



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologias e Ciências
Instituto de Química

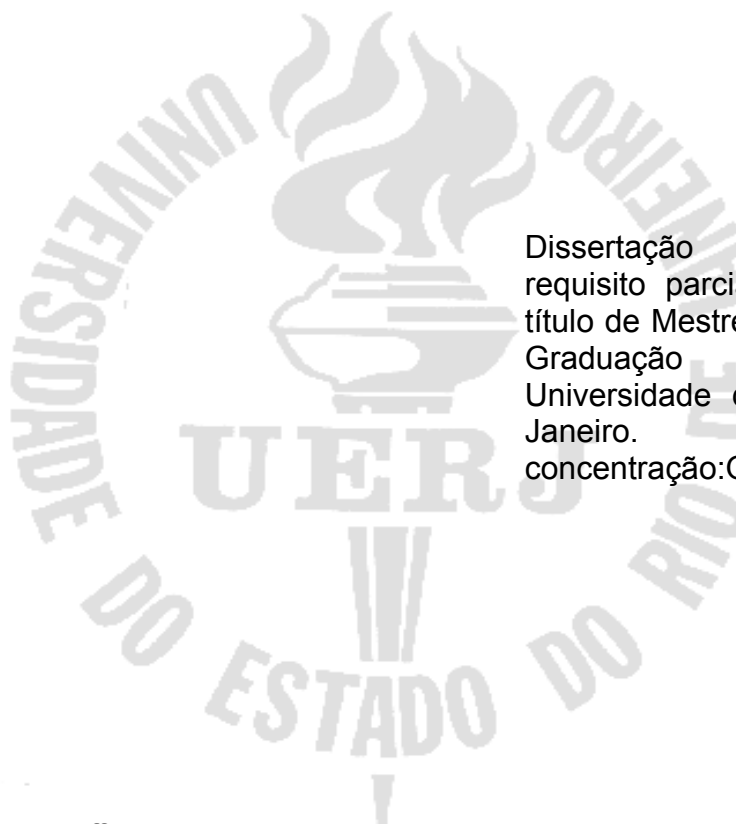
Maria Elena Arcanjo

**Monitoramento do agrotóxico mancozeb no solo em diferentes
sistemas de plantios de tomate**

Rio de Janeiro
2007

Maria Elena Arcanjo

**Monitoramento do agrotóxico mancozeb no solo em diferentes sistemas de
plantios de tomate**



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Ambiental.

Orientadora: Prof^a. Mônica Regina Marques Palermo de Aguiar

Rio de Janeiro
2007

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/BIBLIOTECA CTC/Q

A668 Arcanjo, Maria Elena
Monitoramento do Agrotóxico Mancozeb no Solo em
Diferentes Sistemas de Plantios de Tomate. / Maria Elena
Arcanjo. - 2007.
116f.

Orientador: Mônica Regina Marques Palermo de Aguiar
Co-orientador: Daniel Vidal Pérez.
Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do
Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Fungicidas – Teses. 2. Solos – contaminados – Teses.
3. Solos – Teor de pesticidas – Teses. 4. Tomate – cultivos –
Teses. I. Aguiar, Mônica Regina Marques Palermo de. II. Pérez,
Daniel Vidal. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química. IV. Título.

CDU 632.952

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

Assinatura

Data

Maria Elena Arcanjo

**Monitoramento do agrotóxico mancozeb no solo em diferentes sistemas de
plantios de tomate**

Dissertação apresentada, como
requisito parcial para obtenção do
título de Mestre ao Programa de Pós-
Graduação do Instituto de Química,
da Universidade do Estado do Rio de
Janeiro. Área de
concentração: Química Ambiental.

Aprovado em 13 de novembro de 2007
Banca Examinadora:

Prof^a. Mônica Regina Marques Palermo de Aguiar (Orientadora)
Instituto de Química da UERJ

Dr. Daniel Vidal Pérez (Co-orientador)
EMBRAPA/SOLOS/RJ

Prof. Luiz Claudio de Santa Maria
Instituto de Química da UERJ

Dr. Josino Costa Moreira
FIOCRUZ

Rio de Janeiro
2007

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais
João e Aurora
com saudades.

AGRADECIMENTOS

- A Deus, pela vida! À minha família pelo Amor e as oportunidades.
- Em especial à minha orientadora, Professora Mônica Regina Marques Palermo de Aguiar, pela amizade, competência, dedicação e total apoio durante todas as etapas deste trabalho e que muito me ensinou desde o início da minha nova jornada.
- Ao co-orientador Daniel Vidal Pérez pela competência, atenção e total apoio durante toda a realização deste trabalho.
- Ao futuro geólogo Ítalo Moreira da Costa Marques e ao técnico Gustavo Klotz Tato da Embrapa/Solos pela colaboração na coleta das amostras.
- Às amigas Lúcia Helena Pinto Bastos e Adherlene Vieira Gouveia pela oportunidade do treinamento no INCQS / FIOCRUZ.
- Ao Profº. Luiz Claudio de Santa Maria pela amizade e atenção na realização deste trabalho.
- Ao Profº. Sérgio Machado Corrêa pela amizade, atenção e pelo apoio técnico na realização experimental.
- Ao amigo Cláudio Nogueira Vignoli, pela presença sempre constante, companheirismo e pelo apoio em todos os momentos da realização deste trabalho.
- Às colegas de laboratório Adriana Azedias e Maria Dolores, pela amizade e colaboração constante demonstradas durante toda a realização experimental.

