

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO

DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA RURAL

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

**ESTIMATIVA DO VOLUME DE ÁGUA CINZA DE MISTURAS DE
PESTICIDAS UTILIZADOS EM ZONA CANAVIEIRA DO ESTADO DE
PERNAMBUCO**

RICARDO LINS VALE

Orientador: Prof. Dr. André Maciel Netto

Coorientador: Prof. Dr. Bruno Toríbio de Lima Xavier

Recife, PE

Agosto, 2017

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO

DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA RURAL

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

RICARDO LINS VALE

**ESTIMATIVA DO VOLUME DE ÁGUA CINZA DE MISTURAS DE
PESTICIDAS UTILIZADOS EM ZONA CANAVIEIRA DO ESTADO DE
PERNAMBUCO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental, Área de Concentração: Tecnologia e Gestão do Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. André Maciel Netto

Coorientador: Prof. Dr. Bruno Toríbio de Lima Xavier

Recife, PE

Agosto, 2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE
Nome da Biblioteca, Recife-PE, Brasil

V149e Vale, Ricardo Lins

Estimativa do volume de água cinza de misturas de pesticidas utilizados em zona canavieira do Estado de Pernambuco / Ricardo Lins Vale. – 2017.
87 f. : il.

Orientador: André Maciel Netto.

Coorientador: Bruno Toríbio de Lima Xavier.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Recife, BR-PE, 2017.

Inclui referências e anexo(s).

1. Pegada de água 2. Pesticidas 3. Cana-de-açúcar 4. Volume de água cinza
I. Netto, André Maciel, orient. II. Xavier, Bruno Toríbio de Lima, coorient.
III. Título

CDD 628

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA RURAL

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

**ESTIMATIVA DO VOLUME DE ÁGUA CINZA DE MISTURAS DE
PESTICIDAS UTILIZADOS EM ZONA CANAVIEIRA DO ESTADO DE
PERNAMBUCO**

Ricardo Lins Vale

APROVADO EM: 31 DE AGOSTO DE 2017

Prof. Dr. Marcus Metri Corrêa (PPEAMB/UFRPE)

Examinador Interno

Dr. João Paulo Siqueira da Silva (PNPD/DEN/UFPE)

Examinador Externo

Prof. Dr. André Maciel Netto (PPEAMB/UFRPE)

Orientador

Prof. Dr. Bruno Toríbio de Lima Xavier (FMD-PR)

Co-orientador

Prof. Dr. Vicente de Paulo Silva (PPEAMB/UFRPE)

Coordenador

“Sê humilde para evitar o orgulho, mas voa alto para alcançar a sabedoria”.

Santo Agostinho

Aos meus pais Francisca Lins e Ronald Medeiros, por todo amor e ensinamentos, e por terem me dado as condições necessárias para alcançar meus objetivos.

Dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, por estar sempre me iluminando e guiando meus passos pelo melhor caminho a seguir.

Agradeço a minha mãe, Francisca Lins L. Vale, por sempre acreditar na minha capacidade para alcançar meus objetivos, pelo apoio incondicional nos momentos mais difíceis, e pelas suas orações que me deram força para continuar.

Ao meu pai, Ronald Medeiros Vale, por me apoiar em tudo e sempre acreditar que seria possível.

Ao meu irmão Ronald M. V. Júnior, minha cunhada Sílvia S. D. Vale, e meus sobrinhos Raissa S. D. Vale e Luís S. Neto, pelo apoio e incentivo para a conclusão desse curso.

À minha irmã Ruth Lins V. Valêncio, meu cunhado Danilo Valêncio, e a minha sobrinha Melyssa L. V. Valêncio, pelo carinho e apoio no decorrer do curso.

À minha tia Valda, que foi uma segunda mãe para mim, abrindo as portas da sua casa sem pedir nada em troca, me dando conselhos e broncas quando eram necessários, e que sem a sua ajuda não seria possível à realização desse mestrado.

Aos meus primos Silvano e Ednaldo Neto, que conviveram comigo sob o mesmo teto durante esses anos, e que aguentaram meu mau humor e estresse, bem como me deram motivos para rir e relaxar.

Ao meu primo Joelson, em especial, que se tornou um amigo, irmão e por vezes pai durante esses anos, me dando apoio em todos os momentos, por me ensinar a não desistir, e pelos conselhos sábios.

À minha prima Gê, pelo carinho, força e incentivo durante o mestrado.

Aos meus amigos Albedson Palácio e Bruno Ricardo, que ao longo desses dois anos se tornaram dois irmãos para mim, sempre me apoiando e me dando força quando essas me faltaram.

Ao meu orientador, Prof. André Maciel Netto, pela orientação e dedicação para que o trabalho rendesse os melhores resultados possíveis, e pelo apoio em momentos de dificuldades.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Bruno Toríbio de Lima Xavier, pela amizade, orientação, e por todo auxílio e contribuições para que esse trabalho se tornasse possível.

Aos meus amigos do LACS, Daniele, Fernando Xavier, João Paulo, Mercy, Mikaela e Uemersom pela parceria durante todo o período do curso e a imensurável ajuda para a elaboração desse trabalho.

Aos amigos do DTR, Adriana, Alcione, Isabella Dias, Isabelle Stuer, Luane, Sara, Thaís, e a todos os colegas do mestrado, pelo apoio e amizade durante o curso.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, pelos conhecimentos transmitidos, e pelos conselhos e dedicação durante o mestrado.

Ao Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco, por disponibilizar a infraestrutura necessária para a realização desse trabalho.

A Usina São José, por disponibilizar a área de estudo e os solos necessários para o desenvolvimento do trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental e a Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), pela oportunidade de concluir o curso.

A FACEPE pela concessão de bolsa de estudo que possibilitou minha estadia em Recife durante o mestrado.

A todos (as), muito obrigado!

RESUMO

Há um compromisso forte e inevitável entre a proteção da água e suas condições de utilização para suprir as necessidades do ser humano, tais como a obtenção de alimentos, rações, fibras, biocombustíveis e biomassa. Entretanto, o uso inadequado de tecnologias como, por exemplo, os defensivos agrícolas, pode colocar em risco a evolução observada no setor Agropecuário. Em cana-de-açúcar, vários defensivos agrícolas são aplicados simultaneamente, sendo que um conjunto destes pode ser detectado em uma mesma massa de água, caracterizando uma contaminação da água por meio de misturas de pesticidas com diferentes concentrações que ocorrem simultaneamente em um corpo de água particular. Assim, o objetivo deste trabalho foi estimar o volume de água cinza da mistura de pesticidas (herbicidas) baseada na toxicidade de cada pesticida usado em um sistema de cultivo de cana-de-açúcar em um solo da Zona Canavieira de Pernambuco. Para tanto, utilizou-se o modelo desenvolvido por Paraiba et al. (2014), que assume que os pesticidas são compostos orgânicos com funções bem definidas e efeitos tóxicos conhecidos, e seguem uma cinética de primeira ordem e processo de sorção linear. O volume de água cinza é então determinado através de: características físico-químicas de pesticidas, como meia-vida no solo ($t_{1/2}$) e coeficiente de partição de carbono orgânico no solo do pesticida (K_{OC}); das taxas de aplicação de pesticidas (dose); de propriedades físico-químicas do solo, como densidade do solo (ρ_d), fração de carbono orgânico do solo (f_{OC}) e conteúdo volumétrico de água na capacidade de campo (θ_{fc}); e do menor valor da concentração que induz metade do efeito máximo de uma substância em uma população de organismos (EC50). O volume de água cinza é calculado para cada um dos pesticidas usados, nas diferentes situações em que este foi aplicado, sendo o volume de água cinza da mistura de pesticidas obtido pelo somatório de volume de água cinza de cada um dos pesticidas. O volume de água cinza da mistura de pesticidas foi de $1,57 \times 10^6 \text{ m}^3$ nos 11,86 ha, ou $1,32 \times 10^5 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$. Os maiores volumes de água cinza e maiores rankings da mistura foram do Amicarbazona e o Hexazinona, com $1,05 \times 10^5 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ ($r = 5$) e $3,71 \times 10^4 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ ($r = 4,6$), respectivamente, influenciados pela alta dose aplicada, no caso do Amicarbazona, e ao baixo PNEC, no caso do Hexazinona, que demonstra a importância de considerar o organismo mais susceptível para o cálculo da PNEC, tornando o volume de água cinza encontrado, seguro para todo o ecossistema. Os menores volumes de água cinza foram do Paraquat e do Glifosato, com volume de água cinza de 1,64 e $8,43 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$, respectivamente. Por fim, foi estimado o volume de água cinza para o rendimento da cultura da cana-de-açúcar sob cultivo no Argissolo Amarelo distrófico em $1731,1 \text{ m}^3 \text{ ton}^{-1}$, sendo um valor elevado para a pegada cinza da cana, que demonstra o quanto essa cultura pode exigir de recursos hídricos para diluir sua carga de contaminantes. Logo, uma combinação de defensivos agrícolas deve ser utilizada para diminuir o volume de água cinza, levando-se em consideração o ranking dos pesticidas utilizados nesta mistura, de forma que tragam os mesmos resultados de produtividade e qualidade. Com a aproximação dos dados de volume de água cinza dos pesticidas por hectare e ranking de pesticidas, foi possível validar o modelo desenvolvido por Paraiba et al. (2014) para estimar o volume de água cinza da mistura de pesticidas, sendo esse modelo o mais preciso e conservador do meio ambiente entre os modelos existentes para se obter esse componente da pegada hídrica.

Palavras-chave: Pegada de água; Pesticidas; Cana-de-açúcar; Volume de água cinza; Toxicidade.

ABSTRACT

There is a strong and unavoidable commitment between water protection and its conditions of use to meet human needs, such as obtaining food, feed, fiber, biofuels and biomass. However, the inappropriate use of technologies such as agricultural pesticides can jeopardize the evolution observed in the agricultural sector. In sugarcane, several agricultural pesticides are applied simultaneously, and a set of these can be detected in the same body of water, characterizing a contamination of the water by means of mixtures of pesticides with different concentrations occurring simultaneously in a body of private water. Thus, the objective of this work was to estimate the gray water volume of the pesticide mixture (herbicides) based on the toxicity of each pesticide used in a sugarcane cultivation system in a soil in the Sugarcane Zone of Pernambuco. For this, the model developed by Paraiba et al. (2014), who assumes that pesticides are organic compounds with well-defined functions and known toxic effects, and follow first order kinetics and linear sorption process. The gray water volume is then determined by: physical-chemical characteristics of pesticides, such as soil half-life ($t_{1/2}$) and organic carbon partition coefficient in the soil of the pesticide (K_{OC}); of pesticide application rates (dose); of soil physical-chemical properties, such as soil density (ρ_d), soil organic carbon fraction (f_{OC}), and volumetric water content in field capacity (θ_{fc}); and the lowest concentration value inducing half the maximum effect of a substance in a population of organisms (EC50). The volume of gray water is calculated for each of the pesticides used in the different situations in which it was applied, the gray water volume of the pesticide mixture being obtained by the sum of the gray water volume of each of the pesticides. The gray water volume of the pesticide mixture was $1.57 \times 10^6 \text{ m}^3$ in the 11.86 ha, or $1.32 \times 10^5 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$. The largest volumes of gray water and higher rankings of the blend were Amicarbazone and Hexazinone, with $1.05 \times 10^5 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ ($r = 5$) and $3.71 \times 10^4 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ ($r = 4.6$), respectively, influenced by the high dose applied in the case of Amicarbazone, and the low PNEC in the case of Hexazinone, which demonstrates the importance of considering the organism more susceptible to PNEC calculation, making the volume of gray water found safe for the whole ecosystem. The lowest volumes of gray water were from Paraquat and Glyphosate, with gray water volume of 1.64 and $8.43 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$, respectively. Finally, the gray water volume for the yield of the sugarcane crop under cultivation at the Argisol dystrophic Yellow at $1731.1 \text{ m}^3 \text{ ton}^{-1}$ was estimated, being a high value for the gray footprint of the sugarcane, which demonstrates the as this crop may require water resources to dilute its load of contaminants. Therefore, a combination of pesticides should be used to reduce the volume of gray water, taking into account the ranking of the pesticides used in this mixture, so that they bring the same results of productivity and quality. With the approximation of gray water volume of pesticides per hectare and pesticide ranking, it was possible to validate the model developed by Paraiba et al. (2014) to estimate the gray water volume of the pesticide mixture, which model is more accurate and conservative of the environment among the existing models to obtain this component of the water footprint.

Keywords: Water footprint; Pesticides; Sugar cane; Gray water volume; Toxicity.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACV	Avaliação de ciclo de vida
ANVISA	Agência de Vigilância Sanitária
BEST	<i>Beerkan Estimation of Soil Transfer Parameters</i> - Estimativa Beerkan de Parâmetros de Transferência do Solo
DEN	Departamento de Energia Nuclear
EECAC	Estação Experimental de Cana-de-açúcar de Carpina
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FAO	<i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i> - Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ISO	<i>International Organization for Standardization</i> – Organização International de Normatização
LACS	Laboratório de Avaliação da Contaminação do Solo
NaOH	Hidróxido de Sódio
NBR	Norma Brasileira
ONG	Organização Não-Governamental
ONU	<i>United Nations Organization</i> - Organização das Nações Unidas
PE	Pernambuco
PEC	<i>Predicted Environmental Concentration</i> – Concentração Ambiental prevista dos pesticidas na água
pH	Potencial Hidrogeniônico
PH	Pegada hídrica
PHC	Pegada Hídrica Cinza
PNEC	<i>Probable No-Effect Concentration</i> - Concentração provável para nenhum efeito
PIB	Produto Interno Bruto
RMR	Região Metropolitana do Recife
TFSA	Terra Fina Seca ao Ar
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
USJ	Usina São José
VGW_i	<i>Volume of Gray Water from Pesticide</i> - Volume de Água cinza do Pesticida

VGW_i^{ha} *Volume of Gray Water from Pesticide per Hectare - Volume de
Água cinza do Pesticida por Hectare*

VGW_{PM} *Volume of Gray Water from Pesticides Mixture – Volume de
Água Cinza da Mistura de Pesticidas*

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Nome	Dimensão
A_C	Área cultivada por ano	L^2
A_D	Dose de pesticidas aplicada	$M L^{-2}$
A_F	Fator de atenuação de pesticidas	adimensional
A_{SF}	Fator de avaliação de segurança	adimensional
D	Diâmetro efetivo de uma partícula	L
D_g	Parâmetro de escala do tamanho das partículas	L
D_s	Densidade do solo	$M L^{-3}$
EC50	Concentração que induz metade do efeito máximo de uma substância	$M L^{-3}$
F (D)	Distribuição do tamanho de partícula	L
f_{oc}	Teor volumétrico de carbono orgânico do solo	$L^3 L^{-3}$
g	Gramas	
g.cm⁻³	Grama por centímetro cúbico	
g.mol⁻¹	Grama por mol	
hg	Carga de pressão	L
I	Infiltração acumulada	L
J_w	Água de recarga líquida diária da área de solo	$L T^{-1}$
k	Taxa de degradação do pesticida no solo	T^{-1}
kg	Quilograma	
K_H	Constante da Lei de Henry	$M L T^{-2}$
km²	Quilometro quadrado	
K(θ)	Condutividade hidráulica do solo	$L T^{-1}$
K_{oc}	Coefficiente de partição de carbono orgânico no solo do pesticida	$L^3 M^{-1}$
K_s	Condutividade hidráulica saturada	$L T^{-1}$
m	Parâmetro de forma	L
M	Massa do pesticida	M
M	Parâmetro de forma	L
m³	Metro cúbico	
mg.L⁻¹	Miligrama por litro	

mL	Mililitro	
mm	Milímetro	
Ms	Massa do solo seco	M
n	Parâmetro de forma	L
N	Parâmetro de forma	L
Ni	Níquel	
Pt	Porosidade total	%
q	Densidade de fluxo de água de Darcy	$L T^{-1}$
RF	Fator de retardo de pesticidas	adimensional
ri	Ranking de pesticidas	adimensional
R\$	Real (moeda brasileira)	
s	Densidade fractal relativa	$M L^{-3}$
S	Sorvidade	$L T^{-1/2}$
Vs	Volume do solo ou volume do cilindro	L^3
Y	Produção de cana-de-açúcar anual	$M T^{-1}$
z	Profundidade do solo	L
α	Fração da dose de pesticidas que atingem água doce superficial	adimensional
β	Constante de 0 a 1	adimensional
Γ	Função gama clássica	
γ	Constante empírica	
ϵ_a	Porosidade preenchida de ar	
η	Parâmetro de forma L	
θ	Umidade volumétrica ou teor de água	$L^3 L^{-3}$
θ_{fc}	Conteúdo volumétrico de água no solo na capacidade de campo	$L^3 L^{-3}$
θ_r	Umidade volumétrica residual	$L^3 L^{-3}$
θ_s	Umidade volumétrica saturada	$L^3 L^{-3}$
κ	Coeficiente definido por Fuentes et al. (1998)	adimensional
ρ	Tortuosidade	adimensional
ϕ	Porosidade total do solo	
°C	Grau Celsius	

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados da área de cultivo A_C (ha) e a dose de pesticidas A_D (kg ha^{-1}) aplicados no Argissolo Amarelo distrófico sob cultivo de cana-de-açúcar.....	48
Tabela 2 - Toxicidade (EC50) dos pesticidas estudados em espécies representantes dos níveis de referência tróficos do ecossistema aquático (algas, dáfias e peixes)	51
Tabela 3 - Atributos físicos do Argissolo Amarelo distrófico sob cultura de cana-de-açúcar.	54
Tabela 4 - Atributos químicos do Argissolo Amarelo distrófico sob cultura de cana-de-açúcar.	55
Tabela 5 - Dados obtidos no ensaio de infiltração e os parâmetros hidrodinâmicos ajustados com o modelo BEST	60
Tabela 6 - Propriedades químicas, fator de retardo (RF) e fator de atenuação (A_F) dos defensivos agrícolas aplicados no Argissolo Amarelo distrófico.....	62
Tabela 7 - Fator de atenuação (A_F) e dados de aplicação dos defensivos (A_C e A_D), fração dos defensivos em água superficial por escoamento (α), massa dos defensivos em água superficial ($\alpha A_C A_D$) e subterrânea ($(1-\alpha)A_C A_D A_F$) e a massa dos defensivos que atinge água doce (M), calculada para o Argissolo Amarelo distrófico.	65
Tabela 8 - Organismos não-alvo de espécies indicadoras de qualidade da água mais susceptíveis a cada defensivo, concentração que induz metade do efeito máximo de uma substância (EC50) e a concentração provável sem efeito do pesticida na água (PNEC)	66
Tabela 9 - Volume de água cinza de cada defensivo da mistura, Volume de água cinza do defensivo por hectare e ranking dos defensivos na mistura.	68

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema dos componentes da pegada hídrica.....	31
Figura 2 - Mapa de localização do Argissolo Amarelo distrófico ($7^{\circ}48'0,54''S$ e $35^{\circ}0'18,45''W$) e da USJ ($7^{\circ}49'11,17''S$ e $35^{\circ}0'39,96''W$) no município de Igarassu-PE.....	38
Figura 3 - Ensaio de infiltração usando o Método Beerkan	45
Figura 4 - Curva Granulométrica do Argissolo Amarelo distrófico.....	53
Figura 5 - Gráfico representando a infiltração acumulada (mm) pelo tempo (s) [a] e a taxa de infiltração pelo tempo [b] dos cinco pontos dos ensaios de infiltração.....	58
Figura 6 - Curva de retenção de água $h(\theta)$ [a] e condutividade hidráulica $K(\theta)$ [b] dos pontos I, III, e V	61

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Principais categorias de agrotóxicos quanto à natureza da praga combatida e ao grupo químico a que pertencem.....	24
Quadro 2 - Efeitos da exposição aos agrotóxicos.....	26
Quadro 3 - Classificação dos agrotóxicos quanto à toxicidade.....	27

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Objetivo Geral	19
1.2	Objetivos Específicos.....	19
2	REVISÃO DE LITERATURA	20
2.1	Características gerais do cultivo da cana-de-açúcar	20
2.1.1	Plantas daninhas no cultivo da cana	22
2.2	Agrotóxicos.....	23
2.3	Pegada Hídrica.....	29
2.3.1	Pegada hídrica cinza	31
2.4	Modelo para avaliação do volume de água cinza (pegada hídrica)	33
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1	Área de Estudo.....	38
3.2	Coleta e Preparo das Amostras	39
3.3	Análises Laboratoriais	40
3.3.1	Análises físicas	40
3.3.1.1	<i>Granulometria</i>	40
3.3.1.2	<i>Densidade do solo (Ds)</i>	41
3.3.1.3	<i>Densidade de partículas (Dp)</i>	41
3.3.1.4	<i>Porosidade total</i>	41
3.3.2	Análises químicas	41
3.3.2.1	<i>pH em H₂O e KCl</i>	42
3.3.2.2	<i>Potássio (K⁺) e Sódio (Na⁺) trocáveis</i>	42
3.3.2.3	<i>Alumínio (Al³⁺), Cálcio (Ca²⁺) e Magnésio (Mg²⁺) trocáveis</i>	42
3.3.2.4	<i>Fósforo disponível (P)</i>	42
3.3.2.5	<i>Carbono orgânico (CO)</i>	43
3.3.2.6	<i>Acidez potencial (H⁺ + Al³⁺)</i>	43
3.3.2.7	<i>Soma de bases (SB)</i>	43
3.3.2.8	<i>Capacidade de troca catiônica efetiva (CTCe) e potencial (CTCp)</i>	43
3.3.2.9	<i>Saturação por bases (V)</i>	43
3.4	Ensaio de infiltração de água em campo (Método Beerkan)	43
3.5	Modelo para avaliação do volume de água cinza (pegada hídrica)	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1	Atributos físicos	53
4.2	Atributos químicos	55
4.3	Ensaio de infiltração.....	57
4.4	Modelo para avaliação do volume de água cinza (pegada hídrica)	62
5	CONCLUSÕES	72
	PERSPECTIVAS	74
	REFERÊNCIAS	75
	ANEXO	85

1 INTRODUÇÃO

Há atualmente um compromisso forte e inevitável com a proteção da água e suas características naturais, bem como o atendimento das necessidades do ser humano, tais como: obtenção de alimentos em quantidade e qualidade, fibras, combustíveis fósseis, biocombustíveis e biomassa, indústria, entre outros. Além disso, a produção global de recursos de energia biológica está em expansão e acelera o crescimento da produção agrícola. Como consequência dessas pressões, a escassez de água representa uma das principais preocupações comerciais e ambientais em todo o mundo.

No setor agrícola, o aumento do uso da tecnologia para a produção de alimentos, fibras e combustíveis, por exemplo, tem contribuído sobremaneira para o ganho em produtividade das culturas agrícolas. Entretanto, o uso inadequado dessas mesmas tecnologias como, por exemplo, os defensivos agrícolas, pode colocar em risco a evolução observada no setor Agropecuário.

O Brasil é um dos principais produtores e exportadores de alimentos do mundo, sendo líder mundial na produção de café, açúcar, laranja, carne bovina e suína, segundo maior produtor de soja, feijão e tabaco, e terceiro de milho e frutas (USDA, 2016). A produção do agronegócio vem batendo recordes a cada ano, sendo que em 2015 teve um acréscimo de 1,8% em relação a 2014, o que resultou num Produto Interno Bruto (PIB) do Agronegócio no valor de R\$ 1,267 trilhão, representando 21,5% do PIB total do Brasil (CEPEA ESALQ/USP, 2015).

Com relação a cultura da cana-de-açúcar, o Brasil se destaca ao lado da Índia como um grande produtor, sendo responsável juntamente com esse outro país, por mais da metade da produção desta *commodity* (NOVACANA, 2015). Entretanto, “*apesar da importância econômica da cana-de-açúcar, sua cultura representa muito pouco em termos de ocupação de área, quando comparada àquelas dedicadas à produção de grãos*” (NOVACANA, 2015).

