,9
Moderada	121 – 160	44,1	106 – 140	12,8
Alta	161 – 200	46,8	141 – 186	69,1
Muito alta	> 200	3,2	187 – 210	11,7
Extreme	-	-	> 211	1,3

Em ambas as escalas a porcentagem de áreas com vulnerabilidade acima de moderada é preocupante em relação ao tipo de uso do solo que se dá na região (predominantemente agrícola).

Pelas Figuras 3.3 e 3.4 tem-se que o município de Águas de São Pedro, primeira grande área construída ao sul do município de São Pedro, está completamente inserido nos mais altos graus de vulnerabilidade em ambas escalas. Lembrando que a região administrativa de São Pedro, que engloba o município de Águas de São Pedro na área do mapa, está inserida em grande parte em área de recarga do SAG, pode-se inferir que possíveis contaminações infiltrem diretamente no sistema de recarga do aquífero.

Em um estudo em área de recarga do SAG no Município de Ribeirão Bonito, estado de São Paulo, também se identificou predominância de uso de solo para atividades agrícolas em regiões de afloramento e vulnerabilidade alta (SANTOS, R. G. *et al.*, 2015). Na ocasião, os autores recomendam nas conclusões que seja feita uma melhor gestão das áreas de risco onde existem culturas agrícolas intensivas e uso de agrotóxicos e fertilizantes (SANTOS, R. G. *et al.*, 2015).

3.4. Conclusões

A porcentagem de área em alta vulnerabilidade foi bastante elevada nas duas escalas DRASTIC testadas neste trabalho. Observa-se que as áreas de maior vulnerabilidade estão dentro da área de recarga do Aquífero Guarani, com o uso predominantemente agrícola, o que demanda maior atenção quanto ao direcionamento de uso e ocupação do solo. As áreas de vulnerabilidade mais altas são amplamente utilizadas pelas culturas de cana-de-açúcar, citros e eucalipto na região. Sugere-se que mais estudos sejam feitos em prol da definição de políticas públicas em relação à proteção da água subterrânea nesta região considerando-se os aspectos de vulnerabilidade apresentados. O monitoramento da qualidade da água quanto a contaminantes agrícolas também se faz necessário.

Referências

- AL-ABADI, A. M.; AL-SHAMMA'A, A. M.; ALJABBARI, M. H. A GIS-based DRASTIC model for assessing intrinsic groundwater vulnerability in northeastern Missan governorate, southern Iraq. **Applied Water Science**, Berlin, p. 1-13, 2014. doi:10.1007/s13201-014-0221-7.
- ALLER, L.; BENNETT, T.; LEHR, J. H.; PETTY, R. J.; HACKETT, G. **DRASTIC**: A standardized system for evaluating ground water pollution potential using hydrogeologic settings. Cincinnati, OH: USEPA, 1987. 641 p. (EPA/600/2-85-018).
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS - ANA. **Isoietas América do Sul**. Brasília, DF, 2005. Disponível em: <http://metadados.ana.gov.br/geonetwork/srv/pt/main.home>. Acesso em: 10 abr. 2016.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS - ANA. **Atlas Brasil**: abastecimento urbano de água. V. 1 - Panorama Nacional. Brasília, DF: ANA; ENGEORPS/COBRAPE, 2010. 72 p.
- BONO-BLAY, F.; GUART, A.; DE LA FUENTE, B.; PEDEMONTE, M.; PASTOR, M. C.; BORRELL, A.; LACORTE, S. Survey of phthalates, alkylphenols, bisphenol A and herbicides in Spanish source waters intended for bottling. **Environmental Science and Pollution Research**, Landsberg, v. 19, n. 8, p. 3339-3349, 2012.
- CALDAS, S. S.; DEMOLINER, A.; COSTA, F. P.; D'OCA, M. G. M.; PRIMEL, E. G. Pesticide residue determination in groundwater using solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with diode array detector and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 21, p. 642-650, 2010.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. **Aquífero Guarani**. Informações sobre aquíferos no estado de São Paulo. São Paulo, 2006. Disponível em: <<http://aguassubterraneas.cetesb.sp.gov.br/aquifero-guarani/>>. Acesso em: 20 abr. 2016.

CIVITA, M. **Aquifer Vulnerability Map to Pollution**: theory and application. Bologna, Italy: Pitagora Editrice, 1994. 325 p.

DIXON, B. Groundwater vulnerability mapping: A GIS and fuzzy rule based integrated tool. **Applied Geography**, Kent, v. 25, n. 4, p. 327-347, 2005.

FABBRI, A. G.; GAÁL, G.; MCCAMMON, R. B. **Deposit and geoenvironmental models for resource exploitation and environmental security**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002. 532 p.

FOSTER, S. Fundamental concepts in aquifer vulnerability, pollution risk and protection strategy. In: DUIJVENBOODEN, W. van; WAEGENINGH, H. G. van (Ed.). **Vulnerability of soil and groundwater to pollutants**. The Hague: TNO Committee on Hydrological Research, 1987. p. 69–86.

FOSTER, S.; HIRATA, R.; VIDAL, A.; SCHMIDT, G.; GARDUÑO, H. **The Guarani Aquifer Initiative** – Towards realistic groundwater management in a transboundary context. Washington, DC: Word Bank, 2009.

GOMES, M.; FILIZOLA, H.; SPADOTTO, C. Classificação das áreas de recarga do sistema aquífero guarani no Brasil em domínios pedomorfoagrocimáticos - subsídio aos estudos de avaliação de risco de contaminação das águas subterrâneas. **Revista do Departamento de Geografia**, São Paulo, v. 18, p. 67-74, 2006.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Censo 2010**. São Paulo – São Pedro. Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <<http://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=355040&search=>>>. Acesso em: 24 abr. 2016.

INSTITUTO DE PESQUISAS ESPACIAIS - INPE. **Distância vertical à drenagem mais próxima**. (Height Above the Nearest Drainage - HAND). Escala 1:50.000. São José dos Campos: Grupo de Modelagem para Estudos da Biodiversidade, 2008. Disponível em: <http://www.dpi.inpe.br/Ambdata/hand.php>.

JURADO, A.; VÁZQUEZ-SUÑÉ, E.; CARRERA, J.; LÓPEZ DE ALDA, M.; PUJADES, E.; BARCELÓ, D. Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: A review of sources, recent occurrence and fate in a European context. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 440, p. 82-94, 2012.

KÖCK-SCHULMEYER, M.; GINEBRED, A.; POSTIGO, C.; GARRIDO, T.; FRAILE, J.; LÓPEZ DE ALDA, M.; BARCELÓ, D. Four-year advanced monitoring program of polar pesticides in groundwater of Catalonia (NE-Spain). **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 470–471, p. 1087-1098, 2014.

LAPWORTH, D. J.; BARAN, N.; STUART, M.E.; MANAMSA, K.; TALBOT, J. Persistent and emerging micro-organic contaminants in Chalk groundwater of England and France. **Environmental Pollution**, Barking, v. 203, p. 214-225, 2015.

LEANDRO, C.; SOUZA, V.; DORES, E. F. G. C.; RIBEIRO, M. L. Determination of pesticides multiresidues in shallow groundwater in a cotton-growing region of Mato Grosso, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 19, p. 1111-1117, 2008.

LINHARES, F. M.; ALMEIDA, C. DAS N.; SILANS, A. M. B. P. DE; COELHO, V. H. R. Avaliação da vulnerabilidade e do risco à contaminação das águas subterrâneas da bacia hidrográfica do rio Gramame (PB). **Sociedade & Natureza**, Uberlândia, v. 26, p. 139-157, 2014.

MEFFE, R.; DE BUSTAMANTE, I. Emerging organic contaminants in surface water and groundwater: A first overview of the situation in Italy. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 481, p. 280-295, 2014.

OEA/OAS. **Aquífero Guaraní**: programa estratégico de ação. Aquífero Guaraní: programa estatégico de acción. Edição bilíngüe. Brazil; Argentina, Paraguay; Uruguay, 2009. 424 p.

OKI, T.; KANAE, S. Global hydrological cycles and world water resources. **Science**, Washington, DC, v. 313, n. 5790, p. 1068-1072, 2006.

PENTEADO, M. M. **Fundamentos de geomorfologia**. Rio de Janeiro: IBGE, 1983.

PINHEIRO, M. R. **Estudo morfotectônico da região da serra de São Pedro e do baixo Piracicaba/SP**. 2014. 343 p. Tese (Doutorado em Geografia Física) - Faculdade de Filosofia Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

QUELUZ, J. G. T.; STURARO, J. R. Espacialização da vulnerabilidade do Aquífero Guaraní no município de Ribeirão Bonito - SP. In: SIMPÓSIO DE GEOESTATÍSTICA EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS, 2., 2011, Botucatu. Botucatu: Faculdade de Ciências Agrônômicas, UNESP, Botucatu, 2011.

ROBINS, N. S.; CHILTON, P. J.; COBBING, J. E. Adapting existing experience with aquifer vulnerability and groundwater protection for Africa. **Journal of African Earth Sciences**, Amsterdam, v. 47, n. 1, p. 30-38, 2007.

ROCHA, A. A.; MONTEIRO, S. H.; ANDRADE, G. C. R. M.; VILCA, F. Z.; TORNISIELO, V. L. Monitoring of pesticide residues in surface and subsurface waters, sediments, and fish in center-pivot irrigation areas. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 26, p. 2269-2278, 2015.

ROSENBERGER, M.; VARNIER, C.; IRITANI, M. A.; FERREIRA, L. M. R.; ODA, G. H.; VIOTTI, M. Vulnerabilidade natural à contaminação do sistema Aquífero Bauru na área urbana do município de Bauru (SP). **Revista do Instituto Geológico**, v. 34, p. 51-57, 2013.

SANTOS, E. A.; CORREIA, N. M.; SILVA, J. R. M.; VELINI, E. D.; PASSOS, A. B. R. J.; DURIGAN, J. C. Herbicide detection in groundwater in Córrego Rico-SP watershed. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 33, p. 147-155, 2015.

SANTOS, R. G.; STURARO, J. T.; MARQUES, M. L.; FARIA, T. T. de. GIS Applied to the Mapping of Land Use, Land Cover and Vulnerability in the Outcrop Zone of the Guarani Aquifer System. **Procedia Earth and Planetary Science**, Amsterdam, v. 15, p. 553-559, 2015.

SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. **Dados Litológicos e de Solos do Estado de São Paulo** 1:750.000. Brasília, DF: Companhia Pesquisa Recursos Minerais – CPRM, 2007.

SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. **Mapas de solo, geodiversidade, áreas de recarga do Aquífero Guarani, geodiversidade, geomorfologia e poços artesianos do Município de São Pedro, São Paulo - Brasil**. Dados digitais cartográficos. Brasília, DF: Companhia Pesquisa Recursos Minerais – CPRM, 2016.

SHRESTHA, S.; SEMKUYU, D. J.; PANDEY, V. P. Assessment of groundwater vulnerability and risk to pollution in Kathmandu Valley, Nepal. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 556, p. 23-35, 2016.

SÃO PAULO. Secretaria de Estado de Meio Ambiente de São Paulo. **Mapeamento do uso e ocupação do solo no Estado de São Paulo**. São Paulo: SMA, 2009.

SORICHETTA, A.; MASETTI, M.; BALLABIO, C.; STERLACCHINI, S.; BERETTA, G. P. Reliability of groundwater vulnerability maps obtained through statistical methods. **Journal of Environmental Management**, London, v. 92, n. 4, p. 1215-1224, 2011.

USEPA. **Pesticides in Groundwater Database** - a compilation of monitoring studies: 1971-1991. Washington, DC, 1992.

VALERIANO, M. M.; ROSSETTI, D. F.; ALBUQUERQUE, P. C. G. Topodata: desenvolvimento da primeira versão do banco de dados geomorfométricos locais em cobertura nacional. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 2009, Natal, RN. São José dos Campos, SP: INPE, 2009.

VRYZA, Z.; PAPADAKIS, E. N.; VASSILIOU, G.; PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, E. Occurrence of pesticides in transboundary aquifers of North-eastern Greece. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 441, p. 41-48, 2012.

WARD, R. S.; STREETLY, M. J.; SINGLETON, A. J.; SEARS, R. A framework for monitoring regional groundwater quality. **Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology**, London, v. 37, n. 4, p. 271-281, 2004.

WENDLAND, E.; BARRETO, C.; GOMES, L. H. Water balance in the Guarani Aquifer outcrop zone based on hydrogeologic monitoring. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 342, n. 3–4, p. 261-269, 2007.

WU, C.; LUO, Y.; GUI, T.; HUANG, Y. Concentrations and potential health hazards of organochlorine pesticides in shallow groundwater of Taihu Lake region, China. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 470–471, p. 1047-1055, 2014.

4. APLICAÇÃO DO MODELO DRASTIC-SIG EM UMA ÁREA DE RECARGA DO AQUIFERO GUARANI COM SOLO ARENOSO

Resumo

O Sistema Aquífero Guarani (SAG) é o principal reservatório de água subterrânea do Brasil, abrangendo também outros países na América do Sul. Este sistema possui áreas confinadas e não confinadas. Nas áreas não confinadas existem também as áreas de recarga, onde a rocha-mãe, de origem sedimentar, atinge a superfície e capta água principalmente da chuva para seu repositório. A análise da vulnerabilidade de uma área de recarga de aquífero é uma importante ferramenta para a gestão e conservação de reservatórios de águas subterrâneas. As áreas de recarga são especialmente sensíveis, pois o não confinamento contribui significativamente para a dispersão da poluição e contaminação de áreas contíguas. As características do terreno, como tipo de solo, relevo e tipo de rocha-mãe têm um importante papel na análise da sensibilidade e da vulnerabilidade à contaminação antrópica. A principal área de recarga do SAG está entre o Sistema Aquífero Botucatu e Formação piramboia, no centro do estado de São Paulo, onde estas áreas de recarga são intensamente ocupadas pela agricultura. Tendo em vista a sensibilidade destes sistemas de recarga, este trabalho objetivou aplicar o modelo DRASTIC-SIG, com ponderação adaptada para agrotóxicos, em uma área de recarga do SAG com solo arenoso e ocupação agrícola intensiva. Os resultados mostraram que a área estudada apresenta índices de vulnerabilidade de Moderados a Muito Altos, devido ao solo arenoso e tipo de material do aquífero (arenito). Os fatores determinantes na análise foram a topografia e a profundidade do aquífero, que é aflorante nas áreas mais baixas da área de estudo e apresenta maior vulnerabilidade. A utilização do modelo DRASTIC associado à análise por Sistema de Informação Georreferenciado (SIG) mostrou-se eficaz e pode ser uma importante ferramenta para direcionamento de políticas públicas visando a proteção conservação da água.

Palavras-chave: DRASTIC; aquífero guarani; geoprocessamento; vulnerabilidade

Abstract

The Guarani Aquifer System (GAS) is the principal water reservoir in Brazil, covering also other countries in South America. This system has confined and non-confined areas, where the bedrock, of sedimentary origins, reach the surface and captures water mainly from rain. The recharge areas are specially sensitives due the non-confinement, which contributes significantly to the dispersion of the pollution to the contiguous areas. Characteristics of the terrain as soil type, topography and type of aquifer media plays an important role in the sensitivity and vulnerability analyses against anthropogenic pollution. The principal recharge area of the GAS in located in the inner of the state of Sao Paulo, between the Botucatu and Piramboia formations, where these areas are intensively used for agriculture. In view of the sensitivity of this recharge areas, this work aimed to apply the DRASTIC-GIS model, whit adapted weights for pesticides, in a recharge area of the GAS with sandy soil and intensive agricultural use. The results showed that the area has from moderate to very high vulnerability indexes, due the sandy soil and of the aquifer media (sandstone). The

main factors in the GIS analysis were the topography and the deep to the water of the aquifer, which is outcrop in some lower areas at the study area and presented the higher vulnerabilities. The utilization of the DRASTIC model associated with the Georeferenced Information System (SIG) showed very effective and can be an important tool to drive public policies focusing water preservation and conservation.

Keywords: DRASTIC; Guarani aquifer; geoprocessing; vulnerability

4.1. Introdução

A água, como recurso escasso, deve ser manejada cuidadosamente. Disponível em todos os compartimentos ambientais, a água está em constante ameaça de poluição. Por muito tempo acreditou-se que as águas subterrâneas estariam livres de agrotóxicos devido à crença de que o solo poderia atuar como um filtro, porém estudos recentes demonstram que algumas moléculas podem sim atingir águas subterrâneas (TEIJON et al., 2010; BONO-BLAY et al., 2012; JURADO et al., 2012; KÖCK-SCHULMEYER et al., 2014).