- À Rita Maria Pinho Sá, pela amizade e atenção às análises de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).
- Aos funcionários da Biblioteca do Instituto de Química, Elisabeth Costinha, Lúcia Maria e Silvio Sandro pela amizade e atenção.
- A todos os colegas do laboratório de Tecnologia Ambiental e do curso de pós-graduação pela amizade e que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.
- À amiga Araci Barreto, pela amizade e total apoio na configuração, durante a elaboração dessa dissertação.

RESUMO

ARCANJO, Maria Elena. Monitoramento *do agrotóxico mancozeb no solo em diferentes sistemas de plantios de tomate*. 2007. 116f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

O presente trabalho tem por objetivo monitorar o agrotóxico Mancozeb[®] no solo em diferentes sistemas de plantios de tomate utilizando a metodologia de decomposição dos ditiocarbamatos (DTCs) com geração de dissulfeto de carbono (CS₂). Este método é amplamente utilizado na determinação dos resíduos de DTCs em alimentos, tendo sido adaptado para trabalhar com amostras de solo artificiais e reais. O método foi avaliado utilizando amostras contaminadas artificialmente a partir de uma amostra de solo controle, proveniente da Amazônia. A contaminação foi realizada com uma solução de campo (2 g.L⁻¹ em água) do agrotóxico Manzate[®] 800 (Mancozeb[®]). A partir do momento em que foram determinadas as condições ideais de operação do método de decomposição dos DTCs, analisou-se o teor de Mancozeb[®] em amostras reais, provenientes de uma área cultivada com tomate, no Município de São José de Ubá (RJ), sob sistemas de Plantios Convencional, Mínimo e Direto. Foi possível constatar a presença de teores de Mancozeb[®] nas amostras reais de solo em estudo, coletadas nas profundidades 0 - 5 cm; 5 - 10 cm; 10 - 20 cm e 20 - 40 cm. Os resultados mostraram que os solos provenientes dos sistemas convencional e mínimo apresentaram, na camada superficial, um teor de Mancozeb[®] de (7,44 mg.kg⁻¹ e 5,70 mg.kg⁻¹) superior ao obtido no sistema direto, que apresentou teores de (1,14 mg.kg⁻¹ e 1,95 mg.kg⁻¹) de Mancozeb[®].

Palavras-chave: Fungicidas. Solos contaminados. Solos-Teor de pesticidas. Tomate-cultivos.

ABSTRACT

The present work aims to evaluate Mancozeb[®] pesticide monitoring on the ground in different systems of tomato seeding using the methodology of decomposition of dithiocarbamates (DTCs) with carbon disulfide (CS₂) generation. This method is widely used to determinate DTCs residues in foods and it was adapted to work with artificial and real soil samples. The method was evaluated using artificially contaminated samples from a control soil sample proceeding from Amazônia. The contamination was carried out with a field solution (2 g.L⁻¹ in water) of Manzate[®] 800 (Mancozeb[®]). From the moment the operational conditions of decomposition method of the DTCs were determined, the content of Mancozeb[®] was analyzed in real samples proceeding from an area cultivated with tomato, in São Jose de Ubá city (Rio de Janeiro), under Conventional, Minimum and Direct systems of seeding. It was possible to evidence Mancozeb[®] content in the real samples collected in 0 - 5 cm; 5 -10 cm; 10 - 20 cm and 20 - 40 cm depths. The results showed the soil samples proceeding from conventional and minimum systems (7.44 mg.kg⁻¹ e 5.70 mg.kg⁻¹) seeding presented Mancozeb[®] content on the ground surface in higher level than the one obtained in direct system (1.14 mg.kg⁻¹ e 1.95 mg.kg⁻¹).

Keywords:Fungicides. Contaminated soils. Soils-pesticide level. Tomato seeding.

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	21
1.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
1.1	Agrotóxicos	26
1.1.1	<u>Fungicidas</u>	27
1.1.2.	<u>Mancozeb[®] e suas características</u>	31
1.1.3	<u>Metodologias utilizadas para a determinação dos DTCs</u>	32
1.2	Solo	37
1.2.1	<u>Composição do solo</u>	38
1.2.2	<u>Horizontes do solo</u>	40
1.2.3	Propriedades físico-químicas do solo	42
1.2.3.1	Capacidade de troca catiônica de solos	42
1.2.4.	<u>Impacto ambiental de agrotóxicos no solo</u>	44
1.2.5.	<u>Comportamento dos agrotóxicos no solo</u>	45
1.2.5.1	Retenção dos agrotóxicos no solo	45
1.2.5.2	Transporte dos agrotóxicos no solo	46
1.2.5.3	Transformação dos agrotóxicos no solo	48
1.2.5.3.1	Degradação do Mancozeb [®] no solo	49
2	OBJETIVO	52
3	MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1	Produtos químicos	53
3.2	Equipamentos	54
3.3	Procedimentos	56
3.3.1	<u>Agrotóxico utilizado (Manzate[®] 800) para os testes preliminares em laboratório</u>	56
3.3.2	<u>Área de estudo</u>	56
3.3.2.1	Amostra de solo controle	57
3.3.3	<u>Amostragem</u>	57