Apesar da relevância da cultura e de seus resultados econômicos para o Brasil em termos de balança comercial e também do PIB, há que se levar em consideração os aspectos ambientais decorrentes do cultivo dessa cultura agrícola. Estudos têm demonstrado que a cultura da cana-de-açúcar tem impactado negativamente os compartimentos ambientais, bem como os seus componentes bióticos e abióticos. Blanco et al. (2010) afirmam que a cana-de-açúcar representa, provavelmente, a cultura com maior potencial de risco de contaminação do solo e dos recursos hídricos subterrâneos e superficiais. Botelho e Monteiro (2011), estudando inseticidas, herbicidas e maturadores utilizados no manejo da cultura da cana-de-açúcar,

demonstraram que esses produtos são tóxicos para fungos do solo com efeitos diferenciados em solos com texturas contrastantes.

Em cana-de-açúcar, vários pesticidas são aplicados simultaneamente, como exemplo, os pesticidas Glifosato e Hexazinona que são aplicados numa mesma mistura na modalidade de catação e ervas perenes. Como consequência, um conjunto de agrotóxicos pode ser detectado em uma mesma massa de água, caracterizando uma contaminação da água por meio de misturas de pesticidas com diferentes concentrações, que ocorrem simultaneamente em um corpo de água particular.

Em muitos sistemas agrícolas sustentáveis, para a manutenção da vida em todas as suas dimensões, é necessário manter a qualidade da água e avaliá-la por meio de indicadores de riscos de contaminação originados de práticas e técnicas agrícolas. Uma forma de acompanhar e quantificar o uso deste importante recurso natural é com o uso da “pegada de água” ou “pegada hídrica”, cujo conceito foi introduzido por Hoekstra e Huang (2002), a fim de dispor de um indicador de utilização da água em relação ao consumo, ou seja, um indicador numérico para expressar o volume de água utilizado em toda a cadeia de produção de um determinado produto agrícola.

A pegada hídrica total de um indivíduo ou de uma comunidade divide-se em três componentes: as pegadas hídrica azul, verde e cinza. A pegada hídrica azul é a quantidade das águas superficiais ou subterrâneas que evaporam ou são incorporadas em produtos, devolvidas ao mar ou lançadas em outra bacia. Enquanto que a pegada hídrica verde é a água da chuva que evapora ou é incorporada em um produto durante a sua produção. A pegada hídrica cinza é a quantidade de água necessária para obter uma concentração de poluentes abaixo de um nível aceitável. Argumenta-se que os impactos ambientais de água cinza são mais apropriadamente abordados em outras categorias de impacto como a eutrofização ou toxicidade.

Baseado no modelo de Hoekstra e Hung (2002), Paraiba et al. (2014) desenvolveram uma metodologia em que o volume de água cinza pode ser determinado através das características físico-químicas de pesticidas, as taxas de aplicação de pesticidas (dose), e o menor valor de EC50 do organismo aquático mais susceptível. Assim, o volume de água cinza com base na abordagem de mistura de pesticidas não depende das concentrações-limite instituídas pelo Poder Público para os contaminantes, mas acima de concentrações eficazes para os organismos aquáticos chaves.

1.1 Objetivo Geral

Estimar o volume de água cinza da mistura de pesticidas (herbicidas) baseado na toxicidade de cada pesticida usado em um sistema de cultivo de cana-de-açúcar em um solo da Zona da Mata de Pernambuco.

1.2 Objetivos Específicos

- I. Determinação de parâmetros físico-químicos do solo;
- II. Validar o modelo desenvolvido por Paraíba et al. (2014) para estimar o volume de água cinza da mistura de pesticidas baseado na toxicidade de cada pesticida usado em um sistema de cultivo em cana-de-açúcar em um solo da zona canavieira de Pernambuco.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Características gerais do cultivo da cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) e seus subprodutos ocupam papel importante no cenário global e nacional de produção de açúcar, fibras, biocombustíveis e fertilizantes naturais, e para atender à demanda desses produtos, grandes áreas são destinadas ao seu cultivo, principalmente no Brasil.

Segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), atualmente o Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo. Na safra de 2016/2017, o Brasil produziu cerca de 651.841 mil toneladas de cana-de-açúcar, 38.734 mil toneladas de açúcar e 27.254 mil metros cúbicos de etanol, a região Norte-Nordeste teve produção de cerca de 7% da cana-de-açúcar total, 8% do açúcar e 6% do etanol total (UNICA, 2017).

Além da produção de açúcar, os subprodutos e resíduos são usados para cogeração de energia elétrica, produção de ração animal, biocombustível e fertilizante para as lavouras. A área total plantada de cana-de-açúcar no Brasil, em 2015, foi de 10,8 milhões de hectares, a região Norte-Nordeste ocupou 1,2 milhões de hectares, enquanto a área total colhida no País foi de 9,6 milhões de hectares e 1,1 milhões de hectares colhidos na região Norte-Nordeste (IBGE, 2017).

Para o cultivo da cana-de-açúcar, previamente deve-se elaborar o projeto da área de cultivo, com um trabalho de engenharia com levantamento topográfico e a adequação do terreno, subdividindo a área em talhões e alocando os carregadores principais e secundários. Em geral, obtêm-se talhões aplainados mantendo linhas de grande comprimento a fim de evitar muitas manobras do maquinário, aumentando assim a eficiência de operações mecânicas. Estes talhões são divididos conforme a topografia do terreno e condições do solo, normalmente tem entre dez e vinte hectares. Antes do cultivo também há a necessidade de planejar o plantio de mudas ou realizar uma busca no mercado por um bom fornecedor (ROSSETTO; SANTIAGO, 2015).

O plantio pode se dividir em manual ou mecanizado, compreendendo três etapas principais, dentre elas, o corte de mudas, a distribuição no sulco do terreno, o corte dos colmos em partes menores (dentro do sulco) e a cobertura do plantio. Antes da distribuição das mudas de cana-de-açúcar nos talhões, deverão ser considerados alguns fatores importantes, como a amostragem do solo (análise de fertilidade), escolha e formação de

mudas sadias, épocas e sistemas de plantio (sistema ano-e-meio ou ano), espaçamento e profundidade e quantidade de mudas necessárias (COMPAGNON et al., 2017).

Segundo Marin e Nassif (2013), a condição de clima adequado ao cultivo de cana-de-açúcar seria a de regiões de clima tropical, quente e úmido, com temperatura predominante entre 19° e 32° C, com chuvas bem distribuídas e precipitação acumulada acima de 1000 mm por ano. A cultura canavieira conta com duas fases de desenvolvimento dependentes de condições climáticas: o crescimento vegetativo, fase em que o indivíduo é favorecido pelo clima úmido e quente e a fase de maturação, quando temperaturas mais amenas e a escassez de água favorecem o acúmulo de sacarose das plantas.

No Brasil as condições de clima no Estado de São Paulo são consideradas as melhores para a produção de cana-de-açúcar, com chuvas e calor durante o verão e primavera e secas durante o inverno e outono, favorecendo assim as duas fases de desenvolvimento da planta. Sendo assim, a região Norte-Nordeste apesar de apresentar certa semelhança de condições climáticas tropicais, a escassez hídrica durante todo ano é bem maior, causando problemas na fase de crescimento vegetativo, havendo, assim, a necessidade de suplementação hídrica para viabilizar a produtividade dos canaviais (FLORENTINO et al., 2013).

A cultura de cana-de-açúcar deve ser em áreas com condições de clima específicas, conforme o produto final desejado, seja açúcar, etanol, aguardente, dentre outros derivados. Alguns estudos agrônômicos analisam e comprovam que, em geral, a produção de açúcar exige mais dependência de condições climáticas favoráveis das diferentes áreas (GROFF, 2010; MARIN et al., 2012).

A necessidade por níveis elevados e enriquecidos de sacarose na planta exigem condições térmicas e hídricas diferentes, e em épocas distintas, fase de crescimento vegetativo e de corte. Porém, tais restrições não devem ter seus limites ultrapassados, porque tal ação implica em limitações do canavial, o que exigiria a aplicação de medidas corretivas, que tornariam a produção mais onerosa (CRISPIM, 2006; CIB, 2009).

Além de um clima favorável, a cana-de-açúcar necessita de outro fator que influencia em seu desenvolvimento, o solo. No Brasil, o cultivo da planta ocorre em diversas regiões e em climas variáveis, conseqüentemente, em solos com propriedades físico-químicas distintas também, e na maioria das vezes muito longe dos padrões e condições ideais para a cultura. Se o produtor tem como objetivo altos rendimentos de sua produção, deve escolher o solo mais apropriado à sua cultura.

Na região Norte-Nordeste há a predominância de Argissolo Vermelho-Amarelo e Argissolo Amarelo (Pernambuco, Alagoas, Bahia, Sergipe, Paraíba e Rio Grande do Norte) e

alguns solos específicos como Latossolo Vermelho-Amarelo (Pernambuco, Alagoas), Vertissolo (Bahia), Brunizen Avermelhado (Sergipe) e Areia Quartzosa (Paraíba e Rio Grande do Norte). As características da área que influenciam no desenvolvimento da cana-de-açúcar são o relevo e as propriedades físicas e químicas do solo (MARIN, 2015).

A cana-de-açúcar tem um sistema radicular diferenciado quanto à exploração das camadas mais profundas de solo, quando comparada com outras culturas. É considerada uma cultura semiperene e com ciclo de cinco a sete anos, o sistema radicular se desenvolve em maior profundidade, e assim depende do potencial Hidrogeniônico (pH), saturação por bases, porcentagem de alumínio e teores de cálcio nas camadas de profundidade do solo. Esses fatores influenciam na produtividade, principalmente em solos de baixa fertilidade e menor retenção de água (STAUT, 2006).

Em relação à geomorfologia, o terreno de cultivo deve ter declividade entre 2 a 5%, porém em caso de solo argiloso, o valor de 5% de declive deverá ser adotado. Em situação de área muito plana, a implicação seria a necessidade de drenagem. E no caso de declividade muito acentuada, poderá ser aplicada a distribuição de água de chuva, porém este tipo de relevo pode aumentar os custos, devido ao preparo do solo. A característica física, outro fator importante, influencia no desenvolvimento da planta, com variáveis como a profundidade de solo, capacidade de infiltração e de armazenamento de água e granulometria do solo (GARCIA et al., 2017).

A demanda da cultura de cana-de-açúcar por água é muito grande, por isso a capacidade do solo em reter água é importante para o crescimento. A planta canavieira é tolerante à acidez e alcalinidade do solo, o cultivo tem desenvolvimento em solos com pH entre 4 e 8,5, sendo o adequado cerca de pH 6,5. Em geral, a característica química está ligada à fertilidade do solo, em caso de situações onde o solo não está adequado, é necessária a correção química (calcário e gesso) e demais fertilizantes para atingir o objetivo e aumentar a produtividade do canavial (FERRARI; CARVALHO, 2015).

2.1.1 Plantas daninhas no cultivo da cana

Um dos principais fatores que afetam a produtividade da cana-de-açúcar é a interferência de plantas daninhas. Essas competem por fatores abióticos do meio, como água, luz e nutrientes, e ainda são responsáveis pela liberação de substância que inibem o crescimento saudável da cana. Portanto, o controle de plantas daninhas representa uma grande

porção dos custos de produção, que varia de acordo com a severidade da infestação (SILVA, F. L. S. et al., 2015).

A cana-de-açúcar é mais sensível ao ataque das plantas daninhas, em comparação com outras culturas, devido as seguintes razões: a cana é plantada com um espaçamento maior entre as fileiras; o crescimento da cana dos estágios iniciais é muito lento, demorando cerca de 40 dias para completar a germinação e outros 70 dias para desenvolver a cobertura completa; ela é cultivada com grande fornecimento de água e nutrientes; na cana soca (cana do segundo corte em diante), muito pouco do espaço preparado é ocupado, favorecendo para que as plantas daninhas que se estabelecerem tenham a tendência de florescer bem (DEOKATE; GAVALI; MALI, 2015).

Dentre as principais plantas daninhas presentes em lavouras de cana-de-açúcar, destacam-se o capim braquiária (*Brachiaria decumbens*), capim marmelada (*Brachiaria plantaginea*), capim-colonião (*Panicum maximum*), capim colchão (*Digitaria spp.*), capim-camalote (*Rottboelia exaltata*) e a grama-seda (*Cynodon dactylon*). Além das gramíneas, outras plantas daninhas como corda-de-viola (*Ipomoea spp.*), tiririca (*Cyperus rotundus*) e picão-preto (*Bidens sp.*) também são causadoras de grandes prejuízos a cultura (PROCÓPIO et al., 2003).

Atualmente, o controle de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar brasileira está baseado na integração de medidas culturais, mecânicas, físicas e químicas. Dentre as medidas culturais tem-se o uso estratégico de espécies de alto perfilhamento, redução dos espaçamentos de plantios e a condução de soqueiras para um perfilhamento mais rápido nas fases iniciais de desenvolvimento da cultura (CHRISTOFFOLETI et al., 2005).

Com relação a medidas físicas, destacam-se a operação de cultivo de soqueiras e de “quebra-lombo” em cana-planta, de modo a promover o controle de plantas daninhas no período de pós-emergência. Em termos de controle mecânico, utilizam-se arados, grades e cultivadores tratorizados para a remoção dessas plantas. No entanto, o principal método para o controle de plantas daninhas é o químico, através da aplicação de herbicidas tanto no período de pré-emergência quanto no período de pós-emergência destas plantas (JUNIOR; TORREZAN; SANTOS, 2011).

2.2 Agrotóxicos

Há uma grande variedade de produtos químicos utilizados na agricultura, para combater pragas, chamados de ‘agrotóxicos’, os quais têm diferentes finalidades. O termo

agrotóxico tem um sentido amplo, que inclui todos os produtos usados nos agroecossistemas para combater pragas, doenças e ervas daninhas.

Podendo ser indicado, também, como produtos químicos elaborados artificialmente para conter a ação de pragas, que afetam na qualidade ou quantidade de produtos; na produção, armazenagem ou transporte destes, resultando em prejuízos econômicos relevantes. O agrotóxico também se designa como uma substância química natural ou sintética, com a finalidade de matar, controlar ou combater de algum modo as pragas, ou seja, tudo que ataca, lesa ou transmite enfermidades às plantas, aos animais e ao homem (PERES; MOREIRA; DU BOIS, 2003).

No Brasil, a Lei n.º 7.802, de 11 de julho de 1989, define estes agrotóxicos como (DOU de 12/07/1989, p.11459):

“Produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também em ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora e da fauna, a fim de preservá-la da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores do crescimento.” (BRASIL, 1989).

Já a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO) entidade da Organização das Nações Unidas (ONU) definiu os agrotóxicos como:

“Qualquer substância ou mistura de substâncias destinadas a prevenir, destruir ou controlar pragas, incluindo vetores de enfermidades de animais e seres humanos que prejudiquem ou interfiram na produção, processamento, estocagem, transporte ou comercialização de alimentos, produtos agrícolas, madeira e produtos da madeira, ou rações para animais, ou aqueles que podem ser administrados em animais para controle de insetos, aracnídeos, ou outras pragas internas ou externas a seus corpos. O termo inclui substância destinada ao uso como reguladores de crescimento de plantas, desfolhantes, dessecantes, agentes inibidores, ou agentes destinados a prevenir a queda prematura de frutas, e substâncias aplicadas a culturas tanto antes como depois da colheita para prevenir a deterioração durante a estocagem ou transporte” (FAO, 2003).

Os agrotóxicos englobam uma gama enorme de substâncias químicas, e algumas de origem biológica, podendo ser classificadas conforme o tipo de praga que controlam (ANVISA, 2011). O Quadro 1 apresenta uma lista dos principais agrotóxicos utilizados mundialmente, conforme o tipo de praga e grupo químico a qual pertencem.

Quadro 1 - Principais categorias de agrotóxicos quanto à natureza da praga combatida e ao grupo químico a que pertencem

Classificação quanto à natureza da praga controlada	Classificação quanto ao grupo químico	Exemplos (produtos/substâncias/agentes)
Inseticidas (controle de insetos)	Inorgânicos	Fosfato de alumínio, arsenato de cálcio
	Extratos vegetais	Óleos vegetais

Quadro 1 - Principais categorias de agrotóxicos quanto à natureza da praga combatida e ao grupo químico a que pertencem (continuação)

Inseticidas (controle de insetos)	Organoclorados	Aldrin*, DDT*, BHC*
	Organofosforados	Fenitroton, Paration, Malation, Metil-paration
	Carbamatos	Carbofuran, Aldicarb, Carbaril
	Piretróides sintéticos Microbiais	Detametrina, Permetrina, <i>Bacillus thuringiensis</i>
Fungicidas (combate aos fungos)	Inorgânicos	Calda Bordalesa, enxofre
	Ditiocarbamatos	Macozeb, Tiram, Metiram
	Dinitrofenóis	Binapacril
	Organomercuriais Antibióticos Trifenil estânico Compostos Formilamina	Acetato de fenilmercúrio Estreptomicina, Ciclo-hexamida Duter, Brestam Triforina, Cloraniformetam
	Fentalamidas	Captafol, Captam
Herbicidas (combate às plantas invasoras)	Inorgânicos	Arsenito de sódio, cloreto de sódio
	Dinitrofenóis	Bromofenoxim, Dinoseb, DNOC
	Fenoxiacéticos	CMPP, 2,4-D, 2,4,5-T
	Carbamatos	Profam, Clorprofam, Bendiocarb
	Dipiridilos	Diquat, Paraquat, Difenzoquat
	Dinitroanilinas	Nitralin, Profluralin
	Benzonitrilas	Bromoxinil, Diclobenil
	Glifosato	Round-up
Desfoliantes (combate às folhas indesejadas)	Dipiridilos	Diquat, Paraquat
	Dinitrofenóis	Dinoseb, DNOC
Fumigantes (combate às bactérias do solo)	Hidrocarbonetos halogenados	Brometo de metila, cloropierina
	Geradores de Metil-isocianato	Dazomet, Metam
	-	Formaldeídos
Rodenticidas/Raticidas (combate aos roedores/ratos)	Hidroxicumarinas	Cumatetralil, Difenacum
	Indationas	Fenil-metil-pirozolona, pindona
Moluscocidas (combate aos moluscos)	Inorgânicos (aquáticos)	Sulfato de cobre
	Carbamatos (terrestres)	Aminocarb, Metiocarb, Mexacarbato
Nematicidas (combate aos nematoides)	Hidrocarbonetos halogenados	Dicloropropeno, DD
	Organofosforados	Diclofention, Fensulfotion
Acaricidas (combate aos ácaros)	Organoclorados	Dicofol, Tetradifon
	Dinitrofenóis	Dinocap, Quinometionato

*Proibidos em vários países e no Brasil. Fonte: WHO (1990); OPS/WHO (1996) *apud* Peres (1999).

Os agrotóxicos são compostos por uma gama de substâncias químicas ou biológicas, desenvolvidos com o propósito de matar, exterminar, combater e dificultar a vida, assim por seu poder de ação afetar processos vitais, em geral, esses venenos têm efeito sobre a saúde do

ser humano. As ações causadas na saúde podem se dividir em efeitos agudos, ou seja, de exposição a concentrações de um ou mais agentes tóxicos capazes de causarem dano efetivo aparente em 24 horas, e efeitos crônicos, ou seja, de exposição contínua a doses baixas de um ou mais produtos (EPA, 1985).

Geralmente, os efeitos agudos são aqueles visíveis que aparecem durante ou após o contato do humano com o veneno e têm características bem peculiares, que no caso dos agrotóxicos podem ser espasmos musculares, convulsões, náuseas, desmaios, vômitos e dificuldades respiratórias. Por outro lado, os efeitos crônicos podem aparecer após dias, meses, anos de contato contínuo com o produto, sendo assim mais difícil sua detecção (CARNEIRO et al., 2015).

No Quadro 2 a seguir, são apresentados os principais efeitos agudos e crônicos causados pela exposição aos principais agrotóxicos disponíveis, de acordo com a praga e grupo químico pertencente.

Quadro 2 - Efeitos da exposição aos agrotóxicos

Classificação quanto à praga que controla	Classificação quanto ao grupo químico	Sintomas de intoxicação aguda	Sintomas de intoxicação crônica
Inseticidas	Organofosforados e carbamatos	Fraqueza, cólicas abdominais, vômitos, espasmos musculares, e convulsões	Efeitos neurotóxicos retardados, alterações cromossomiais e dermatites de contato
	Organoclorados	Náuseas, vômitos e contrações musculares involuntárias	Lesões hepáticas, arritmias cardíacas, lesões renais, neuropatias periféricas, alergias, asma brônquica, irritações nas mucosas, hipersensibilidade, alergias respiratórias, dermatites, doença de Parkinson e cânceres
	Piretróides sintéticos	Irritações das conjuntivas, espirros, excitação, convulsões, tonteiras, vômitos, tremores musculares e dor de cabeça	
Fungicidas	Ditiocarbamatos		doença de Parkinson e cânceres
	Fentalamidas	-	Teratogêneses
Herbicidas	Dinitrofenóis	Dificuldade respiratória, hipertermia e convulsões	Cânceres (PCP-formação de dioxinas) e cloroacnes
	Fenoxiacéticos	Perda do apetite, enjôo, vômitos e fasciculação muscular	Indução da produção de enzimas hepáticas, cânceres e teratogênese
	Dipiridilos	Sangramento nasal, fraqueza, desmaio e conjuntivites	Lesões hepáticas, dermatites de contato e fibrose pulmonar

Fonte: WHO (1990); OPS/WHO (1996) *apud* Peres (1999).

Levando em consideração os parâmetros físico-químicos dos agrotóxicos, estes podem ser classificados, quanto à periculosidade ambiental, em quatro classes: produtos impeditivos de obtenção de registro e/ou altamente perigosos ao meio ambiente (Classe I); produtos muito perigosos ao meio ambiente (Classe II); produtos perigosos ao meio ambiente (Classe III); e produtos pouco perigosos ao meio ambiente (Classe IV). Já com relação aos efeitos à saúde, decorrentes da exposição humana a esses agroquímicos, pode resultar em diferentes classes toxicológicas, apresentadas no Quadro 3. Essa classificação é feita baseada nos resultados de estudos realizados em laboratórios, para estabelecer a dose letal (DL) do agrotóxico em 50% dos indivíduos utilizados naquela concentração (PERES; MOREIRA; DU BOIS, 2003).

Quadro 3 - Classificação dos agrotóxicos quanto à toxicidade.

Classe toxicológica	Toxicidade	DL50	Faixa Colorida
I	Extremamente tóxico	≤ 5 mg/kg	Vermelho
II	Altamente tóxico	entre 5 e 50 mg/kg	Amarelo
III	Medianamente tóxico	entre 50 e 500 mg/kg	Azul
IV	Pouco tóxico	entre 500 e 5000 mg/kg	Verde

Fonte: Adaptado de ANVISA (2011).

Além de causar danos aos seres humanos, a ampla utilização de agrotóxicos no processo de produção agrícola tem causado transtornos e modificações para o meio ambiente, com a contaminação do solo e recursos hídricos, fauna e flora e acumulação nos segmentos bióticos e abióticos do ecossistema (biota, água, ar, solo, sedimentos, etc.) (PERES; MOREIRA; DU BOIS, 2003). Um dos efeitos ambientais mais nocivos e menos desejados é a contaminação de espécies não-alvo, dentre eles os seres humanos e seres vivos que não interferem no processo de produção.

Outro impacto ambiental de extrema relevância é a contaminação de águas superficiais e subterrâneas que causa o efeito mais adverso associado à produção industrial (OLIVEIRA; PEREIRA; GASPAR, 2013). Esses recursos naturais são de grande importância e podem atuar como transportadores destes contaminantes para fora das regiões contaminadas, expandindo assim a contaminação.

Associado ao recurso hídrico, a poluição deste pode causar modificação na biota com a seleção das espécies mais resistentes à contaminação de toda ictiofauna. A acumulação desses produtos nos animais que vivem em águas contaminadas é uma séria ameaça à saúde humana, ocorrendo a biomagnificação. O consumo de peixes, crustáceos e moluscos podem

trazer riscos aos humanos, visto que estes seres vivos são fonte de contaminação (YOO-IAM; CHAICHANA; SATAPANAJARU, 2014).