Em algumas áreas a vulnerabilidade dos reservatórios de água pode ser mais elevada devido a características geomorfológicas, climáticas e ocupação antrópica. Conhecer onde a vulnerabilidade é mais elevada pode ser uma importante ferramenta para prevenção da poluição e garantia de consumo seguro de água, sendo que aproximadamente metade da população da Terra depende de água subterrânea para sobrevivência (OKI; KANAE, 2006).

Existem diversos métodos de avaliação de vulnerabilidade da água, tanto superficial quanto subterrânea (ALLER et al., 1987; FOSTER, 1987; CIVITA, 1994; DIXON, 2005; ANTONAKOS; LAMBRAKIS, 2007; PAVLIS, CUMMINS; MCDONNELL, 2010), sendo o DRASTIC (ALLER et al., 1987) o mais encontrado recentemente na literatura (HAMUTOKO; WANKE; VOIGT, 2016¹; DIXON, 2005; EL-NAQA; HAMMOURI; KUISI, 2006; ANTONAKOS; LAMBRAKIS, 2007; HAMMOURI; EL-NAQA, 2008; ARZU FIRAT; FATMA, 2013; AL-ABADI; AL-SHAMMA'A; ALJABBARI, 2014; BARTZAS et al., 2015; KAZAKIS; VOUDOURIS, 2015; MALIK MUHAMMAD et al., 2015; VIDAL OLIVERA et al., 2015).

¹ HAMUTOKO, J. T.; WANKE, H.; VOIGT, H. J. Estimation of groundwater vulnerability to pollution based on DRASTIC in the Niipele sub-basin of the Cuvelai Etosha Basin, Namibia. **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C**, Amsterdam, 2016. Disponível em: In Press, Corrected Proof. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1474706516000036>.

A palavra DRASTIC é um acrônimo para um modelo padronizado que considera sete parâmetros principais: (D) profundidade do aquífero (depth to water), (R) recarga (net recharge), (A) material do aquífero (aquifer media), (S) tipo de solo (soil media), (T) topografia (topography - slope), (I) material da zona não saturada (impact of vadose zone) and (C) condutividade hidráulica (hydraulic conductivity). A equação do modelo é a somatória de valores indexados para cada um destes parâmetros, de forma ponderada. Cada parâmetro tem um peso na equação: D = 5, R = 4, A = 3, S = 2, T = 1, I = 5 and C = 3. Esta ponderação pode ser modificada em caso de avaliação de vulnerabilidade em área agrícola, considerando-se agrotóxicos como a fonte de poluição. Para tal, os pesos para Solo (S) e Topografia (T) devem ser aumentados para 5 e 3 respectivamente e o material da zona insaturada (I) e a condutividade hidráulica do solo (C) devem ser diminuídas para 4 e 2 respectivamente (AL-ABADI; AL-SHAMMA'A; ALJABBARI, 2014).

$$\text{Grau de vulnerabilidade} = D_r D_w + R_r R_w + A_r A_w + S_r S_w + T_r T_w + I_r I_w + C_r C_w \dots\dots\dots(1)$$

em que: r = resultado observado; e w = o peso do fator. O grau de vulnerabilidade deve ser interpretado conforme critérios apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Índice DRASTIC de acordo com o grau de vulnerabilidade calculado (Aller et al., 1987)

Grau de Vulnerabilidade	Índice DRASTIC
>200	Vulnerabilidade muito alta
160 to 200	Vulnerabilidade alta
120 to 160	Vulnerabilidade moderada
80 to 120	Vulnerabilidade baixa
<80	Vulnerabilidade muito baixa

O Sistema Aquífero Guarani (SAG) é a reserva de água subterrânea mais importante do Brasil. Localizado na porção centro-sudoeste abrange também os países da América do Sul Paraguai, Uruguai e Argentina. Sua formação teve início no período triássico, com o aparecimento da rocha porosa arenito por processos de sedimentação, ação eólica e transformações físico-químicas. Durante o período Cretáceo esta grande rocha porosa da porção central do continente americano foi gradualmente coberta com extrusões de basalto por intensa atividade vulcânica, impermeabilizando-a e dificultando a passagem de água (CLEARY, 1989; REBOUÇAS; BRAGA; TUNDISI, 2008).

As áreas de recarga do SAG, no estado de São Paulo, estão inseridas nas coordenadas 21° e 23° de latitude sul e 47° e 50° de longitude oeste, abrangendo uma área total de aproximadamente 16 mil quilômetros quadrados, em uma faixa que atravessa o estado na sua porção central (GOMES; GOMES, 2008).

No estado de São Paulo o uso e ocupação do solo das áreas de recarga do Aquífero Guarani estão distribuídos conforme a Figura 4.1.

Figura 4.1 – Porcentagens de ocupação e uso do solo nas áreas de Recarga do Aquífero Guarani (SMA, 2009)

Este trabalho objetivou calcular a vulnerabilidade de uma área de recarga do Sistema Aquífero Guarani (SAG) localizada no município de São Pedro, São Paulo, com características de solo arenoso e ocupação agrícola intensa. Para isso foi utilizado o modelo DRASTIC, com ponderação adaptada para agrotóxicos, utilizando-se ferramenta SIG (Sistema de Informações Georreferenciado) (ESRI ArcGis) para geração dos mapas.

4.2. Materiais e Métodos

Descrição da área de estudo

O mapa da área de recarga do SAG foi obtido na Cia Pesquisa Recursos Minerais (CPRM) do estado de São Paulo. Para delimitação da área de estudo utilizou-se um GPS *Garmin Etrex Adventure*® com resolução mínima de 7 metros, plotando-se os dados de trilha (perímetro) no SIG ArcGis 10.3.1® (ESRI) e sobrepondo-os aos mapas de recarga do SAG e de limites geográficos do Brasil, este último obtido no Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2003). A área localiza-se a oeste do limite geográfico de São Pedro, estado de São Paulo, próximo à Serra de São Pedro, limite de divisa de município com Santa Maria

da Serra. No local existe a cultura de laranja e eucalipto, com áreas ripárias de floresta ombrófila densa e pântanos. O município de São Pedro possui cerca de 80% de sua superfície em área de recarga do SAG e predominância de solo arenoso. A área de estudo, conforme indicado pela Figura 4.2, localiza-se inteiramente dentro da área de recarga do SAG.

Figura 4.2 – Localização da área de estudo

Cerca de 60% da área é ocupada pela cultura de citros, 10% por eucalipto, 2% por corpos hídricos (represas, nascentes e córregos), 25% por áreas nativas preservadas e 3% por feições antrópicas (construções e estradas) (fonte: tabela de atributos de análise por SIG). A área está dentro da formação Piramboia, ao norte estão as formações Botucatu, Serra Geral e Itaqueri, respectivamente nesta ordem. A formação Piramboia é conhecida por apresentar sedimentos argilosos, arenosos e cascalho da era Mesozoica, com predomínio de sedimentos arenosos. A área de estudo está dentro da geodiversidade do município de São Pedro, e apresenta

relevo ondulado, estratificado, com predominância de arenitos, solos arenosos com alta porosidade (>30%) e presença de profundas bacias sedimentares do tipo sinéclise (CPRM).

Método DRASTIC

Os dados para composição do modelo foram obtidos conforme a Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Dados utilizados para composição do modelo de vulnerabilidade DRASTIC

Parâmetro	Tipo de dado	Fonte	Formato	Escala	Data
D – Profundidade do Aquífero	Distância vertical à drenagem mais próxima	DPI – INPE (Inpe Instituto De Pesquisas Espaciais, 2008)	Mapa	1:50.000	2008
R – Recarga	Variação de nível de poço artesiano (ΔN) em período chuvoso e percentual de recarga	CPRM São Paulo (CPRM) e Agência Nacional de Águas (ANA, 2005)	Tabela e Mapa respectivamente	1:1.000.000	$\Delta N = 2015$ Precipitação = 2005
A – Material do aquífero	Formação geológica e geomorfologia local	CPRM São Paulo (CPRM)	Mapa	1:1.000.000	2009
S – Tipo de solo	Resultados de análises de solo da área de estudo	Laudos de análises físico-químicas de Solos	Tabela	Não se aplica	2016
T – Topografia	Modelo Digital de Elevação (MDE) e suas derivações locais básicas em cobertura nacional, elaborados a partir dos dados SRTM	Projeto TOPODADA (Valeriano, Rossetti e Albuquerque, 2009)	Mapa	1:250.000	2011
I – Material da zona insaturada	Formação geológica e geomorfologia local	CPRM São Paulo (CPRM)	Tabela e Mapa	1:1.000.000	2015
C – Condutividade hidráulica	Obtido pela vazão de poço artesiano ($8 \text{ m}^3/\text{h.m}^2$) – método de balanço de nível de lençol freático	CPRM São Paulo (CPRM)	Tabela	Não se aplica	2015

O mapa de profundidade de aquífero em escala 1:50.000 abrangeu toda a área de estudo, porém devido à baixa resolução, os pontos evidentes foram ajustados conforme observações em campo. No corpo hídrico de água corrente da área o aquífero é aflorante, onde observa-se a presença da rocha mãe, arenito, no entorno e fundo. O parâmetro de recarga, descrito no modelo DRASTIC (ALLER et al., 1987) como a quantidade de água que percola no solo e recarrega o lençol freático, foi estimado conforme a equação 2.

$$R = \Delta \text{Precipitação anual} \times \Delta \text{Vazão \%} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\Delta \text{Vazão \%} = ((V_m - V_s) / V_m) \times 100$$

em que: V_m = Vazão média; e V_s = Vazão no período de seca.

O poço artesiano utilizado para o cálculo da Condutividade hidráulica (C) e da recarga do aquífero (R) localiza-se a aproximadamente 1 quilômetro da área de estudo, -22,573888S e -48,005W, em local que possui as mesmas características edafoclimáticas. A condutividade hidráulica foi convertida à partir da vazão do poço previamente mencionado, com valor de $6,8 \text{ m}^3/\text{h.m}^2$ conforme tabela de atributos do mapa de localização, apresentando o valor convertido de aproximadamente 3880 gpd/ft² (galões por dia por pés quadrados, unidade utilizada na escala DRASTIC) (ALLER et al., 1987).

Para o cálculo da recarga (R) utilizou-se o mapa de isoietas com médias históricas de precipitação de 1961 a 1990, obtendo-se um valor médio de 1407 milímetros de chuvas anuais. A vazão do poço artesiano foi dada como $6,8 \text{ m}^3/\text{h.m}^2$ em média e $0,34 \text{ m}^3/\text{h.m}^2$ no período de seca. A variação de recarga da vazão apresentou uma taxa de infiltração de cerca de 85% da água da chuva, coerente com as características edafoclimáticas da área de estudo, o que corresponde à adição de aproximadamente 1,34 m de altura no nível do lençol freático oriunda de precipitação. Convertendo-se este nível para polegadas (*inches*), unidade utilizada como padrão no modelo DRASTIC, obtém-se aproximadamente 59 pol. Em um estudo sobre a gestão integrada das águas do SAG foi identificado que as áreas de recarga recebem um aporte de entre 500 e 600 mm por ano, podendo aumentar de acordo com características do solo e da cobertura litológica (FOSTER et al., 2009).

Os dados de relevo, oriundos do projeto Topodata (VALERIANO; ROSSETTI; ALBUQUERQUE, 2009) apresentaram pixel com tamanho de 30 metros, o que foi mantido padrão para área de estudo. Os dados de profundidade de aquífero (INSTITUTO DE PESQUISAS ESPACIAIS, 2008) foram convertidos a pontos e interpolados para um pixel de 30 metros, em virtude de apresentarem escala de 1:1.000.000 com pixels originais no tamanho de 1000 metros.

Os solos da área de estudo apresentam apenas duas variações: solos de áreas ripárias e solos agrícolas. Os solos agrícolas apresentam homogeneidade em toda área de estudo, assim como os solos das áreas ripárias. Para determinar o tipo de solo a ser escolhido para aplicação do modelo foram realizadas duas coletas distintas, uma para as áreas ripárias e outra para o solo de uso agrícola. Foram escolhidos 10 pontos aleatórios na área de estudo para cada tipo de solo, coletando-se aproximadamente 1 m² da parcela de 0 a 10 cm da camada superficial do solo. Cada lote de coleta foi homogeneizado individualmente, tirando-se uma pequena parcela para análise físico-química no Departamento de Ciência do Solo da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ) da Universidade de São Paulo (USP). Os resultados das análises de solos são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Resultados das análises de solos

Parâmetro	Unidade	Solo Ripário	Solo Agrícola	Parâmetro	Unidade	Solo Ripário	Solo Agrícola
pH_H2O	-	6	8,2	AMF	g/kg	465	89
pH_KCl	-	4,6	7,1	AF	g/kg	135	659
M.O Titulação	g/kg	193	10	AM	g/kg	143	162
P Mehlich 1	mg/kg	12	40	AG	g/kg	66	8
Potássio (CH3COONH4)	mmolc/kg	3,2	0,9	AMG	g/kg	5	6
Cálcio (CH3COONH4)	mmolc/kg	53	35	AT	g/kg	814	924
Magnésio (CH3COONH4)	mmolc/kg	31	4	Argila (água)	g/kg	26	25
Al KCl 1 mol.L ⁻¹	mmolc/kg	4	1	Argila (dispersão)	g/kg	78	61
H+Al Acetato de Cálcio	mmolc/kg	153	3	Silte	g/kg	108	15
SB	mmolc/kg	87,2	39,9	Floculação	%	67	59
CTC	mmolc/kg	240,2	42,9	Classe de textura de ambos solos: Arenosa			
V	%	36	93				
m	%	4	2				

SB = Soma de bases trocáveis; CTC = Capacidade de troca de cátions; V = Saturação da CTC por bases; m = Saturação por Alumínio; (A) Cinco frações de areia: muito grossa (MG) = 2 a 1; grossa (G) = 1 a 0,5; média (M) = 0,5 a 0,25; fina (F) = 0,25 a 0,10; muito fina (MF) = 0,10 a 0,05; Areia total (AT) = 2 a 0,05; silte = 0,05 a 0,002; argila total < 0,002; argila água < 0,002. (B) Duas frações de areia: grossa (G) = 2 a 0,25; fina (F) = 0,25 a 0,05; areia total (AT) = 2 a 0,05; silte = 0,05 a 0,002; argila total < 0,002

Visualmente os solos da área ripária e da área agrícola apresentavam apenas diferença de cor, esta devido ao alto teor de matéria orgânica do primeiro, cerca de 20 vezes maior que o da área agrícola. Embora com algumas variações quanto as análises físico químicas, ambos solos foram classificados como de textura arenosa no laudo de análise, devido possuírem entre 81 e 92% de Areia Total em relação ao peso de 1Kg de solo.

Tendo sido calculados os parâmetros fixos da área, foi utilizado o software ArcGis ArcMap versão 10.3.1[®] para composição dos graus de vulnerabilidade variáveis e sobreposição das camadas para determinação do Índice DRASTIC final. A Tabela 4.4 apresenta os valores fixos e variáveis do modelo com o valor de índice já calculado conforme ponderação de peso.

Tabela 4.4 – Determinação dos valores fixos e variáveis e cálculo dos fatores ponderados para análise por SIG

	Profundidade do aquífero (D)	Recarga (R)	Material do aquífero (A)	Solo (S)	Topografia (T)	Material da zona insaturada (I)	Condutividade hidráulica (C)
Valor obtido	Variável	Fixo = 59	Fixo = Arenito	Arenoso	Variável	Fixo = Arenito	Fixo = 3880
Peso	5	4	3	5	3	4	2
Class.	Variável	9	8	9	Variável	6	10
Grau obtido	Variável	36	24	45	Variável	24	20

Os valores fixos somados apresentaram um grau de 149 na escala do Índice DRASTIC, eliminando-se assim as classificações “Muito baixa vulnerabilidade” e “Baixa vulnerabilidade” da escala do mapa final, pois ainda seriam somados a esta os parâmetros variáveis.

4.3. Resultados e Discussão

A declividade (Figura 4.3) da área de estudo, um dos fatores variáveis do índice DRASTIC aplicado, apresentou relevo com variações acentuadas e pontos de declividade máxima de 21,3% (slope). No modelo DRASTIC as maiores variações de slope recebem menores pontuações, devido à área fisicamente facilitar o escoamento superficial da área. Os maiores graus de vulnerabilidade em relação à declividade estão em áreas relativamente planas, onde a água pode manter maior contato com o solo e infiltrar com mais facilidade que em áreas de declive acentuado.