3.3.3.1	Descrição das atividades de plantio pelos sistemas propostos pelo projeto da Embrapa/Solos	59
3.3.4	<u>Caracterização dos parâmetros físicos e químicos do solo</u>	63
3.3.4.1	Análises químicas	63
3.3.4.2	Análises físicas	69
3.3.4.3	Determinação do teor de umidade das amostras em estudo	71
3.3.5	<u>Metodologia para extração do Mancozeb® do solo</u>	71
3.3.5.1	Procedimento de limpeza da vidraria	71
3.3.5.2	Digestão do Mancozeb®	72
3.3.5.3	Preparo das soluções utilizadas na digestão	73
3.3.5.4	Avaliação do método utilizando amostra de solo controle	76
3.3.5.5	Espectroscopia na região do infravermelho	78
3.3.5.6	Análise elementar do Mancozeb® (C, H, N e S)	79
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	80
4.1	Caracterização dos solos	80
4.1.1	<u>Caracterização do solo do Município de Benjamin Constant (amostra controle)</u>	80
4.1.1.1	Caracterização física	80
4.1.1.2	Caracterização química	81
4.1.2	<u>Caracterização do solo do Município de São José de Ubá (Vila Barro Branco)</u>	81
4.1.2.1	Caracterização química do LVA sob Mata e sob cultivos	82
4.2	Caracterização do Manzate® 800	85
4.3	Testes preliminares com a amostra controle	87
4.3.1	<u>Avaliação do método com a amostra controle contaminada artificialmente</u>	89
4.4	Monitoramento do Mancozeb® na lavoura de tomate e sob Mata	92
4.4.1	<u>Extração de Mancozeb® nas amostras reais de solo sob Mata</u>	92
4.4.2	<u>Resultados da extração de Mancozeb® nos respectivos</u>	

	<u>sistemas de plantios</u>	93
4.4.3	<u>Comparação entre os três sistemas de tratamento para o plantio de</u> <u>tomate</u>	97
4.4.3.1	Correlação do Mn e Zn	99
5.	CONCLUSÕES	102
6.	SUGESTÕES	103
	R EFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104
	ANEXO	115

LISTA DE FIGURAS

• Figura 1.1 - Volume de importações (t) de ingredientes ativos de agrotóxico 2002-2005	22
• Figura 1.2 - Preparação do agrotóxico sem a utilização de (EPI)	24
• Figura 1.3 - Manejo inadequado de agrotóxicos na região de São José de Ubá	24
• Figura 1.4 - Manejo adequado de agrotóxicos na região de São José de Ubá	25
• Figura 2.1 - Fórmula estrutural do pentaclorofenol (PCP)	27
• Figura 2.2 - Fórmula estrutural do dimetilditiocarbamato (DMDC) e do etileno bis-ditiocarbamato (EBDC): $Me = Mn^{2+}; Zn^{2+}; Fe^{2+}$ etc	28
• Figura 2.3 - Decomposição de um ditiocarbamato típico	34
• Figura 2.4 - Principais áreas de ocorrência de Latossolos Amarelos e Vermelho-Amarelos no Brasil	38
• Figura 2.5 - Camadas de um perfil genérico do solo	40
• Figura 2.6 - Formação dos horizontes do solo	41
• Figura 2.7 - Esquema da troca dos íons entre as lâminas de um argilomineral	42
• Figura 2.8 - Mecanismo da troca catiônica da matéria orgânica	43
• Figura 2.9 - Transporte dos agrotóxicos	48
• Figura 2.10 - Principais produtos da degradação do Mancozeb [®] no solo por hidrólise, degradação biológica ou fotólise	50
• Figura 4.1 - Agrotóxico comercial Manzate [®] 800	56
• Figura 4.2 - Localização da área de estudo	57
• Figura 4.3 - Equipamento para coleta de solo – trado	58
• Figura 4.4 - Tomate envarado	59
• Figura 4.5 - Sistema de irrigação com mangueirão	60
• Figura 4.6 - Marcação de curva de nível	61
• Figura 4.7 - Terraceamento com junta de bois	61

• Figura 4.8 - Tomate com fitilho	62
• Figura 4.9 - Sistema de irrigação por gotejamento	63
• Figura 4.10 - Vidraria específica para a determinação de ditiocarbamatos	72
• Figura 4.11 - Aparelho utilizado em laboratório	73
• Figura 4.12 - Curva de calibração da solução padrão de dissulfeto de carbono em 435 nm	76
• Figura 5.1 - Espectro de infravermelho qualitativo do agrotóxico Mancozeb [®]	87
• Figura 5.2 - Comparação dos três sistemas de plantio na cultura de tomate (Plantio Convencional, Mínimo e Direto)	98
• Figura 5.3 - Correlação do Mn e Zn na extração Mehlich-1	100
• Figura 5.4 - Correlação do Mn e Zn na extração DTPA	100