Além de recursos aquáticos e seres vivos, o uso de agrotóxicos, também afeta coberturas vegetais, solos e atmosfera, fragilizando e alterando a absorção de elementos, e desequilibrando o ecossistema (SPADOTTO et al., 2010).

O estudo da contaminação dos compartimentos ambientais por agrotóxico deve levar em consideração as propriedades físico-químicas dos mesmos. O conhecimento dessas propriedades facilita a compreensão do comportamento destas substâncias no meio ambiente. Segundo Silva e Fay (2004), dentre as propriedades físico-químicas desses compostos, algumas são essenciais para entender o comportamento dos agrotóxicos, das quais podem citadas:

- Meia vida ($t_{1/2}$): tempo necessário para degradar metade da concentração do agrotóxico, independente da sua concentração inicial. É útil para a comparação da persistência relativa de diferentes agrotóxicos no ambiente.
- Pressão de vapor (PV): demonstra a pressão a uma dada temperatura, onde ocorre o equilíbrio entre as fases de vapor e líquida. Essa propriedade é utilizada para estimar a volatilização do agrotóxico;
- Solubilidade (S): a quantidade máxima do composto que se dissolve em água pura a uma dada temperatura e pH. Indica a tendência do agrotóxico a ser carregado no solo pela água;
- Densidade (ρ): relação da massa por unidade de volume a uma determinada temperatura. Essa propriedade pode determinar o potencial de lixiviação do agrotóxico;
- Coeficiente de partição octanol-água (K_{OW}): expressa a relação da concentração de um agrotóxico na fase de n-octanol saturado em água e sua concentração na fase aquosa saturada em n-octanol;
- Coeficiente de partição de carbono orgânico do pesticida no solo (K_{OC}): é fator preditivo da biodisponibilidade do agrotóxico, uma vez que os produtos hidrofóbicos (insolúveis em água) podem ligar-se reversivelmente ao conjunto de carbono orgânico do solo. Indica o potencial de mobilidade no solo;
- Constante de dissociação (K_d): refere-se à reatividade ou ionizabilidade dos grupos funcionais presentes no agrotóxico; e

- Constante da Lei de Henry (KH): representa a condição de equilíbrio entre a concentração de uma molécula orgânica dissolvida em solução e a pressão parcial no ar acima da solução a uma dada temperatura;

2.3 Pegada Hídrica

O conceito de pegada hídrica (PH) surgiu em meados de 2002, idealizado pelo pesquisador e professor Arjen Y. Hoekstra, da Universidade de Twente, na Holanda. Esta concepção considera a utilização da água ao longo das cadeias produtivas, ou seja, é um instrumento indicador que analisa o uso da água direto e indireto por um consumidor ou produtor (HOEKSTRA, 2011). A PH pode ser dimensionada para qualquer indivíduo e comunidade consumidora, podendo ser uma família, uma vila, uma cidade, um estado ou uma nação (HOEKSTRA; CHAPAGAIN, 2005; MA et al., 2006), mas também pode ser aplicada a uma organização ou negócios diversos (HOEKSTRA; HUANG, 2002).

Este conceito tem sido utilizado como indicador de consumo de água em várias partes do mundo (ROMAGUERA et al., 2010), porém, no Brasil, esse tema não é muito difundido, sendo considerado uma medida de sustentabilidade ambiental (SILVA, V. de P. R. et al., 2013a).

A importância de divulgação da pegada hídrica globalmente é uma forma muito eficaz de conscientização de produtores e consumidores a respeito do teor da água das *commodities* que produzem e consomem (ALLAN, 2010).

A idealização da pegada hídrica é baseada na concepção da “água virtual” que fora introduzida pelo cientista John Anthony Allan em 1998, quando este analisava a possibilidade de importação da água virtual como solução parcial para a escassez de água no Oriente Médio. Com isso, o interesse pela pesquisa e desenvolvimento da água virtual teve uma ascensão rápida quando as primeiras análises e estudos quantitativos foram publicados no mundo. Chegando a definição que o conteúdo de água virtual de um produto é o volume de água doce utilizada para a produção do mesmo (HOEKSTRA; HUANG, 2002).

O conceito de água virtual seria a necessidade de água para a produção de alimentos e outras *commodities*, em relação ao alto teor de água embutido em *commodities* alimentícias. Por exemplo, para a produção de um quilo de trigo são necessários 1.300 litros de água, ou para a produção de uma unidade de um litro de leite são necessários 1.000 litros de água. A água embutida nesse processo é a água virtual (ALLAN, 2010).

Recentemente uma norma para a definição da pegada hídrica foi elaborada, a *International Organization for Standardization (ISO) 14046/2014*, com o objetivo principal de padronizar e normatizar uma metodologia de avaliação de impactos sobre os recursos hídricos, a partir de uma avaliação de ciclo de vida (ACV), que consiste em uma análise dos impactos ambientais em toda etapa de produção, desde a matéria-prima ao descarte do produto (COLTRO; KARASKI, 2015).

Segundo a norma, a pegada hídrica é definida como uma métrica que quantifica os potenciais impactos ambientais relacionados com os recursos hídricos, e a avaliação da PH como compilação e avaliação das entradas e saídas e os impactos ambientais relacionados com a utilização da água por um produto, processo ou organização. A PH é baseada na análise do ciclo de vida da ISO-14044/06, indica os impactos potenciais relacionados com a água, inclui dimensões geográficas e temporais, quantifica o uso de recursos hídricos e alterações na qualidade da água e utiliza conhecimentos hidrológicos e climatológicos (ISO-14046, 2014).

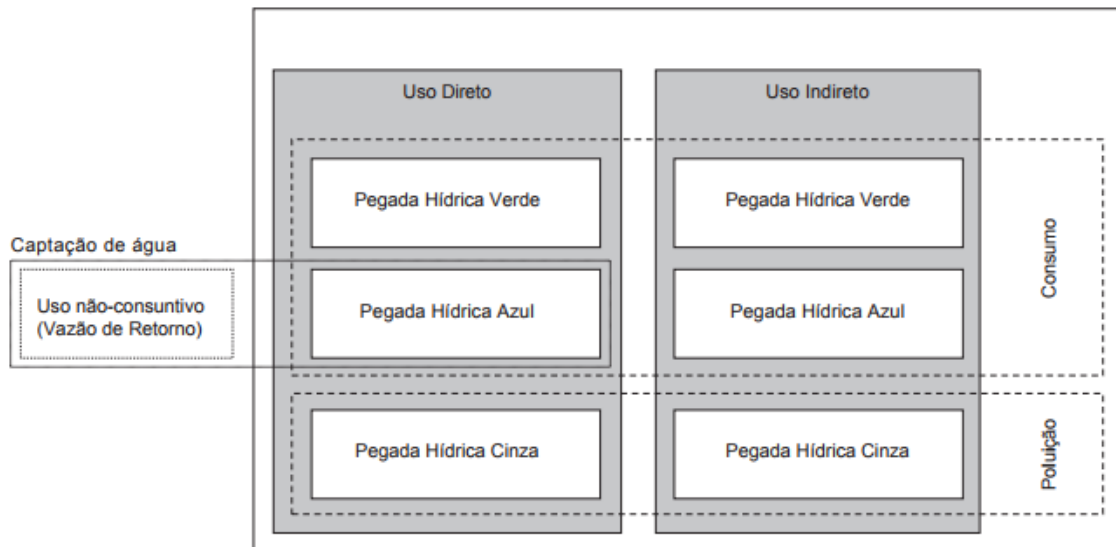
A PH é dividida em três tipos de uso de água denominados como: pegada hídrica azul, verde e cinza (SILVA, V. de P. R. et al., 2013a). A pegada azul é definida como o volume de águas superficiais ou subsuperficiais, evaporada ou embutida nos produtos, sendo que somente será considerado no cálculo o volume de água descartada em outra bacia hídrica. A pegada verde é definida como o volume de água da chuva evaporado ou absorvido pelo produto. E a pegada cinza é o volume de água necessário para diluir a poluição gerada na produção de um produto até alcançar os padrões vigentes (LUGOSH; DAL FORNO, 2013).

Os tipos de água também podem ser definidos como azul, sendo o volume de água doce extraído das massas d'água como rios e lagos, que é usada, porém não restituída; verde, o volume de águas de chuva armazenadas no solo e que se evapora dos campos de cultivo; e cinza, o volume de água contaminada como resultado de processos de produção (CHAPAGAIN; HOEKSTRA, 2008).

A divisão por componentes da PH possibilita uma avaliação mais detalhada do consumo de água, permitindo uma estimativa de perdas e desperdícios. O cálculo ainda considera o uso consuntivo da água azul, ou seja, apenas será incluída a água aduzida que não retorna a mesma bacia hídrica (MEKONNEN; HOEKSTRA, 2011a). A Figura 1 apresenta a esquematização dos componentes da pegada hídrica, conforme o uso direto, quando a atividade usa água nos seus processos produtivos, e indireto, quando essa água está embutida em bens e serviços.

A grande quantidade de uso da água é mais recorrente na produção agrícola, dando-se uma importância ao número significativo do volume de água consumida e poluída nos setores industriais e domésticos (SILVA, V. de P. R. et al., 2013b).

Figura 1 - Esquema dos componentes da pegada hídrica.



Fonte: Hoekstra et al. (2011).

A pegada hídrica mundial da produção agrícola nos anos entre 1996 e 2005 foi de $7.404 \text{ Gm}^3 \text{ a}^{-1}$, sendo 78% de pegada verde, 12% de azul e 10% de cinza. Dentre as produções de maior contribuição no volume total estão o trigo (70% verde, 19% azul e 11% cinza), arroz e o milho. E as de menor contribuição no volume estão o algodão e a palma, com 64% e 43% de pegada verde, respectivamente. (MEKONNEN; HOEKSTRA, 2011b).

Para a produção de cana-de-açúcar, foi realizada uma medição e modelagem da pegada hídrica para o Estado da Paraíba, onde a pegada hídrica verde diminuiu à medida em que ocorreu acréscimo de irrigação, enquanto a pegada azul aumentou com o aumento da irrigação, a pegada cinza teve menor contribuição da pegada hídrica total e seus valores diminuíram com o aumento da irrigação (SILVA, V de P. R et al., 2015).

2.3.1 Pegada hídrica cinza

A pegada hídrica cinza (PHC) é conceituada como um indicador do volume de água necessário para assimilar a carga de poluente que atinge um corpo d'água, ou seja, indica a capacidade de assimilação de um corpo hídrico receptor. Como indicador de uso de recursos hídricos em processos poluidores, a PHC ajuda a avaliar o uso sustentável eficiente da água. Sendo assim, é muito utilizada e aplicada por diversas partes interessadas (de empresas

privadas à ONG's e instituições governamentais), demonstrando uma utilização como indicador de gerenciamento de recursos hídricos (HOEKSTRA et al., 2013).

Estudos vêm sendo realizados buscando contabilizar a pegada hídrica cinza de produtos e serviços, com destaque para os produtos de origem agrícola, que tem alta dependência de recursos hídricos e podem ser potencialmente contaminantes de águas superficiais e subterrâneas, com a geração de grande volume desse componente da pegada hídrica. Alguns desses estudos levam em consideração determinados poluentes, como defensivos agrícolas e fertilizantes, que apresentam maiores riscos à saúde do ecossistema em geral (CHAPAGAIN et al., 2006).

Mekonnen e Hoekstra (2011b) estimaram a pegada hídrica para a criação de animais agrícolas e produtos de origem animal, onde a pegada hídrica cinza foi estimada pela lixiviação e escoamento de fertilizantes à base de nitrogênio e outros agroquímicos usados na produção de ração animal. Esses autores verificaram que a pegada de água cinza de produtos de origem animal de sistemas industriais é maior do que os produtos advindos de sistemas de pastoreio, pelo fato dos produtos animais produzidos em sistemas industriais serem muito mais dependentes de ração produzida com uso de agroquímicos que nos sistemas de pastoreio.

Chapagain e Hoekstra (2010) contabilizaram a pegada hídrica da produção mundial de arroz, onde a pegada hídrica cinza foi estimada utilizando o nitrogênio como um elemento representativo para estimativas da pegada hídrica cinza usando dados de Chapagain et al. (2006).

Em alguns casos, a pegada hídrica cinza de determinado produto é reduzida por levar em consideração apenas a água cinza gerada na produção da matéria prima do produto, e não levar em consideração a água cinza do processo produtivo deste produto. Ercin, Aldaya e Hoekstra (2010) realizaram um estudo para contabilizar a pegada hídrica de uma bebida carbonatada hipotética, onde levaram em consideração a pegada hídrica de todos os ingredientes dessa bebida, bem como a água gasta no processo de fabricação, e consideraram a pegada hídrica cinza apenas das matérias primas da bebida, sendo a pegada hídrica cinza do processo produtivo considerada zero devido ao fato de toda a água utilizada durante a fabricação da bebida retornar ao sistema de esgoto público e ser tratada em um estação de tratamento de águas residuais, de modo que o efluente não cause uma pegada hídrica cinza.

No Brasil, o estudo da pegada hídrica cinza é recente e abrange diversos tipos de setores, em geral, agrícolas e industriais. Estudos vêm sendo realizados, como a análise crítica da pegada hídrica cinza na produção de celulose, um processo pelo qual exige um uso elevado

de água para a produção e, também, gera muito efluente e afeta a qualidade de corpos hídricos receptores (EMPINOTTI et al., 2013).

Outra análise e avaliação de PHC foram sobre abatedores suínos, cuja falta de conhecimento acerca do impacto ambiental da atividade pecuária compromete o crescimento do setor, ou seja, há interesse por parte destes setores para se avaliar o consumo direto e indireto ao longo de toda cadeia produtiva. Sendo o fósforo, um dos efluentes gerados do abate, o principal componente a ser assimilado pela água (CARRA; SCHNEIDER, 2015).

Em complemento ao estudo anterior, foi elaborada uma estimativa da pegada hídrica cinza relativa ao fósforo em uma bacia hidrográfica, onde fora feita uma análise devido à intensa ocupação por lavouras e atividades agropecuárias e urbanas que impactam diretamente no corpo d'água (FREITAS, 2013).

E em relação à cana-de-açúcar não há muitos estudos específicos para água cinza deste processo, porém, fora realizado medições e modelagem da pegada hídrica de canaviais no Estado da Paraíba, onde se conclui que a PHC em comparação com a pegada hídrica total apresenta menor contribuição e o seu valor decresce conforme aumento da irrigação da lavoura (SILVA, V de P. R et al., 2015).

2.4 Modelo para avaliação do volume de água cinza (pegada hídrica)

O volume de água cinza pode ser determinado através das características físico-químicas dos pesticidas, taxas de aplicação dos pesticidas (dose), e o menor valor de EC50 a partir do organismo aquático mais susceptível. A concentração média eficaz (EC50) é a concentração calculada estatisticamente de determinada substância em um meio que deverá produzir certo efeito em 50% dos organismos teste em uma população específica dentro de um conjunto de condições definidos previamente. Desta forma, o volume de água cinza em uma mistura de pesticidas não depende de concentrações iniciais para contaminantes estabelecidas por agências governamentais, mas sim de concentrações eficazes para os organismos aquáticos indicadores de qualidade da água, que são dados ecotoxicológicos mais frequentemente disponíveis.

A quantificação da água cinza de um produto agrícola, com base na água cinza produzida a partir de uma mistura de pesticidas e uma abordagem baseada em padrões de qualidade das águas, é o volume de água doce necessário para diluir a concentração da mistura em água a um nível que possibilitaria a proteção de organismos aquáticos contra os efeitos tóxicos de cada pesticida na mistura. Isto consiste na diferença no cálculo da água

cinza entre o modelo desenvolvido por Paraiba et al. (2014) e o modelo proposto por Hoekstra et al. (2011), que não considera em seus cálculos o volume de água necessário para diluir concentrações de misturas de pesticidas em água doce.

O modelo desenvolvido por Paraiba et al. (2014) assume que os pesticidas adotados são compostos orgânicos com funções bem definidas e efeitos tóxicos conhecidos sobre organismos indicadores de qualidade da água, e que a sua degradação no solo segue uma cinética de primeira ordem e processo de sorção linear.

O volume de água cinza para o rendimento da cultura da cana-de-açúcar é dado pela equação:

$$VGW_Y = \frac{VGW_{PM}}{Y} \quad (1)$$

onde VGW_{PM} ($m^3 \text{ ano}^{-1}$) é o volume de água cinza da mistura dos pesticidas utilizados na produção de cana-de-açúcar e Y (ton ano^{-1}) é a produção total da safra anual.

O volume de água cinza da mistura de pesticidas, VGW_{PM} , é calculado por meio da aplicação do modelo de Adição de Concentração elaborado por Finizio et al. (2005) dado por:

$$\sum_{i=1}^n \frac{PEC_i}{PNEC_i} = 1 \quad (2)$$

onde n é o número de pesticidas utilizados no sistema de cultivo, PEC (kg m^{-3}) é a concentração ambiental prevista dos pesticidas na água e $PNEC$ (kg m^{-3}) é a concentração prevista sem efeitos dos pesticidas na água.

O $PNEC$ é determinado com base nas observações do efeito da toxicidade aguda de pesticidas, levando em consideração os valores de $EC50^1$ (mg L^{-1}) das populações de organismos indicadores da qualidade da água e representante dos níveis de referência tróficos do ecossistema aquático (algas, dáfnias e peixes). O $PNEC$ é dado pela equação abaixo:

$$PNEC_i = \frac{10^{-3}}{A_{SF}} \min\{EC50^i_{\{\text{algas}, \text{dáfnias}, \text{peixes}\}}\} \quad (3)$$

O fator de avaliação de segurança (A_{SF}) foi usado para extrapolar os efeitos indesejáveis a partir de efeitos tóxicos agudos em espécies indicadoras. O A_{SF} é aplicado ao menor valor de $EC50$, ou seja, $EC50$ do organismo mais susceptível, e varia de 1 a 1000, onde 1 torna o modelo pouco conservador do meio ambiente, e 1000 torna o modelo altamente conservador.

¹ Concentração na qual a substância provoca efeito adverso observado em 50% dos indivíduos observados

A escolha do fator de segurança entre pouco conservador, intermediário e muito conservador depende do nível de incerteza quanto aos efeitos indesejáveis dos pesticidas sobre os organismos não alvos. Essas incertezas podem ser consideradas, por exemplo, como a ausência de estudos de toxicidade para determinadas espécies de organismos indicadores de qualidade da água, a ausência de estudos sobre propriedades físico-químicas dos pesticidas e o comportamento deles em água e solo, entre outras. O uso de um fator de 1000 em dados de toxicidade a curto prazo é um fator conservador e protetor e é escolhido para garantir que as substâncias com potencial para causar efeitos adversos sejam identificadas na avaliação dos efeitos, assumindo que cada incerteza é significativa para a incerteza global. Porém, nem sempre todas as incertezas são relevantes. Assim, pode ser necessário variar esse fator. Esta variação pode levar a um fator de avaliação elevado ou reduzido dependendo da evidência disponível (EEC, 2003).

Um fator de segurança de 10 só pode ser aplicado quando as toxicidades a longo prazo estiverem disponíveis a partir de pelo menos três espécies em três níveis tróficos (por exemplo, peixe, dáfnia e algas ou um organismo não padrão em vez de um organismo padrão). Porém, não é recomendado o uso de um fator inferior a 100 na derivação de uma PNEC a partir de dados de toxicidade de curto prazo, exceto para substâncias com liberação intermitente (EEC, 2003).

A concentração ambiental prevista de pesticida em água doce, PEC (kg m^{-3}), é estimada como:

$$PEC = \frac{M}{VGW_{PM}} \quad (4)$$

onde M (kg) é a massa do pesticida.

Supondo que cada pesticida tem uma adsorção linear e uma cinética de degradação de primeira ordem no solo, a massa de pesticidas em água doce (água subterrânea + água superficial) é dada por:

$$M = \alpha A_C A_D + (1 - \alpha) A_C A_D A_F \quad (5)$$

onde A_C (ha) é a área cultivada por ano, A_D (kg ha^{-1}) é a dose de pesticidas aplicada, $0 \leq A_F \leq 1$ (adimensional) é o fator de atenuação de pesticidas a partir da superfície do solo para as águas subterrâneas, e $0 \leq \alpha \leq 1$ ($\text{kg ano kg}^{-1} \text{ano}^{-1}$) é a fração da dose de pesticida que atinge a água doce superficial devido ao escoamento. Na Eq. (5), a expressão $\alpha A_C A_D$ (kg) estima a carga de massa de pesticidas na água superficial devido ao escoamento superficial e a

expressão $(1-\alpha)A_C A_D A_F$ (kg) estima a carga de pesticidas nas águas subterrâneas devido à lixiviação.

O fator de atenuação (A_F) é obtido a partir da solução analítica da equação de convecção-dispersão conforme Jury, Gardner e Gardner (1992):

$$A_F = \exp\left(\frac{-kzR_F\theta_{fc}}{J_W}\right) \quad (6)$$

onde k (dia^{-1}) é a taxa de degradação do pesticida no solo e estimada por $k = \ln(2)/t_{1/2}$, sendo $t_{1/2}$ (dia) a meia-vida do pesticida no solo; z (m) é a profundidade do solo; R_F (adimensional) é o fator de retardo do agrotóxico; θ_{fc} ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$) é o conteúdo volumétrico de água do solo na capacidade de campo, e J_W (m dia^{-1}) é a água de recarga líquida diária da área de solo.

O fator de retardo é calculado por:

$$R_F = 1 + \frac{\rho_d f_{OC} K_{OC}}{\theta_{fc}} \quad (7)$$

onde ρ_d (kg L^{-1}) é a densidade do solo, K_{OC} (L kg^{-1}) é o coeficiente de partição de carbono orgânico no solo do pesticida, e f_{OC} ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$) é o teor volumétrico de carbono orgânico do solo.

O fator α dos pesticidas que representa a fração dos pesticidas que atingem a água doce superficial devido ao escoamento, pode ser encontrado na literatura ou determinado através de modelos para a previsão de pesticidas em águas superficiais.