Figura 4.3 – Mapa de declividade em porcentagem (*slope*) da área de estudo

O segundo valor variável determinante na definição da análise DRASTIC foi a profundidade do aquífero (Figura 4.4), interpolada a partir do sistema de Distância vertical à drenagem mais próxima (HAND – acrônimo para *Height Above the Nearest Drainage*). A profundidade do aquífero apresentou maiores resultados na parte norte da área de estudo. No limite oeste, onde existe um corpo hídrico, há uma depressão fora dos limites da área de estudo, onde o leito do córrego está sobre a rocha-mãe (arenito) da área de recarga.

Figura 4.4 – Mapa de profundidade do aquífero da área de estudo

O índice DRASTIC foi calculado para cada pixel delimitado no perímetro estudado, sendo estes definidos em tamanho de 30m devido à escala dos mapas utilizados. A análise foi realizada somando-se a 149, valor oriundo dos parâmetros fixos, os valores de cada pixel dos parâmetros variáveis, obtendo-se o mapa da Figura 4.5.

Figura 4.5 – Graus de vulnerabilidade DRASTIC para a área de estudo

Conforme elucidado pela Figura 4.5, a análise DRASTIC apresentou valores entre 157 e 229. As cores apresentadas nesta figura são apenas ilustrativas e não representam o índice de vulnerabilidade DRASTIC. O índice de vulnerabilidade DRASTIC possui 5 classes, conforme apresentado na Tabela 4.1 previamente. Destas 5 classes foram subtraídas as duas primeiras: vulnerabilidade muito baixa e vulnerabilidade baixa, devido o corte destas ficarem abaixo de 120. Reclassificando-se a Figura 4.5 obteve-se a Figura 4.6, com os resultados finais de vulnerabilidade agrupados conforme o índice DRASTIC.

Figura 4.6 – Índice de vulnerabilidade DRASTIC para a área de estudo

Cerca de 90% da área de estudo apresentou vulnerabilidade alta, 8% vulnerabilidade muito alta de 2% vulnerabilidade moderada. As áreas de vulnerabilidade muito alta estão nas áreas mais planas e onde há convergência de fluxo de água. As áreas com vulnerabilidade alta correspondem a quase totalidade do local, devido às características de solo, condutividade hídrica elevada, profundidade do aquífero, material do aquífero e material da área de recarga. O relevo teve pouca influência na determinação do grau de vulnerabilidade alta. A vulnerabilidade média foi apontada apenas nas áreas mais altas e, exclusivamente, na parte norte onde a profundidade do aquífero apresentou maiores valores.

A área de estudo é utilizada para cultura de citros, as propriedades vizinhas a leste e oeste produzem cana-de-açúcar e a propriedade vizinha ao norte é uma pastagem. Por se tratar de uma área muito pequena (cerca de 250 hectares), a variabilidade dos dados foi baixa. Embora as escalas dos mapas-base apresentassem tamanhos de pixels grandes, estes não interferiram na análise geral do modelo aplicado devido às condições geomorfológicas específicas da área de estudo.

Os resultados obtidos corroboram com os resultados encontrados na literatura atual. Um estudo realizado na região de Ribeirão Bonito, estado de São Paulo, também em área de recarga do SAG, mostrou maiores vulnerabilidades, considerando-se também o ajuste de peso para agrotóxicos, em regiões com solos arenosos e da formação Piramboia, onde o arenito é aflorante (SANTOS et al., 2015). Em outro estudo, na cidade de Bauru, também no estado de São Paulo, as maiores vulnerabilidades foram encontradas nas áreas de descarga do aquífero próximas às margens do rio Bauru (ROSENBERGER et al., 2013). Em um estudo da bacia do rio Gramame, no estado da Paraíba, encontrou-se maiores índices de vulnerabilidade em áreas com predominância de solo arenoso, topografia plana e camada mais delgada da zona não saturada do solo (LINHARES et al., 2014).

A área de estudo deste trabalho está inteiramente inserida em uma importante área de recarga do SAG, com solo arenoso e baixas profundidades do aquífero aflorante, tendo cerca de 98% de sua superfície apresentado índices de vulnerabilidade preocupantes em relação à contaminação por agrotóxicos.

4.4. Conclusões

A ferramenta SIG demonstrou-se ser uma importante aliada na determinação do índice de vulnerabilidade. Embora algumas escalas dos mapas-base apresentarem valores elevados, estas não foram determinantes na diferenciação dos índices obtidos devido ao tamanho reduzido da área de estudo e interpolações para determinação de um tamanho único de pixel.

O modelo DRASTIC adaptado para risco a agrotóxicos mostrou-se pertinente na avaliação da área de estudo e deve ser replicado para as áreas contíguas visando o conhecimento da vulnerabilidade de uma área mais abrangente e o direcionamento de políticas públicas orientadoras quanto ao uso de agrotóxicos nestas áreas mais sensíveis.

Referências

AL-ABADI, A. M.; AL-SHAMMA'A, A. M.; ALJABBARI, M. H. A GIS-based DRASTIC model for assessing intrinsic groundwater vulnerability in northeastern Missan governorate, southern Iraq. **Applied Water Science**, Berlin, p. 1-13, 2014. doi: 10.1007/s13201-014-0221-7.

ALLER, L.; BENNETT, T.; LEHR, J. H.; PETTY, R. J.; HACKETT, G. **DRASTIC**: A standardized system for evaluating ground water pollution potential using hydrogeologic settings. Cincinnati, OH: USEPA, 1987. 641 p. (EPA/600/2-85-018).

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS - ANA. **Isoietas América do Sul**. Brasília, DF, 2005. Disponível em: <http://metadados.ana.gov.br/geonetwork/srv/pt/main.home>. Acesso em: 10 abr. 2016.

ANTONAKOS, A. K.; LAMBRAKIS, N. J. Development and testing of three hybrid methods for the assessment of aquifer vulnerability to nitrates, based on the drastic model, an example from NE Korinthia, Greece. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 333, n. 2-4, p. 288-304, 2007.

ARZU FIRAT, E.; FATMA, G. DRASTIC-based methodology for assessing groundwater vulnerability in the Gümüşhacıköy and Merzifon basin (Amasya, Turkey). **Earth Sciences Research Journal**, Bogotá, v. 17, p. 33-40, 2013.

BARTZAS, G.; TINIVELLA, F.; MEDINI, L.; ZAHARAKI, D.; KOMNITSAS, K. Assessment of groundwater contamination risk in an agricultural area in North Italy. **Information Processing in Agriculture**, Amsterdam, v. 2, n. 2, p. 109-129, 2015.

BONO-BLAY, F.; GUART, A.; DE LA FUENTE, B.; PEDEMONTE, M.; PASTOR, M. C.; BORRELL, A.; LACORTE, S. Survey of phthalates, alkylphenols, bisphenol A and herbicides in Spanish source waters intended for bottling. **Environmental Science and Pollution Research**, Landsberg, v. 19, n. 8, p. 3339-3349, 2012.

CIVITA, M. **Aquifer Vulnerability Map to Pollution**: theory and application. Bologna, Italy: Pitagora Editrice, 1994. 325 p.

CLEARY, R. W. Hidrologia das águas subterrâneas. **Engenharia Hidrológica**, São Paulo, v. 2, p. 293-404, 1989.

DIXON, B. Groundwater vulnerability mapping: A GIS and fuzzy rule based integrated tool. **Applied Geography**, Kent, v. 25, n. 4, p. 327-347, 2005.

EL-NAQA, A.; HAMMOURI, N.; KUISI, M. GIS-based evaluation of groundwater vulnerability in the Russeifa area, Jordan. **Revista Mexicana de Ciencias Geológicas**, Ciudad de Mexico, v. 23, p. 277-287, 2006.

FOSTER, S.; HIRATA, R.; VIDAL, A.; SCHMIDT, G.; GARDUÑO, H. **The Guarani Aquifer Initiative** – Towards realistic groundwater management in a transboundary context. Washington, DC: Word Bank, 2009.

FOSTER, S. Fundamental concepts in aquifer vulnerability, pollution risk and protection strategy. In: DUIJVENBOODEN, W. van; WAEGENINGH, H. G. van (Ed.). **Vulnerability of soil and groundwater to pollutants**. The Hague: TNO Committee on Hydrological Research, 1987. p. 69–86.

GOMES, M.; FILIZOLA, H.; SPADOTTO, C. Classificação das áreas de recarga do sistema aquífero guarani no Brasil em domínios pedomorfoagroclimáticos - subsídio aos estudos de avaliação de risco de contaminação das águas subterrâneas. **Revista do Departamento de Geografia**, São Paulo, v. 18, p. 67-74, 2006.

HAMMOURI, N.; EL-NAQA, A. GIS based hydrogeological vulnerability mapping of groundwater resources in Jerash Area - Jordan. **Geofísica Internacional**, Ciudad de Mexico, v. 47, p. 85-97, 2008.

INSTITUTO DE PESQUISAS ESPACIAIS - INPE. **Distância vertical à drenagem mais próxima**. (Height Above the Nearest Drainage - HAND). Escala 1:50.000. São José dos Campos: Grupo de Modelagem para Estudos da Biodiversidade, 2008. Disponível em: <http://www.dpi.inpe.br/Ambdata/hand.php>.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Base cartográfica integrada digital do Brasil ao milionésimo**. versão 1.0 para ArcGis Desktop-ArcView. Rio de Janeiro, 2003.

JURADO, A.; VÁZQUEZ-SUÑÉ, E.; CARRERA, J.; LÓPEZ DE ALDA, M.; PUJADES, E.; BARCELÓ, D. Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: A review of sources, recent occurrence and fate in a European context. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 440, p. 82-94, 2012.

KAZAKIS, N.; VOUDOURIS, K. S. Groundwater vulnerability and pollution risk assessment of porous aquifers to nitrate: Modifying the DRASTIC method using quantitative parameters. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 525, p. 13-25, 2015.

KÖCK-SCHULMEYER, M.; GINEBREDÁ, A.; POSTIGO, C.; GARRIDO, T.; FRAILE, J.; LÓPEZ DE ALDA, M.; BARCELÓ, D. Four-year advanced monitoring program of polar pesticides in groundwater of Catalonia (NE-Spain). **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 470–471, p. 1087-1098, 2014.

LINHARES, F. M.; ALMEIDA, C. DAS N.; SILANS, A. M. B. P. DE; COELHO, V. H. R. Avaliação da vulnerabilidade e do risco à contaminação das águas subterrâneas da bacia hidrográfica do rio Gramame (PB). **Sociedade & Natureza**, Uberlândia, v. 26, p. 139-157, 2014.

MALIK MUHAMMAD, A.; ZHONGHUA, T.; DAWOOD, A. S.; EARL, B. Evaluation of local groundwater vulnerability based on DRASTIC index method in Lahore, Pakistan. **Geofísica Internacional**, Ciudad de Mexico, v. 54, p. 67-81, 2015.

OKI, T.; KANAE, S. Global hydrological cycles and world water resources. **Science**, Washington, DC, v. 313, n. 5790, p. 1068-1072, 2006.

PAVLIS, M.; CUMMINS, E.; MCDONNELL, K. Groundwater vulnerability assessment of plant protection products: a review. **Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal**, London, v. 16, n. 3, p. 621-650, 2010.

REBOUÇAS, A. D. C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. **Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação**. São Paulo: Escrituras, 2008. 732 p.

ROSENBERGER, M.; VARNIER, C.; IRITANI, M. A.; FERREIRA, L. M. R.; ODA, G. H.; VIOTTI, M. Vulnerabilidade natural à contaminação do sistema Aquífero Bauru na área urbana do município de Bauru (SP). **Revista do Instituto Geológico**, v. 34, p. 51-57, 2013.

SANTOS, R. G.; STURARO, J. T.; MARQUES, M. L.; FARIA, T. T. de. GIS Applied to the Mapping of Land Use, Land Cover and Vulnerability in the Outcrop Zone of the Guarani Aquifer System. **Procedia Earth and Planetary Science**, Amsterdam, v. 15, p. 553-559, 2015.

SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL - CPRM. **Mapas de solo, geodiversidade, áreas de recarga do Aquífero Guarani, geodiversidade, geomorfologia e poços artesianos do Município de São Pedro, São Paulo - Brasil**. Dados digitais cartográficos. Brasília, DF: CPRM, 2016.

SÃO PAULO. Secretaria de Estado de Meio Ambiente de São Paulo. **Mapeamento do uso e ocupação do solo no Estado de São Paulo**. São Paulo: SMA, 2009.

TEIJON, G.; CANDELA, L.; TAMOH, K.; MOLINA-DÍAZ, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain). **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 408, n. 17, p. 3584-3595, 2010.

VALERIANO, M. M.; ROSSETTI, D. F.; ALBUQUERQUE, P. C. G. Topodata: desenvolvimento da primeira versão do banco de dados geomorfométricos locais em cobertura nacional. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 2009, Natal, RN. São José dos Campos, SP: INPE, 2009.

VIDAL OLIVERA, V. M.; Fernández, R. G.-A.; Jiménez Peña, Y.; Valdés González, L. A.; Castro Carrillo, M.; Rodríguez Ramos, D. Vulnerabilidad a la contaminación del acuífero norte de la provincia Ciego de Ávila. **Ingeniería Hidráulica y Ambiental**, La Habana, v. 36, p. 45-56, 2015.

5. AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR AGROTÓXICOS EM ÁREA DE RECARGA DO AQUÍFERO GUARANI COM SOLO ARENOSO

Resumo

Os aquíferos são importantes reservas de águas subterrâneas e abastecem boa parte da população brasileira. O Aquífero Guarani é atualmente o reservatório de água mais importante do país e tem gestão compartilhada com outros países da América do Sul. Embora as águas subterrâneas sejam, em geral, seguras para o consumo humano, estas podem não estar livres de contaminantes, em especial agrotóxicos. Estudos têm demonstrado que este compartimento ambiental pode ser atingido por substâncias químicas aplicadas na lavoura no controle de pragas, comprometendo a qualidade da água. Os aquíferos têm maior vulnerabilidade em suas áreas de recarga, onde a rocha-mãe fica mais exposta e não há confinamento por outras camadas litológicas. Tendo em vista esta característica, este estudo objetivou analisar a ocorrência de contaminação por agrotóxicos em águas superficiais, subterrâneas, e em sedimentos, em uma área de recarga do Aquífero Guarani com solo arenoso e baixa profundidade do lençol freático, ocupada pela cultura de citros e eucalipto. A área foi monitorada por um ano com coletas mensais. As amostras foram coletadas e analisadas para determinar os níveis de resíduos de 18 agrotóxicos, entre eles os organoclorados. As análises foram realizadas por meio de extração seguida de quantificação por cromatografia em fase gasosa (CG/ μ ECD) e cromatografia líquida (HPLC/DAD), obtendo-se resultados positivos em amostras de água subterrânea para o Heptacloro.

Palavras-chave: contaminação; água; agrotóxicos; cromatografia

Abstract

Aquifers are important water reserves and responsible by supply great part of the Brazilian population. The Guarani Aquifer is currently the most important water reservoir of the country and has shared management with other countries in South America. Although groundwater is generally safe for human consumption, they could not be free of contaminants, especially pesticides. Studies have shown that this environmental compartment can be reached by chemicals applied in agriculture, compromising water quality. Aquifers are most vulnerable in their recharge areas, where the sedimentary rock is more exposed and there is no confinement of other lithological layers. Therefore, this study aimed to analyze the occurrence of pesticides contamination in surface water, groundwater, and sediment, in a recharge area of the Guarani Aquifer with sandy soil and shallow water table, occupied by the culture of citrus and eucalyptus. The area was monitored for one year with monthly collections. The samples were collected and analyzed to determine the levels of residues of 18 pesticides, including organochlorines. The analysis were performed

using extraction followed by quantification by gas chromatography (GC/ μ ECD) and liquid chromatography (HPLC/DAD), yielding positive results in groundwater samples for Heptachlor.

Keywords: contamination; water; chromatography; pesticides

5.1. Introdução

A água subterrânea faz parte de um processo dinâmico e interativo do ciclo hidrológico, pelo qual a água circula do oceano para a atmosfera e dessa para os continentes, de onde retorna, superficial e subterraneamente, ao oceano. As águas subterrâneas são, geralmente, fontes de águas limpas e de boa qualidade. No Brasil, atualmente, 39% dos municípios são abastecidos exclusivamente através de poços tubulares que captam dessas fontes (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2010). Existem dois tipos básicos de aquíferos, os confinados e os não confinados, estando estes últimos mais susceptíveis à contaminação e comprometimento da qualidade da água (FOSTER, 1987).