LISTA DE TABELAS

• Tabela 2.1 - Ditiocarbamatos mais utilizados como fungicidas	29
• Tabela 2.2 - Propriedades físico-químicas do fungicida Mancozeb [®]	32
• Tabela 2.3 - Limites Máximos de Resíduos (LMRs) em teores de CS ₂ para o Mancozeb [®] definidos pela ANVISA (2007)	35
• Tabela 2.4 - Composição média dos principais componentes presentes no ar atmosférico e no ar do solo	40
• Tabela 4.1 - Teor da umidade atual do solo LVA (solo seco)	71
• Tabela 4.2 - Valores utilizados para a construção da curva da solução padrão do CS ₂ pelo método espectrofotométrico	75
• Tabela 5.1 - Caracterização da textura física da terra fina (solo Amazônico)	81
• Tabela 5.2 - Caracterização química do Cambissolo Háplico Alumínico (CHA)	81
• Tabela 5.3 - Caracterização da textura física da terra fina do LVA	82
• Tabela 5.4 - Caracterização química do LVA sob Mata e sob cultivos	83
• Tabela 5.5 - Extração dos solos sob Mata e sob cultivos por solução de Mehlich -1	84
• Tabela 5.6 - Extração dos solos sob Mata e sob cultivos por solução de DTPA	85
• Tabela 5.7 - Teor da análise elementar do agrotóxico Mancozeb [®]	86
• Tabela 5.8 - Decomposição de Mancozeb [®] em solo na amostra controle	88
• Tabela 5.9 - Decomposição de Mancozeb [®] em solo	89
• Tabela 5.10 - Teor de Mancozeb [®] recuperado na amostra controle (contaminação artificial) pelo método de decomposição	90
• Tabela 5.11 - Limite de detecção do método de digestão na amostra controle	91
• Tabela 5.12 - Teor de Mancozeb [®] nas amostras reais de solo sob Mata	93
• Tabela 5.13 - Teor de Mancozeb [®] em amostras de solo sob Plantio Convencional (PC)	93

• Tabela 5.14 - Teor de Mancozeb [®] em amostras de solo sob Plantio Mínimo (PM)	94
• Tabela 5.15 - Teores de Mn e Zn sob Mata, Plantio Convencional e Mínimo nas extrações Mehlich-1 e DTPA	95
• Tabela 5.16 - Teor de Mancozeb [®] em amostras de solo sob Plantio Direto (A)	95
• Tabela 5.17 - Teor de Mancozeb [®] em amostras de solo sob Plantio Direto (B)	96
• Tabela 5.18 - Teores de Mn e Zn sob Mata e Plantio Direto (A e B) nas extrações Mehlich-1 e DTPA	97
• Tabela 5.19 - Teores de Mancozeb [®] , Mn e Zn nas duas extrações Mehlich-1 (M1) e DTPA (DT)	99

LISTA DE ABREVIATURAS

- BHC: hexaclorobenzeno
- CHA: cambissolo háplico alumínico
- CL50: concentração letal para 50% da população
- CNPS: Controle Nacional de Pesquisa de Solos
- CTC: capacidade de troca catiônica
- DDT: dicloro difenil tricloroetano
- DEA: desetilatrizona
- DIA: desisopropilatrizona
- DL50: dose letal para 50% da população
- DMDC: dimetilditiocarbamato
- DTC: ditiocarbamato
- DTPA: ácido dietileno-penta-acético
- DT50: taxa de degradação de 50% do composto
- EBDC: etileno bis-ditiocarbamato
- EBIS: etileno bis-isocianeto
- EDA: etilenodiamino
- EDTA: ácido etileno-diamino-tetra-acético dissódico
- ETU: etileno-tiouréia
- EU: etilenouréia
- FAO: Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentos
- FTIR: Infra-Vermelho com Transformada de Fourier

- IDA: ingestão diária aceitável
- LMRs: limites máximos de resíduos
- LVA: latossolo vermelho-amarelo
- LA: latossolo amarelo
- MIP: manejo integrado de praga
- PARA: Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos
- PC: plantio convencional
- PD: plantio direto
- PM: plantio mínimo
- TFSA: terra fina seca ao ar
- TOMATEC: tomate ecologicamente cultivado

Parte dessa Dissertação foi apresentada nos seguintes eventos:

- XX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química - MG, São João Del Rei – MG, Novembro de 2006; sob o título: “Monitoramento do Agrotóxico Mancozeb no Solo em Cultura de Tomate”.
- Submetida e aprovada para apresentação oral no XXIV Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária, realizado de 2 a 7 de setembro de 2007, em Belo Horizonte – MG; sob o título: “Monitoramento de Ditiocarbamato em Cultura de Tomate”.

“ Felicidade é a certeza de que nossa vida
não está se passando inutilmente ”

INTRODUÇÃO

Uma das principais atividades do homem sobre a Terra é a agricultura. Ela é mantenedora de vida para a humanidade, porque produz alimentos.

A partir da década de 1950, quando se iniciou a “revolução verde”, foram observadas profundas mudanças no processo tradicional de trabalho na agricultura, bem como em seus impactos sobre o ambiente e a saúde humana. Novas tecnologias, muitas delas baseadas no uso extensivo de agentes químicos, foram disponibilizadas para o controle de doenças, aumento da produtividade e proteção contra insetos e outras pragas (Moreira *et al.*, 2002).

No Brasil, problemas sociais, como a urbanização acelerada e desorganizada verificada desde 1970, trouxeram importante contribuição para a situação ora vigente no âmbito rural brasileiro, geralmente caracterizada pela falta de saneamento básico, suprimento de água potável, transporte etc. De 1970 a 1996, o percentual de brasileiros residentes em áreas rurais diminuiu de 45 para 12%. Em alguns estados como Rio de Janeiro e São Paulo, tal situação é ainda mais grave: cerca de 90% da população vive em áreas urbanas (Moreira *et al.*, 2002).