Substituindo a Eq. (4) e (5) em Eq. (2), obtém-se a seguinte expressão:

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{\alpha^i A_C^i A_D^i + (1-\alpha^i) A_C^i A_D^i A_F^i}{\frac{VGW_{PM}}{PNEC_i}} \right) = 1 \quad (8)$$

$$\frac{1}{VGW_{PM}} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\alpha^i A_C^i A_D^i + (1-\alpha^i) A_C^i A_D^i A_F^i}{PNEC_i} \right) = 1 \quad (9)$$

Da Eq. (9) pode-se calcular o volume de água cinza para a mistura de pesticidas como:

$$VGW_{PM} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\alpha^i A_C^i A_D^i + (1-\alpha^i) A_C^i A_D^i A_F^i}{PNEC_i} \right) \quad (10)$$

A partir da Eq. (10), o volume de água cinza de cada pesticida na mistura, (m^3), é dado pela equação:

$$VGW_i = \left(\frac{\alpha^i A_C^i A_D^i + (1 - \alpha^i) A_C^i A_D^i A_F^i}{PNEC_i} \right) \quad (11)$$

Paraíba et al. (2014) propuseram uma expressão para avaliar a posição relativa de cada pesticida na mistura, referida como ranking de pesticidas. Considerando-se apenas um hectare, o volume de água cinza de cada pesticida por hectare ($m^3 \text{ ha}^{-1}$) foi estimado dividindo o VGW_i (m^3 , Eq. 11) por ha. O ranking de pesticidas, r_i , é calculado como o logaritmo de VGW_i^{ha} dado por:

$$r_i = \log(VGW_i^{ha}) \quad (12)$$

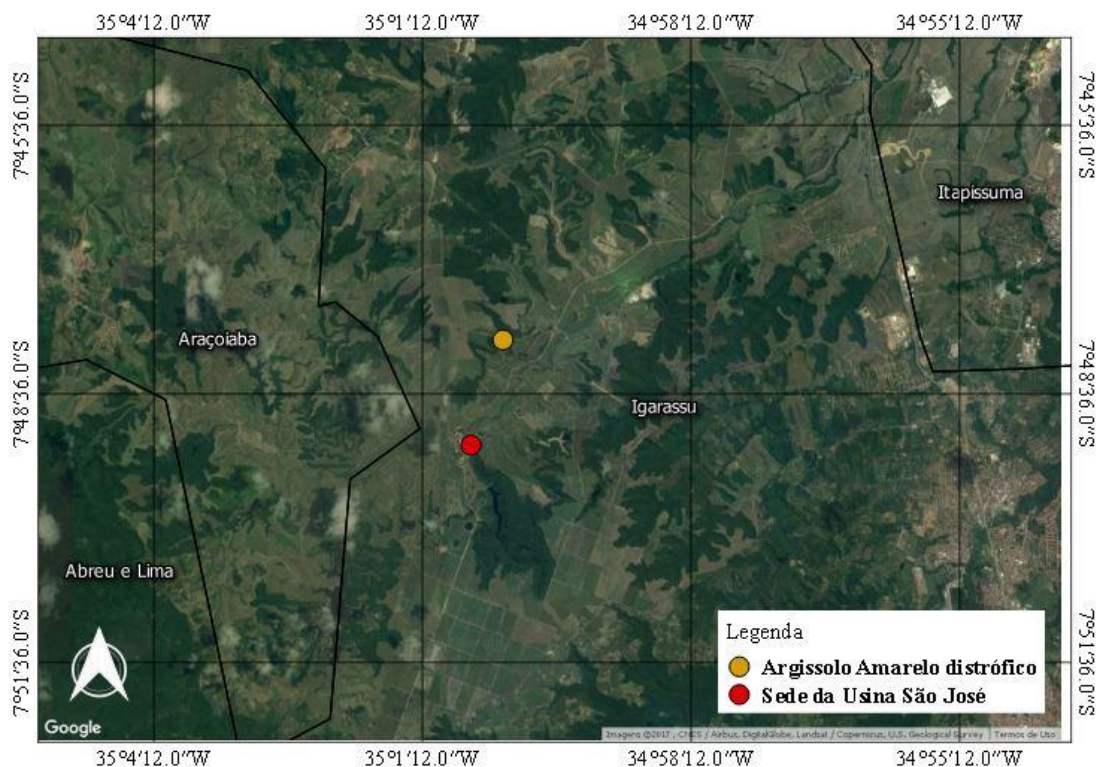
3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Área de Estudo

As amostras de solo foram coletadas em um Argissolo Amarelo distrófico - meia encosta (AAd.), cultivado com cana-de-açúcar, com coordenadas $7^{\circ}48'0,54''\text{S}$ e $35^{\circ}0'18,45''\text{W}$, talhão de número 571, no Engenho Campinas da Usina São José (USJ), que pertence ao grupo Cavalcanti Petribu (Figura 2).

A USJ, com sede no município de Igarassu, possui uma área de 28 mil hectares, dos quais 17 mil hectares são destinados à produção agrícola, com uma capacidade anual de moagem média de 1,3 milhão de tonelada de cana, que produz mais de 2,7 milhões de sacos de açúcar, mais de 20 mil m^3 de etanol e mais de 4 MWh de energia elétrica (USJ, 2017).

Figura 2 - Mapa de localização do Argissolo Amarelo distrófico ($7^{\circ}48'0,54''\text{S}$ e $35^{\circ}0'18,45''\text{W}$) e da USJ ($7^{\circ}49'11,17''\text{S}$ e $35^{\circ}0'39,96''\text{W}$) no município de Igarassu-PE



Fonte: o autor.

O município de Igarassu está situado na Zona Norte da mesorregião Região Metropolitana do Recife (RMR) e Microrregião de Itamaracá, limitando-se com os municípios de Itaquianga e Goiana ao norte; Itapissuma, Itamaracá e Oceano Atlântico a

leste; Paulista e Abreu e Lima ao sul; Tracunhaém e Araçoiaba a oeste. Sua sede fica a 19 metros de altitude, nas coordenadas 7°50'00"S e 34°54'30"W, e distante 32 km do Recife.

Igarassu está inserido no bioma Mata Atlântica, com vegetação de Floresta Estacional Semidecidual de Terras Baixas, com vegetação basicamente do tipo Floresta Subperenifólia, com áreas de Floresta Subcaducifólia e mata de restinga (CPRM, 2005; MELO et al., 2013). O clima, segundo Köppen-Geiger, é do tipo As', tropical chuvoso de verão seco, com temperatura média anual de 24,93°C e precipitação média anual de 1687 mm (DE ANDRADE LIMA, R. B. et al., 2014).

Quanto à geologia, está localizado na Província Borborema, constituído do Complexo Salgadinho e dos sedimentos das formações Beberibe e Gramame do Grupo Barreiras e dos Depósitos Flúvio-marinhos e Aluvionares. Encontra-se na unidade geoambiental dos Tabuleiros Costeiros, presente em quase todo litoral brasileiro, indo do Rio de Janeiro ao Amapá, sendo caracterizado por solos profundos e de baixa fertilidade natural, como Latossolos e Argissolos, encontrados nos topos das chapadas, e Gleissolos e Solos Aluviais presentes nas áreas de várzeas (CPRM, 2005).

O município de Igarassu encontra-se inserido no Grupo de Bacias de Pequenos Rios Costeiros, sendo cortado pelos rios Igarassu, Palmeira, Jarapiá, Cumbé, Catucá, Itapicuru, Tabatinga, das Pacas, Paripe, Conga, Bonança, Utinga, Monjope, Maniquara e Botafogo, além de vários riachos, e alguns reservatórios (IBAMA, 2009). O Rio Botafogo corta a Usina São José e fica a cerca de 800 metros do local de estudo, sendo um rio de grande relevância para a Zona da Mata Norte de Pernambuco, uma vez que é o principal curso d'água do conjunto hidrográfico que forma a Bacia Hidrográfica de Botafogo, onde está incluído o reservatório Botafogo, com capacidade máxima de 28.800.000 m³, responsável pelo abastecimento da parte norte da RMR (USJ, 2017).

3.2 Coleta e Preparo das Amostras

Foram coletadas 10 amostras indeformadas simples para obtenção da densidade do solo e umidade saturada e na capacidade de campo, e 10 amostras deformadas para formar uma amostra composta usada para obtenção dos demais parâmetros físico-químicos, coletadas aleatoriamente na área de 11,86 ha de meia encosta do solo AAd, na camada de 0-20 cm, para a realização das análises físico-químicas.

As amostras foram encaminhadas para o Laboratório de Avaliação de Contaminação do Solo (LACS) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), onde as amostras

deformadas foram preparadas para as análises, através de destorroamento, secagem ao ar e peneiramento em malha de 2 mm para a obtenção de Terra Fina Seca ao Ar (TFSA). Outros preparos se fizeram necessários conforme a metodologia de cada análise, utilizando a TFSA.

Foram realizadas análises físicas e químicas, bem como a determinação dos parâmetros hídricos do solo por meio de ensaios de infiltração da água no solo realizado em campo utilizando o método Beerkan (HAVERKAMP et al., 1994; LASSABATÈRE et al., 2006).

3.3 Análises Laboratoriais

3.3.1 Análises físicas

As análises físicas realizadas foram: Granulometria, Densidade do solo (Ds), Densidade de partículas (Dp), Porosidade total e relação silte/argila. Estas análises foram feitas no Laboratório de Física do Solo da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), e seguiram as metodologias sugeridas pela EMBRAPA, descritas no Manual de Métodos de Análises de Solo (EMBRAPA, 1997).

3.3.1.1 Granulometria

A análise granulométrica foi realizada a partir do método do densímetro descrito na Norma Brasileira (NBR) 7.181/21984, que faz uso dos processos de tamisação e sedimentação para o fracionamento das partículas do solo por tamanho (ABNT, 1984).

A TFSA e o dispersante hidróxido de Sódio (NaOH) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, foram colocados em agitador tipo Wagner para agitar por 16h. O material foi separado com peneira de 0,053mm, onde a fração areia ficou retida na peneira e foi levada a estufa para secar a 105° C e as frações de silte e a argila foram colocadas em provetas de 1000 mL, com volume completado até 960 mL. A fração argila foi determinada com densímetro após um período de 24 h de repouso em leituras de 30 s, 1, 2, 3, 4, 8, 15, 30 min, 1, 2, 4, 8 e 24 h, para a obtenção da argila em tamanhos distintos. O fracionamento da areia foi feito por tamisação com peneiras de 1, 0,5, 0,25, 0,1 e 0,053 mm, para obtenção da areia muito grossa, grossa, média, fina e muito fina, respectivamente. E a fração silte foi determinada por diferença entre a massa total de areia e argila e a massa da amostra original.

3.3.1.2 Densidade do solo (D_s)

Com o uso de um amostrador tipo Uhland, foram coletadas 10 amostras de solo com estrutura indeformada em um anel de volume conhecido ($0,083 \text{ dm}^3$), que foram levadas à estufa para secagem a 105° C por 24 h, e em seguida pesadas para a obtenção da massa do solo seco. A densidade do solo foi obtida através da fórmula:

$$D_s = \frac{M_s}{V_s} \quad (13)$$

onde D_s é a densidade do solo (kg dm^{-3}), M_s é a massa de solo seco em estufa a 105°C (kg) e V_s é o volume do solo ou volume do cilindro (dm^3).

3.3.1.3 Densidade de partículas (D_p)

A densidade de partículas foi calculada pelo método do balão volumétrico. Uma amostra de 20 g de solo seco em estufa a 105° C foi colocada em um balão de 50 mL e o volume foi completado com álcool etílico 99,5%. A densidade de partículas foi obtida através da fórmula:

$$D_p = \frac{M_s}{V_p} \quad (14)$$

onde D_p é a densidade de partículas (kg dm^{-3}), M_s é a massa de solo seco em estufa a 105°C (kg) e V_p é o volume de sólidos ou o volume de álcool etílico gasto na análise (dm^3).

3.3.1.4 Porosidade total

A porosidade total foi calculada através da densidade do solo e da densidade de partícula, de acordo com a fórmula:

$$P_t = \left(1 - \frac{D_s}{D_p}\right) 100 \quad (15)$$

onde P_t é a porosidade total (%), D_s é a densidade do solo e D_p a densidade da partícula.

3.3.2 Análises químicas

As análises químicas consistiram na determinação do pH em água e KCl, Potássio (K) e Sódio (Na^+) trocáveis, Alumínio (Al^{3+}), Cálcio (Ca^{2+}) e Magnésio (Mg^{2+}) trocáveis, Fósforo disponível (P), Carbono orgânico (CO), acidez potencial (H+Al), capacidade de troca catiônica (CTC) efetiva e potencial, soma de bases (SB) e saturação por bases (V). Essas

análises foram realizadas no Laboratório de Análise de Solos da Estação Experimental de Cana-de-açúcar de Carpina (EECAC), e no Laboratório de Avaliação da Contaminação do Solo (LACS), do Departamento de Energia Nuclear (DEN) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Todas as análises foram realizadas conforme o Manual de Análises Químicas de Solo da EMBRAPA (EMBRAPA, 2009).

3.3.2.1 pH em H₂O e KCl

A determinação do pH em água foi feita com a diluição do solo em água na proporção de 1:2,5, através do potencial eletrônico por meio de eletrodo imerso em suspensão. O mesmo procedimento foi realizado com solo diluído em KCl 1 mol L⁻¹ para a obtenção do pH em KCl.

3.3.2.2 Potássio (K⁺) e Sódio (Na⁺) trocáveis

O Potássio e o Sódio trocáveis foram determinados por espectrofotometria de chama através do extrato do solo obtido com solução Mehlich-1.

3.3.2.3 Alumínio (Al³⁺), Cálcio (Ca²⁺) e Magnésio (Mg²⁺) trocáveis

As análises de Alumínio, Cálcio e Magnésio trocáveis foram realizadas através de extração com solução de KCl (1 mol L⁻¹), na proporção de 1:10 entre o solo e o extrator.

O Alumínio foi extraído por titulação, com solução diluída de NaOH (0,025 mol L⁻¹) como titulador e azul de bromotimol como indicador. A determinação do Cálcio foi feita em seguida, com adição de água de bromo para destruir o azul de brometil, e adição de murexida como novo indicador. A soma de Cálcio e Magnésio é obtida na sequência em outra titulação com adição de coquetel tampão e negro de eriochromo como novo indicador, sendo titulado com solução de EDTA (0,0125 mol L⁻¹). O Magnésio é obtido então por diferença.

3.3.2.4 Fósforo disponível (P)

O Fósforo disponível foi determinado em solução Mehlich-1 a partir da leitura da densidade ótica no fotolorímetro, usando filtro vermelho (comprimento de onda de 660 μm).

3.3.2.5 Carbono orgânico (CO)

O Carbono Orgânico foi determinado pelo método de Walkley e Black (1934) através da oxidação da matéria orgânica usando o Dicromato de Potássio ($K_2Cr_2O_7$) seco em estufa a $105^\circ C$ e dissolvido em meio sulfúrico, com a formação de gás carbônico e água através do aquecimento em chapa quente. Após a oxidação, o dicromato de potássio que não foi utilizado na oxidação do carbono orgânico foi titulado com sulfato ferroso amoniacal ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

3.3.2.6 Acidez potencial ($H^+ + Al^{3+}$)

A acidez dos solos foi obtida através da extração com acetato de cálcio tamponado a pH 7,0 e determinado por titulação com solução de NaOH em presença de fenolftaleína como indicador.

3.3.2.7 Soma de bases (SB)

Com a obtenção dos cátions básicos trocáveis (K, Na, Ca e Mg) por extração da solução do solo, a soma de bases foi obtida com o somatório desses cátions.

3.3.2.8 Capacidade de troca catiônica efetiva (CTCe) e potencial (CTCp)

A capacidade de troca catiônica efetiva (CTCe), que reflete a capacidade do solo em reter cátions próximo ao valor do pH natural do solo, foi calculada somando-se a SB com o alumínio trocável do solo. Já a capacidade de troca catiônica potencial (CTCp), que indica a quantidade de cátions adsorvida a pH 7, foi obtida somando-se a SB e a acidez potencial ($H^+ + Al^{3+}$).

3.3.2.9 Saturação por bases (V)

A saturação por bases (V), que corresponde à porcentagem da CTC potencial ocupada pelos cátions básicos (K, Na, Ca e Mg), foi obtida pela relação entre a SB e a CTCp multiplicada por 100%.

3.4 Ensaios de infiltração de água em campo (Método Beerkan)

O método Beerkan utiliza dados experimentais de infiltração, da distribuição granulométrica e da massa específica do solo, para estimar os parâmetros das curvas de

retenção da água no solo $h(\theta)$ e da condutividade hidráulica $K(\theta)$ (HAVERKAMP et al., 1994; LASSABATÈRE et al., 2006). Esse método determina propriedades hídricas do solo diretamente no campo, minimizando a complexidade das análises, o tempo de execução dessas medidas e os custos elevados que geralmente se têm quando se utiliza outras metodologias.

Os ensaios de infiltração para a determinação das propriedades hidrodinâmicas do solo foram realizados em 5 (cinco) pontos espalhados em 1 hectare da área de produção da cana-de-açúcar, onde também foram coletadas amostras de solo para a determinação da densidade do solo (indeformadas) e das umidades gravimétricas inicial e final (deformadas).

Para a realização dos ensaios, primeiramente fez-se uma limpeza do solo para remover a vegetação superficial e restos da cultura, e em seguida foram coletadas duas amostras de solo para a determinação da umidade gravimétrica inicial e da densidade do solo. Em seguida, os ensaios foram realizados com um infiltrômetro de anel de quinze centímetros de diâmetro e aproximadamente oito centímetros de altura, que foi encravado a um centímetro de profundidade a fim de minimizar a perturbação estrutural do solo.

O volume de água aplicado no ensaio depende da taxa de infiltração, a fim de evitar uma carga hidráulica e conseqüente fluxo forçado no solo. No caso desse trabalho, foram aplicados volumes iguais de 200 mL (Figura 4), mantendo a carga hidráulica de 1 cm sem turbulências, até atingir um estágio de regime de fluxo estacionário no local da infiltração, anotando-se os tempos gastos para que cada volume de água fosse infiltrado no solo. Após a realização dos ensaios de infiltração, foi coletada uma amostra (deformada) de solo no centro do infiltrômetro para a determinação da umidade gravimétrica final do solo.

Os dados coletados nos ensaios de infiltração foram anotados em planilhas usadas para o Método Beerkan, com informações sobre a localização do ponto, volumes infiltrados e tempos gastos com cada lâmina infiltrada, números das latas para coletas das amostras e taras, e observações sobre ocorrências durante o ensaio a serem acrescentadas caso necessário.

A otimização dos parâmetros hidrodinâmicos para a obtenção das curvas de retenção $h(\theta)$ e de condutividade hidráulica $K(\theta)$ foi realizada por meio do ajuste da curva de infiltração tridimensional acumulada em função do tempo ($I \times t$), com base no método dos mínimos quadrados, utilizando o programa BEST (Beerkan Estimation of Soil Transfer parameters), desenvolvido no *Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et Environnement* (LTHE, Grenoble/França) (HAVERKAMP et al., 1994; LASSABATÈRE et al., 2006).

Figura 3 - Ensaio de infiltração usando o Método Beerkan



Fonte: o autor.

O BEST (*Beerkan Estimation of Soil Transfer Parameters*) apresenta como dados de entrada a distribuição granulométrica do solo, densidade do solo e teores de água inicial e final, que são coletados em campo através de ensaios de infiltração, através de um anel de diâmetro conhecido onde são aplicados volumes conhecidos de água com carga de pressão nula.

Para definir as curvas hidráulicas características, o BEST baseia-se nas equações sugeridas por van Genuchten (1980) (Eq. 16) para a determinação da curva de retenção, $h(\theta)$, com a condição de Burdine (1953) (Eq. 17) e a relação de Brooks e Corey (1964) (Eq. 18) para a determinação da curva de condutividade hidráulica, $K(\theta)$ (LASSABATÈRE et al., 2006).

$$\frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} = \left[1 + \left(\frac{h}{h_g} \right)^n \right]^{-m} \quad (26)$$

$$m = 1 - \frac{2}{n} \quad (17)$$

$$\frac{K(\theta)}{K_s} = \left(\frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \right)^\eta \quad (18)$$

onde n , m e η são parâmetros de forma; e h_g (carga de pressão), θ_s (umidade saturada), θ_r (umidade residual), e K_s (condutividade hidráulica saturada) são parâmetros de normalização.

Haverkamp e Parlange (1986) apresentaram uma equação (Eq. 19) para obter a curva de distribuição dos tamanhos das partículas $F(D)$ e da porosidade do solo, necessária para a obtenção dos parâmetros de forma. Enquanto os parâmetros de normalização são determinados pelo experimento de infiltração no campo.

$$F(D) = \left[1 + \left(\frac{D_g}{D} \right)^N \right]^{-M} \quad (19)$$

onde $F(D)$ é a distribuição do tamanho das partículas; D é o diâmetro efetivo de uma partícula de solo; D_g é o parâmetro de escala do tamanho das partículas; e M e N são parâmetros de forma da curva de distribuição.

Entre os parâmetros de normalização, a umidade volumétrica saturada (θ_s) é estimada a partir da umidade gravimétrica saturada e da densidade do solo. A condutividade hidráulica saturada (K_s) e a carga de pressão (h_g) são determinadas através da modelagem dos experimentos de infiltração, levando-se em consideração a infiltração acumulada tridimensional $I(t)$ e a taxa de infiltração $q(t)$:

$$I(t) = S\sqrt{t} + [aS^2 + bK_s]t \quad (20)$$

$$q(t) = \frac{S}{2\sqrt{t}} + [aS^2 + bK_s] \quad (21)$$

Para regime estacionário, as equações 20 e 21 podem ser reescritas como (HAVERKAMP et al., 1994):

$$I_{+\infty}(t) = [aS^2 + K_s] \cdot t + c \frac{S^2}{K_s} \quad (22)$$

$$q_{+\infty}(t) = q_{+\infty} = aS^2 + K_s \quad (23)$$

Sendo:

$$a = \frac{\gamma}{r\Delta\theta} \quad (24)$$

$$b = \left(\frac{\theta}{\theta_s}\right)^\eta + \frac{2 - \beta}{3} \cdot \left(1 - \left(\frac{\theta}{\theta_s}\right)^\eta\right) \quad (25)$$

$$c = \frac{1}{2 \left[1 - \left(\frac{\theta}{\theta_s}\right)^\eta\right] \cdot (1 - \beta)} \cdot \ln \frac{1}{\beta} \quad (26)$$

onde S é a sorvidade; r é o raio do cilindro; γ é igual a 0,75; e β é igual a 0,6.

3.5 Modelo para avaliação do volume de água cinza (pegada hídrica)

A partir de informações obtidas na Usina São José (USJ), informações prontamente disponíveis na literatura, caracterização físico-química do Argissolo Amarelo distrófico e dados gerados através de ensaios de infiltração pelo método Beerkan e *software* BEST, o volume de água cinza da mistura de pesticidas, VGW_{PM} , foi calculado com o modelo desenvolvido por Paraiba et al. (2014) que leva em consideração o modelo de Adição de Concentração elaborado por Finizio et al. (2005), e é dado por:

$$VGW_{PM} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\alpha^i A_C^i A_D^i + (1 - \alpha^i) A_C^i A_D^i A_F^i}{PNEC_i} \right) \quad (27)$$

Os dados referentes à aplicação de pesticidas foram obtidos do relatório de *Aplicação de Insumos/Mistura* (ANEXO I) da USJ repassado pelo responsável técnico pela aplicação de insumos. Na Tabela 1 encontram-se as datas de aplicação dos pesticidas, a área de cultivo onde foram aplicados, A_C (ha), e a dose de pesticida de cada aplicação, A_D (kg ha⁻¹).

Os defensivos foram aplicados nas diferentes etapas da produção da cana (pré e pós-emergência), em diferentes combinações, períodos, áreas e doses, o que gerou um volume de água cinza distinto para cada situação para o mesmo herbicida.

Esses defensivos foram escolhidos de acordo com o tipo de ervas daninhas que deveriam combater. De acordo com informações fornecidas pelo Engenheiro Agrônomo da Usina São José (USJ), localizada em Igarassu-PE, na área de estudo foram encontradas as espécies:

- *Panicum maximum* (capim-colonião): É uma espécie morfológicamente robusta e entouceirada, perene e se reproduz por sementes e vegetativamente. Esta planta é bastante agressiva, com grande capacidade de disseminação, hospedeira de vírus e, portanto, de difícil controle no manejo para o sistema de plantio direto (EMBRAPA, 2014).

- *Momordica charantia* (melão de são caetano): Trata-se de uma planta herbácea, anual, reproduzida por sementes e alastrada a partir de rizomas dos quais há brotação da planta; trepadeira, prendendo-se por gavinhas sobre obstáculos ou plantas vizinhas. Além da competição pelos recursos do meio, essa planta interfere na colheita mecanizada da cana-de-açúcar (CORREIA; ZEITOUN, 2008).
- *Digitaria horizontalis Willd* (capim da roça): É uma planta anual, com reprodução por semente ou por enraizamento, a partir dos nós em contato com o solo úmido. Ela consegue suportar elevadas temperaturas, sendo uma infestante agressiva e que pode liberar substâncias com efeito alelopático negativo em relação a outras espécies (DE ANDRADE LIMA, D., 2014).
- *Paspalum maritimum* (capim gengibre): É uma das invasoras mais agressivas e de mais difícil erradicação. Ela é uma espécie perene bem adaptada às condições de solos tropicais esgotados, capaz de exercer forte concorrência com outras espécies invasoras, cultivos anuais e cultivos perenes (MORAES, 1979).