Neste contexto está o Sistema Aquífero Guarani (SAG), que é um dos maiores reservatórios de água potável do mundo. Este reservatório é classificado como transfronteiriço e está presente em oito estados brasileiros, Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, São Paulo, Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul, e abrange também parte dos territórios da Argentina, Paraguai e Uruguai, apresentando cerca de 85% de áreas de confinamento e 15% de áreas de não confinamento (FOSTER et al., 2009). Em termos de vazão podem-se obter mais de 200 mil litros por hora em arenitos da Formação Botucatu, e ainda conta com uma recarga natural na ordem de 160 km³/ano (OEA, 2009). Nas margens do aquífero, a erosão expõe pedaços do arenito, em áreas denominadas afloramentos, onde ocorre a recarga direta e indireta do sistema, através da infiltração direta das águas de chuva ou infiltração vertical ao longo de descontinuidades nas áreas de confinamento, num processo mais lento. Nestas áreas de recarga o aquífero Guarani apresenta-se mais vulnerável a contaminações (GOMES, 2008; MILCZEWSKI et al., 2014).

O uso indiscriminado de agrotóxicos vem gerando inúmeros problemas ambientais. A contaminação do meio ambiente vem sendo amplamente monitorada, principalmente no que se refere ao sistema água (USEPA, 1992; MORVAN et al.,

2006; TEIJON et al., 2010; JURADO et al., 2012; KÖCK-SCHULMEYER et al., 2014; MEFFE; De BUSTAMANTE, 2014; TETTENHORST; SHOEMAKER, 2014; ROCHA et al., 2015), sedimento (BERLIOZ-BARBIER et al., 2014), vegetação e aos animais que compartilham deste sistema (ROCHA et al., 2015). A contaminação de águas por resíduos de agrotóxicos ocorre principalmente pela ação das águas da chuva e de irrigação que provocam lixiviação, drenagem e escoamento dos agrotóxicos presentes nas plantações e no solo, que irão atingir correntes de água ou reservatórios. Dentro do estado de São Paulo as áreas de recarga do SAG são ocupadas em aproximadamente 75% pela agricultura (SMA, 2009), sendo a mais preocupante em termos ambientais a parte central do interior onde o aquífero é aflorante, raso e possui solos arenosos (GOMES, 2008).

Em virtude dos efeitos nocivos ao meio ambiente pela contaminação por agrotóxicos, este estudo objetivou avaliar a possibilidade de contaminação dos sistemas hídricos superficiais e subterrâneos, como também o sedimento em uma área de cultivo de citros, no município de São Pedro, São Paulo, com solo arenoso e em área de recarga do Aquífero Guarani.

5.2. Materiais e Métodos

Área de estudo

A área de estudo localiza-se no município de São Pedro, São Paulo, Brasil, município que apresenta cerca de 85% de sua área sob região de recarga do Aquífero Guarani (CETESB, 2006).

Foi realizado mapeamento da região para demarcação dos pontos de instalação dos poços piezométricos para coleta de água (Figura 5.1).

Figura 5.1 – Mapa de uso do solo, altimetria e locais dos pontos de coleta (1,2 e 3 poços de monitoramento e A, B, C, D e E locais de coleta de água superficial) da área de estudo

Como indicado pela Figura 5.1, observa-se que a área de estudo possui um relevo acentuado, com variação de cerca de 100m de diferença na altimetria em relação ao ponto mais baixo e mais alto. A área possui cerca de 65% de sua ocupação com a cultura de citros, 10% de eucalipto e cerca de 25% de remanescentes naturais. Existem 3 nascentes de água na porção central e um córrego no limite oeste, este que corre sob a rocha-mãe do aquífero dentro da propriedade, o arenito da formação Piramboia (Figura 5.2).

Figura 5.2 – Vista do leito do córrego (A), ponto mais baixo da área de estudo, onde o arenito é aparente (B) em ambas as margens

Amostragem

As amostras de águas de superfície e águas subterrâneas foram coletadas em 8 pontos, sendo 3 poços piezométricos (Figura 5.3) ou poços de monitoramento (P1-Poço 1; P2-Poço 2; P3-Poço3) e 5 de águas superficiais (R1-Represa 1; R2-Represa 2; N1-Nascente 1; N2-Nascente 2; C-Córrego). Os sedimentos foram coletados nas represas (R1 e R2).

Figura 5.3 – Esquema de montagem dos poços piezométricos

Os 3 poços piezométricos foram perfurados com utilização de trado manual, segundo a ABNT NBR 15495-1:2007 versão corrigida 2:2009 (ABNT, 2016). O poço P1 apresentou profundidade de 5,5m, o poço P2 2,3m e o P3 3.8m.

As coletas foram realizadas mensalmente, no período de março de 2015 a março de 2016, sendo coletados 2 litros de água por ponto de coleta para águas superficiais.

Os volumes totais contidos nos poços piezométricos foram coletados através do uso de bomba. As coletas de água resultaram e em 39 amostras de água subterrânea e 66 amostras de águas superficiais. As amostras foram transportadas para o laboratório sob refrigeração em isopor com gelo.

A coleta do sedimento foi realizada trimestralmente, no período de março de 2015 a março de 2016. O sedimento foi coletado na área central das represas (R1 e R2), sendo utilizado barco e sistema de draga (*Petersen*) para amostragem do fundo das represas. Foram coletadas cerca de 500 g de amostra de sedimento, totalizando 12 amostras no decorrer do estudo.

As identificações dos pontos de coleta bem como as datas de sua realização são apresentadas nas Tabelas 5.1 e 5.2.

Tabela 5.1 – Identificação dos pontos de água e sedimento

Pontos de Coleta	Identificação	Coordenadas
P1	Poço Piezométrico 1	
P2	Poço Piezométrico 2	
P3	Poço Piezométrico 3	
N1	Nascente 1	
N2	Nascente 2	
R1	Represa 1	
R2	Represa 2	
COR	Córrego	
Sed R1	Sedimento Represa 1	
Sed R2	Sedimento Represa 2	

Tabela 5.2 – Data das coletas

Nº Coleta	Data
1	18 de março 2015
2	25 de abril de 2015
3	22 de maio de 2015
4	26 de junho de 2015
5	28 de julho de 2015
6	18 de agosto de 2015
7	28 de setembro de 2015
8	29 de outubro de 2015
9	30 de novembro de 2015
10	18 de dezembro de 2015
11	22 de janeiro de 2016
12	19 de fevereiro de 2016
13	18 de março de 2016

Cromatografia

Materiais e reagentes

Para as determinações dos agrotóxicos clorados os solventes utilizados no processo de extração foram: Metanol grau resíduo (Tedia Company – EUA); Acetato de Etila (Mallinckrodt – França), Diclorometano (Mallinckrodt – França) e Hexano grau resíduo (Mallinckrodt – França). Para lavagem e limpeza da vidraria foi utilizada Acetona p.a (J.T. Baker – México) e Acetona grau resíduo (Mallinckrodt – França).

Para a determinação dos resíduos de herbicidas e fungicidas os solventes utilizados foram Acetonitrilo e metanol grau HPLC/Spectro, adquiridos a partir da Tedia Company Inc. (Fairfield, OH, EUA).

Padrões analíticos

Foram rastreados 18 agrotóxicos de diferentes classes químicas. Na Tabela 5.3 estão apresentadas as classes, grupo químico, fórmulas molecular e estrutural dos agrotóxicos avaliados. Preparou-se solução estoque de cada agrotóxico individualmente numa concentração de 1000 ug.mL^{-1} em solvente e armazenados em freezer a -18°C .

Tabela 5.3 – Agrotóxicos rastreados

Agrotóxico	Classe	Grupo Químico	Método Cromatográfico
α -BHC	Inseticida	Organoclorado	CG- μ ECD
α -Endosulfan	Inseticida	Organoclorado	CG- μ ECD
β -BHC	Inseticida	Organoclorado	CG- μ ECD
β -Endosulfan	Inseticida	Organoclorado	CG- μ ECD
Ametrina	Herbicida	Triazina	HPLC-UV/DAD
Azoxistrobina	Fungicida	Estrobilurina	HPLC-UV/DAD
Dieldrin	Inseticida	Organoclorado	CG- μ ECD
Diuron	Herbicida	Uréia	HPLC-UV/DAD
Endosulfan sulfato	Inseticida	Organoclorado	CG- μ ECD
Endrin	Inseticida	Organoclorado	CG- μ ECD
Heptacloro	Inseticida	Organoclorado	CG- μ ECD
Heptacloro epóxi	Inseticida	Organoclorado	CG- μ ECD
Hexazinone	Herbicida	Uréia e Triazinonas.	HPLC-UV/DAD
Lindane	Inseticida	Organoclorado	CG- μ ECD
o,p DDT	Inseticida	Organoclorado	CG- μ ECD
p, p DDT	Inseticida	Organoclorado	CG- μ ECD
Sulfametiuron methyl	Herbicida	Sulfoniluréia	HPLC-UV/DAD

Mix Organoclorados

Preparou-se solução estoque contendo concentração $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ do padrão contendo mistura dos agrotóxicos organoclorados (ChemService, West Chester, USA - Lote # 252-104A), em Hexano grau resíduo (Lichrosolv). A partir de solução estoque, obtiveram-se por diluição em hexano resíduo (Lichrosolv) as soluções: 0,005, 0,01, 0,02, 0,03, 0,05 $\mu\text{g mL}^{-1}$ do que foi denominado Mix de organoclorados.

Herbicida e fungicida

A partir de solução estoque, obtiveram-se por diluição em acetonitrila resíduo as soluções: 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Os padrões analíticos foram adquiridos da Chem Service (West Chester, PA, EUA), que varia entre 97% a 99,5% de pureza. A Acetonitrila e metanol grau HPLC foram adquiridos a partir da Tedia Company Inc. (Fairfield, OH, EUA).

Processamento das amostras

Água superficial e subterrânea

Para a extração das amostras de água foi utilizada a técnica extração em fase sólida (SPE) através de cartucho Sep-Pak C18 (500 mg adsorvente por cartucho) da marca Waters (Milford, MA, EUA). Os cartuchos foram condicionados com 10 ml de metanol, seguidos por 10 ml de água deionizada. Uma alíquota de 1000 mL da amostra foi passada através do cartucho com uma taxa de fluxo de 10 mL min^{-1} e, em seguida, lavou-se com 10 mL de água (Figura 5.4). Em seguida, os cartuchos foram secos durante 20 minutos. Subsequentemente, os agrotóxicos foram eluídos com 10 ml de de uma mistura de Acetato de Etila e Diclorometado (1:1) (RISSATO et al., 2004). O solvente foi evaporado até à secura sob uma corrente suave de nitrogênio através do Turbovap (LV Caliper, LifeSciences). O resíduo foi redissolvido em 10 mL de hexano e acetonitrila, respectivamente, e analisado em CG/ μ ECD e HPLC.

Figura 5.4 – Extração das amostras de água

Sedimento

As amostras de sedimentos foram congeladas a -80°C e submetidas a liofilização em liofilizador Liotop L101, e, em seguida, peneiradas em peneira de malha de 2 mm. Em seguida foi pesada uma alíquota de 10 g e adicionados 10 mL de metanol. A solução foi agitar por 15 minutos em 200 rpm na mesa agitadora e homogeneizada por 3 minutos em ultrassom. Centrifugar em 7000 rpm por 5 minutos. O sobrenadante foi retirado e transferido para o tubo. A partir do

metanol o procedimento foi repetido e o sobrenadante adicionado ao tudo. O solvente foi evaporado até à secura sob uma corrente suave de nitrogênio através do Turbovap (LV Caliper, LifeSciences). O resíduo foi redissolvido em 10 mL de hexano e acetonitrila, respectivamente, e analisado em CG/ μ ECD e HPLC (MIKI; KOYAMA; UNO, 2010).

Equipamentos

Os extratos obtidos foram então submetidos à análise CG e HPLC. Os equipamentos utilizados foram: Cromatógrafo Líquido - Agilent 1200 Series HPLC equipado com bomba quaternária, amostrador automático, bomba quaternária, forno para coluna e detectores UV/DAD e fluorescência e Cromatógrafo gasoso - Agilent modelo 7890A GC System equipado com detector de captura de elétrons (μ -ECD) e detector fotométrico de chama (FPD).

Condições cromatográficas

Cromatografia gasosa (CG):

Coluna DB5 Agilent (30 mm x 0.25 mm x 0.25 μ m)

Condições da corrida: Temp. inicial 230 °C - 1 minuto, subindo 6 °C por minuto até 235 °C por 4 minutos. 10 °C /minuto até 270 °C, por 3 minutos. Injetor a 250 °C; Detector μ -ECD: 300 °C. Vol de injeção: 1 μ L.

Cromatografia de Alta Eficiência (CLAE):

Coluna Kromasil 100-3.5 C8 Agilent (150 mm x 4.6mm x 3.5 μ m)

Condições da corrida: Fase móvel: A - 40% água e ac. ortofosfórico pH= 2,2, B- 60% acetonitrila, modo isocrático.

Volume de Injeção: 20 μ L. Fluxo 1,5 ml/min. Stop time 5 min. Pressão +/- 330 bar. Detector DAD: 35C. Comprimento de onda: 235 e 242 nm.

Validação do método analítico

O método foi validado segundo as diretrizes Nacionais (ANVISA, 2012) e da União Europeia (EUROPEAN COMMISSION, 2014).

Linearidade e Sensibilidade

A linearidade foi avaliada a partir das curvas analíticas construídas utilizando soluções de padrão de agrotóxicos em diferentes concentrações. Para o *mix de organoclorados* utilizou-se as concentrações: 0,005; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05 $\mu\text{g mL}^{-1}$, injetadas 5 vezes. Para os herbicidas e fungicida utilizou-se as concentrações: 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

A sensibilidade é um parâmetro que demonstra a variação da resposta em função da concentração do analito. Pode ser expressa pela inclinação da reta de regressão de calibração.

Exatidão e precisão

Foram realizados estudos de recuperação para a determinação de exatidão em 3 níveis com 5 réplicas (EUROPEAN COMMISSION, 2014). A precisão foi avaliada em termos de repetitividade dos resultados, medida pelo coeficiente de variação (CV%) entre os valores adquiridos.

Para a determinação da recuperação dos clorados utilizou-se amostras de água deionizada e sedimento enriquecida com os analitos em três níveis de concentração: 0,02; 0,03 e 0,04 $\mu\text{g mL}^{-1}$, tanto para água como para sedimento. Para a determinação da recuperação dos herbicidas e fungicida utilizou-se amostras de água deionizada e sedimento enriquecida com os analitos em concentrações: 3,0; 4,0 e 4,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$, tanto para água como para sedimento.

Limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ)

Os limites de detecção (LD) e os limites de quantificação (LQ) foram determinados pelo menor ponto da curva, utilizando a matriz com adição de concentrações conhecidas da substância de interesse, de tal modo que se possa distinguir entre ruído e sinal analítico pela visualização da menor concentração visível.

Efeito Matriz (EM)

Para o cálculo de Efeito Matriz (EM) é feita uma comparação entre a razão do *slope* (coeficiente angular) dos padrões em solvente e em matriz e calculada segundo a equação 1:

$$EM (\%) = 1 - \frac{\text{slope curva matriz}}{\text{slope curva solvente}} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

Neste cálculo foi considerado diminuição/aumento de sinal leve os valores encontrados entre -20 e 20%, efeito médio para valores entre – 50 e -20% ou 20 e 50% e um forte sinal de supressão valores abaixo de -50% ou acima de 50% (KMELLÁR et al., 2011).

5.3. Resultados e Discussões

Otimização dos parâmetros cromatográficos

Quando se trata de análise de vários compostos (multiresíduos) é importante que se otimize os parâmetros para que os compostos possam ser analisados em uma única corrida. Isto proporciona uma economia de tempo e reduz os custos das análises. Nas Tabelas 5.4 e 5.5 estão definidos parâmetros relacionados a cada analito, como tempo de retenção e o *r* da curva.

Tabela 5.4 – Padrões de agrotóxicos organoclorados rastreados

Organoclorado	Tempo de retenção/min	r
α BHC	4,658	0,9742
Hexaclorobenzeno	4,798	0,9785
β BHC	4,901	0,9777
Lindane	5,045	0,9739
Heptacloro	6,244	0,9782
Heptacloro epóxi	7,709	0,9771
α Endosulfan	8,520	0,9784
Dieldrin	9,075	0,9697
Endrin	9,587	0,9768
β Endosulfan	9,757	0,9772
<i>o,p'</i> DDE	9,859	0,9727
<i>p,p'</i> DDE	10,685	0,9785
Endosulfan sulfato	10,783	0,9787

Tabela 5.5 – Padrões de agrotóxicos rastreados através de HPLC

	Tempo de retenção/min	r
Ametrina	1,376	0,99979
Hexazinone	1,571	0,99989
Sulfameturon methyl	1,818	0,99989
Diuron	2,251	0,99991
Azoxistrobina	3,129	0,99989

Análise Cromatográficas

As respostas analíticas da injeção dos padrões se encontram nos cromatogramas (Figuras 5.5 e 5.6).