Esses fatores fizeram com que um grupo cada vez menor de agricultores, na sua maioria despreparados e não-assistidos, fosse responsável por uma produtividade cada vez mais elevada. Na grande maioria das vezes, a elevada produtividade é conseguida com a utilização crescente dos agroquímicos, podendo oferecer perigo para o homem e ao meio ambiente, dependendo da sua toxicidade, do grau de contaminação e do tempo de exposição durante a sua aplicação (Castro, 1999; Moreira *et al.*, 2002).

No Brasil, o consumo de agrotóxicos encontra-se em franca expansão. O Instituto Brasileiro, de Geografia e Estatística (IBGE) divulgou em agosto/2004 o relatório de indicadores de Desenvolvimento Sustentável, no qual revela que o uso de agrotóxicos aumentou de 2,3 kg/ha para 2,8 kg/ha, uma elevação de 22% (IBGE, 2002, 2005). O Brasil é classificado como o quarto maior consumidor de agrotóxicos do mundo, considerado o maior consumidor da América Latina e o oitavo em uso por área cultivada (Caldas & Souza 2000; Oliveira, 2005).

A Figura 1.1 mostra o volume de importações (em toneladas) de ingredientes ativos de agrotóxicos utilizados no Brasil, referente ao período 2002 a 2005.

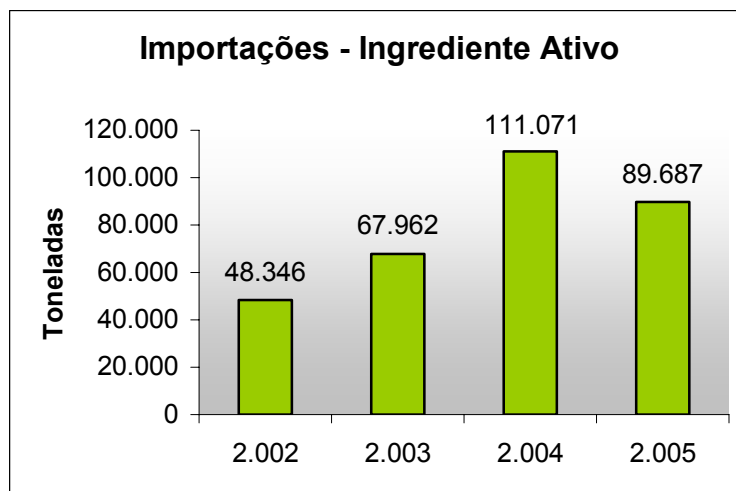


Figura 1.1 - Volume de importações (t) de ingredientes ativos de agrotóxicos 2002 – 2005 (SINDAG, 2006)

A ampla utilização dos agrotóxicos, o desconhecimento dos riscos associados à sua utilização, o conseqüente desrespeito às normas básicas de segurança, a livre comercialização, a grande pressão comercial por parte das empresas distribuidoras e produtoras e os problemas sociais encontrados no meio rural constituem importantes causas que levam ao agravamento dos quadros de contaminação humana e ambiental observados no Brasil. A esses fatores podem ser acrescentados a deficiência da assistência técnica ao homem do campo, a dificuldade de fiscalização do cumprimento das leis e o despreparo dos trabalhadores. Esses fatores fazem com que o uso de agrotóxico seja um dos maiores problemas de saúde pública no meio rural, principalmente nos países em desenvolvimento (Moreira *et al.*, 2002).

A Organização Mundial da Saúde (OMS) estima que ocorram no mundo cerca de três milhões de intoxicações agudas por agrotóxicos com 220 mil mortes por ano; dessas, cerca de 70% ocorrem em países do chamado Terceiro Mundo (OPAS, 1997).

A prática mundial do uso desses produtos por longos períodos, muitas vezes indiscriminada e abusiva, vem trazendo preocupações às autoridades públicas e aos envolvidos com saúde pública e sustentabilidade dos recursos naturais. Há evidência de que algumas substâncias são transportadas a grandes distâncias pela volatilização, retornando junto com a precipitação, contaminando áreas não tratadas, sendo detectadas até em solos urbanos. Além disso, pouco se conhece sobre o comportamento final e os processos de

degradação dos agrotóxicos no meio ambiente (Ueta *et al.*, 2003). Dessa forma, há uma preocupação mundial crescente a respeito do destino dos agrotóxicos no ambiente, com o objetivo de se buscar o desenvolvimento sustentável, isto é, que leve em conta não só a produção agrícola, como também a manutenção das boas condições do ambiente (Andréa, 1996).

O monitoramento da contaminação dos agrotóxicos em solos é importante para que se estabeleçam políticas ambientais severas, que visem o controle do uso desses agentes, o desenvolvimento de técnicas de descontaminação dos sítios contaminados e o emprego de técnicas alternativas de plantio (Ueta *et al.*, 2003).