Tabela 1 - Dados da área de cultivo A_C (ha) e a dose de pesticidas A_D (kg ha^{-1}) aplicados no Argissolo Amarelo distrófico sob cultivo de cana-de-açúcar

Data	Aplicação	Princípio Ativo	Classe Toxicológica	A_C (ha)	A_D (kg ha^{-1})
07/12/15	I	Amicarbazona	II	11,86	1,500
19/01/16	II	Glifosato	III	3,63	0,512
		Hexazinona	I	3,63	0,137
30/03/16	III	Paraquat	I	1,72	0,174
		Hexazinona	I	1,72	0,174
	IV	2,4 D	I	2,70	0,246
		Picloram	I	2,70	0,065
V	Fluroxipir metílico	I	2,20	0,193	
	Picloram	I	2,20	0,217	
17/05/16	VI	Glifosato	III	2,10	2,380
	VII	Glifosato	III	2,11	2,369
	VIII	Paraquat	I	2,60	0,192
Hexazinona		I	2,60	0,192	
26/08/16	IX	Paraquat	I	5,75	0,198
	X	Paraquat	I	4,00	0,150
26/08/16	XI	Triclopir	I	1,08	0,926
		Fluroxipir metílico	I	1,08	0,320

Classe I: Extremamente tóxico; Classe II: Altamente tóxico; Classe III: Medianamente tóxico; Classe IV: Pouco tóxico; AC: área de cultivo; AD: dose de pesticida aplicada. Fonte: Relatório Aplicação de Insumos/Mistura da USJ (2016).

A aplicação do dia 07/12/2015 foi na modalidade de pré-emergência, onde o herbicida Dinamic (amicarbazona) foi aplicado em toda a área do talhão 571, que totaliza 11,86 ha. Em 19/01/2016 foram aplicados os produtos Zapp (glifosato) e Magnus (hexazinona) na modalidade de catação de ervas perene em 3,36 ha onde havia plantas daninhas. No dia 30/03/2016 houve a aplicação de Helmozone (paraquat), Magnus (hexazinona) e Artys (2,4 – D + Picloram), na modalidade de pós emergência. Nesta mesma data, os produtos Roundup WG (glifosato) e Arreio (fluroxipir + picloram) foram aplicados em aplicação dirigida na modalidade de catação. Na data 17/05/2016 teve o complemento de pós-emergência, com a aplicação de Roundup WG (glifosato), Magnus (hexazinona) e Helmozone (paraquat), sendo este último aplicado em duas áreas diferentes. E em 26/08/2016, teve mais um complemento de pós-emergência, com a aplicação de Helmozone (paraquat) e Truper (triclopir butotílico).

A determinação do fator de atenuação (A_F) se deu a partir da solução analítica da equação de convecção-dispersão dada por:

$$A_F = \exp\left(\frac{-kzR_F\theta_{fc}}{J_W}\right) \quad (28)$$

onde k (dia^{-1}) é a taxa de degradação do pesticida no solo e estimada por $k = \ln(2)/t_{1/2}$, sendo $t_{1/2}$ (dia) a meia-vida do pesticida no solo; z (m) é a profundidade do solo; R_F (sem dimensão) é o fator de retardo do agrotóxico; θ_{fc} ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$) é o conteúdo volumétrico de água do solo na capacidade de campo, e J_W (m dia^{-1}) é a água de recarga líquida diária da área de solo.

Os valores da meia-vida do pesticida no solo $t_{1/2}$ (dia) e do coeficiente de partição de carbono orgânico do pesticida no solo K_{OC} (L kg^{-1}) foram obtidos da literatura e através da Eq. (31), respectivamente. A profundidade do solo foi definida como 2 metros, a mesma aplicada por Rao, Hornsby e Jessup (1985) na produção do fator de atenuação, que usou a distância real aproximada às águas subterrâneas subjacentes a um determinado solo na computação do potencial relativo de lixiviação. O conteúdo volumétrico de água do solo na capacidade de campo θ_{fc} ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$) foi determinado a partir da curva de retenção da água no solo $h(\theta)$ obtida a partir do ensaio de infiltração em campo com o Método Beerkan.

A água de recarga líquida diária J_W foi calculada a partir da curva de condutividade hidráulica $K(\theta)$ quando está na umidade na capacidade de campo θ_{fc} , levando-se em consideração um gradiente unitário no cálculo utilizando a equação de Darcy-Buckingham (LIU, 2017), conforme equação:

$$J_W = -K(\theta_{fc})\nabla H \text{ com } \nabla H = 1 \quad (29)$$

Considerou-se que os 2 metros de perfil do solo são homogêneos e que se encontrava na capacidade de campo, por isso assumiu-se o gradiente do potencial matricial como sendo unitário.

O fator de retardo foi calculado por:

$$R_F = 1 + \frac{\rho_d f_{OC} K_{OC}}{\theta_{fc}} \quad (30)$$

onde ρ_d (kg L^{-1}) é a densidade do solo e f_{OC} ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$) é a teor volumétrico de carbono orgânico do solo, ambos determinados através da caracterização física do AAd, e K_{OC} (L kg^{-1}) é o coeficiente de partição de carbono orgânico do pesticida no solo.

A estimativa do coeficiente de partição das moléculas hidrofóbicas entre octanol e a matéria orgânica do solo, K_{OC} , serviu para analisar a retenção do soluto. Este parâmetro corresponde ao coeficiente de partição do soluto entre a água e a fase orgânica do solo expressa pelo valor de carbono orgânico:

$$K_{OC} = \frac{K_d}{f_{OC}} \quad (31)$$

onde f_{OC} representa o teor volumétrico de carbono orgânico ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$) na fase sólida.

Esta relação permitiu calcular rapidamente o K_{OC} das moléculas, graças ao cálculo do coeficiente de distribuição (K_d) dos pesticidas no solo que corresponde, no caso de uma lei de equilíbrio linear, a inclinação da isoterma de adsorção.

O fator α dos herbicidas estudados, que representa a fração dos herbicidas que atingem a água doce superficial devido ao escoamento, foi determinado a partir da interpolação de dados de α de outros herbicidas encontrados na literatura com valores de K_{OC} dos herbicidas aplicados. A curva utilizada para ajustar os valores de α com o $\log(K_{OC})$ foi a curva logística de quatro parâmetros:

$$y = \min + \frac{(\max - \min)}{1 + \left(\frac{x}{PT50}\right)^{-Hillslope}} \quad (32)$$

onde \max e \min são os valores máximo e mínimo; PT50 é o ponto de inflexão (isto é, o ponto na curva em forma de S a meio caminho entre \max e \min) e HillSlope é o parâmetro que está relacionado com a inclinação da curva no ponto PT50. Os dados foram ajustados utilizando o programa SigmaPlot 11.0.

A concentração prevista sem efeitos dos pesticidas na água, PNEC (kg m^{-3}), é determinada com base nas observações do efeito da toxicidade aguda de pesticidas, levando

em consideração os valores de EC50 (mg L^{-1}) das populações de organismos indicadoras da qualidade da água (Tabela 2), e representante dos níveis de referência tróficos do ecossistema aquático (algas, dáfias e peixes) através da equação:

$$PNEC_i = \frac{10^{-3}}{A_{SF}} \min\{EC50^i_{\{\text{algas, dáfias, peixes}\}}\} \quad (33)$$

O fator de avaliação de segurança (A_{SF}), usado para extrapolar os efeitos indesejáveis a partir de efeitos tóxicos agudos em espécies indicadoras, foi escolhido levando-se em consideração as incertezas em torno dos pesticidas estudados, sendo adotado um A_{SF} de 100 para os pesticidas, o que torna o modelo de conservação intermediária.

Tabela 2 - Toxicidade (EC50) dos pesticidas estudados em espécies representantes dos níveis de referência tróficos do ecossistema aquático (algas, dáfias e peixes)

Princípio ativo	Toxicidade (EC50)		
	Algas (mg L^{-1})	Dáfia (mg L^{-1})	Peixes (mg L^{-1})
2,4 D	0,695	25	24,5
Amicarbazona	0,252	0,084	13
Fluroxipir	2,4	100	14,3
Glifosato	2,2	3	1,3
Hexazinona	0,0068	33,1	100
Paraquat	0,32	1	1
Picloram	3,7	16,5	0,88
Triclopyr	0,353	0,35	0,048

Fonte: <http://www.ipmcenters.org/ECotox/index.cfm>

Para calcular o volume de água cinza da mistura de pesticidas foi feito o cálculo previamente do volume de água cinza de cada pesticida na mistura. Como alguns pesticidas foram aplicados mais de uma vez em períodos diferentes, com áreas e doses distintas, e em diferentes misturas (Tabela 1), foi necessário fazer um cálculo do volume de água cinza desse pesticida para cada aplicação do mesmo, sendo o volume de água cinza final do pesticida a média ponderada dos volumes de cada aplicação, como pode ser visto no exemplo abaixo com o glifosato:

$$VGW_{Glifosato} = \frac{VGW_{AII}AC_{II} + VGW_{AVI}AC_{VI} + VGW_{AVII}AC_{VII}}{\text{Área total de aplicação do Glifosato}} \quad (34)$$

onde o volume de água cinza final do glifosato a ser considerado no volume de água cinza da mistura de pesticidas é a média ponderada do seu volume nas aplicações II, VI e VII.

Com a obtenção do volume de água cinza de cada pesticida ($\text{m}^3 \text{ ha}^{-1}$), foi estimada a posição relativa de cada pesticida na mistura, referida como ranking de pesticidas. Tomando

apenas um hectare, o volume de água cinza de cada pesticida ($\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$) foi estimado dividindo o VGW_i pela soma das áreas de aplicação A_C (ha) do pesticida ou área total de aplicação. O ranking de pesticidas, r_i , foi calculado como o logaritmo de VGW_i^{ha} dado por:

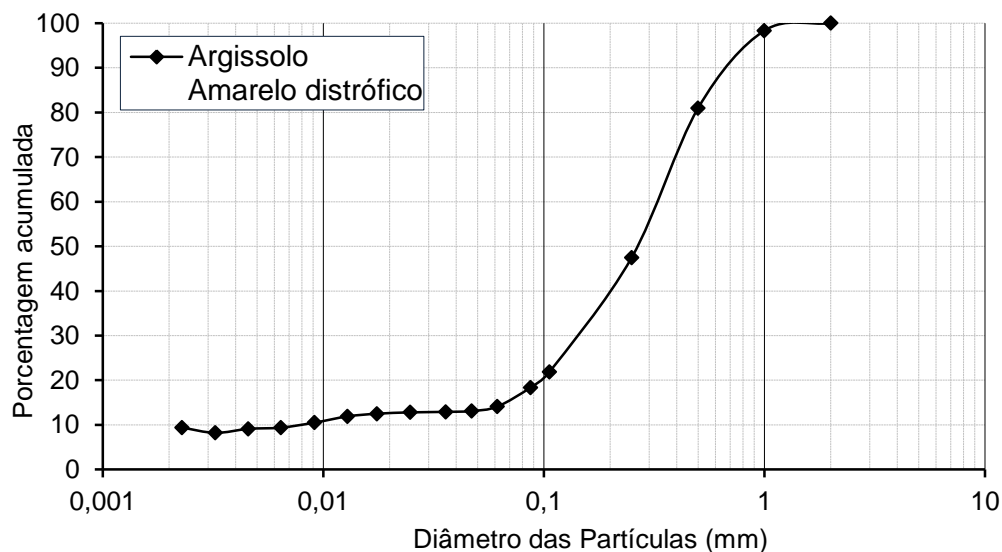
$$r_i = \log(\text{VGW}_i^{\text{ha}}) \quad (35)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Atributos físicos

De acordo com a análise granulométrica do Argissolo Amarelo distrófico (AAD) (Figura 4), as frações de areia, silte e argila foram de 85,9, 4,7 e 9,4 %, respectivamente, classificando o AAd como de textura Areia Franca (Tabela 3). A fração areia é predominante na TFSA, com $859,1 \text{ g kg}^{-1}$, sendo a areia grossa superior ao teor de areia fina, o que indica a resistência do material de origem aos agentes de intemperismo físicos e químicos, apesar das condições climáticas da região favorecer esse fenômeno. O teor de argila de apenas 9,4 % e os elevados teores de areia demonstram o desenvolvimento rudimentar do solo, que pode estar relacionado com a composição mineralógica do material de origem, onde provavelmente o quartzo é predominante, sendo um mineral mais resistente.

Figura 4 - Curva Granulométrica do Argissolo Amarelo distrófico



A relação silte/argila (S/A) foi de 0,5%. Esta relação é considerada na avaliação dos estágios de intemperismo dos solos. Assim, os baixos teores de silte (4,7%) e da relação silte/argila são consequência do alto grau de intemperismo do material originário (ARAÚJO et al., 2015).

A densidade do solo (D_s) é considerada indicadora da qualidade estrutural do solo por influenciar várias outras propriedades, como infiltração e retenção de água, e processos importantes como o crescimento radicular (DE PÁDUA et al., 2015). O AAd apresentou uma densidade elevada ($1,67 \text{ g cm}^{-3}$), por se tratar de um solo de textura arenosa. Segundo

Salviano et al. (2017), solos de textura arenosa apresentam baixa capacidade de retenção de umidade e de nutrientes, sendo, por isso, considerados ambientes muito frágeis

Tabela 3 - Atributos físicos do Argissolo Amarelo distrófico sob cultura de cana-de-açúcar.

Camada	Composição Granulométrica					Classe Textural	S/A	AF/AT	Ds	Dp	Pt
	Areia			Silte	Argila						
	Grossa	Fina	Total								
---cm---	-----g kg ⁻¹ -----						-----%-----		--g cm ⁻³ --		-%-
0 - 20	525,2	333,9	859,1	47	93,9	Areia Franca	0,5	0,39	1,67	2,64	36,76

S/A: Relação silte/argila; AF/AT: Relação areia fina/areia total; Ds: Densidade do solo; Dp: Densidade da partícula; Pt: Porosidade total.

A densidade de partículas (Dp) é de 2,64 g cm⁻³, que de acordo com Ferreira (2010), está na média dos solos minerais comumente encontrados no Brasil, que apresentam Dp com média de 2,65 g cm⁻³, refletindo a presença dominante de quartzo, feldspatos e silicatos.

A porosidade total é de 36,76%, sendo considerada baixa para fins agrícolas (menor que 50%). Valim e Panachuki (2015) observaram que os valores da porosidade total do solo foram inversamente proporcionais aos valores da densidade do solo, o que corrobora com os resultados encontrados para esses parâmetros. Todavia, a porosidade total está ligada a outras características do solo, como a agregação das partículas do solo, composição mineralógica da fração argila, textura, profundidade do solo, da cobertura vegetal, do teor de matéria orgânica e do uso e manejo do solo, não dependendo apenas da densidade do solo (DA ROCHA et al., 2015).

4.2 Atributos químicos

Os dados das análises químicas se encontram na Tabela 4. O valor de pH em água do solo foi de 6,7, sendo um pH levemente ácido. Este pH está na faixa ideal para a cultura da cana-de-açúcar, que fica a níveis levemente ácidos em torno de 6,5, e também está próximo à faixa de pH ideal para a maioria das culturas, que vai de 5,8 a 6,5, por apresentar maior disponibilidade de nutrientes (FIGUEIREDO; GOMES; GALDINO, 2013). Padrón et al. (2015) verificaram que Argissolos Amarelos possuem pH ácido na superfície do solo. O pH quase neutro na camada de 0 a 20 cm se deve à fertirrigação com vinhaça e a calagem durante o preparo do solo para a safra seguinte. O pH em KCl foi de 5,7, inferior ao valor de pH em água, levando a um ΔpH negativo, o que demonstra a predominância de cargas negativas no solo. Isso se explica porque à medida que o pH do solo se eleva, pela calagem ou fertirrigação, passam a predominar cargas negativas nestas superfícies, que são responsáveis por atraírem cátions (MAIA; LIMA, 2014).

Tabela 4 - Atributos químicos do Argissolo Amarelo distrófico sob cultura de cana-de-açúcar.

Camada ----cm----	pH		ΔpH	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	Al^{3+}
	H_2O	KCl						
0-20	6,7	5,7	-1	3,3	0,8	0,07	0,06	0
Camada ----cm----	H+Al	SB	t	T	V	m	P	COT
	----- $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ -----				-----%-----		mg dm^{-3}	g kg^{-1}
0-20	0,6	4,23	4,23	4,83	87,57	0	100	8,2

SB: Soma de bases; t: Capacidade de troca de cátions efetiva; T: Capacidade de Troca de Cátions potencial; V%: Saturação por bases; m: Saturação por alumínio; P: Fósforo; COT: Carbono orgânico total

Entre as bases trocáveis, o Ca^{2+} apresentou a maior concentração no AAd com $3,3 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$. Isso deve ao acréscimo deste nutriente através da calagem, com a inserção de carbonato de cálcio (CaCO_3) e óxido de cálcio (CaO), e também disponibilizado através de adubação química.

O teor de Mg^{2+} também foi relativamente baixo, como se observa na Tabela 4, porém, considerado adequado para a maioria das culturas anuais, perenes e forrageiras, por ser superior a $0,5 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ de solo (SALVADOR; CARVALHO; LUCCHESI, 2017). Favarin et al. (2013) afirmam que não deve ocorrer deficiência se o solo apresenta teor de Mg^{2+} próximo de $0,8 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, mesmo valor de Mg^{2+} encontrado no AAd.

A relação Ca/Mg foi de 4:1. Prochnow, Casarin e Stipp (2010) consideram essa relação ideal para a cultura da cana. Porém, outros autores defendem que uma relação Ca/Mg adequada deve ser mais baixa, por haver uma competição entre cálcio e magnésio pelos sítios de adsorção no solo, onde o excesso de cálcio inibe a absorção do magnésio pelas plantas (DEMATTÊ, 2011). A Embrapa sugere uma relação Ca/Mg igual a 3,5:1, para que não ocorram problemas com deficiência de magnésio pelo excesso de cálcio (SALVADOR; CARVALHO; LUCCHESI, 2017).

Os teores de K^+ e Na^+ foram os mais baixos no AAd com 0,07 e 0,06 $cmol_c dm^{-3}$ de solo, respectivamente. O Na^+ foi o que apresentou o menor valor, que pode estar relacionado à composição do material de origem e a elevada precipitação que auxilia a lavagem de cátions como o Na^+ e K^+ .

A soma de bases (SB) apresentou valor de 4,23 $cmol_c dm^{-3}$ no AAd, sendo considerada boa para um Argissolo (GONÇALVES; MARTINS, 2016). A Capacidade de Troca de Cátions efetiva (t) foi igual à soma de bases porque não existe Al^{+3} trocável na camada de 0 a 20 cm do solo. Assim, a saturação por alumínio (m) também foi nula, não havendo problemas de toxidez por alumínio para as culturas. Já a Capacidade de Troca de Cátions potencial (T) apresentou valor de 4,83 $cmol_c dm^{-3}$, que assim como a CTC efetiva, é considerado um valor baixo de CTC (MAFRA et al., 2014). A CTC baixa está relacionada com a baixa concentração de argila no solo (menor que 10 %).

O valor de fósforo (P) foi bastante elevado no AAd, com teor de P de 100 $mg dm^{-3}$ de solo, três vezes maior que o nível de P ideal para o solo na cana-planta que é de 33 $mg dm^{-3}$ de solo. Esse valor pode ser explicado pela adubação química fosfatada e a textura arenosa da camada de 0-20 cm, permitindo maior disponibilidade do fósforo devido a menor concentração de argila. A concentração de Carbono Orgânico Total (COT) de 8,2 $g kg^{-1}$ de solo é considerada baixa para uma boa fertilidade do solo (RIBEIRO FILHO et al., 2015).

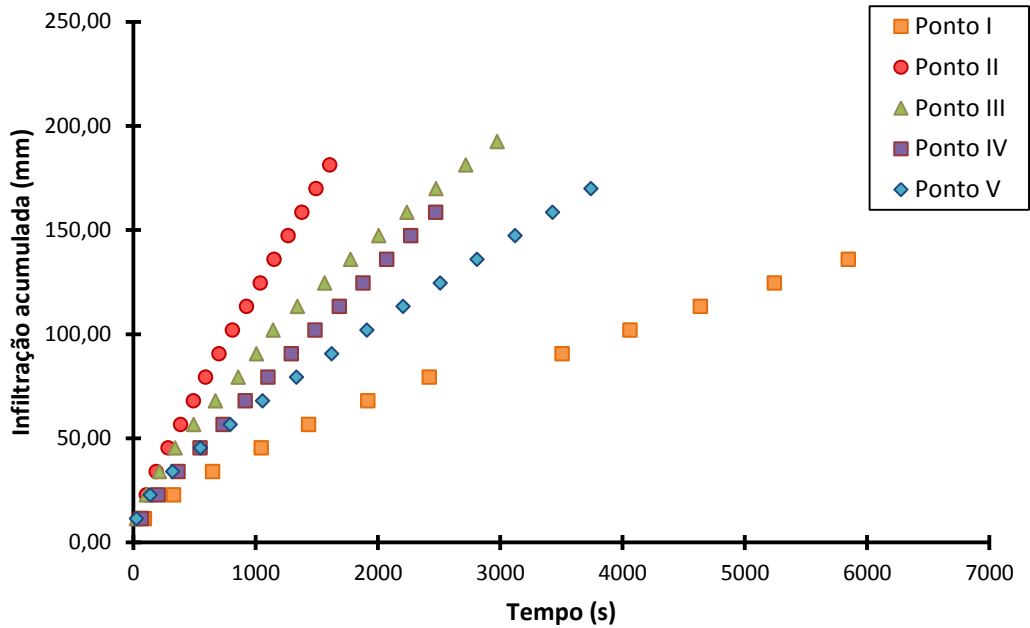
4.3 Ensaio de infiltração

Os ensaios de infiltração foram realizados para a obtenção do conteúdo volumétrico de água do solo na capacidade de campo θ_{fc} ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$) e da água de recarga líquida diária J_w (m dia^{-1}) na área de estudo. Esses ensaios foram realizados no mês de fevereiro durante o verão, quando ocorrem baixas precipitações e o solo encontrava-se com pouca umidade, com o teor volumétrico de água inicial menor que 25 % do teor volumétrico de água saturada. Também se encontrava sem cobertura vegetal, com a recente colheita da cana e solo ainda sem preparo para a safra seguinte.

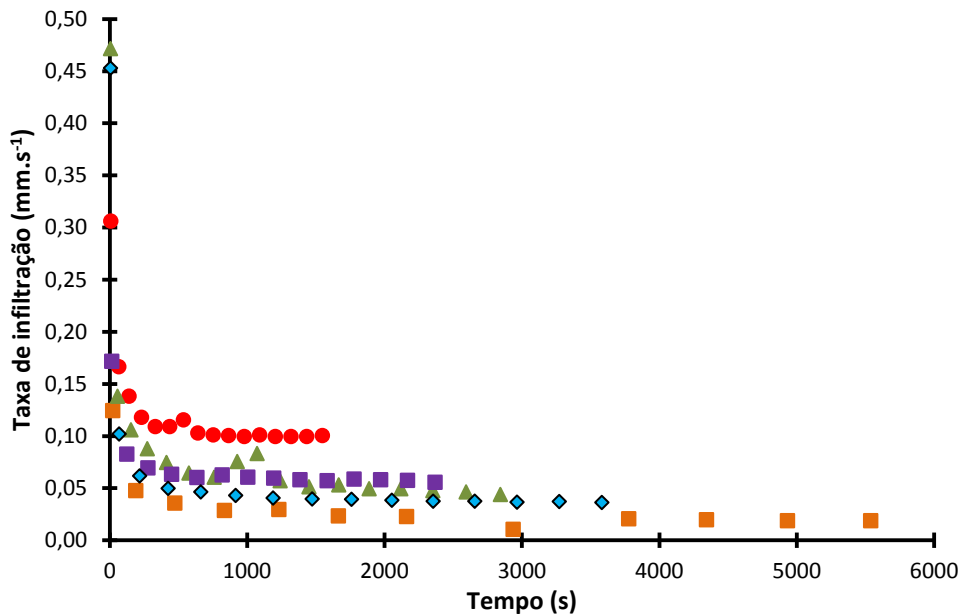
Outros fatores, além da umidade inicial, influenciaram na obtenção dos parâmetros hidrodinâmicos do solo, como a presença de raízes na camada superficial que pode gerar caminhos preferenciais e influenciam o processo de infiltração, além da textura do solo mais arenosa que facilitou a infiltração e possibilitou um tempo de ensaio mais rápido com a estabilização do tempo de infiltração com menos volumes infiltrados em quase todos os pontos, excetuando o ponto I. Este ensaio mais demorado no ponto I se deve, provavelmente, à compactação do local onde o ponto amostrado foi trafegado por máquinas agrícolas, o que resulta em uma infiltração mais lenta.