Figura 5.5 – Cromatograma dos padrões no CG

Figura 5.6 – Cromatograma dos padrões no HPLC (“A” comprimento de onda 242nm e “B” comprimento de onda 235nm)

Validação do método analítico

Os resultados de recuperação (eficiência de extração) para cada agrotóxico analisado em matrizes aquosas e em sedimentos estão apresentados nas Tabelas 5.6 a 5.9.

Para a validação do método utilizamos 3 diferentes níveis (concentração) de fortificação (ANVISA, 2012; EUROPEAN COMMISSION, 2014). Para análises no CG os níveis foram 0,02; 0,03; 0,04 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ e para análises no HPLC os níveis de fortificação foram 3,0; 4,0 e 5,0 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

Tabela 5.6 – Níveis de fortificação e recuperação do método em água

Organoclorado	Fortificação ($\mu\text{g mL}^{-1}$)								
	0,02			0,03			0,04		
	%R ^a	σ^b	C.V. ^c	%R	σ	C.V.	%R	σ	C.V.
α BHC	97,29	0,04	2,18	71,24	0,07	3,98	82,18	0,01	0,33
Hexaclorobenzeno	74,78	0,04	2,48	68,68	0,61	31,56	71,81	0,16	5,96
β BHC	92,58	0,02	1,25	87,59	1,22	9,24	101,41	0,10	2,85
Lindane	97,49	0,07	4,17	81,25	0,13	6,00	71,49	0,08	2,89
Heptacloro	97,33	0,03	1,48	71,80	0,04	1,52	79,92	0,31	9,55
Heptacloro epóxi	90,60	0,01	0,36	87,73	0,27	10,07	86,08	0,13	3,59
α Endosulfan	90,67	0,03	1,78	88,79	0,12	4,46	94,59	0,24	6,30
Dieldrin	78,89	0,02	1,26	90,06	0,03	1,08	84,40	0,20	5,91
Endrin	91,08	0,03	1,69	103,27	0,14	4,51	99,37	0,35	8,21
β Endosulfan	92,98	0,04	1,99	98,41	0,06	1,89	97,95	0,40	9,92
<i>o,p'</i> DDE	96,16	0,06	3,48	69,92	0,03	1,49	84,20	0,24	7,41
<i>o,p'</i> DDE	85,69	0,04	2,17	92,56	0,08	2,70	77,59	0,07	2,29
Endosulfan sulfato	94,34	0,08	4,20	98,96	0,12	3,64	96,14	0,12	3,02

^a%R_{media} - % Recuperação média^b σ – Desvio padrão^cC.V. – Coeficiente de Variação**Tabela 5.7 – Níveis de fortificação e recuperação do método em água**

Agrotóxicos	Fortificação ($\mu\text{g mL}^{-1}$)								
	3,0			4,0			5,0		
	%R ^a	σ^b	C.V. ^c	%R	σ	C.V.	%R	σ	C.V.
Ametrina	91,11	0,12	4,22	102,50	0,10	2,44	94,00	0,10	2,13
Hexazinone	98,89	0,12	3,89	98,33	0,15	3,88	100,67	0,32	6,39
Sulfameturon methyl	83,33	0,10	4,00	99,17	0,15	3,85	104,00	0,10	1,92
Diuron	85,56	0,06	2,25	97,50	0,10	2,56	96,00	0,10	2,08
Azoxistrobina	102,22	0,23	7,53	98,33	0,15	3,88	88,67	0,12	2,60

^a%R_{media} - % Recuperação média^b σ – Desvio padrão^cC.V. – Coeficiente de Variação

Tabela 5.8 – Níveis de fortificação e recuperação do método para sedimento

Organoclorado	Fortificação ($\mu\text{g.L}^{-1}$)								
	0,02			0,03			0,04		
	%R ^a	σ^b	C.V. ^c	%R	σ	C.V.	%R	σ	C.V.
α BHC	91,67	0,01	0,63	97,11	0,04	1,43	78,50	0,03	1,10
Hexaclorobenzeno	72,00	0,03	1,84	80,44	0,04	1,46	88,83	0,02	0,43
β BHC	78,33	0,02	0,98	88,78	0,02	0,78	83,58	0,09	2,76
Lindane	77,83	0,03	1,62	89,33	0,07	2,61	72,50	0,02	0,69
Heptacloro	74,67	0,01	0,77	90,11	0,03	0,93	93,83	0,02	0,62
Heptacloro epóxi	81,17	0,03	1,98	85,78	0,06	2,14	89,08	0,02	0,43
α Endosulfan	86,83	0,02	0,88	90,56	0,03	1,12	90,00	0,02	0,56
Dieldrin	77,50	0,04	2,33	88,22	0,03	1,15	87,00	0,16	4,48
Endrin	92,83	0,02	1,12	93,44	0,03	1,09	98,33	0,07	1,84
β Endosulfan	92,17	0,04	2,19	94,78	0,04	1,42	92,08	0,17	4,63
<i>o,p'</i> DDE	83,83	0,02	1,38	91,89	0,07	2,42	81,75	0,02	0,53
<i>o,p'</i> DDE	81,50	0,02	1,06	87,22	0,04	1,34	83,83	0,03	0,91
Endosulfan sulfato	93,17	0,02	0,82	96,33	0,08	2,75	97,66	0,04	0,90

^a%Rmedia - % Recuperação média^b σ – Desvio padrão^cC.V. – Coeficiente de Variação**Tabela 5.9 – Níveis de fortificação e recuperação do método em sedimento**

Agrotóxicos	Fortificação ($\mu\text{g.L}^{-1}$)								
	3,0			4,0			5,0		
	%R ^a	σ^b	C.V. ^c	%R	σ	C.V.	%R	σ	C.V.
Ametrina	77,77	0,15	6,55	76,67	0,12	3,77	64,67	0,25	7,78
Hexazinone	81,11	0,06	2,37	80,83	0,12	3,57	74,00	0,26	7,15
Sulfameturon methyl	87,78	0,15	5,80	73,33	0,12	3,94	77,33	0,21	5,38
Diuron	82,22	0,06	2,34	91,67	0,25	6,86	95,33	0,35	7,37
Azoxistrobina	103,33	0,10	3,23	93,33	0,23	6,19	98,00	0,26	5,40

^a%Rmedia - % Recuperação média^b σ – Desvio padrão^cC.V. – Coeficiente de Variação

Dos 18 agrotóxicos rastreados apenas 3 apresentaram valores inferiores a 70% em uma das fortificações, os demais ficaram nas faixas de recuperação indicadas pela ANVISA (2012). Segundo a EUROPEAN COMMISSION (2014) são estabelecidas as faixas de recuperação (70-120%) bem como os coeficientes de variação (< 20%) como padrões aceitáveis.

O Limite de detecção (LD) e o Limite de Quantificação (LQ) foi determinado pelo método visual, injetando-se baixas concentrações dos padrões (Tabelas 5.10 e 5.11).

Tabela 5.10 – Limite de detecção (LD) e o Limite de Quantificação (LQ) em $\mu\text{g mL}^{-1}$

Agrotóxicos	LD	LQ
α BHC	0,0002	0,001
Hexaclorobenzeno	0,0001	0,0005
β BHC	0,0002	0,001
Lindane	0,0001	0,0005
Heptacloro	0,0001	0,0005
Heptacloro epóxi	0,0001	0,0005
α Endosulfan	0,0001	0,0005
Dieldrin	0,0001	0,0005
Endrin	0,0001	0,001
β Endosulfan	0,0001	0,0005
<i>o,p'</i> DDE	0,0002	0,002
<i>p,p'</i> DDE	0,0002	0,002
Endosulfan sulfato	0,0002	0,0002

Tabela 5.11 – Limite de detecção (LD) e o Limite de Quantificação (LQ) em $\mu\text{g mL}^{-1}$

Agrotóxicos	LD	LQ
Ametrina	0,01	0,05
Hexazinone	0,04	0,1
Sulfameturon methyl	0,04	0,1
Diuron	0,04	0,1
Azoxistrobina	0,04	0,2

Com relação ao efeito matriz (EM), as matrizes de sedimento envolvidas não foram afetadas significativamente sendo avaliadas como efeito matriz leve (inferior a 20%), conforme apresentado nas Tabelas 5.12 e 5.13.

Tabela 5.12 – Valores efeito matriz (EM) em solvente e no sedimento

	Solvente	Represa 1		Represa 2	
Agrotóxico	Coef. angular	Coef. angular	EM (%)	Coef angular	EM (%)
α BHC	15274,58	14865,23	3,85	13895,23	9,03
Hexaclorobenzeno	33870,71	31257,30	7,71	31369,12	7,38
β BHC	9144,90	10620,80	-16,14	10562,00	-15,49
Lindane	9764,03	9584,23	1,84	11338,69	-16,13
Heptacloro	20404,65	21829,20	-6,98	22699,20	-11,24
Heptacloro epóxi	11307,79	12658,33	-11,94	12598,33	-11,41
α Endosulfan	17435,66	18654,58	-6,99	19888,36	-14,08
Dieldrin	13149,24	12847,30	2,29	14663,25	-11,51
Endrin	17544,12	15369,00	12,40	14558,66	17,02
β Endosulfan	21017,17	21456,30	-2,89	22553,33	-7,31
<i>o,p'</i> DDE	7630,72	8954,58	-17,34	8770,55	-14,94
<i>p,p'</i> DDE	13335,49	12555,33	5,85	14896,33	-11,70
Endosulfan sulfato	11292,14	12389,62	-9,71	13221,41	-17,08

Tabela 5.13 – Valores efeito matriz (EM) em solvente e no sedimento

	Solvente	Represa 1		Represa 2	
Agrotóxico	Coef. angular	Coef. angular	EM (%)	Coef angular	EM (%)
Ametrina	67,0617	70,2553	-4,76	70,1840	-4,65
Hexazinone	34,7917	34,6530	0,39	34,5698	0,63
Sulfameturon methyl	26,9252	23,7706	11,71	23,8025	11,59
Diuron	47,4112	48,9069	-3,15	48,6451	-2,60
Azoxistrobina	13,2734	44,5949	-3,05	44,4773	-2,78

Análise das amostras de água e sedimento

Organoclorados

Não houve detecção de organoclorados em sedimentos. Os resultados das análises de água no que se refere à presença de clorados são apresentados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14 – Resultados das análises de organoclorados em água, em $\mu\text{g mL}^{-1}$
LQ – Limite de quantificação

Ponto de coleta	Mês da coleta	Agrotóxico detectado	Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
Poço 2	Julho/2015	Heptacloro	0,00947
	Agosto/2015	β -BHC	<LQ
		Heptacloro	0,01853
	Outubro/2015	β -BHC	<LQ
Poço 3	Julho/2015	Heptacloro	0,00543
	Agosto/2015	Heptacloro	0,00900
	Outubro/2015	β -BHC	<LQ
		Heptacloro	0,01700
Nascente 1	Junho/2015	β -BHC	< LQ
Nascente 2	Maio/2015	α Endosulfan	< LQ

Na Figura 5.7 é apresentado um cromatograma cuja amostra apresentou Heptacloro.

Figura 5.7 – Amostra com resultado positivo para o organoclorado Heptacloro

Foram encontrados resíduos de Heptacloro acima do LQ em 16,67% das amostras de água subterrânea, em concentrações entre 0,005 a 0,01 $\mu\text{g.mL}^{-1}$. Foram encontrados também traços de β -BHC e α -Endosulfan, porém em concentrações abaixo do limite de quantificação do método. O Heptacloro é um agrotóxico que pode ser usado no tratamento do solo, para sementes de milho, pequenos grãos e sorgo, ou aplicado diretamente na folhagem. O Heptacloro tem seu uso restrito em muitos países e até mesmo proibido em outros, como o Brasil, e está listado na Convenção de Estocolmo sobre poluentes orgânicos persistentes

(UNEP, 2009). É uma substância pouco solúvel em água e pode permanecer no ambiente aquático e terrestre por muitos anos, assim como a maioria dos organoclorados. A exposição ao Heptacloro se dá a partir da ingestão de água ou alimentos contaminados por essa substância, por contato com solo contaminado ou por via respiratória, em áreas onde essa substância é usada para borrifação de lavouras (ATSDR, 2007).

Na Agência de Proteção Ambiental Estadunidense (Environmental Protection Agency – EPA) é classificado como uma substância do grupo B2, ou seja, com potencial para produzir câncer em seres humanos, porém não há estudos conclusivos (EPA, 1980; ATSDR, 2007). O Heptacloro está listado na Portaria MS nº518/2004 do Ministério da Saúde do Brasil que versa sobre a potabilidade da água, tendo seu valor máximo permitido (VMP) fixado em $0,03 \mu\text{g.L}^{-1}$, valor acima das concentrações encontradas neste trabalho (BRASIL, 2004).

Herbicidas e fungicidas

Para as amostras de águas subterrâneas e sedimento não foram detectados nenhum dos herbicidas rastreados. Também não foram detectados resíduos de fungicida. Sendo assim não foram identificadas amostras contaminadas de água de superfície, para os agrotóxicos estudados, durante o monitoramento (março de 2015 a março de 2016). Nas amostras de água superfície foram encontrados resíduos de Diuron em uma amostra (R1 – Represa 1) na coleta referente ao mês de junho, porém, o valor detectado ficou abaixo do limite de quantificação (LQ) do método.

O Diuron se classifica como um herbicida (grupo das ureias) e é considerado moderadamente tóxico e persistente no solo e em águas. Possui tempo de meia vida que varia de 1 mês a 1 ano dependendo das condições ambientais impostas ao produto (GIACOMAZZI; COCHET, 2004). O composto pode ser absorvido fortemente por matéria orgânica ou coloides de argila por isso a dosagem depende do conhecimento das características do solo (ALMEIDA; RODRIGUES, 2011). A adsorção do Diuron no solo tem sido atribuída, principalmente, a matéria orgânica (INOUE et al., 2008). Sendo assim, solos com baixos teores de matéria orgânica apresentam alto potencial de lixiviação do herbicida Diuron.

5.4. Conclusões

Os métodos de análise de resíduos foram adequados para os agrotóxicos monitorados para as matrizes ambientais estudadas. Não foram detectados resíduos de fungicidas. Quanto aos herbicidas, apenas uma amostra apresentou traços do composto Diuron. Resíduos de Heptacloro foram detectados em 16% das amostras de água subterrâneas, em níveis que variaram de 0,005 a 0,01 $\mu\text{g.mL}^{-1}$, valores abaixo do valor máximo permitido (VMP) no Brasil para águas potáveis. A detecção dos agrotóxicos Heptacloro e Diuron, mesmo que em baixas concentrações, pode estar atrelada ao fato de estes serem classificados como persistentes no meio ambiente. A presença de traços de agrotóxicos indica que mais estudos são necessários para o monitoramento ambiental de amostras de água de aquíferos, em especial em áreas de recarga. Por se tratar de uma área de recarga do Aquífero Guarani, com baixa profundidade do lençol freático e solo arenoso, é possível inferir que a contaminação por agrotóxicos se dissipe pelo aquífero antes mesmo de ser detectada.

Referências

ALMEIDA, F. S. D.; RODRIGUES, B. N. **Guia de herbicidas**. Londrina: IAPAR, 2011. 697 p.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS - ANA. **Atlas Brasil**: abastecimento urbano de água. V. 1 - Panorama Nacional. Brasília, DF: ANA; ENGECORPS/COBRAPE, 2010. 72 p.

ANVISA. Resolução RDC Nº 4, de 18 de janeiro de 2012 - Dispõe sobre os critérios para a realização de estudos de resíduos de agrotóxicos para fins de registro de agrotóxicos no Brasil. Brasília, DF, 2012.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSDR. **Toxicological Profile for heptachlor and heptachlor epoxide**. Atlanta: US Government, 2007. 203 p.

BERLIOZ-BARBIER, A. et al. Multi-residue analysis of emerging pollutants in sediment using QuEChERS-based extraction followed by LC-MS/MS analysis. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 406, n. 4, p. 1259-66, 2014.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria MS nº 518/2004** - Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Brasília, DF, 2004. 34 p.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. **Aquífero Guarani**. Informações sobre aquíferos no estado de São Paulo. São Paulo, 2006. Disponível em: <<http://aguassubterraneas.cetesb.sp.gov.br/aquifero-guarani/>>. Acesso em: 20 abr. 2016.