O presente trabalho foi desenvolvido junto com a EMBRAPA/SOLOS coordenadora do projeto “Gestão Participativa da Sub-bacia do Rio São Domingos (GEPARMBH)”, no município de São José de Ubá do Estado do Rio de Janeiro, onde a principal atividade econômica predominante é o cultivo do tomate e que vem aumentando bastante na região, nos últimos anos (Macedo, 2005). A Bacia Hidrográfica do Rio São Domingos (BHRSD), que abrange grande parte do município, é uma das regiões mais secas e degradadas do Noroeste do Estado do Rio de Janeiro, cuja população vem enfrentando sérios problemas relacionados à escassez e ao uso inadequado de água (Macedo, 2005). No caso específico deste município, o sistema foi denominado de tomate ecologicamente cultivado (TOMATEC) e está fundamentado no conhecimento técnico dos recursos naturais solo e água.

Essa região é caracterizada por um relevo de até 30% morro abaixo. Apesar da tomaticultura representar ainda uma baixa taxa de ocupação do solo, o sistema nômade de produção do tomate promove intensa degradação dos recursos naturais – solo, água e vegetação. Além disso, utiliza-se o sistema convencional com desmatamento e queimadas freqüentes, aração morro abaixo e irrigação do tipo “molhamento”. Adicionado a todos estes problemas, no cultivo convencional de tomate, a prática de uso de agrotóxicos é aplicada, na maioria das vezes de forma indiscriminada e o despreparo dos agricultores sobre sua correta utilização, resulta em perdas intensas no solo. As Figuras 1.2 e 1.3, respectivamente, ilustram o despreparo dos agricultores no manuseio e aplicação dos agrotóxicos, observando-se a não utilização de equipamentos de proteção recomendados e o não recolhimento das embalagens desses produtos em locais recomendados por lei, que contaminam os corpos d’água, provocando danos irreparáveis à região e à saúde humana.



Figura 1.2 - Preparação do agrotóxico sem a utilização de (EPI)
(Dados da pesquisa – julho, 2005)



Figura 1.3 - Manejo Inadequado de agrotóxicos na região de São José de Ubá
(Do arquivo: IV Workshop – Embrapa Solos, 03 e 04/08/2005)

Os solos dessa região são de média e alta fertilidade, porém altamente suscetíveis à erosão. Para uma agricultura sustentável, o projeto “Gestão Participativa da Sub-bacia do Rio São Domingos” prevê as seguintes estratégias: controle da erosão, manejo dos restos culturais e da fertilidade do solo, reciclagem de nutrientes e utilização de plantas de cobertura e leguminosas em rotação com cereais (Macedo, 2005).

Com o TOMATEC, as principais práticas de manejo introduzidas na região foram: a implantação do sistema de plantio direto que envolve: o terraceamento em desnível com junta de bois, para diminuição das perdas de solo e água; o tutoramento do tomate por fita; a fertirrigação por gotejamento; a recomendação da correção da acidez do solo e da fertilidade com base na análise do solo realizada por agrônomos; o Manejo Integrado de Pragas (MIP); o ensacamento da penca do tomate e a orientação técnica para o uso adequado de defensivos agrícolas e dos equipamentos de proteção individual (EPIs) como mostra a Figura 1.4 (Macedo, 2005).



Figura 1.4 - Manejo adequado de agrotóxicos na região de São José de Ubá
(Do arquivo: IV Workshop – Embrapa Solos, 03 e 04/08/2005)

Dessa forma, o presente estudo junto com a EMBRAPA/SOLOS, teve como objetivo fazer uma avaliação do sistema TOMATEC proposto pelo projeto “Gestão Participativa da Sub-bacia do Rio São Domingos” e através do monitoramento do agrotóxico Mancozeb® no solo, um dos fungicidas amplamente utilizados na cultura de tomate da região de São José de Ubá /RJ (Vila Barro Branco) nos sistemas de plantios convencional, mínimo e compará-los com o plantio direto sugerido pelo sistema em estudo.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Agrotóxicos

Agrotóxicos, pela legislação brasileira, são substâncias químicas, naturais ou sintéticas, utilizadas para o controle de pragas, doenças e plantas invasoras que prejudicam as plantas cultivadas pelo homem. São também utilizados em campanhas de saúde pública, para o combate aos transmissores de doenças como dengue, malária, febre amarela e mal de Chagas, entre outras. Podem provocar intoxicações no homem quando, por acidente ou negligência, forem absorvidas pelo organismo por ingestão, contato ou inalação (Oliveira, 1996; Sanches *et al.*, 2003).

Os agrotóxicos podem ser classificados como inseticidas, fungicidas, herbicidas e outros.

- **Inseticidas:** possuem ação de combate a insetos, larvas e formigas. Pertencem ao grupo químico dos organoclorados (BHC[®], DDT[®] ou Neocid[®], Metoxicloro[®] ou Marlate[®]), organofosforados (Paration[®], Palation[®], Diclorvos[®]), carbamatos (Carbaril[®], Baygon[®], Carbofuran[®]) e os piretróides (Aletrina[®], Cipermetrina[®], Permetrina[®]) (OPAS, 1997; Larini, 1999; Baird, 2002; D'Amato, 2002).
- **Herbicidas:** destinam-se ao controle de plantas invasoras. Principais exemplos são: bipiridílicos (Paraquat[®], Diquat[®]); glifosato – aminoácido glicina (Roundap[®] ou Glifosate[®]); triazinas (Atrazina[®], Simazina[®], Metribuzin[®]); fenoxiácidos (derivados do ácido fenoxiacético e dinitrofenóis) (OPAS, 1997; Larini, 1999; Baird, 2002).
- **Fungicidas:** destinam-se ao controle de fungos. Principais exemplos são: pentaclorofenol; ditiocarbamatos (Mancozeb[®] ou Manzate[®], Maneb[®] ou Dithane[®], Thiram[®] ou Arasan[®], Zineb[®], Ziram[®] ou Zimate[®]); organoestânicos (acetato de trifenil-estanho (Brestan[®]) e outros (Larini, 1999; Baird, 2002).