Para melhor expressar a caracterização físico-hídrica do solo, a Figura 5 apresenta as curvas de infiltração acumulada versus tempo [a] e da taxa de infiltração versus tempo [b] para os cinco ensaios experimentais realizados na área de estudo. O processo de infiltração nos pontos I, III e V teve no início uma velocidade de infiltração alta que decresceu gradativamente com o passar do tempo até atingir uma condição de equilíbrio conhecida como taxa de infiltração estável ou velocidade de infiltração básica (VIB). Este comportamento pode ser observado pelos acréscimos constantes da lâmina de infiltração acumulada. Por esse motivo, os ensaios que melhor representaram o processo de infiltração no campo, com uma rápida infiltração inicial e posteriormente uma infiltração estável, foram os pontos I, III e V. Já nos pontos II e IV, não foi observada redução da velocidade de infiltração com o tempo, e os dados desses ensaios não foram levados em consideração para a caracterização hidrodinâmica do solo.

Figura 5 - Gráfico representando a infiltração acumulada (mm) pelo tempo (s) [a] e a taxa de infiltração pelo tempo [b] dos cinco pontos dos ensaios de infiltração



[a]



[b]

O ajuste das curvas de infiltração foi empregado para a estimativa dos parâmetros de estado das curvas de retenção da água no solo $h(\theta)$ e de condutividade hidráulica $K(\theta)$ pelo modelo BEST para os pontos estudados. A Tabela 5 apresenta os valores dos dados obtidos nos ensaios de infiltração e a partir da curva granulométrica; os parâmetros de normalização (θ_s , K_s , e h_g) e os parâmetros de forma (m , n e η), respectivamente.

Os parâmetros de forma tiveram valores próximos nos três ensaios. Quanto à sorvidade, o ponto III teve maior sorvidade ($1,1291 \text{ mm s}^{-0.5}$) e carga de pressão mais negativa ($-139,04 \text{ mm}$) que proporcionaram a infiltração mais rápida entre os três pontos. Também apresentou os maiores valores de densidades do solo ($1,69 \text{ g cm}^{-3}$) e de partícula ($2,66 \text{ g cm}^{-3}$), o que indica maior quantidade da fração areia, que por sua vez, possibilita uma boa drenagem natural para o solo. A menor variação do teor volumétrico de água ($\Delta\theta$) se deu no ponto I, uma vez que o teor volumétrico de água inicial nesse ponto foi mais elevado que nos demais pontos, conduzindo a um processo de infiltração mais lento nesse ponto.

Definidos os parâmetros de forma e de normalização, construíram-se as curvas de retenção da água $h(\theta)$ e de condutividade hidráulica $K(\theta)$ para os três pontos (Figura 6). Elas apresentam claramente a inflexão característica do modelo, logo após a saturação, correspondente ao valor do potencial de entrada de ar (h_g) na matriz porosa do solo. A curva $h(\theta)$ foi utilizada para identificar a umidade volumétrica na capacidade de campo (θ_{fc}), sendo $0,17 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$, e a curva de condutividade hidráulica $K(\theta)$ para estimar $J_w(\theta_{fc})$, sendo $0,0023 \text{ m d}^{-1}$, considerando o gradiente de potencial igual a 1.

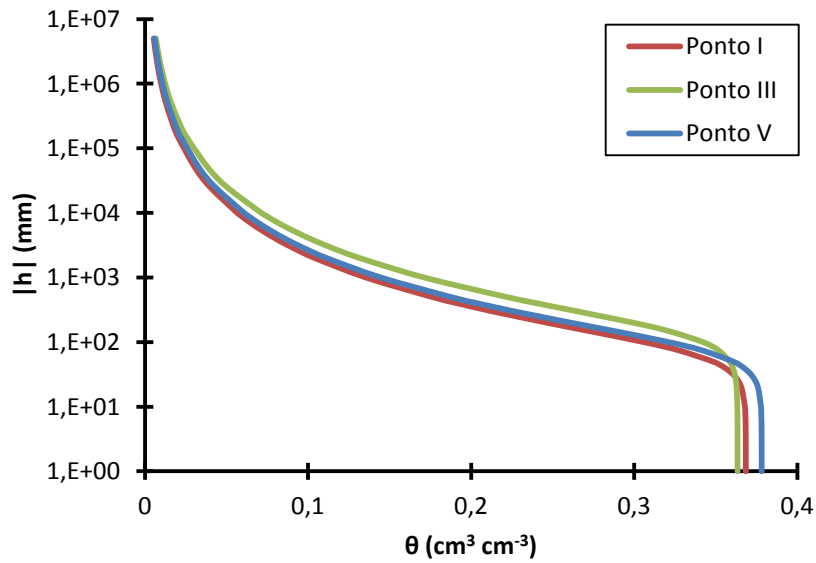
Tabela 5 - Dados obtidos no ensaio de infiltração e os parâmetros hidrodinâmicos ajustados com o modelo BEST

Ensaio	D_s -----g cm ⁻³ -----	D_p	θ_i	θ_s	Δθ -----cm ³ cm ⁻³ -----	m	n	η	S --mm s ^{-0,5} --	K_s --mm s ⁻¹ --	h_g --mm--
I	1,67	2,63	0,0830	0,3684	0,2854	0,1595	2,3795	8,2706	0,6332	0,0097	-71,52
III	1,69	2,66	0,0523	0,3633	0,3110	0,1599	2,3809	8,2505	1,1291	0,0145	-139,04
V	1,65	2,64	0,0514	0,3781	0,3267	0,1585	2,3767	8,3092	0,9087	0,0160	-77,88

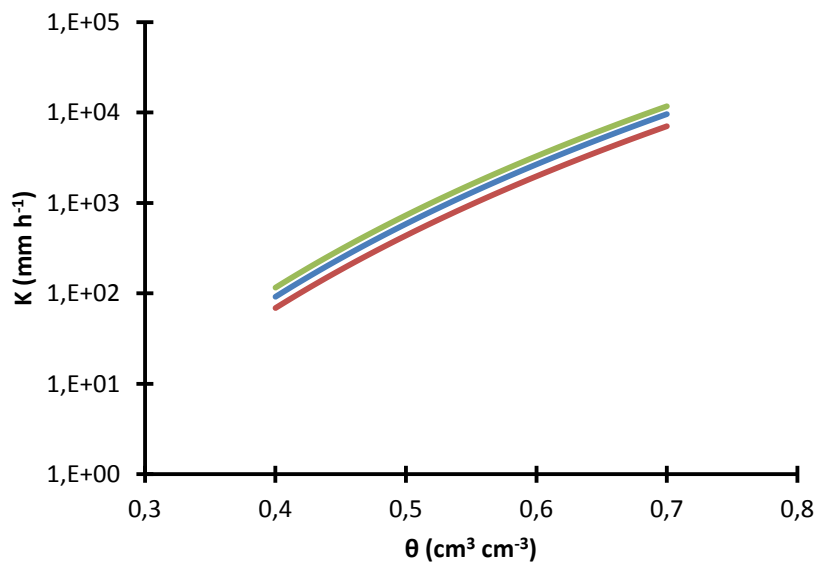
D_s: Densidade do solo; D_p: Densidade de partículas; θ_i: Teor volumétrico de água inicial; θ_s: Teor volumétrico de água saturado; m, n e η: Parâmetros de forma das curvas hidráulicas características; S: Sorvidade; K_s: Condutividade hidráulica saturada

Solos de textura areia franca, como o solo estudado, geralmente apresentam menor capacidade de retenção de água sempre que se aproximam da saturação ($\theta = \theta_s$). Além disso, possuem boa parte do espaço poroso formado por uma grande quantidade de poros hidraulicamente funcionais, fato este relacionado à distribuição dos tamanhos das partículas dessa classe textural, que apresentam forma unimodal com pequeno desvio (SOUZA et al., 2008).

Figura 6 - Curva de retenção de água $h(\theta)$ [a] e condutividade hidráulica $K(\theta)$ [b] dos pontos I, III, e V



[a]



[b]

4.4 Modelo para avaliação do volume de água cinza (pegada hídrica)

O volume de água cinza da cana-de-açúcar pode ser estimado através do volume de água cinza da mistura de pesticidas usados no cultivo em determinada área. Uma grande variedade de defensivos agrícolas pode ser aplicada numa mesma área ao longo das etapas de desenvolvimento da cultura, sozinho ou em combinação com outros defensivos, e todos aqueles que têm a mesma forma devem ser considerados para o cálculo do volume de água cinza da mistura de pesticidas.

Em cana-de-açúcar, os principais defensivos utilizados no cultivo são do tipo herbicida, e na área estudada só houve aplicação deste tipo de defensivo, segundo a Usina São José, o que faz com que o volume de água cinza da cana-de-açúcar seja estimado através do volume de água cinza da mistura de herbicidas.

A Tabela 6 apresenta o fator de retardo (RF) dos pesticidas aplicados na área de estudos e o fator de atenuação calculado a partir do fator de retardo (Eq. 30). O RF foi calculado a partir dos dados de densidade do solo (ρ_d), o teor volumétrico de carbono orgânico (f_{OC}), sendo $1,67 \text{ kg L}^{-1}$, $0,0082 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$, respectivamente. O teor volumétrico de água na capacidade de campo (θ_{fc}), $0,17 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$, foi estimado a partir da curva de retenção da água no solo obtido através do ensaio de infiltração e do modelo BEST; o K_{OC} foi calculado para cada pesticida em estudo (Eq. 31). O A_F foi calculado a partir do RF e da meia vida do defensivo no solo, considerando uma profundidade de 2 metros.

Tabela 6 - Propriedades químicas, fator de retardo (RF) e fator de atenuação (A_F) dos defensivos agrícolas aplicados no Argissolo Amarelo distrófico.

Princípio ativo	K_{OC} (L kg^{-1})	RF	$t_{1/2}$ (d)*	k (d^{-1})	A_F	GUS	Resultado GUS
2,4 D	39,3	4,14	10	0,069315	$1,41 \times 10^{-19}$	2,41	I
Amicarbazona	37	3,95	54	0,012836	$4,61 \times 10^{-4}$	4,21	L
Fluroxipir	0,136	1,01	1	0,693147	$8,83 \times 10^{-47}$	0	NL
Glifosato	24000	1917,13	47	0,014748	0	-	NL
Hexazinona	54	5,31	90	0,007702	$2,05 \times 10^{-3}$	4,43	L
Paraquat	1000000	79840,44	3000	0,000231	0	-	NL
Picloram	13	2,04	82,8	0,008371	$7,56 \times 10^{-2}$	5,54	L
Triclopir	780	63,27	45	0,015403	$8,69 \times 10^{-65}$	1,83	I

L: Lixiviável; NL: Não lixiviável; I: Intermediário. Fonte: *Hornsby et al. (1996).

Os defensivos Glifosato e Paraquat apresentaram valores muito elevados do coeficiente de partição na fração orgânica do solo (K_{OC}), o que indica alto potencial de

adsorção do composto a matéria orgânica do solo, evitando que seja lixiviado e atinja as águas subterrâneas (BRENTANO et al., 2016). Em decorrência dos altos valores de K_{OC} , o fator de retardo (RF) desses compostos também foi elevado, o que fez zerar o fator de atenuação a partir da superfície do solo para as águas subterrâneas (A_F) do Glifosato e do Paraquat, havendo pouco risco desses defensivos agrícolas de atingir águas subterrâneas.

O Fluroxipir, que apresentou o menor valor de K_{OC} , e consequentemente o menor RF, não apresentou alto valor de A_F , uma vez que tem a menor meia-vida de todos os defensivos estudados (apenas 1 dia), o que o torna um composto de baixo risco de contaminação de águas subterrâneas. Já o Triclopir, apesar de ter uma meia-vida de 45 dias, também apresentou valor de A_F bastante baixo, com valor na ordem de grandeza de 10^{-65} , pois possui um elevado K_{OC} , sendo o terceiro maior depois do Glifosato e do Paraquat.

Os defensivos que apresentaram os maiores fatores de atenuação (A_F) foram o Picloram, Hexazinona e Amicarbazona, nessa ordem. Isso se deu pela combinação de baixos valores de K_{OC} e meias-vidas relativamente altas, o que faz com que esses defensivos sejam potencialmente contaminantes para águas subterrâneas.

O Hexazinona obteve o segundo maior fator de atenuação com $2,05 \times 10^{-3}$. O mesmo foi observado por Spadotto, Gomes e Hornsby (2002) ao estimar os potenciais de lixiviação de pesticidas por meio do modelo do A_F generalizado para solos de várias camadas, onde o Hexazinona foi considerado o segundo herbicida com maior potencial de lixiviação e contaminação de águas subterrâneas entre 13 herbicidas estudados. Estes autores observaram que cerca de 13% do Hexazinona que atinge a superfície do solo passariam pelos 120 cm superiores do solo e atingiriam as águas subterrâneas (SPADOTTO; GOMES; HORNSBY, 2002).

Ainda na Tabela 6, os valores calculados do índice de GUS (Groundwater Ubiquity Score) (Gustafson, 1989), definido como: $GUS = \log(t_{1/2})(4 - \log(K_{OC}))$, que avalia a contaminação das águas subterrâneas por agrotóxicos, observa-se que os valores calculados de A_F corroboram com a informação do potencial de lixiviação dos herbicidas utilizados na área de estudo.

A Tabela 7 mostra os dados da aplicação dos pesticidas (A_C e A_D), fatores de atenuação para água subterrânea devido à lixiviação (A_F) e fração do pesticida em água superficial devido ao escoamento (α), utilizados para o cálculo da carga de massa de pesticidas na água superficial devido ao escoamento superficial, $\alpha A_C A_D$ (kg), da carga de

pesticidas nas águas subterrâneas devido à lixiviação, $(1-\alpha)A_C A_D A_F$ (kg), e da massa de pesticidas em água doce M (kg) dos defensivos agrícolas estudados.

O defensivo que apresenta maior risco a água superficial devido ao escoamento superficial é o Amicarbazona, onde 1,04 kg dos 1,5 kg aplicados em cada hectare podem atingir águas superficiais, e a massa total desse herbicida (M) pode chegar a 1,05 kg em água doce. Esse risco está associado à alta dose desse defensivo que é aplicado por hectare de solo e às suas propriedades físico-químicas, possuindo K_{OC} relativamente baixa e meia vida alta.

Devido ao fator de atenuação (A_F) nulo, o Glifosato e o Paraquat não tiveram carga de pesticidas nas águas subterrâneas através da lixiviação, o que influenciou na massa total desses defensivos em água doce (M) com valores pequenos na ordem de grandeza de 10^{-3} a 10^{-5} . Os demais defensivos tiveram massa em água doce maior, com ordem de grandeza variando de 10^0 a 10^{-3} , para o Amicarbazona e Triclopir, respectivamente. Com isso, é possível observar que o A_F tem grande peso no cálculo da massa de defensivos em água doce (superficial e subterrânea), e conseqüentemente no volume de água cinza dos defensivos agrícolas.

O A_F é função da profundidade (verticalmente) ou do comprimento (horizontalmente) da camada do solo através do qual o pesticida está viajando, da recarga anual líquida de água subterrânea, meia-vida do pesticida específico considerado e da umidade na capacidade de campo do solo. A atenuação de pesticidas é uma medida da taxa em que um pesticida se degrada nas mesmas condições que são caracterizadas acima sob retardamento de pesticidas, ou seja, este fator indiretamente controla a profundidade a que um pesticida pode razoavelmente esperar migrar, atendendo às condições específicas (RAO; HORNSBY; JESSUP, 1985). Assim, os altos fatores de atenuação representam condições de baixa atenuação. Por esse motivo, ele tem grande importância na obtenção da massa total de pesticida que atinge a água doce.

A massa de pesticidas foi encontrada em maior quantidade no processo que envolve o escoamento superficial ($\alpha A_C A_D$), a exceção do Picloram, onde os valores tanto para o escoamento superficial como para a lixiviação se aproximaram, ou seja, o risco de contaminação é maior para a condição de escoamento superficial no caso de aplicação em terrenos ondulados.

Tabela 7 - Fator de atenuação (A_F) e dados de aplicação dos defensivos (A_C e A_D), fração dos defensivos em água superficial por escoamento (α), massa dos defensivos em água superficial ($\alpha A_C A_D$) e subterrânea ($(1-\alpha)A_C A_D A_F$) e a massa dos defensivos que atinge água doce (M), calculada para o Argissolo Amarelo distrófico.

Data	Aplicação	Princípio Ativo	A_F	A_C^* ---ha---	A_D^* --kg ha ⁻¹ --	α --kg ano kg ⁻¹ ano ⁻¹ --	$\alpha A_C A_D$ ----kg----	$(1-\alpha)A_C A_D A_F$ -----kg-----	M ----kg----
07/12/2015	I	Amicarbazona	$4,61 \times 10^{-4}$	11,86	1,500	$5,86 \times 10^{-2}$	$1,04 \times 10^0$	$7,73 \times 10^{-3}$	$1,05 \times 10^0$
19/01/2016	II	Glifosato	0	3,63	0,512	$2,42 \times 10^{-4}$	$4,50 \times 10^{-4}$	0	$4,50 \times 10^{-4}$
		Hexazinona	$2,05 \times 10^{-3}$	3,63	0,137	$4,21 \times 10^{-2}$	$2,09 \times 10^{-2}$	$9,76 \times 10^{-4}$	$2,19 \times 10^{-2}$
30/03/2016	III	Paraquat	0	1,72	0,174	$9,68 \times 10^{-5}$	$2,90 \times 10^{-5}$	0	$2,90 \times 10^{-5}$
		Hexazinona	$2,05 \times 10^{-3}$	1,72	0,174	$4,21 \times 10^{-2}$	$1,26 \times 10^{-2}$	$5,87 \times 10^{-4}$	$1,32 \times 10^{-2}$
	IV	2,4 D	$1,41 \times 10^{-19}$	2,70	0,246	$5,09 \times 10^{-2}$	$3,38 \times 10^{-2}$	$8,88 \times 10^{-20}$	$3,38 \times 10^{-2}$
		Picloram	$7,56 \times 10^{-2}$	2,70	0,065	$8,10 \times 10^{-2}$	$1,42 \times 10^{-2}$	$1,22 \times 10^{-2}$	$2,64 \times 10^{-2}$
	V	Fluroxipir metílico	$8,83 \times 10^{-47}$	2,20	0,193	$7,00 \times 10^{-2}$	$2,97 \times 10^{-2}$	$3,49 \times 10^{-47}$	$2,97 \times 10^{-2}$
		Picloram	$7,56 \times 10^{-2}$	2,20	0,217	$8,10 \times 10^{-2}$	$3,87 \times 10^{-2}$	$3,32 \times 10^{-2}$	$7,19 \times 10^{-2}$
17/05/2016	VI	Glifosato	0	2,10	2,380	$2,42 \times 10^{-4}$	$1,21 \times 10^{-3}$	0	$1,21 \times 10^{-3}$
	VII	Glifosato	0	2,11	2,369	$2,42 \times 10^{-4}$	$1,21 \times 10^{-3}$	0	$1,21 \times 10^{-3}$
	VIII	Paraquat	0	2,60	0,192	$9,68 \times 10^{-5}$	$4,83 \times 10^{-5}$	0	$4,83 \times 10^{-5}$
		Hexazinona	$2,05 \times 10^{-3}$	2,60	0,192	$4,21 \times 10^{-2}$	$2,10 \times 10^{-2}$	$9,79 \times 10^{-4}$	$2,20 \times 10^{-2}$
	IX	Paraquat	0	5,75	0,198	$9,68 \times 10^{-5}$	$1,10 \times 10^{-4}$	0	$1,10 \times 10^{-4}$
	X	Paraquat	0	4,00	0,150	$9,68 \times 10^{-5}$	$5,81 \times 10^{-5}$	0	$5,81 \times 10^{-5}$
26/08/2016	XI	Triclopir Butotílico	$8,69 \times 10^{-65}$	1,08	0,926	$4,51 \times 10^{-3}$	$4,51 \times 10^{-3}$	$8,65 \times 10^{-65}$	$4,51 \times 10^{-3}$
		Fluroxipir metílico	$8,83 \times 10^{-47}$	1,08	0,320	$7,00 \times 10^{-2}$	$2,42 \times 10^{-2}$	$2,84 \times 10^{-47}$	$2,42 \times 10^{-2}$

Fonte: *Relatório de Aplicação de Insumos/Mistura da USJ (2016).

A Tabela 8 apresenta os valores da concentração provável sem efeitos dos pesticidas na água, PNEC (kg m^{-3}). Este fator, que é determinado com base nas observações do efeito da toxicidade aguda de pesticidas nas populações de organismos indicadoras da qualidade da água, tem grande importância no cálculo do volume de água cinza de pesticidas, uma vez que é inversamente proporcional a este, pois uma elevada concentração sem efeito do pesticida na água (PNEC) significa que será necessário um volume menor de água para diluir a carga de poluentes antes de atingir a água doce. Por isso, é essencial que seja escolhido o organismo mais vulnerável para cada defensivo, para que todos os organismos que formam o ecossistema fiquem dentro de uma faixa segura da concentração desses poluentes.

Dos defensivos aplicados na área, quase todos, com exceção do Amicarbazona e Glifosato, pertencem à classe toxicológica I, ou seja, são extremamente tóxicos para seres vivos, o que aumenta os riscos envolvendo o uso desses herbicidas.

Tabela 8 - Organismos não-alvo de espécies indicadoras de qualidade da água mais susceptíveis a cada defensivo, concentração que induz metade do efeito máximo de uma substância (EC50) e a concentração provável sem efeito do pesticida na água (PNEC)

Princípio ativo	Organismo não-alvo	EC50*	PNEC
		----- mg L^{-1} -----	--- kg m^{-3} ---
2,4 D	<i>Selenastrum capricomutum</i> (Alga)	0,6950	$6,95 \times 10^{-6}$
Amicarbazona	<i>Daphnia magna</i> (Dáfnia)	0,0840	$8,40 \times 10^{-7}$
Fluroxipir	<i>Selenastrum capricomutum</i> (Alga)	2,4000	$2,40 \times 10^{-5}$
Glifosato	<i>Oncorhynchus mykiss</i> (Peixe)	1,3000	$1,30 \times 10^{-5}$
Hexazinona	<i>Selenastrum capricomutum</i> (Alga)	0,0068	$6,80 \times 10^{-8}$
Paraquat	<i>Selenastrum capricomutum</i> (Alga)	0,3200	$3,20 \times 10^{-6}$
Picloram	<i>Oncorhynchus mykiss</i> (Peixe)	0,8800	$8,80 \times 10^{-6}$
Triclopyr	<i>Oncorhynchus mykiss</i> (Peixe)	0,0480	$4,80 \times 10^{-7}$

*Fonte: <http://www.ipmcenters.org/ECotox/index.cfm>

Dentre os organismos não-alvos, a espécie de peixe *Oncorhynchus mykiss*, conhecida como “truta arco-íris”, não é endêmica do Rio Botafogo que corta a área de estudo, sendo originária da América do Norte. Esta espécie foi considerada a mais susceptível para o Glifosato, Picloram e Triclopyr, devido à ausência de estudos de toxicidade com espécies nativas da área de estudo, o que levou a ser adotado o organismo não-alvo mais susceptível disponível na literatura. Os demais organismos das espécies de dáfnia e alga podem ser encontrados nos recursos hídricos da região.