EPA. **Ambient Water Quality Criteria for Heptachlor**. Washington, DC: Office of Water Regulations and Standards Criteria and Standards Division, Environmental Protection Agency 1980. 114 p.

EUROPEAN COMMISSION. **Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed**. Brussels: EC, Health & Consumer Protection Directorate-General, 2014. 42 p. (SANCO/12571/2013).

FOSTER, S. Fundamental concepts in aquifer vulnerability, pollution risk and protection strategy. In: DUIJVENBOODEN, W. van; WAEGENINGH, H. G. van (Ed.). Vulnerability of soil and groundwater to pollutants. The Hague: TNO Committee on Hydrological Research, 1987. p. 69–86.

FOSTER, S.; HIRATA, R.; VIDAL, A.; SCHMIDT, G.; GARDUÑO, H. The Guarani Aquifer Initiative – Towards realistic groundwater management in a transboundary context. Washington, DC: Word Bank, 2009.

GIACOMAZZI, S.; COCHET, N. Environmental impact of diuron transformation: a review. **Chemosphere**, Oxford, v. 56, n. 11, p. 1021-1032, 2004.

GOMES, M.; FILIZOLA, H.; SPADOTTO, C. Classificação das áreas de recarga do sistema aquífero guarani no Brasil em domínios pedomorfoagrocimáticos - subsídio aos estudos de avaliação de risco de contaminação das águas subterrâneas. **Revista do Departamento de Geografia**, São Paulo, v. 18, p. 67-74, 2006.

INOUE, M. H.; OLIVEIRA JUNIOR, R. S.; CONSTANTIN, J.; ALONSO, D. G.; SANTANA, D. C. Lixiviação e degradação de diuron em dois solos de textura contrastante. **Acta Scientiarum. Agronomy**, Maringá, v. 30, p. 631-638, 2008.

JURADO, A.; VÁZQUEZ-SUÑÉ, E.; CARRERA, J.; LÓPEZ DE ALDA, M.; PUJADES, E.; BARCELÓ, D. Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: A review of sources, recent occurrence and fate in a European context. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 440, p. 82-94, 2012.

KMELLÁR, B.; PAREJA, L.; FERRERA, C.; FODOR, P.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Study of the effects of operational parameters on multiresidue pesticide analysis by LC–MS/MS. **Talanta**, Amsterdam, v. 84, n. 2, p. 262-273, 2011.

KÖCK-SCHULMEYER, M.; GINEBREDÁ, A.; POSTIGO, C.; GARRIDO, T.; FRAILE, J.; LÓPEZ DE ALDA, M.; BARCELÓ, D. Four-year advanced monitoring program of polar pesticides in groundwater of Catalonia (NE-Spain). **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 470–471, p. 1087-1098, 2014.

MEFFE, R.; DE BUSTAMANTE, I. Emerging organic contaminants in surface water and groundwater: A first overview of the situation in Italy. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 481, p. 280-295, 2014.

MIKI, S.; KOYAMA, J.; UNO, S. Optimization of pressurized liquid extraction for simultaneous analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and alkylated polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments. **Fresenius Environmental Bulletin**, Berlin, v. 19, p. 1544-1551, 2010.

MILCZEWSKI, P. D. F.; ZAIA, L.; HU, T.; MATHIAS, A. L.; WEINSCHUTZ, R.; JORGE, R. M. M. Avaliação da condutividade hidráulica de gasolina em áreas de recarga do Aquífero Guarani – Microbacia hidrográfica urbana do Rio Bacacheri (PR). In: COBAQ - CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20., 2014, Florianópolis. DOI: 10.5151/chemeng-cobeq2014-0012-27551-146483.

MORVAN, X.; MOUVET, C.; BARAN, N.; GUTIERREZ, A. Pesticides in the groundwater of a spring draining a sandy aquifer: Temporal variability of concentrations and fluxes. **Journal of Contaminant Hydrology**, Amsterdam, v. 87, p. 176-190, 2006.

OEA/OAS. **Aquífero Guarani**: programa estratégico de ação. Aquífero Guaraní: programa estatégico de acción. Edição bilíngüe. Brazil; Argentina, Paraguay; Uruguay, 2009. 424 p.

RISSATO, S. R.; LIBÂNIO, M.; GIAFFERIS, G. P.; GERENUTTI, M. Determinação de pesticidas organoclorados em água de manancial, água potável e solo na região de Bauru (SP). **Química Nova**, São Paulo, v. 27, p. 739-743, 2004.

ROCHA, A. A.; MONTEIRO, S. H.; ANDRADE, G. C. R. M.; VILCA, F. Z.; TORNISIELO, V. L. Monitoring of pesticide residues in surface and subsurface waters, sediments, and fish in center-pivot irrigation areas. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 26, p. 2269-2278, 2015.

SÃO PAULO. Secretaria de Estado de Meio Ambiente de São Paulo. **Mapeamento do uso e ocupação do solo no Estado de São Paulo**. São Paulo: SMA, 2009.

TEIJON, G.; CANDELA, L.; TAMOH, K.; MOLINA-DÍAZ, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain). **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 408, n. 17, p. 3584-3595, 2010.

TETTENHORST, D. R.; SHOEMAKER, J. A. Development and multi-laboratory verification of U.S. EPA method 540 for the analysis of drinking water contaminants by solid phase extraction-LC/MS/MS. **Analytical Methods**, London, v. 6, p. 930-939, 2014.

UNITED NATIONS ENVIRONMENTAL PROGRAM - UNEP. **Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs)**. Geneva, 2009. 64 p.

USEPA. **Pesticides in Groundwater Database** - a compilation of monitoring studies: 1971-1991. Washington, DC, 1992.

6. COMPORTAMENTO AMBIENTAL DO HERBICIDA DIURON EM UM SOLO ARENOSO DE ÁREA DE RECARGA DO AQUIFERO GUARANI

Resumo

O estudo do comportamento de agrotóxicos em solos, em laboratórios, é uma importante ferramenta para predição do comportamento destes no campo. Embora em condições controladas, estes estudos podem indicar o potencial que uma molécula tem de contaminar o ambiente, em especial águas superficiais e subterrâneas. Dois tipos de estudos se destacam em relação a risco de contaminação de águas, o da adsorção da molécula ao solo e o de lixiviação. A adsorção ajuda a entender o grau de afinidade do agrotóxico com o solo e a lixiviação clarifica o comportamento deste em relação à percolação no solo e possível atingimento do lençol freático. Tem sido crescente o número de estudos na literatura que detectam o herbicida Diuron em água potável, principalmente de fontes subterrâneas. Amplamente utilizado, este herbicida tem uma persistência ambiental moderada e fatores que podem contribuir para a sua lixiviação. Sabendo-se que o comportamento varia de acordo com o tipo de solo e, mais especificamente, de acordo com os atributos destes, este estudo objetivou avaliar a lixiviação e a sorção do Diuron em um solo arenoso de área de recarga do Aquífero Guarani. Os resultados mostraram uma alta mobilidade pela baixa adsorção ao solo estudado e uma quantidade considerável de produto lixiviado na simulação de chuva, o que traz um fator de preocupação quanto ao possível uso deste produto em áreas de recarga de aquíferos com solos arenosos e baixa profundidade do lençol freático.

Palavras-chave: comportamento ambiental; solo; adsorção; lixiviação; agrotóxico

Abstract

The study of environmental fate of pesticides in soils, in laboratories, is an important tool for predicting the behavior of it in the field. Although in controlled conditions, these studies may indicate the potential that a molecule has to contaminate the environment, particularly surface water and groundwater. Two types of studies stand in relation to risk of water contamination, the adsorption of the molecule to the soil and leaching studies. The adsorption helps to understand the degree of affinity of the pesticide to the soil and clarifies the leaching behavior of this in relation to percolation in soil and possible reaching groundwater. It has been an increasing number of studies in the literature that detect Diuron herbicide in drinking water, primarily from underground sources. Widely used, this herbicide has a moderate and persistent environmental factors that can contribute to leaching. Knowing that the behavior varies depending on the type of soil, and more specifically, according to the specific soil attributes, this study aimed to assess the leaching and sorption of Diuron in a sandy soil of a recharge area of Guarani Aquifer. The results showed a high mobility for low adsorption to soil studied and a considerable amount of leached product during the simulated rain, which brings a factor of concern about the possible use of this product in agriculture in aquifer's recharge areas with sandy soils and shallow depth of water table.

Keywords: environmental fate; soil; adsorption; leaching; pesticides

6.1 Introdução

Agrotóxicas são substâncias químicas desenhadas para o combate de pragas que atingem as lavouras. Para serem efetivas, estas substâncias precisam ser aplicadas em doses suficientes e de forma adequada, evitando-se perdas para o meio ambiente. Embora a agricultura tenha evoluído e se tornado mais precisa, é importante salientar que o destino final dos agrotóxicos é o solo, a água e o ar, de forma direta ou residual.

O comportamento ambiental de agrotóxicos, conhecido como destino ambiental (do inglês *environmental fate*, ou *E-Fate*), deve ser estudado antes do registro para utilização em diversos países (GARNER; ROYAL; LIEM, 1999), visando o prévio conhecimento das formas com que estes podem afetar o meio ambiente quando adentram neste. O solo é o destino mais provável dos agrotóxicos, pois é onde encontram-se as culturas agrícolas e a maioria das pragas que afetam a produção (CHENG, 1990). Este atua também como uma camada de recobrimento da rocha-mãe e de afloramento de aquíferos. Devido à grande variedade de solos no Brasil, para o registro de agrotóxicos são exigidos estudos de comportamento em 4 solos com características distintas quanto a teor de areia, argila e matéria orgânica (IBAMA, 2009).

Os estudos mais importantes de comportamento de agrotóxicos em solos em relação a risco de contaminação de lençóis freáticos são: degradação, lixiviação e adsorção/dessorção. A degradação aeróbica depende diretamente da composição microbiana do solo associada a diversos fatores como pH, matéria orgânica e composição química natural, e serve para determinar a meia-vida dos agrotóxicos no compartimento solo (OECD, 2002). A biodisponibilidade das moléculas é também muito importante para o processo, até mesmo porque estas moléculas afetam diretamente a dinâmica da microbiota (BEYER, 1994; BEYER; STEWART, 1994; SANTOS et al., 2005). A lixiviação, processo de percolação vertical no solo, é um processo natural que está diretamente relacionado ao movimento da água e à contaminação de corpos hídricos. O potencial de lixiviação de um agrotóxico serve para indicar o risco de este atingir camadas mais profundas do solo e até mesmo reservas de águas subterrâneas (OECD, 2004; ARIAS-ESTÉVEZ et al., 2008; ROSENBOM et al., 2015). Ligado à degradação e à lixiviação está a capacidade de adsorção dos agrotóxicos ao solo. A adsorção indicará

força de ligação entre as moléculas e o solo, por meio de uma constante de equilíbrio, apontando se estas terão maior ou menor disponibilidade para degradação e para percolação (OECD, 2000).

O Diuron é um herbicida da classe química das ureias, utilizado no combate de plantas daninhas como *Brachiaria plantaginea* (nomes comuns capim-marmelada, capim-papuã, capim-são-paulo), *Bidens pilosa* (fura-capá, picão, picão-preto), *Amaranthus hybridus* (nomes comuns bredo, caruru-branco, caruru-roxo), *Portulaca oleracea* (nomes comuns beldroega, bredo-de-porco, ora-pro-nobis), *Sida acuta* (nomes comuns malvinha; relógio, vassourinha) e *Sida rhombifolia* (nomes comuns guanxuma, mata-pasto, relógio). Sua dose máxima de campo é 4L por hectare e intervalo de aplicação mínimo de 60 dias (BRASIL, 2016). Os relatórios de estudos ambientais com o Diuron indicam uma meia vida DT₅₀ no solo de 75,5 dias (considerado moderadamente persistente), coeficiente de adsorção K_{oc} entre 498-1358 mL/g (móvel no solo), solubilidade em água de 35,6 mg/L (pouco solúvel) e potencial médio de lixiviação (transição) (IUPAC, 2009). Estes dados são referentes a médias ambientais em estudos de registro com solos contrastantes, podendo haver variações drásticas no comportamento devido às características físico-químicas destes. A adsorção do Diuron está diretamente relacionada à quantidade de matéria orgânica no solo (INOUE et al., 2008; ALMEIDA; RODRIGUES, 2011). Devido a estas características ambientais, o Diuron tem sido encontrado em amostras de água subterrânea, o que gera grande preocupação quanto à qualidade destas para consumo humano (IUPAC, 2009; TEIJON et al., 2010; KMELLÁR et al., 2011; KÖCK-SCHULMEYER et al., 2014).

Conhecer o comportamento de agrotóxicos em solos é essencial para compreender os possíveis destinos ambientais finais e a possibilidade de contaminação de aquíferos. Assim sendo, este trabalho teve como objetivo o estudo do comportamento em solo do herbicida Diuron (lixiviação e adsorção/dessorção), utilizando-se para tal um solo arenoso proveniente de uma área de recarga do Aquífero Guarani, onde o lençol freático é aflorante.

6.2 Materiais e Métodos

Coleta do solo e análises físico-químicas

O solo foi coletado em uma área de estudo localizada inteiramente dentro do afloramento do Aquífero Guarani no município de São Pedro, estado de São Paulo (Figura 6.1). A área de coleta é uma fazenda produtora de citros e eucalipto.

Figura 6.1 – Localização da área de coleta do solo

O solo foi coletado conforme recomendado pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (<https://www.embrapa.br/solos/analises>), na primeira camada do solo (0 a 10 cm), e foi analisado no Laboratório de Solos do Departamento de Ciência do Solo da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ) da Universidade de São Paulo (USP). Os resultados das análises de solos são apresentados na Tabela 6.1. Não foi fornecido histórico de aplicação de agrotóxicos da área pelo proprietário.

Tabela 6.1 – Resultados das análises de solos

Parâmetro	Unidade	Solo	Parâmetro	Unidade	Solo
pH_H2O	-	8,2	AMF	g/kg	89
pH_KCl	-	7,1	AF	g/kg	659
M.O Titulação	g/kg	10	AM	g/kg	162
P Mehlich 1	mg/kg	40	AG	g/kg	8
Potássio (CH3COONH4)	mmolc/kg	0,9	AMG	g/kg	6
Cálcio (CH3COONH4)	mmolc/kg	35	AT	g/kg	924
Mgésio (CH3COONH4)	mmolc/kg	4	Argila (água)	g/kg	25
Al KCl 1 mol.L ⁻¹	mmolc/kg	1	Argila (dispersão)	g/kg	61
H+Al Acetato de Cálcio	mmolc/kg	3	Silte	g/kg	15
SB	mmolc/kg	39,9	Floculação	%	59
CTC	mmolc/kg	42,9			
V	%	93			
m	%	2			

SB = Soma de bases trocáveis; CTC = Capacidade de troca de cátions; V = Saturação da CTC por bases; m = Saturação por Alumínio; (A) Cinco frações de areia: muito grossa (MG) = 2 a 1; grossa (G) = 1 a 0,5; média (M) = 0,5 a 0,25; fina (F) = 0,25 a 0,10; muito fina (MF) = 0,10 a 0,05; Areia total (AT) = 2 a 0,05; silte = 0,05 a 0,002; argila total < 0,002; argila água < 0,002. (B) Duas frações de areia: grossa (G) = 2 a 0,25; fina (F) = 0,25 a 0,05; areia total (AT) = 2 a 0,05; silte = 0,05 a 0,002; argila total < 0,002.

As determinações da Capacidade Campo (CC) e do teor de umidade foram realizadas no Laboratório de Ecotoxicologia CENA/USP. Para a determinação da CC utilizou-se a equação 1 (COSTA, 1983).

$$CC (\%) = \frac{(m_p + m) - (m_p + m_s)}{(m_p + m_s) - (m_p)} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

em que;

m_p = peso da placa de Petri, g;

$(m_p + m)$ = peso do torrão úmido na placa de Petri, g;

$(m_p + m_s)$ = peso do torrão seco na placa de Petri, g.

A determinação da umidade do solo (U) foi realizada conforme método descrito em Procedimento Operacional Padrão (POP) do Laboratório de Ecotoxicologia CENA/USP. Foram pesados 10g de solo, em triplicata, em placas de Petri, deixando-as por 24 horas em estufa a aproximadamente 105°C. Após a incubação de 24 horas foi determinada a umidade dos solos pesando-se as triplicatas e submetendo-se os resultados à equação 2.

$$U = \frac{(m_p + m) - (m_p + m_s)}{(m_p + m_s) - (m_p)} \text{ Kg.kg}^{-1} \dots\dots\dots(2)$$

em que;

m_p = peso da placa de Petri, g;

m = peso do solo úmido, g;

m_s = peso do solo seco, g.