No Brasil, o Decreto Nº 4074, de 04 de janeiro de 2002, que regulamenta a Lei Federal nº 7802 de 11 de julho de 1989 (Lei dos Agrotóxicos), 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 embalagem, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos (D'Almeida & Vilhena, 2000).

1.1.1 Fungicidas

Os fungicidas destinam-se ao combate dos fungos. Entre esses o mais importante é o pentaclorofenol (PCP) (Figura 2.1), vulgarmente conhecido como Pó da China. Utilizado na preservação da madeira, tratamento de sementes e como exterminador de moluscos (controle de lesmas). Foi fabricado na unidade da Rhodia, em Cubatão desde 1974 até julho de 1993, quando teve suas atividades suspensas por ordem judicial solicitada pelo Ministério Público, após comprovação de contaminação ambiental. É um dos produtos controlados no Tratado PIC Global (Tratado de informação e consentimento prévio em caso de comércio ou transporte internacional). É altamente persistente no meio ambiente e atua estimulando o metabolismo dos mamíferos, provocando um aumento de atividade respiratória e elevação da temperatura do corpo. O contato com a pele também pode produzir cloroacne. Há uma tendência à ocorrência de acumulação no corpo quando em exposições repetidas (Larini, 1999; Baird, 2002; Macêdo, 2002).

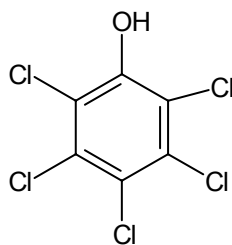
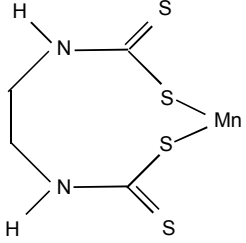
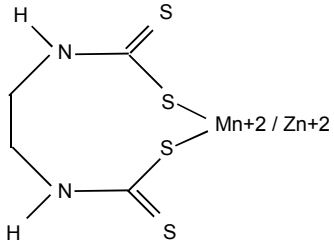
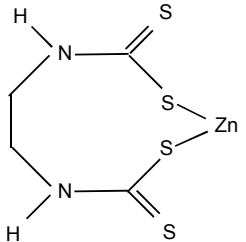
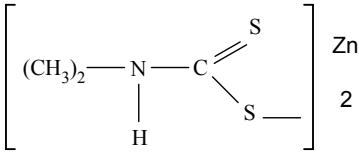
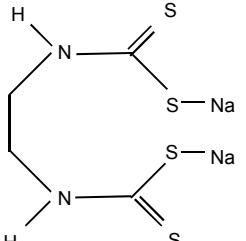


Figura 2.1 - Fórmula estrutural do pentaclorofenol (PCP)

Outro grupo de compostos pertencente à classe dos fungicidas, muito utilizado após a segunda Guerra Mundial, é o grupo do ditiocarbamato (DTC). Os DTCs são compostos organosulfurados, produzidos em grande escala por apresentarem uma variedade de aplicações não só na agricultura como pesticidas, mas também podem ser utilizados, na medicina; na indústria de borracha e em tratamento de alcoolismo crônico, devido, sua alta atividade biológica (OMS, 1988; Malik & Faubel, 1999).

a partir dos anos 80, seu uso tem sido controlado pelas agências reguladoras (Marshall, 1998).

Tabela 2.1 - Ditiocarbamatos mais utilizados como fungicidas (Larini, 1999; Michereff, 2007)

Nome Químico	Nomes comerciais	Fórmula estrutural
Etileno bis-ditiocarbamato de manganês	Maneb [®] , Manzate [®] , Dithane [®]	
Etileno bis-ditiocarbamato de manganês e zinco	Mancozeb [®] , Manzeb [®] , Manzate [®]	
Etileno bis-ditiocarbamato de zinco	Zineb [®]	
Dimetilditiocarbamato de zinco	Ziram [®] , Zimate [®] , Fungitox [®]	
Etileno bis-ditiocarbamato dissódico	Naban [®]	

O modo de ação dos DTCs como fungicida ainda não é bem conhecido. Suspeita-se que por serem metabolizados por um radical isotiocianato, devem desativar o grupo sulfídrico (HS-) dos aminoácidos contidos nas células individuais de fungos (Marshall, 1998).

Os EBDCs são um grupo de fungicidas considerados não sistêmicos por possuírem ação superficial. As intoxicações por esses compostos, freqüentemente, ocorrem através das vias oral e respiratória, podendo também ser absorvidos por via cutânea. Nos casos de exposição intensa provocam dermatite, faringite, bronquite e conjuntivite (ANVISA, 2003). São considerados potenciais agentes carcinogênicos, principalmente no que diz respeito ao trato respiratório (como câncer de pulmões e adenocarcinoma de tireóide) (Peres *et al.*, 2003).