Apenas uma espécie do gênero de crustáceos *Daphnia* figurou entre os organismos mais susceptíveis, sendo o Amicarbazona o defensivo mais tóxico para esse organismo, dentre os defensivos estudados. A *Daphnia magna* é um microcrustáceo planctônico de água doce, que pode ser encontrado na Região Holártica e África, em lagoas em regiões temperadas a áridas, frequentemente em habitats marginais, eutróficos ou ligeiramente salinizados, sendo encontrada em praticamente todos os ecossistemas (BENZIE, 2005; CAMPOS et al., 2015). É um organismo muito utilizado em estudos de toxicidade por ser bastante sensível a poluentes, abundantes na água doce, por ser facilmente cultivável em laboratório e por exercer um papel importante no ecossistema aquático (DA MATTA, 2011).

Os demais defensivos (2,4 D, Fluroxipir, Hexazinona e Paraquat) tiveram como organismo mais susceptível a espécie de alga *Selenastrum capricornutum*. Esta alga é bastante utilizada em trabalhos sobre contaminação de solo e água para avaliar riscos de toxicidade. Ignácio (2004) estudando as interações entre metais e a *Selenastrum capricornutum* demonstrou a importância dessa espécie em estudos de contaminação, pois estes organismos encontram-se na base das cadeias tróficas de ecossistemas aquáticos e, portanto, são importantes na transferência de determinados contaminantes nesses ambientes. Fairchild et al. (1997) compararam a sensibilidade relativa das algas *Selenastrum capricornutum* a 16 herbicidas, entre os quais o Paraquat, e verificaram alta toxicidade desse defensivo para a *Selenastrum capricornutum*.

Com os dados de massa de pesticidas que atingem água doce, M (kg), e os valores da concentração prevista sem efeitos dos pesticidas na água, PNEC (kg m^{-3}), foi estimado o volume de água cinza de cada defensivo da mistura, VGW_i (m^3), e o volume de água cinza do defensivo por hectare, VGW_i^{ha} (m^3), bem como a posição relativa de cada defensivo individual na mistura ou ranking do defensivo, r_i . Esses parâmetros são apresentados na Tabela 9.

O Amicarbazona teve o maior volume de água cinza da mistura de pesticidas na ordem de grandeza de 10^6 e o maior volume de água cinza por hectare na ordem de 10^5 . Esse valor foi influenciado principalmente pela massa do herbicida em água doce que foi de 1,05 kg, onde quase toda massa (1,04 kg) atinge a água superficial por escoamento. O Hexazinona teve o segundo maior volume de água cinza com $2,95 \times 10^5 \text{ m}^3$, e assim como o Amicarbazona, também foi influenciado pela alta massa desse pesticida em água doce. No entanto, o Hexazinona teve a menor PNEC entre os demais herbicidas, devido à alta toxicidade desse herbicida à alga *Selenastrum capricornutum*, e isso influenciou para que houvesse um volume de água cinza elevado.

Tabela 9 - Volume de água cinza de cada defensivo da mistura, Volume de água cinza do defensivo por hectare e ranking dos defensivos na mistura.

Princípio ativo	VGW _i (m ³)	A _C (ha)	VGW _i ^{ha} (m ³)	r _i
2,4 D	4,86x10 ³	2,70	1,80 x10 ³	3,2
Amicarbazona	1,25 x10 ⁶	11,86	1,05 x10 ⁵	5,0
Fluroxipir	1,16 x10 ³	3,28	3,54 x10 ²	2,5
Glifosato	6,61 x10 ¹	7,84	8,43	0,9
Hexazinona	2,95 x10 ⁵	7,95	3,71 x10 ⁴	4,6
Paraquat	2,31 x10 ¹	14,07	1,64	0,2
Picloram	5,32 x10 ³	4,90	1,09 x10 ³	3,0
Triclopir	9,40 x10 ³	1,08	8,70 x10 ³	3,9
TOTAL	1,57 x 10 ⁶			

O menor volume de água cinza da mistura de pesticida calculado foi do herbicida Paraquat, com 23,1 m³ e volume de água cinza do pesticida por hectare de 1,64 m³ ha⁻¹. Isso se explica pelo fator de atenuação (A_F) nulo que gerou uma massa pequena do defensivo em água doce. O mesmo se aplica ao Glifosato que teve o segundo menor volume de água cinza na mistura de pesticidas e por hectare, influenciado pela ausência do A_F. Como pode ser observado, o A_F, tem grande peso no cálculo do volume de água cinza de pesticidas.

O fator de atenuação (A_F), juntamente com a fração do volume de pesticida que atinge água doce devido ao escoamento (α) usados por Paraiba et al. (2014) possibilitam uma melhor visão dos efeitos da carga de pesticidas nos diferentes compartimentos hídricos (subterrâneos e superficiais). O mesmo não ocorre com o modelo de Hoekstra et al. (2011) que não leva em consideração o A_F, e consideram o α como sendo a fração dos pesticidas que contamina tanto a água superficial, como a água subterrânea, subestimando assim a contaminação por determinado pesticida.

Paraiba e Spadotto, (2002) estudaram o efeito da temperatura do solo no cálculo do fator de atenuação (A_F) e do fator de retardo (RF) e verificaram dependência destes fatores com a temperatura do solo, porém, enfatizaram que estes fatores são usados para serem simples e classificar a vulnerabilidade à lixiviação de diferentes locais com propriedades variáveis do solo e temperatura variável. Apesar de várias propriedades influenciaram nesses fatores, como temperatura, umidade nas condições do campo, teor de matéria orgânica do solo, população microbiana, taxas de aplicação e propriedades hidrológicas, a variabilidade espacial inerente a essas características deve ser avaliada caso a caso, e ser ponderada se deve ou não ser considerada (PARAIBA; SPADOTTO, 2002).

Outro fator importante no cálculo do volume de água cinza da mistura de pesticidas é a PNEC, sendo inversamente proporcional ao volume de água cinza. Este fator pode variar com a adoção de fatores de avaliação de segurança (A_{SF}) distintos, que devem ser escolhidos de acordo com os riscos envolvidos no uso de determinado pesticida, seja por estudos que comprovem estes riscos ou pela ausência deles e as incertezas geradas em torno da ausência desses estudos. No caso desse trabalho, foi adotado um A_{SF} igual a 100 (conservação intermediária) para todos os pesticidas, uma vez que todos possuem estudos que determinam suas principais propriedades físico-químicas, bem como a forma de ação no meio ambiente.

Com relação ao ranking, r_i , da composição relativa no volume de água cinza de cada defensivo aplicado ao Argissolo Amarelo distrófico, a classificação final mostrou que os níveis de risco do pesticida na mistura variam de 0,2 para o Paraquat a 5 para o Amicarbazona. O Hexazinona foi o segundo colocado no ranking, com r_i de 4,6. Segundo Paraíba et al. (2014), o conhecimento da posição dos herbicidas na composição relativa do volume de água cinza por hectare de todos os pesticidas permite escolher entre todas as combinações possíveis de pesticida para controle de ervas daninhas, aquela que minimiza o volume de água cinza, reduzindo o volume total de água da mistura, e sugerem que o r_i poderia ser usado nos rótulos dos herbicidas, informando os agricultores sobre o volume de água cinza por hectare devido ao uso daquele herbicida.

A partir do volume de água cinza calculado para cada defensivo, foi possível calcular o volume de água cinza da mistura de pesticidas usados no cultivo da cana-de-açúcar em 11,86 hectares de um Argissolo Amarelo distrófico, que foi de $1,57 \times 10^6 \text{ m}^3$, ou seja, $1,32 \times 10^5 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$. Para ter ideia do tamanho desse volume de água, seria necessário que 78.300 caminhões-pipa de 20 m^3 derramassem água nesses 11,86 hectares para se diluir a carga de pesticidas a um nível que não fosse prejudicial aos organismos não-alvos mais susceptíveis. Este volume corresponde a 5,5% do volume da Barragem de Botafogo, segundo maior reservatório da Região Metropolitana do Recife e responsável pelo abastecimento da Zona Norte dessa região. Em termos de precipitação, seria necessária uma precipitação anual de 13237,8 mm, cerca de oito vezes maior que a precipitação média para essa área que é de 1687 mm por ano. Mesmo se somado os volumes de água armazenados no solo, águas superficiais e lâminas de irrigação, é pouco provável que essa área chegue ao volume de água necessário para se diluir a carga desses herbicidas. Isso demonstra o tamanho do peso do volume de água cinza de pesticidas na pegada hídrica da cultura da cana-de-açúcar e o tamanho do potencial de contaminação da aplicação da mistura desses pesticidas, bem como a inviabilidade da diluição dessas cargas poluentes de forma antrópica.

De acordo com Gerbens-Leenes e Hoekstra (2009), a pegada de água de determinado produto pode aumentar em várias ordens de grandeza quando se leva em consideração o volume de água cinza e padrões de qualidade de água exigentes. No entanto, o volume de água cinza na pegada hídrica se torna muito maior quando se leva em consideração não apenas os padrões de qualidade de água, mas também os efeitos tóxicos desses poluentes em organismos indicadores de qualidade da água, como foi observado pelos baixos valores da concentração prevista sem efeitos dos pesticidas na água (PNEC), que levou aos mais altos valores do volume de água cinza de pesticidas da mistura.

Souza e Cohim (2015) estimaram o volume de água cinza de herbicidas utilizados na cultura do café no Brasil utilizando os modelos de Paraíba et al. (2014) e Hoekstra et al. (2011) e encontraram volumes de $2,33 \times 10^5 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ e $3,08 \times 10^3 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$, respectivamente, verificando que o volume de água cinza da mistura de pesticidas encontrado com o modelo de Paraíba et al. (2014) é muito maior que o volume encontrado usando o modelo de Hoekstra et al. (2011), pelo fato do primeiro usar o conceito de adição de concentração que leva em consideração a toxicidade de cada componente da mistura, em vez de usar apenas a toxicidade do componente mais tóxico como acontece no modelo de Hoekstra et al. (2011).

Esse aspecto torna o modelo desenvolvido por Paraíba et al. (2014) mais conservador do meio ambiente e possibilita um volume de água cinza mais próximo do real volume para diluir carga de pesticidas que o desenvolvido por Hoekstra et al. (2011), porém, não apenas devido a adoção do conceito de adição de concentração de Finizio et al. (2005), como também à adoção do fator de atenuação para águas subterrâneas (A_F) definido por Rao, Hornsby e Jessup (1985).

Souza e Cohim (2015), porém, não consideraram significantes as diferenças de valores entre os modelos, uma vez que em ambos o volume de água doce necessário para diluir os herbicidas é exorbitante, considerando que ambos os modelos podem ser usados para a determinação da pegada hídrica cinza de pesticidas.

Paraíba et al. (2014) estimaram o volume de água cinza por hectare (VGW_i^{ha}) dos herbicidas Amicarbazona, Glifosato e Hexazinona em $5,59 \times 10^4$, 1,69 e $1,93 \times 10^5 \text{ m}^3$, respectivamente. Os resultados encontrados nesse trabalho variaram na ordem de grandeza de 10^1 ou pouco variaram para os mesmos herbicidas com relação aos encontrados por Paraíba et al. (2014), com volume de água cinza por hectare de $1,05 \times 10^5$, 8,43 e $3,71 \times 10^4 \text{ m}^3$, respectivamente. Os volumes para o Amicarbazona e Glifosato foram um pouco maiores, enquanto que o Hexazinona obteve volume menor quando comparado com Paraíba et al. (2014). Essas diferenças se devem ao fato de que Paraíba et al. (2014) estimaram o volume de

água cinza para a cultura da cana-de-açúcar de todo o país, extrapolando dados de cultivo, e utilizando dados médios para características físico-químicas de todos os solos cultivados com cana no país, enquanto que neste trabalho foram usados dados reais de cultivo e de solo, obtidos através ensaios de campo e caracterização físico-química, o que torna o volume de água cinza por hectare para estes pesticidas encontrados no presente estudo mais próximos da realidade. Sausse (2011) afirma que a pegada de água pode variar bastante de um local para outro devido à variabilidade das condições de produção de determinada cultura.

Segundo dados da Usina São José, são produzidos em média 1,3 milhão de toneladas de cana por ano em 17 mil hectares destinados à produção da cultura, que dá em torno de 76,5 toneladas por hectare. Como o talhão 571, que é a área objeto desse estudo, possui 11,86 hectares, logo, são produzidas 906,94 toneladas de cana anualmente nessa área. Levando em consideração o volume de água da mistura de pesticidas ($1,32 \times 10^5 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$), foi possível estimar o volume de água cinza por volume de cana produzida em $1731,1 \text{ m}^3 \text{ ton}^{-1}$ (metros cúbicos de água cinza por tonelada de cana). Esse valor é inferior ao encontrado por Paraiba et al. (2014), que foi de $3996 \text{ m}^3 \text{ ton}^{-1}$, porém mais confiável, uma vez que foi gerado a partir de uma avaliação experimental com a obtenção de informações sobre taxas, doses aplicadas, lixiviação de pesticidas em corpos d'água, taxas de recarga do aquífero e as características hidrológicas do solo, enquanto o trabalho de Paraiba et al. (2014) encontrou um volume de água cinza da mistura de pesticidas através de uma extrapolação para a produção de cana-de-açúcar de todo o Brasil, com dados médios de aplicação de pesticidas e características dos solos.

5 CONCLUSÕES

O volume de água cinza da mistura de pesticidas usados na cultura da cana-de-açúcar em um Argissolo Amarelo distrófico da zona canavieira de Pernambuco foi de $1,57 \times 10^6 \text{ m}^3$, ou $1,32 \times 10^5 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$. Esse alto volume de água é o volume necessário de água doce para a diluição das doses de oito herbicidas aplicados em mistura e combinações distintas em uma área de 11,86 hectares sob cultivo de cana a um nível de diluição que não vá causar efeitos adversos em organismos indicadores de qualidade da água e que vivem nos corpos d'água da região.

Os herbicidas com maiores volumes de água cinza por hectare e que tiveram maior peso no volume de água cinza da mistura de pesticidas segundo o ranking de pesticidas foram o Amicarbazona com volume de $1,05 \times 10^5 \text{ m}^3$ e ranking de 5, seguido pelo Hexazinona com volume de $3,71 \times 10^4 \text{ m}^3$ e ranking de 4,6. Em contrapartida, os menores volumes de água cinza por hectare encontrados foram do Paraquat e do Glifosato, com volume de água cinza por hectare de 1,64 e $8,43 \text{ m}^3$, respectivamente.

O volume de água cinza do Hexazinona demonstra o quanto é importante considerar o organismo mais susceptível de cada pesticida na mistura para o cálculo da PNEC, tornando o volume de água cinza resultante seguro para todo o ecossistema.

Por fim, foi estimado o volume de água cinza para o rendimento da cultura da cana-de-açúcar sob cultivo no Argissolo Amarelo distrófico em $1731,1 \text{ m}^3 \text{ ton}^{-1}$, sendo um valor elevado para a pegada cinza da cana que demonstra o quanto essa cultura pode exigir de recursos hídricos para diluir sua carga de contaminantes.

Com a aproximação dos dados de volume de água cinza dos pesticidas por hectare e ranking de pesticidas foi possível validar o modelo desenvolvido por Paraíba et al. (2014) para estimar o volume de água cinza da mistura de pesticidas, sendo esse modelo o mais preciso e conservador do meio ambiente entre os modelos existentes para se obter esse componente da pegada hídrica.

Com esse trabalho, foi possível observar o quanto é alto o volume de água doce necessário para diluir a carga de contaminantes da cultura da cana-de-açúcar e a importância do manejo adequado de defensivos agrícolas, sempre procurando utilizar combinações de herbicidas que tragam os mesmos resultados de produtividade e qualidade gerando um volume menor de água cinza da mistura de pesticidas, o que pode ser feito observando as posições relativas dos defensivos através do ranking dos mesmos na mistura, e escolhendo os que possuam menor ranking.

O volume de água cinza desses herbicidas pode ser usado como indicador de qualidade dos recursos hídricos e da sustentabilidade agrícola, bem como na formulação de diretrizes governamentais para o uso sustentável desses defensivos sem que cause danos ao meio ambiente, sempre observando padrões de qualidade da água e os efeitos adversos em organismos não-alvos, para que esses não evitem partes do ecossistema onde naturalmente estariam.

PERSPECTIVAS

- I. Realizar a caracterização mineralógica do Argissolo Amarelo distrófico e avaliar a variabilidade dos volumes com as características mineralógicas do solo;
- II. Definir um fator de atenuação (A_F) para cada camada do solo, e utilizar o A_F médio do solo no cálculo da massa de pesticidas em água doce (M);
- III. Calcular o valor real da recarga anual líquida de água subterrânea (J_w) proposto por Rao, Hornsby e Jessup (1985) com base em dados de precipitação, irrigação e evapotranspiração e aplicar no modelo de Paraiba et al. (2014);
- IV. Realizar análises de águas subterrâneas e superficiais do local de estudo para verificar a presença dos herbicidas estudados e comparar com as massas encontradas nesse trabalho;
- V. Avaliar e desenvolver um fator de atenuação para a carga dos herbicidas voláteis que são liberados para a atmosfera e subtrair da massa que se encontra no solo;
- VI. Analisar a qualidade da matéria orgânica nas áreas de estudo e identificar como ela afeta no comportamento dos herbicidas no volume de água cinza;

REFERÊNCIAS

AIELLO, R. et al. An assessment of the Beerkan method for determining the hydraulic properties of a sandy loam soil. **Geoderma**, 235–236: 300–307, 2014.

ALLAN, J. A. **O Brasil é o maior exportador de água virtual do mundo**. 2010. Entrevista especial com John Anthony Allan. Disponível em: <<https://www.ecodebate.com.br/o-brasil-e-o-maior-exportador-de-agua-virtual-do-mundo-entrevista-especial-com-john-anthony-allan>>. Acesso em: 10 de Fev. de 2017.

ALLEN, B. E. et al. Role of genetic background in the introgressive hybridization of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) with Westslope cutthroat trout (*O. clarkii lewisi*). **Conservation genetics**, v. 17, n. 3, p. 521-531, 2016.

ANGULO-JARAMILLO, R. et al. Field measurement of soil surface hydraulic properties by disc and ring infiltrometers: A review and recent developments. **Soil Tillage Res**, 55:1–29, 2000.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Monografias de Produtos Agrotóxicos**. 2011. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias>>. Acesso em: 10 de Fev. de 2017.

ARAUJO, J. K. S. et al. Caracterização de latossolos amarelos húmicos em um ambiente altimontano na região agreste do estado de Pernambuco, Brasil. **Bioscience Journal**, v. 31, n. 1, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 7.181: Solo - Análise Granulométrica**. Rio de Janeiro, 1984.

BENZIE, J. A. H. CLADOCERA: The Genus *Daphnia* (including *Daphniopsis*) in Dumont, H. J. F. (org.) Guides to the identification of the macroinvertebrates of the continental waters of the world. **Leiden: Backhuys Publishers**, The Netherlands, 376p, 2005.

BLANCO, F. M. G.; VELINI, E. D.; BATISTA FILHO, A. Persistência do herbicida sulfentrazone em solo cultivado com cana-de-açúcar. **Bragantia**, v. 69, n. 1, p. 71-75. 2010.

BLINOVA, I. et al. Ecotoxicity of nanosized magnetite to crustacean *Daphnia magna* and duckweed *Lemna minor*. **Hydrobiologia**, v. 798, n. 1, p. 141-149, 2017.

BOTELHO, A. A. A.; MONTEIRO, A. C. Sensibilidade de fungos entomopatogênicos a agroquímicos usados no manejo da cana-de-açúcar. **Bragantia**, v. 70, n. 2, p. 361-369, 2011.

BRASIL. **Lei nº 7.802**, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L7802.htm. Acesso em: 27/07/2017.

BRASIL. **Lei nº 12.305**, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre>>. Acesso em: 27/07/2017.

BRENTANO, A. C. et al. **Efeito de pesticidas utilizados na cultura da videira sobre ácaro predador neosius californicus (acari: phytoseiidae), ao nível de laboratório**. In: Seminário de Iniciação Científica, 2016, 43 p.

BROOKS, R.H.; COREY, C.T. **Hydraulics properties of porous media**. Hydrol. Paper 3., Colorado State University, Fort Collins, 1964.

BURDINE, N.T. **Relative permeability calculation from pore size distribution data**. Petr.Trans. AmInst. Min.Metall. Eng.198: 71–77, 1953.

CAMPOS, J. F. F. A. et al. **Avaliação da toxicidade das águas do rio Cubatão (Norte)-Joinville, SC, com base em ensaios ecotoxicológicos com Daphnia magna**. 87 p. Dissertação de mestrado (Mestrado em Ecologia). Universidade do Minho – Escola de Ciências, Braga, Portugal, 2015.

CARNEIRO, F. F.; PIGNATI, W.; RIGOTTO, R. M. **Dossiê ABRASCO – Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. Parte 1 - Agrotóxicos, Segurança Alimentar e Nutricional e Saúde. Rio de Janeiro: ABRASCO, 2015.

CARRA, S. H. Z.; SCHNEIDER, V. E. Pegada hídrica cinza dos suínos abatidos no Corede Serra/RS – Brasil. **Scientia Cum Industria**. v. 3. n. 2, p 55-58, 2015.

CHAPAGAIN, A. K.; HOEKSTRA, A. Y. The blue, green and grey water footprint of rice from production and consumption perspectives. **Ecological Economics**, v 70, 2010.

CHAPAGAIN, A. K.; HOEKSTRA, A. Y. **The global component of freshwater demand and supply: An assessment of virtual water flows between nations as a result of trade in agricultural and industrial products**. Water International, v.33, p.19-32, 2008.

CHAPAGAIN, A. K. et al. **Globalisation of water: opportunities and threats of virtual water trade**. A.A. Balkema Publishers, Taylor & Francis Group Leiden, 2006.

CHILDS, E.C.; COLLINS-GEORGE, C. **The permeability of porous media**. Proc. R. Soc. London Ser. A 201:393–405, 1950.

CHRISTOFFOLETI, P. J. et al. Manejo de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar: novas moléculas herbicidas. **II Simpósio de Tecnologia de Produção de Cana-de-açúcar**, p. 11, 2005.

COLTRO, L.; KARASKI, T. U. **Pegada Hídrica: do conceito à normatização**. Informativo CETEA. Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens. v. 27, n. 1. 2015.

COMPAGNON, A. M. et al. Operational uniformity for a sugarcane planter. **African Journal of Agricultural Research**, v. 12, n. 11, p. 953-962, 2017.

CONSELHO DE INFORMAÇÕES SOBRE BIOTECNOLOGIA – CIB. **Guia da cana-de-açúcar: avanço científico beneficia o país**. São Paulo: CIB, 2009.

CORREIA, N. M.; ZEITOUN, V. Controle químico de melão-de-são-caetano em área de cana-soca. **Instituto Agronômico de Campinas (SciELO)**, v. 69, n. 2, p. 329–337, 2008.

CPRM - Serviço Geológico do Brasil. Projeto cadastro de fontes de abastecimento por água subterrânea. **Diagnóstico do município de Igarassu, estado de Pernambuco**. Recife: CPRM/PRODEEM, 2005.

CRISPIM, J. E. Manejo correto da cana é essencial para alta produtividade. **Revista Campo & Negócios**, Uberlândia, v.1, n. 37, p. 16-18, 2006.

DA MATTA, M. E. M. **Índice de perigo para subsidiar a aplicação de lodo de esgoto em solo agrícola**. Tese (Doutorado) - Faculdade de Medicina, Universidade de São Paulo, São Paulo, 100p, 2011.

DA ROCHA, S. P. et al. Propriedades físicas do solo e crescimento de eucalipto implantado em diferentes métodos de preparo do solo. **Scientia Forestalis**, v. 43, n. 108, p. 965-977, 2015.

DE ANDRADE LIMA, D. Estudos fitogeográficos de Pernambuco. **Anais da academia Pernambucana de ciência agrônômica**, v. 4, p. 243-274, 2014.