Estudo de lixiviação

O estudo de lixiviação do agrotóxico Diuron em solo arenoso de área de recarga do Aquífero Guarani foi realizado no Laboratório de Ecotoxicologia do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) da Universidade de São Paulo (USP), utilizando-se o método descrito na norma “*Test No. 312: Leaching in Soil Columns*” (OECD, 2004).

O método consiste em fazer passar uma quantidade de solução aquosa de CaCl_2 a 0,02 mol/L que simula uma chuva, por uma coluna preenchida com solo contendo a dose de campo do agrotóxico radiomarcado para o estudo, lã de vidro nas extremidades e areia lavada na extremidade inferior (Figura 6.2).

Foram preparadas 6 colunas de 50cm com solo e acondicionadas em CaCl_2 por fluxo passivo ascendente capilar. Após o acondicionamento as colunas foram drenadas e montadas no suporte do experimento, onde receberam a solução radiomarcada contendo o Diuron na maior dose de campo recomendada, e uma solução de CaCl_2 em simulação de chuva de 200mm por 48 horas (fluxo de aproximadamente 8mm/h). Foi aplicado um total de radiação de 3000 Bq por coluna, sendo 500 Bq cada coluna. As soluções de trabalho foram preparadas com ^{14}C -Diuron mais Diuron padrão analítico como carregador.

Figura 6.2 – Esquema de montagem do experimento de lixiviação em coluna

Foram coletadas 3 alíquotas de 1mL do lixiviado para leitura em cintilador a cada 12 horas de chuva simulada. Após o término do período de 48 horas as colunas foram desmontadas, o solo foi seco em temperatura ambiente e particionado em 6 secções de 5 centímetros de altura cada. Destas partições foram tomadas três alíquotas de 0,2g de solo cada e oxidadas em oxidador biológico a 900°C para determinação do resíduo ligado. Os resultados foram tratados estatisticamente para um intervalo de confiança de 99% e foram expressos em porcentagem de recuperação em relação à quantidade de radioatividade aplicada inicialmente em cada coluna no estudo.

Estudo de adsorção/desadsorção

O estudo de adsorção do agrotóxico Diuron em solo arenoso de área de recarga do Aquífero Guarani foi realizado no Laboratório de Ecotoxicologia do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) da Universidade de São Paulo (USP), utilizando-se o método descrito na norma “*Test No. 106: Adsorption -- Desorption Using a Batch Equilibrium Method*” (OECD, 2000).

Este estudo consiste em avaliar a quantidade de agrotóxico que entra em equilíbrio entre a solução e o solo, em diversas concentrações, e a quantidade deste que pode ser extraído do solo. O experimento foi realizado em frascos de teflon de 50mL de volume, em duplicatas para cada concentração do Diuron (0,5, 1, 5, 10 e 20µg/L) e radioatividade total de 9980Bq. As soluções de trabalho foram preparadas com ^{14}C -Diuron (atividade específica de 2430KBq/g) mais Diuron padrão analítico como carregador. Cada frasco, unicamente identificado, recebeu 2g de solo e 10mL da solução de Diuron nas concentrações previamente mencionadas. Os frascos foram colocados em mesa agitadora orbital por 24h a 120rpm e centrifugados a 5000rpm após o período de incubação. Destes sobrenadantes foram retiradas três alíquotas para leitura em cintilador. Foi então adicionada 10mL de solução CaCl_2 a 0,1mol/L a cada tubo com o solo repetindo-se o procedimento de incubação em mesa agitadora por 24h a 120rpm. Após o segundo período de incubação procedeu-se com a centrifugação a 5000rpm e tomou-se nova alíquota de 1mL, em triplicata, de cada tubo para análise em cintilador. O solo foi seco em temperatura ambiente, tomando-se uma alíquota de 0,2g para oxidação biológica a 900°C para determinação do resíduo ligado.

Todos os dados da adsorção gerados foram ajustados ao modelo das isotermas de Freundlich (equação 3).

$$C_S^{\text{ads}} = K_f^{\text{ads}} \cdot (C_{\text{aq}}^{\text{ads}})^{1/n} \dots\dots\dots(3)$$

em que:

C_S^{ads} = quantidade da substância teste adsorvida ao solo, µg g⁻¹

$C_{\text{aq}}^{\text{ads}}$ = concentração de equilíbrio da substância teste na solução, µg mL⁻¹

K_f^{ads} = Coeficiente de adsorção de Freundlich cm³ g⁻¹

n = constante da regressão (entre 0,7 e 1,0)

Foram calculadas ainda as constantes K_d (coeficiente de distribuição – equação 4), K_{oc} (coeficiente de adsorção – equação 5), K_{des} (coeficiente de dessorção – equação 6) e as isothermas de Freundlich para a dessorção (equação 7).

$$K_d = \frac{C_s^{ads}}{C_{aq}^{ads}} \dots\dots\dots (4)$$

em que:

C_s^{ads} = concentração da substância teste adsorvida ao solo, $\mu\text{g g}^{-1}$

C_{aq}^{ads} = concentração de equilíbrio da substância teste na solução, $\mu\text{g mL}^{-1}$

$$K_{oc} = K_d \cdot \frac{100}{\%oc} \dots\dots\dots (5)$$

em que:

$\%oc$ = Quantidade de carbono orgânico na amostra de solo (g g^{-1})

$$K_{des} = \frac{m_s^{ads} - m_{aq}^{des}}{m_{aq}^{des}} \cdot \frac{V_T}{m_{solo}} \quad (\text{mL g}^{-1}) \dots\dots\dots (6)$$

em que:

m_s^{ads} = Massa de substância teste adsorvida ao solo (μg)

m_{aq}^{des} = Massa de substância teste dessorvida do solo (μg)

V_T = Volume total da solução aquosa em contato com o solo durante o experimento de adsorção (mL)

m_{solo} = Massa de solo utilizada no experimento (g)

$$C_s^{des} = \frac{m_s^{ads} - m_{aq}^{des}}{m_{solo}} \quad (\mu\text{g g}^{-1}) \dots\dots\dots (7)$$

em que:

m_s^{ads} = Massa de substância teste adsorvida ao solo (μg)

m_{aq}^{des} = Massa de substância teste dessorvida do solo (μg)

m_{solo} = Massa de solo utilizada no experimento (g)

Para a determinação da porcentagem de carbono orgânico na equação 5 foi utilizada a equação de conversão (equação 8) em relação ao total de matéria orgânica calculada na análise do solo.

$$\%oc = \frac{MO}{FC} \cdot \frac{1}{MO} \cdot 100 \quad \dots\dots\dots(8)$$

em que:

MO = Matéria Orgânica do solo (g dm⁻³)

FC = Fator de Conversão (1,724)

6.3 Resultados e discussões

Determinação da umidade e capacidade de campo do solo

A capacidade de campo (CC) do solo do estudo foi calculada em 28,17%, teor de umidade (U) em 0,036 kg/kg.

Lixiviação

A lixiviação do herbicida Diuron no solo arenoso da área de recarga do Aquífero Guarani ocorreu conforme descrito na Tabela 6.2.

Tabela 5.2 – Resultado da lixiviação na coluna de solo e no lixiviado

Lixiviação (profundidade na coluna)	Porcentagem em relação ao aplicado
Coluna 0 – 5cm	98,2%
Coluna 5 – 10cm	1,6%
Coluna 10 – 15cm	0,1%
Coluna 15 – 20cm	0,0%
Coluna 20 – 25cm	0,0%
Coluna 25 – 30cm	0,0%
Lixiviado coletado (após 48h)	0,2%

O balanço de massas final do estudo ficou em 97%, dentro dos padrões aceitáveis internacionalmente (OECD, 2004). Conforme elucidado anteriormente, a lixiviação do Diuron está fortemente associada à matéria orgânica e ao teor de argila no solo. Em outro estudo, anterior a este, conduzido neste mesmo laboratório, foram observados dados de lixiviação para o Diuron em um solo arenoso com taxas

inferiores a 1% no lixiviado coletado após 48 horas de simulação de chuva de 40mm, restando quase todo produto aplicado na primeira camada do solo na coluna (0 a 5cm) (DIAS, 2012). O resultado da autora pode ser explicado pelo teor de matéria orgânica e de argila no solo arenoso estudado, 101 g/kg e 19g/kg respectivamente (DIAS, 2012), contrastante com os teores destes atributos neste atual estudo, argila 25g/kg e matéria orgânica 10g/kg (Tabela 6.1). Além disso, a baixa solubilidade do Diuron em água pode ser um fator determinante em sua lixiviação. Outros autores identificaram altos teores do herbicida nas primeiras camadas da coluna de solo em estudos de lixiviação (GUZZELLA et al., 2006; INOUE et al., 2008; DORES et al., 2013).

A baixa solubilidade do Diuron em água não é o único fator que colabora para baixos teores de lixiviação. O baixo valor de Log de K_{oc} (2,77) (IUPAC, 2009) torna-o lipofílico e pouco lixiviável em solos arenosos e com alto teor de matéria orgânica. Embora a estrutura química da molécula tenha características que imputam um risco moderado de lixiviação, os estudos em laboratório acabam por não refletir os resultados encontrados em campo, especialmente pela característica de persistência ambiental da molécula. Têm sido crescentes os estudos que detectam Diuron em águas superficiais e subterrâneas (USEPA, 1992; TEIJON et al., 2010; KÖCK-SCHULMEYER et al., 2014). Isto pode ser explicado pelo fator de a molécula ficar mais tempo exposta a chuvas e escoamento superficial. Uma vez no aquífero, a degradação pode ser ainda mais demorada devido condições microbiológicas e de temperatura do ambiente, o que facilita a sua detecção por métodos analíticos avançados como a cromatografia.

Adsorção/Dessorção

Os resultados dos cálculos das constantes de adsorção C_s , C_{aq} , K_d , K_f e K_{oc} para o Diuron no solo arenoso estão descritos na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 – Constantes de adsorção do Diuron no solo arenoso

Tratamento	C_s^{Ads} (µg/g)	C_{aq}^{Ads} (µg/cm ³)	K_f (mL/g)	K_d (mL/g)	K_{oc} (mL/g)
0,5 µg/L	0,135	0,023	8,15	5,826	54,79
1 µg/L	0,266	0,047	7,47	5,688	53,49
5 µg/L	0,669	0,366	2,00	1,827	17,18
10 µg/L	2,315	0,537	4,56	4,311	40,54
20 µg/L	5,293	0,941	5,65	5,623	52,88

Conforme apresentado na Tabela 5.2, observou-se que o Diuron tem baixo potencial de adsorção ao solo arenoso da área de estudo. Com K_{oc} médio de 52,88 e K_f médio de 5,65 pode-se inferir que a molécula tem pouca afinidade com areia e que a maior parte do produto ficou adsorvido à matéria orgânica do solo. A quantidade de Diuron sorvida ao solo atingiu um equilíbrio em aproximadamente 50% das concentrações, indicando que os pontos disponíveis para adsorção foram brevemente ocupados, remanescendo cerca de 50% do produto em solução. Pode-se classificar o produto, neste tipo de solo, como móvel. Devido à curva de adsorção mostrar-se levemente linear ($R^2 < 0,91$) (Figura 6.3).

Figura 6.3 – Gráfico de C_s^{Ads} versus C_{aq}^{Ads} e R^2 da adsorção do Diuron

Os resultados da dessorção estão apresentados na Tabela 6.4.

Tabela 6.4 – Constantes de dessorção do Diuron no solo arenoso e porcentagens

Tratamento	$C_s^{Des} (\mu\text{g/g})$	$C_{aq}^{Des} (\mu\text{g/cm}^3)$	% Adsorvida ao solo	% Dessorvida do total	% Dessorvida do adsorvido
0,5 $\mu\text{g/L}$	0,04	0,008	54%	16%	29%
1 $\mu\text{g/L}$	0,08	0,016	53%	16%	31%
5 $\mu\text{g/L}$	0,42	0,083	27%	17%	62%
10 $\mu\text{g/L}$	0,84	0,168	46%	17%	36%
20 $\mu\text{g/L}$	1,48	0,295	53%	15%	28%

A dessorção do Diuron no solo estudado foi de aproximadamente 17% para todos os tratamentos. Pelas quantidades dessorvidas do produto no equilíbrio de dessorção pode-se inferir que o Diuron possui uma ligação de força média com os atributos do solo estudado.

Os resultados deste experimento corroboram com os dados encontrados na literatura científica. Em um estudo da adsorção em quatro solos brasileiros, o solo arenoso, com cerca de 79% de teor de areia, apresentou curva de concentração do Diuron próxima aos resultados aqui apresentados e K_f de 1,79 (ROCHA et al., 2013). Em outro estudo com cinco solos brasileiros procurou-se avaliar o efeito de cada componente na adsorção, apresentando um valor de K_d igual a 1,573, valor próximo aos resultados deste estudo, no solo mais arenoso e com teor de matéria orgânica superior a este estudo (ALISTER; ARAYA; KOGAN, 2011).

6.4 Conclusões

O estudo de adsorção indicou que o Diuron tem baixa mobilidade no solo arenoso utilizado. Os dados da lixiviação confirmaram esta mobilidade, em especial devido à matéria orgânica do solo. Observou-se que a adsorção apresenta uma saturação máxima em concentrações médias do produto no solo, o que indica que qualquer excesso aplicado no campo pode saturar as primeiras camadas do solo e contribuir para a sua lixiviação. A persistência ambiental elevada do Diuron pode ser um agravante nos cenários atuais onde se tem encontrado este herbicida em águas subterrâneas e superficiais, o que traz um sinal de alerta para o seu uso em áreas de recarga de aquíferos com baixa profundidade do lençol freático e solos arenosos.

Referências

- ALISTER, C.; ARAYA, M.; KOGAN, M. Effects of physicochemical soil properties of five agricultural soils on herbicide soil adsorption and leaching. **Ciencia e Investigación Agraria**, Santiago, v. 38, p. 243-251, 2011.
- ALMEIDA, F. S. D.; RODRIGUES, B. N. **Guia de herbicidas**. Londrina: IAPAR, 2011. 697 p.
- ARIAS-ESTÉVEZ, M.; LÓPEZ-PERIAGO, E.; MARTÍNEZ-CARBALLO, E.; SIMAL-GÁNDARA, J.; MEJUTO, J.-C.; GARCÍA-RÍO, L. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, Amsterdam, v. 123, n. 4, p. 247-260, 2008.

BEYER, L. H. J. L.; STEWART, B. A. (Ed.). **Soil biology**: effects on soil quality. Boca Raton, FL: CRC Press, 1993. 169 p.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **AGROFIT** - Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários: informações sobre o herbicida Diurom (nome comercial Abone). Brasília, DF, 2016. Disponível em: <http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/ap_produto_form_detalhe_cons?p_id_produto_formulado_tecnico=10205&p_tipo_janela=NEW>.

CHENG, H. H. **Pesticides in the soil environment**: processes, impacts and modeling. Madison, WI: SSSA, 1990.

COSTA, M. A. **Efeito da matéria orgânica em alguns atributos do solo**. 1983. 137 f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1983.

DIAS, A. C. R. **Lixiviação, mobilidade, degradação, mineralização e atividade microbiana de herbicidas em função de atributos de cinco tipos de solos**. 2012. 121 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

DORES, E. F.; De SOUZA, L.; VILLA, R. D.; PINTO, A. A. Assessment of metolachlor and diuron leaching in a tropical soil using undisturbed soil columns under laboratory conditions. **Journal of Environmental Science and Health. Part. B**, New York, v. 48, n. 2, p. 114-21, 2013.

GARNER, W.; ROYAL, P.; LIEM, F. **International pesticide product registration requirements**. Washington, DC: American Chemical Society, 1999. 724 p.

GUZZELLA, L.; CAPRI, E.; DI CORCIA, A.; BARRA CARACCIOLO, A.; GIULIANO, G. Fate of diuron and linuron in a field lysimeter experiment. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 35, n. 1, p. 312-323, 2006.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS - IBAMA. **Manual para requerimento de avaliação ambiental: agrotóxicos e afins**. Brasília, DF: DIQUA, CGASQ, 2009. 180 p.

INOUE, M. H.; OLIVEIRA JUNIOR, R. S.; CONSTANTIN, J.; ALONSO, D. G.; SANTANA, D. C. Lixiviação e degradação de diuron em dois solos de textura contrastante. **Acta Scientiarum. Agronomy**, Maringá, v. 30, p. 631-638, 2008.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY – IUPAC. **Global availability of information on agrochemicals** - Environmental Fate - Ecotoxicology - Human Health: DIURON. Research Triangle Park, NC, 2009. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/260.htm>>. Acesso em: 26 abr 2016.