DE ANDRADE LIMA, R. B. et al. **Sucessão ecológica de espécies arbóreas, Igarassu, PE**. In: VIII Simpósio de Pós-Graduação em Ciências Florestais. 2014.

DE CONDAPPA, D.; SORIA, J. M. **Méthode Beerkan. Caractérisation des propriétés hydrodynamiques des sols non saturés**. Rapport interne HZNS-LTHE. p.82, 2002.

DEMATTE, J. L. I. Ação do gesso e do calcário na relação cálcio: magnésio do solo e na produtividade da cana-de-açúcar. **Informações Agrônômicas**, v. 136, p. 11-16, 2011.

DE PÁDUA, E. J.; GUERRA, A. R.; ZINN, Y. L. Modelagem da densidade do solo em profundidade sob vegetação nativa em Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, n. 3, 2015.

DEOKATE, T. B.; GAVALI, A. V.; MALI, B. K. Adoption Dynamics of Recommended Sugarcane Technologies in Western Maharashtra. **International Journal of Agriculture Sciences**, v. 7, n. 11, p. 762-766, 2015.

EEC. Technical guidance document on risk assessment in support of Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and the Commission regulation (EC) 1488/94 on risk assessment for existing substances and Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market. **European Commission**, Joint Research Centre, European Chemical Bureau, EUR 20418 EN/4, 2003.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Embrapa Informação Tecnológica. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Embrapa Informação Tecnológica. 627 p. 2.ed. Brasília, DF. 2009.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solos**. 2 ed. rev. e atual. Rio de Janeiro, 1997.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Panorama Fitossanitário – Cultura do milho, Plantas daninhas**. 2014. Disponível em: <<http://panorama.cnpms.embrapa.br/plantas-daninhas>>. Acesso em: 12 set. 2016.

EMPINOTTI, V.; TADEU N. D.; MARTINS R. S. L. Análise crítica da pegada hídrica cinza na produção de celulose. **Revista Ambiente & Água**. v. 8. n. 3. 2013.

EPA (Environmental Protection Agency). **Pesticide safety for farmworkers**. Washington DC: United States Environmental Agency, Office of Pesticide Programs, 1985.

ERCIN, A. E.; ALDAYA, M. M.; HOEKSTRA, A. Y. Corporate Water Footprint Accounting and Impact Assessment: The Case of the Water Footprint of a Sugar-Containing Carbonated Beverage. Twente Water Centre, University of Twente. **Water Resour Manage**, 2010.

FAIRCHILD, J. F. et al. **Comparative sensitivity of Selenastrum capricornutum and Lemna minor to sixteen herbicides**. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, v. 32, n. 4, p. 353-357, 1997.

FAO (Food and Agriculture Organization). **Agricultural database**, 2003. Disponível em: <http://www.fao.org>. Acesso em: 27/07/2017.

FAVARIN, J. L. et al. Correção do magnésio no solo é essencial ao cafeeiro. **Visão Agrícola**, Piracicaba, n. 12, 2013.

FERRARI, L. P.; CARVALHO, L. A. Propriedades físicas do solo em dois sistemas de colheita de cana-de-açúcar. **ANAIS DO ENIC**, 2015. Disponível em: anaisonline.uems.br Acesso: 20/07/2017.

FERREIRA, M. M. **Caracterização física do solo**. In: JONG VAN LIER, Q., ed. Física do Solo. Viçosa, SBSC, 2010. p.1-27.

FIGUEIREDO, M. V. B.; GOMES, E. W. F.; GALDINO A. A. S. Secretaria de Agricultura e Reforma Agrária. **Guia prático para controle de amostras laboratoriais** – Instituto Agrônômico de Pernambuco (IPA). Recife, 90 p., 2013.

FINIZIO, A. et al. Predicting pesticide mix- tures load in surface waters from a given crop. **Agriculture Ecosystems Environment**, 111(1-4): 111-118, 2005.

FLORENTINO, H. O. et al. **Modelo Matemático para plantio e colheita da cana-de-açúcar**. Sociedade Brasileira de Matemática Aplicada e Computacional. CMAC Sudeste. São Paulo-SP, 2013.

FREITAS S. C. **Estimativa da pegada hídrica cinza relativa ao fósforo na bacia hidrográfica do ribeirão Pípiripau (DF/GO)**. 2013. 66p.

FUENTES, C. et al. **Soil water conductivity of a fractal soil**. p. 333–340. In P. Baveye et al. (ed.) *Fractals in soil science*. Lewis Publisher, Boca Raton, FL, 1998

GARCIA, P. H. M.; FRANCO, J. M. B.; SILVA, H. R. Zoneamento da cultura de cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) no Município de Suzanópolis. **Geografia (Londrina)**, v. 26, n. 1, p. 104-117, 2017.

GERBENS-LEENES P. W.; HOEKSTRA A. Y. The water footprint of sweeteners and bioethanol from sugar cane, sugar beet and maize. **Value of Water Research Report Series**. UNESCO-IHE, n. 38, 2005. Disponível em: <www.waterfootprint.org/Reports/Report38-Water-Footprint-sweeteners-ethanol.pdf> Acesso em:

GONÇALVES, A. F. L.; MARTINS, I. L. Níveis de atributos químicos de solo do parque General Iberê de Mattos. **Caderno PAIC**, v. 1, n. 17, p. 145-156, 2016.

GROFF, A. M. **Fatores de produção agropecuária**: Apostila, transparências e notas de aulas. Campo Mourão, Departamento de Engenharia de Produção, Fecilcam, 2010.

GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.8, n. 4, p. 339-357, 1989.

HAVERKAMP, R. et al. **Three-dimensional analysis of infiltration from the disc infiltrometer**: Physically based infiltration equation. *Water Resource Research*, n. 30, p. 2931-2935, 1994.

HAVERKAMP, R. et al. **Hydrological and thermal behaviour of the vadose zone in the area of Barrax and Tomelloso (Spain): Experimental study, analysis and modeling**. Project UE n8 EV5C-CT 92 00 90, 1996.

HAVERKAMP, R. et al. **Scaling of the Richards equation and its application to watershed modeling**. In: Sposito, G. (ed.). *Scale dependence and scale invariance in hydrology*. Cambridge: Cambridge University Press, p. 190–223, 1999.

HAVERKAMP, R.; PARLANGE, J. Y. Predicting the water-retention curve from particle size distribution: I Sandy soils without organic matter. **Soil Science**, v.1, n.142, p.325–339, 1986.

HOEKSTRA, A. Y.; HUANG, P. Q. **Virtual water trade: A quantification of virtual water flows between nations in relation to international crop trade**. *Value of water research report series*. Institute for Water Education. UNESCO-IHE, 66p. 2002.

HOEKSTRA, A. Y. **Virtual water trade: Proceedings of the International Expert Meeting on Virtual Water Trade**. UNESCO-IHE, n.12. 239 p. 2003.

HOEKSTRA, A. Y.; CHAPAGAIN, A. K. **Water footprints of nations: Water use by people as a function of their consumption pattern**. *Water and Resource Management*, v.21, p.35-48, 2005.

HOEKSTRA, A. Y. et al. **Manual de avaliação da pegada hídrica: estabelecendo o padrão global**. Water Footprint Network, 224 p. 2011.

HOEKSTRA A. Y.; FRANKE, N. A.; BOYACIOGLU H. **Grey water footprint accounting: Tier 1 supporting guidelines**. Value of Water Research Report Series n. 65. 64 p. 2013.

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

IBAMA – Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Aspectos gerais da hidrobiologia do Litoral Norte de Pernambuco – Brasil**. In: Renaldo Tenório de Moura. Brasília: Ibama, 2009.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola**. Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em: 01/05/2017.

IGNÁCIO, G. M. Toxicidade de cobre em células de *Selenastrum Capricornutum* Printz (Chlorococcales, Chlorophyceae). Monografia Graduação. Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências da Terra, Centro de Estudos do Mar, Curso de Graduação em Oceanografia. Pontal do Paraná – PR, 2004.

ISO **14046**: Environmental management: Water footprint: principles, requirements and guidelines. Geneva, Suíça, 2014. 33p.

JACQUES, D.; MOHANTY, B.P; FEYEN, J. Comparison of alternative methods for deriving hydraulic properties and scaling factors from single-disc tension infiltrometer measurements. **Water Resour. Res**, 38:25.1–25.14, 2002.

JARVIS, N. J. et al. Indirect estimation of near-saturated hydraulic conductivity from readily available soil information. **Geoderma** 108: 1–17, 2002

JUNIOR A. R. G.; TORREZAN M. A.; SANTOS S. R. **Manejo de Plantas Daninhas na Cultura da Cana de açúcar**. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – ESALQ/USP. Piracicaba. 16 p. 2011.

JURY, W. A.; GARDNER, W. R.; GARDNER, W. H. **Soil physics**. John Wiley & Sons, Inc, NY, USA. 328 p. 1992.

LASSABATÈRE, L. et al. Beerkan Estimation of Soil Transfer parameters through infiltration experiments-BEST. **Soil Science Society of America Journal**. v.70, p.521-532. 2006.

LIU, H. H. Generalization of the Darcy-Buckingham Law: Optimality and Water Flow in Unsaturated Media: Fluid Flow in the Subsurface. **Springer International Publishing**, 2017. p. 45-102.

LUGOSH D.; DAL FORNO M. A. R. **Aplicação da metodologia para o calculo da pegada hídrica operacional** – empresa exportadora de chás – SRI LANKA. In: X Encontro da Sociedade Brasileira de Economia Ecológica. Vitória, ES, Brasil, 2013. 21p.

MA, J. et al. Virtual versus real water transfers within China. *Philosophical Transactions of the Royal Society. Biological Sciences*, v. 361, p.835-842, 2006.

MAFRA, M. S. H. et al. Atributos químicos do solo e estado nutricional de videira Cabernet Sauvignon (*Vitis vinifera* L.) na Serra Catarinense. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, v. 1, n.10, p.44-53, 2014.

MAIA, G. N.; LIMA, M. R. **Experimentoteca de solos: cargas do solo**. 2014. Disponível em: <http://www.escola.agrarias.ufpr.br/index_arquivos/experimentoteca.htm>. Acesso em: 20/07/2017

MARIN, F. R. et al. Climate change impacts on sugarcane attainable yield in Southern Brazil. **Climatic Change**, v.1, p.1-13, 2012.

MARIN, F. R. Solo. **Agência Embrapa de Informações Tecnológicas**. 2015. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-deacucar/arvore/html>> Acesso em: 21/07/2017.

MARIN, F. R.; NASSIF, D. S. P. Mudanças climáticas e a cana-de-açúcar no Brasil: Fisiologia, conjuntura e cenário futuro. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.1 7, n. 2, p. 232-239, 2013.

MARQUARDT, D. W. An algorithm for least squares estimation on non linear parameters. **SIAM Journal of applied Mathematics**, v.11, p.431-441, 1963.

MEKONNEN, M. M.; HOEKSTRA, A. Y. National water footprint accounts: the green, blue and grey water footprint of production and consumption. **Value of Water Research Report Series UNESCO-IHE**. n. 50, 2011a.

MEKONNEN, M. M.; HOEKSTRA, A. Y. The green, blue and grey water footprint of crops and derived crop products. **Hydrology and Earth System Sciences**, v.15, p.1577-1600, 2011b.

MELO, A.; ARAÚJO, A. A. M.; ALVES, M. Flora da Usina São José, Igarassu, Pernambuco: Aristolochiaceae and Piperaceae. **Rodriguésia**, v. 64, n. 3, p. 543-553, 2013.

MILLINGTON, R.J.; QUIRK, J.P. **Permeability of porous solids**. *Trans. Faraday Soc.* 57:1200–1206, 1961.

MINASNY, B.; MCBRATNEY, A. B. The efficiency of various approaches to obtaining estimates of soil hydraulic properties. **Geoderma**, 107:55–70, 2002.

MORAES, V. H. D. F. Controle do capim gengibre em seringais adultos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira (SciELO)**, v. 14, n. 1, p. 19–24, 1979.

MUALEM, Y. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. **Water Resources Research**. 12:513–522, 1976.

NOVACANA. **A produção de cana-de-açúcar no Brasil (e no mundo)**. Curitiba, 2015. Disponível em: < <https://www.novacana.com/cana/producao-cana-de-acucar-brasil-e-mundo/> >. Acesso em: 29 de abril de 2017.

OLIVEIRA, E. C. de; PEREIRA, R. S.; GASPAR, M. A. Implementação de certificação ambiental better sugarcane initiative - Bonsucro: Estudo de Caso de Empresa do Setor Sucroenergético. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, v. 4, n. 2, 2013.

OPS (Organização Pan-americana da Saúde). **Manual de vigilância da saúde de populações expostas a agrotóxicos**. Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância Sanitária. Brasília: Organização Pan-americana da Saúde/OMS, 1996.

PADRÓN, R. A. R. et al. Caracterização físico-hídrica do solo argissolo amarelo para estabelecimento de projeto e manejo da irrigação. **Acta Iguazu** v. 4, n. 1, p. 36-47, 2015.

PARAIBA, L. C. et al. Mathematical model to estimate the volume of grey water of pesticide mixtures. **Spanish Journal of Agricultural Research**. v. 2, n. 12, p. 509-518, 2014.

PARAIBA, L. C.; SPADOTTO, C. A. Soil temperature effect in calculating attenuation and retardation factors. **Chemosphere**, v. 48, n. 9, p. 905-912, 2002.

PERES, F.; MOREIRA J. C.; DU BOIS G. S. **Agrotóxicos, saúde e ambiente: uma introdução ao tema**. Fiocruz, Rio de Janeiro, p; 21-41, 2003.

PERES, F. **É Veneno ou é Remédio? Os desafios da comunicação rural sobre agrotóxicos**. Dissertação de mestrado, Rio de Janeiro: Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz, 1999.

PROCHNOW, L. I.; CASARIN, V.; STIPP, S. R. Boas práticas para uso eficiente de fertilizantes. **Piracicaba: IPNI**, v. 1, p. 362, 2010.

PROCÓPIO, S. O. et al. **Manejo de plantas daninhas na cultura da Cana-de-açúcar**. Viçosa, MG, 2003. 150p.

RAIMBAULT, G. **Diffusivité et conductivité hydrauliques de matériaux ou sols non saturé en eau**. Bull. Labo. P. et Ch. 145:125–132, 1986.

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

RIBEIRO FILHO, A. A. **Impactos do sistema agrícola itinerante sobre os solos de remanescente de Mata Atlântica com uso e ocupação por comunidades quilombolas no Vale do Ribeira (São Paulo, Brasil)**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2015.

ROMAGUERA, M. et al. Potencial of using remote sensing techniques for global assessment of water footprint of crops. **Journal Remote Sensing**, v.2, p.1177-1196, 2010.

ROSSETTO, R.; SANTIAGO, A. D. Plantio de Cana de Açúcar. **Agência Embrapa de Informações Tecnológicas**. 2015. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br>> Acesso em: 20/07/2017.

SALVADOR, J. T.; CARVALHO, T. C.; LUCCHESI, L. A. C. Relações cálcio e magnésio presentes no solo e teores foliares de macronutrientes. **Revista Acadêmica: Ciência Animal**, v. 9, n. 1, 2017.

SALVIANO, A. M. et al. Potencialidades e Limitações para o uso agrícola de solos arenosos na região semiárida da Bahia. **MAGISTRA**, v. 2, n. 28, p. 137-148, 2017.

SAVOY, V. L. T. **Classificação dos Agrotóxicos**. In: Instituto Biológico, São Paulo, v.73, n.1, p.91-92, 2011.

SAUSSE C. On the water footprint of energy from bio- mass: a comment. **Ecol Econ**, n. 71, p. 1-3, 2011

SILVA, F. L. S. et al. **Efeitos de estresses bióticos sobre os parâmetros ecofisiológicos e componentes de produção de quatro variedades de cana-de-açúcar**. 2015.

SILVA, M. M. S.; FAY, E. F. **Agrotóxicos e Ambiente**. Embrapa Informação Tecnológica. Brasília-DF, 480 p., 2004.

SILVA, V. de P. R. et al. Uma medida de sustentabilidade ambiental: pegada hídrica. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, p.100-105, 2013a.

SILVA, V. de P. R. et al. Pegada hídrica de indivíduos com diferentes hábitos alimentares. **Revista Ambiente & Água**, v. 8, p.250-262, 2013b.

SILVA, V de P. R. et al. Medições e modelagem da pegada hídrica da cana-de-açúcar cultivada no Estado da Paraíba. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 6, p. 521-526, 2015.

SIMUNEK, J. et al. Using an inverse method to estimate the hydraulic properties of crusted soils from tension-disc infiltrometer data. **Geoderma**, 86:61–81, 1998.

SOUZA, E. S. et al. Hydrodynamic characterization of soils: application of the Beerkan method. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 12, n. 2, p. 128-135, 2008.

SOUZA, T. A.; COHIM, E. H. B. Volume de água cinza da mistura de herbicidas utilizados na cultura do café no Brasil. **XIII Simpósio de Recursos Hídricos do Nordeste**, Aracajú-SE, 2015.

SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F.; HORNSBY, A. G. Pesticide leaching potential assessment in multilayered soils. **Pesticidas: revista de eco toxicologia e meio ambiente**, v. 12, 2002.

SPADOTTO, C. A. et al. Fundamentos e aplicações da modelagem ambiental de agrotóxicos. **Embrapa Monitoramento por Satélite-Documentos (INFOTECA-E)**, 2010.

STAUT, L. A. **Condições dos solos para o cultivo de cana-de-açúcar**. 2006. Disponível em: <http://www.infobibos.com/Artigos/2006_2/CanaSolo/index.htm>. Acesso em: 27/07/2017

UNICA. **Setor Sucroenergético - Mapa da Produção**. Disponível em: <http://www.unica.com.br>. Acesso em: 13 Fev. 2017.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - CEPEA Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada: **Relatório PIB agro - Brasil**. Disponível em: <<http://www.cepea.esalq.usp.br/comunicacao/Cepea>>. Acesso em: 17 de novembro de 2016.

USDA - UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. World Agriculture Production. **Circular Series**, p. 5-16, 2016. Disponível em: Acesso em: 18/07/2016.

USINA SÃO JOSÉ – USJ. **Institucional, Infraestrutura e Produtos**. Disponível em: <<http://www.usinasaojose.com.br/pt/usina/infraEstrutura>>. Acesso em: 10/01/2017

VALIM, W. C.; PANACHUKI, E. Perdas de solo e de água em argissolo cultivado com soja sob diferentes sistemas de manejo. **Anais do ENIC**, v. 1, n. 2, 2015.

VAN GENUCHTEN, M.T. A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. **Soil Science Society America Journal**. 44:892:898, 1980.

WALKLEY, A.; BLACK, I.A. An examination of the degtyareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Science**, Baltimore, v.37, p.29-38, 1934.

WHO (World Health Organization). **Public health impact of pesticides used in agriculture**. Geneva: World Health Organization, 1990.

YOO-IAM, Manee Karn; CHAICHANA, Ratcha; SATAPANAJARU, Tunlawit. Toxicity, bioaccumulation and biomagnification of silver nanoparticles in green algae (*Chlorella* sp.), water flea (*Moina macrocopa*), blood worm (*Chironomus* spp.) and silver barb (*Barbonymus gonionotus*). **Chemical Speciation & Bioavailability**, v. 26, n. 4, p. 257-265, 2014.

ANEXO

Usina São José S/A

ATRC_316

Período : 28/11/2015 a 04/10/2016

Impresso para todos(as) Fazenda

Talhão: 571

Aplicação de Insumos/Mistura
Data / Fazenda / Talhão / Variedade / Mistura / Insumo

04/10/20 13:49:59 Página : 1

PIMS C/S®

Data...:	Fazenda...:	Talhão	Variedade	Boletim	Mistura	Insumo	Grup.Ins	Sist.Aplic	Consumo Total	Dose				Área				
										Aplicada	Recomendada	Diferença	%	Insumo	Local	% Unid		
07/12/2015	73 Campinas																	
		571	SP 813250	1096781		Agua Dinamic	DIL HERB	ADEF ADEF	1.779.000 17,790	150.000 1,500	150.000 1,500	0.000 0,000	0,00 0,00	11,86 11,86	11,86 11,86	100,00 100,00	LT KG	
19/01/2016	73 Campinas																	
		571	SP 813250	1098857		Agua ZAPP QI MagnusBR 4X5 KG	DIL HERB HERB	ADEF ADEF ADEF	400.000 3,000 0,500	110,192 0,826 0,137	200.000 3,000 0,500	-89,808 -2,174 -0,363	-44,90 -72,47 -72,60	3,63 3,63 3,63	11,86 11,86 11,86	30,61 30,61 30,61	LT LT KG	
20/01/2016	73 Campinas																	
		571	SP 813250	1098959		17-00-24	ADUC	ADEF	5.046.000	458,727	470.000	-11,273	-2,40	11,00	11,86	92,75	kg	
30/03/2016	73 Campinas																	
		571	SP 813250	1102871		Agua Helmozone 20 LT 1X20 MagnusBR 4X5 KG	DIL DEF HERB	ADEF ADEF ADEF	300.000 1,500 0,300	174,418 0,872 0,174	200.000 1,000 0,200	-25,582 -0,128 -0,026	-12,79 -12,80 -13,00	1,72 1,72 1,72	11,86 11,86 11,86	14,50 14,50 14,50	LT LT KG	
		571	SP 813250	1102872		Agua ARTYS	DIL HERB	ADEF ADEF	360.000 2,300	133,333 0,851	200.000 1,000	-66,667 -0,149	-33,33 -14,90	2,70 2,70	11,86 11,86	22,77 22,77	LT LT	
		571	SP 813250	1102873		Agua Arreio Pasto	DIL HERB	ADEF ADEF	300.000 3,700	136,363 1,681	200.000 2,000	-63,637 -0,319	-31,82 -15,95	2,20 2,20	11,86 11,86	18,55 18,55	LT LT	
		571	SP 813250	1102874		Roundup WG Agua	HERB DIL	ADEF ADEF	5.000 400.000	2,380 189,573	2.500 200.000	-0,120 -10,427	-4,80 -5,21	2,10 2,11	11,86 11,86	17,71 17,79	KG LT	
17/05/2016	73 Campinas																	
		571	SP 813250	1105073		Roundup WG Agua	HERB DIL	ADEF ADEF	5.000 400.000	2,369 189,573	2.500 200.000	-0,131 -10,427	-5,24 -5,21	2,11 2,11	11,86 11,86	17,79 17,79	KG LT	
		571	SP 813250	1105074		Agua Helmozone 20 LT 1X20 MagnusBR 4X5 KG	DIL DEF HERB	ADEF ADEF ADEF	620.000 2.500 0,500	238,461 0,961 0,192	250.000 1,000 0,200	-11,539 -0,039 -0,008	-4,62 -3,90 -4,00	2,60 2,60 2,60	11,86 11,86 11,86	21,92 21,92 21,92	LT LT KG	
		571	SP 813250	1105075		Agua Helmozone 20 LT 1X20	DIL DEF	ADEF ADEF	1.425.000 5,700	247,826 0,991	250.000 1,000	-2,174 -0,009	-0,87 -0,90	5,75 5,75	11,86 11,86	48,48 48,48	LT LT	
26/08/2016	73 Campinas																	
		571	SP 813250	1109861		REGULUX CANA (Acido Agua Helmozone 20 LT 1X20)	HERB DIL DEF	ADEF ADEF ADEF	0,200 600.000 3,000	0,050 150.000 0,750	0,050 200.000 1,000	0,000 -50,000 -0,250	0,00 -25,00 -25,00	4,00 4,00 4,00	11,86 11,86 11,86	33,73 33,73 33,73	lts LT LT	
		571	SP 813250	1109862		Agua TRUPER	DIL HERB	ADEF ADEF	200.000 3,000	185,185 2,777	200.000 3,000	-14,815 -0,223	-7,41 -7,43	1,08 1,08	11,86 11,86	9,11 9,11	LT LT	