KMELLÁR, B.; PAREJA, L.; FERRERA, C.; FODOR, P.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Study of the effects of operational parameters on multiresidue pesticide analysis by LC–MS/MS. **Talanta**, Amsterdam, v. 84, n. 2, p. 262-273, 2011.

KÖCK-SCHULMEYER, M.; GINEBRED, A.; POSTIGO, C.; GARRIDO, T.; FRAILE, J.; LÓPEZ DE ALDA, M.; BARCELÓ, D. Four-year advanced monitoring program of polar pesticides in groundwater of Catalonia (NE-Spain). **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 470–471, p. 1087-1098, 2014.

OECD. **Test No. 106**: Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method. Paris, 2000.

_____. **Test No. 307**: Aerobic and Anaerobic Transformation in Soil. Paris, 2002.

_____. **Test No. 312**: Leaching in Soil Columns. Paris, 2004.

ROCHA, P. R. R.; FARIA, A. T.; BORGES, L. G. F. C.; SILVA, L. O. C.; SILVA, A. A.; FERREIRA, E. A. Sorção e dessorção do diuron em quatro latossolos brasileiros. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 31, p. 231-238, 2013.

ROSENBOM, A. E.; Olsen, P.; Plauborg, F.; Grant, R.; Juhler, R. K.; Brusch, W.; Kjær, J. Pesticide leaching through sandy and loamy fields – Long-term lessons learnt from the Danish Pesticide Leaching Assessment Programme. **Environmental Pollution**, Barking, v. 201, p. 75-90, 2015.

SANTOS, J. B.; JAKELAITIS, A.; SILVA, A. A.; VIVIAN, R.; COSTA, M. D.; SILVA, A. F. Atividade microbiana do solo após aplicação de herbicidas em sistemas de plantio direto e convencional. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 23, p. 683-691, 2005.

TEIJON, G.; CANDELA, L.; TAMOH, K.; MOLINA-DÍAZ, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain). **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 408, n. 17, p. 3584-3595, 2010.

USEPA. **Pesticides in Groundwater Database** - a compilation of monitoring studies: 1971-1991. Washington, DC, 1992.

7. CONCLUSÕES

A análise da vulnerabilidade pelo método DRASTIC do aquífero na região de São Pedro, São Paulo, indicou que a área está altamente susceptível à contaminação, em especial por agrotóxicos devido ao tipo de uso e ocupação do solo. Com áreas classificadas como alta e muito alta vulnerabilidade, as áreas urbanas dos municípios de São Pedro e de Águas de São Pedro devem ser alvo de atenção quanto aos riscos de contaminação das águas subterrâneas por atividades antrópicas, visto que a população faz uso direto da água do Aquífero Guarani para abastecimento local de água potável.

O estudo de detecção de agrotóxicos em águas subterrâneas e superficiais em uma área de recarga do Aquífero Guarani com intensa atividade agrícola apresentou duas contaminações pontuais, por Heptacloro e por Diuron, que embora abaixo do Valor Máximo Permitido (VMP) em água para consumo humano, é um fator de preocupação quanto ao futuro da qualidade da água do Aquífero estudado. A presença do Diuron em água superficial pode estar relacionada à sua alta persistência no meio ambiente e a lixiviação e escoamento superficial de áreas contíguas, onde há o cultivo de cana-de-açúcar nas propriedades vizinhas. O Heptacloro faz parte de um rol de substâncias banidas no Brasil, e que também apresenta alta persistência ambiental. A detecção destes dois agrotóxicos em águas subterrâneas pode ser advinda de outras regiões ou de aplicações anteriores ao cultivo de citros na própria área.

A adsorção e lixiviação do herbicida Diuron, estudadas em laboratório, comprovaram a vulnerabilidade do aquífero nas áreas de solos arenosos e a detecção deste na amostra de água subterrânea. A adsorção do agrotóxico em solos pobres em matéria orgânica fica comprometida, o que torna a molécula mais móvel no solo. A lixiviação comprovou a mobilidade do Diuron, porém nas doses relacionadas houve uma saturação da molécula nas primeiras camadas da coluna durante a simulação de chuvas. Se aplicado em excesso, o Diuron pode ser escoado superficialmente devido ao seu baixo potencial de lixiviação.

A região de São Pedro, São Paulo, onde os experimentos deste estudo foram conduzidos merece uma atenção especial na gestão do uso e ocupação do solo. A vulnerabilidade de aquíferos é uma importante ferramenta ambiental para o auxílio e

direcionamento de atividades de preservação da água subterrânea e mantimento da sua qualidade para consumo humano. Espera-se que este estudo seja um gatilho para novos ensaios de vulnerabilidade e de monitoramento de agrotóxicos na água nestas regiões mais sensíveis à contaminação do Aquífero Guarani.

ANEXO

Anexo A – RECOMENDAÇÕES QUANTO AO USO DE AGROTÓXICOS EM ÁREAS DE RECARGA DE AQUÍFEROS²

Os agrotóxicos aplicados no campo não apenas cumprem o seu papel como defensivos agrícolas, mas também acabam por adentrar no meio ambiente contaminando solo e água. Comparando-se um agrotóxico com um remédio, cada qual tem sua função específica. Um remédio humano recomendado para passar na pele pode ter efeito fatal se ingerido, assim como uma pomada bucal fará pouco ou nenhum efeito em um ferimento na pele, podendo até piorá-lo. Os agrotóxicos têm alvo específico e os compartimentos ambientais não devem ser o destino final destes, pois prejudicarão fauna, flora e a saúde humana por estarem no local errado.

Estes produtos desenvolvidos pela indústria química também têm um prazo de validade e uma meia-vida no solo. Algumas moléculas passam mais facilmente pelo solo e outras podem ficar retidas por mais tempo. Essas moléculas retidas podem ser ainda remobilizadas quando alguma coisa altera as características do solo, como por exemplo, a aplicação de vinhaça e fertilizantes.

Caso saiba que vossa propriedade localiza-se em um aquífero, ou mais especificamente em uma área de recarga, algumas considerações importantes devem ser tomadas visando à proteção do meio ambiente. Seguem-se algumas recomendações quanto a aplicações de agrotóxicos em áreas de recarga de aquíferos:

- 1) Evite aplicar agrotóxicos, somente quando muito necessário;
- 2) Evite aplicar em períodos de chuva;
- 3) Tenha preferência por produtos com baixo potencial de lixiviação, não móveis no solo e não persistentes;
- 4) Observe a meia-vida do produto antes de aplicá-lo, e tenha consciência de que este produto permanecerá por pelo menos este tempo na sua propriedade, mesmo já tendo cumprido o seu papel como “remédio” para os males que assolam as lavouras; lembre-se do efeito “veneno”, o agrotóxico no local errado, onde não é seu destino, tende a causar efeitos adversos;
- 5) Evite aplicar em locais próximos a corpos d’água (rios, córregos, lagos, lagoas e etc.);

² Este documento foi apresentado ao proprietário da área de estudo deste trabalho.

- 6) Tente reduzir ao máximo a deriva do produto durante a aplicação, calibrando o aplicador e treinando os técnicos agrícolas que operam o maquinário;
- 7) Descarte o material residual da aplicação de forma adequada, nunca diretamente no solo;
- 8) Estude o solo de sua propriedade e tenha em mente que solos arenosos tendem a “deixar passar” mais produtos químicos para os lençóis freáticos;
- 9) Utilize apenas as doses recomendadas e explique para seu agrônomo das condições da propriedade. Deixe-o saber que sua propriedade tem uma característica ambiental delicada, que está sob um aquífero e que é uma importante reserva de água, pedindo por recomendações de aplicação apenas estritamente necessárias; pequenas perdas na produção podem significar grandes ganhos para a saúde e meio ambiente;
- 10) Fiscalize o operador da aplicação, veja se este está tomando os devidos cuidados e utilizando os Equipamentos de Proteção Individual (EPI);
- 11) Você pode mandar a analisar a água da propriedade em laboratórios especializados para isto, visando à caracterização físico-química e a detecção de possíveis agrotóxicos;
- 12) Tenha sempre registros das aplicações, locais, datas, tipos de produtos, horário de aplicação e condições climáticas;
- 13) Áreas mais planas são mais vulneráveis à contaminação de águas subterrâneas por agrotóxicos, portanto evite aplicações excessivas e gasto desnecessário de tempo nestas áreas com o aplicador ligado.

Caso a aplicação de agrotóxicos seja estritamente necessária, busque mais informações sobre os produtos. Na tabela abaixo estão descritos alguns dos agrotóxicos utilizados na cultura de laranja e seus comportamentos ambientais. Lembre-se de optar por aqueles com baixo potencial de lixiviação, não móveis ou pouco móveis e com baixa meia-vida no solo (não persistentes). Estas informações são facilmente encontradas na internet. Se precisar de ajuda procure sempre por especialistas e pessoas com formação na área, agrotóxico é coisa séria!

Tabela A1– Informações sobre comportamento ambiental de agrotóxicos aplicados na cultura de citros

Princípio ativo	Meia-vida no solo	Adorção	Lixiviação	Referências
acefato	DT50 = 3 dias Não Persistente	Moderadamente móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/9.htm
acetamiprido	DT50 = 3 dias Não Persistente	Moderadamente móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/11.htm
acrinatrina	DT50 = 39 dias Moderadamente persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/16.htm
aldicarbe	DT50 = 10 dias Não Persistente	Móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/19.htm
ametrina	DT50 = 37 dias Moderadamente persistente	Moderadamente móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/27.htm
amitraz	DT50 = 0,2 dias Não persistente	Levemente móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/30.htm#none
azociclotina	DT50 = 27 dias Não persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/53.htm
azoxistrobina	DT50 = 78 Moderadamente persistente	Levemente móvel	Médio potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/54.htm
beta-ciflutrina	DT50 = 13 dias Não persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/74.htm
Beta-Cipermetrina	DT50 = 27 dias Não persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/75.htm
bromacila	DT50 = 60 dias Moderadamente persistente	Móvel	Alto potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/88.htm
bromopropilato	DT50 = 59 dias Moderadamente persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/95.htm
buprofezina	DT50 = 50 dias Moderadamente persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/100.htm
captana	DT50 = 0,8 dias Não persistente	Moderadamente móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/114.htm
carbendazim	DT50 = 40 dias Moderadamente persistente	Moderadamente móvel	Médio potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/116.htm
carbosulfano	DT50 = 21 dias Não persistente	Levemente móvel	Médio potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/121.htm
carfentrazone-etílica	DT50 = 0,5 dias Não persistente	Levemente móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/123.htm
cihexatina	DT50 = 50 dias Moderadamente persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/195.htm
cipermetrina	DT50 = 60 dias Moderadamente persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/197.htm
clofentezina	DT50 = 131 Persistente	-	-	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/167.htm
clorfenapir	DT50 = 1,4 dias Não persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/136.htm

clorotalonil	DT50 = 22 dias Não persistente	Levemente móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/150.htm
clorpirifós	DT50 = 50 dias Moderadamente persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/154.htm
cromafenozida	DT50 = 132 Persistente	Moderadamente móvel	Alto potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/1136.htm
deltametrina	DT50 = 13 dias Não Persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/205.htm
diafentiurom	DT50 = 0,5 dias Não persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/210.htm
diazinona	DT50 = 9 dias Não persistente	Levemente móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/212.htm
Dibrometo de diquate	DT50 = 2345 dias Muito persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/256.htm
Dicloreto de paraquate	DT50 = 365 dias Muito persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/1524.htm
dicofol	DT50 = 80 dias Moderadamente persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/223.htm
difenoconazol	DT50 = 130 Persistente	Levemente móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/230.htm
diflubenzurom	DT50 = 3 dias Não Persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/234.htm
dimetoato	DT50 = 2,6 dias Não Persistente	Móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/244.htm
dinocape	DT50 = 5,2 dias Não Persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/250.htm
diurom	DT50 = 75 dias Moderadamente persistente	Levemente móvel	Médio potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/260.htm
esfenvalerato	DT50 = 66 dias Moderadamente persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/269.htm
espirodiclofeno	DT50 = 7 dias Não Persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/597.htm
etiona	DT50 = 90 dias Moderadamente persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/276.htm
etofenproxi	DT50 = 11 dias Não Persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/283.htm
etoxazol	DT50 = 19 dias Não Persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/284.htm
famoxadona	DT50 = 41 dias Moderadamente persistente	Levemente móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/287.htm
fenpiroximato	DT50 = 49 dias Moderadamente persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/309.htm
fenpropatrina	DT50 = 34 dias Moderadamente persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/306.htm
fentiona	DT50 = 22 dias Não Persistente	Levemente móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/310.htm
fluazifope-P-butílico	DT50 = 1 dia Não Persistente	Levemente móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/324.htm

flufenoxurom	DT50 = 42 dias Moderadamente persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/332.htm
flumioxazina	DT50 = 21 dias Não Persistente	Levemente móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/335.htm
folpete	DT50 = 4,7 dias Não Persistente	Moderadamente móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/354.htm
fosetil	DT50 = 0,1 dias Não Persistente	-	-	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/1548.htm
Gama-cialotrina	DT50 = 26 dias Não Persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/369.htm
glifosato	DT50 = 15 dias Não Persistente	Levemente móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/373.htm
hexitiazoxi	DT50 = 30 dias Moderadamente persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/385.htm
imazalil	DT50 = 76 dias Moderadamente persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/390.htm
imidacloprido	DT50 = 181 dias Persistente	Moderadamente móvel	Alto potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/397.htm
lambda-cialotrina	DT50 = 175 dias Persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/415.htm
malationa	DT50 = 0,17 dias Não Persistente	Levemente móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/421.htm
mancozebe	DT50 = 0,1 dias Não Persistente	Levemente móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/424.htm
metidationa	DT50 = 10 dias Não Persistente	Moderadamente móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/456.htm
novalurom	DT50 = 72 dias Moderadamente persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/487.htm
orizalina	DT50 = 44 dias Moderadamente persistente	Levemente móvel	Médio potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/494.htm
óxido de fembutatina	DT50 = 365 dias Muito persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/294.htm
oxifluorfem	DT50 = 35 dias Moderadamente persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/502.htm
Paraquate	DT50 = 3000 dias Muito persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/505.htm
piraclostrobina	DT50 = 32 dias Moderadamente persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/564.htm
piridabem	DT50 = 55 dias Moderadamente persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/569.htm
piridafentiona	DT50 = 18 dias Não Persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/570.htm
pirimifós-metílico	DT50 = 39 dias Moderadamente persistente	Levemente móvel	Médio potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/532.htm
piriproxifem	DT50 = 10 dias Não Persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/574.htm

propargito	DT50 = 56 dias Moderadamente persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/547.htm
protiofós	DT50 = 45 dias Moderadamente persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/560.htm
quinometionato	DT50 = 2 dias Não Persistente	Móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/127.htm
simazina	DT50 = 60 dias Moderadamente persistente	Moderadamente móvel	Médio potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/592.htm
sulfentrazona	DT50 = 541 dias Muito persistente	Móvel	Alto potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/601.htm
tebuconazol	DT50 = 63 dias Moderadamente persistente	Levemente móvel	Alto potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/610.htm
tebufenozida	DT50 = 400 dias Muito persistente	Levemente móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/611.htm
tetradifona	DT50 = 112 dias Persistente	Moderadamente móvel	Alto potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/627.htm
tiabendazol	DT50 = 500 dias Muito persistente	Levemente móvel	Médio potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/629.htm
tiacloprido	DT50 = 15 dias Não Persistente	Moderadamente móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/630.htm
tiametoxam	DT50 = 50 dias Moderadamente persistente	Móvel	Alto potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/631.htm
tiofanato-metílico	DT50 = 0,6 dias Não Persistente	-	-	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/640.htm
triazofós	DT50 = 44 dias Moderadamente persistente	Moderadamente móvel	Médio potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/653.htm
triclorfom	DT50 = 18 dias Não Persistente	Muito móvel	Alto potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/657.htm
trifloxistrobina	DT50 = 7 dias Não Persistente	Levemente móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/664.htm
triflumurom	DT50 = 22 dias Não Persistente	Levemente móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/666.htm
trifluralina	DT50 = 180 dias Persistente	Não móvel	Baixo potencial	http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/667.htm