- **Toxicidade aguda** – Os EBDCs têm relativamente baixa toxicidade aguda. Eles são categorizados pela OMS como classe III (exceto o Nabam[®] que é de classe II). De acordo com a Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA), em forma de *spray* ou de pó, os EBDCs são moderadamente irritantes para a pele e membranas mucosas. Os sintomas de intoxicação incluem: coceira, garganta irritada, tosse, espirro, inflamação no nariz, garganta e bronquite. Não há evidência de neurotoxicidade. Contudo, como os EBDCs são parcialmente degradados em dissulfeto de carbono, uma neurotoxina, acredita-se que este composto pode ser capaz de danificar o tecido nervoso (Marshall, 1998; Peres *et al.*, 2003).
- **Toxicidade crônica** - Os EBDCs são considerados de baixa toxicidade em mamíferos. Entretanto, o grande número de metabólitos encontrados durante a sua degradação incluindo a etileno-tiouréia (ETU), imidazol derivativos, diisotiocianato, diaminas, dissulfeto e muitos outros ainda não conhecidos causam preocupação (OMS, 1988). O metabólico ETU tem merecido uma atenção especial dos órgãos reguladores por ser uma substância com perfil carcinogênico e teratogênico¹ (Larini, 1999; Caldas *et al.*, 2004). Além disso, por apresentarem uma elevada mobilidade no solo, atinge facilmente o lençol freático. Segundo a EPA, a exposição aos EBDCs poderia além de ocasionar os efeitos já relatados, causar intoxicações, alergias respiratórias, dermatites e doença de Parkinson para os misturadores, carregadores e aplicadores que manuseiam essas formulações. Essa avaliação resultou em mudanças nos equipamentos utilizados na lavoura (Marshall, 1998; Larini, 1999; Peres *et al.*, 2003).

¹ Substâncias que podem causar deformações nos filhos gerados por gestantes contaminadas.

Em vários países como Suécia, Noruega e na União Européia já existem leis que regulamentam o uso dos EBDCs. Na Suécia, a preocupação com esse fungicida data do início dos anos 90 e resultou na proibição do Maneb[®] e em restrições no uso do Mancozeb[®]. O Mancozeb[®] só pode ser utilizado em formulações, para que a quantidade aplicada seja bem menor se comparado com o produto puro. Com os esforços combinados dos reguladores, instituições de pesquisas e indústrias têm sido possível reduzir consideravelmente o seu uso em lavouras de batatas (Marshall, 1998).

No Reino Unido, entre os ingredientes ativos dos EBDCs aprovados para o controle de geada em batatas destacam-se o Mancozeb[®] e em menor extensão o Maneb[®]. Não existe nenhum relato na literatura que indique que o uso de EBDCs está diminuindo no Reino Unido (Marshall, 1998).

Os Estados Unidos e alguns países escandinavos não têm medido esforços nos últimos anos, para restringir o uso dos EBDCs (Marshall, 1998).

No Brasil, o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA) detectou que 22 % das amostras de vegetais coletadas em dez capitais brasileiras, distribuídas ao longo de todo o território, continham níveis detectáveis de ditiocarbamatos (Caldas *et al.*, 2006).

1.1.2 Mancozeb[®] e suas características

O Mancozeb[®] foi comercializado, no início dos anos 60, pela companhia Rohm & Haas e Du Pont e é definido como sendo um sal complexo de Maneb[®] e zinco. O produto vendido apresenta grau técnico e é um sólido de coloração amarelo-cinza, de odor sulfuroso e praticamente insolúvel na água e nos solventes orgânicos comuns, solubilizando-se apenas na presença de agentes complexantes como o ácido etileno-diamino-tetra-acético dissódico (EDTA), que retira o íon metálico do EBDC. Esse composto tem uma pressão de vapor insignificante e conseqüentemente baixo potencial de volatilização no ar. É estável nas condições normais de armazenamento, entretanto, decompõe-se na presença de ácidos e em elevadas temperaturas, produzindo fumaças tóxicas contendo H₂S, CS₂, óxidos de nitrogênio e enxofre (FAO/PL, 1967; Larini, 1999). A Tabela 2.2 apresenta as propriedades físico-químicas do Mancozeb[®].

Tabela 2.2 - Propriedades físico-químicas do fungicida Mancozeb®
(FAO/PL, 1967; Xu, 2000; ANVISA, 2007)

Propriedades físico-químicas do Mancozeb®	
Fórmula molecular	$(C_4H_6N_2S_4Mn)_x \cdot (C_4H_6N_2S_4Zn)_y$
Ponto de fusão	192 a 194 °C
Coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) (< 22 a 25 ° C)	(Log $K_{ow} \leq 1,34$)
Constante da Lei de Henry (K_H) (25 ° C)	$< 2,23 \times 10^3 \text{ atm m}^3 (\text{g.mol})^{-1}$
Pressão de vapor	$< 10^{-5}$ a 10^{-7} mm Hg
Solubilidade em água (25° C)	6 a 20 mg.L ⁻¹
Solubilidade em solventes orgânicos	$< 5 \text{ mg.L}^{-1}$ (etanol)
	$< 5 \text{ mg.L}^{-1}$ (diclorobenzeno)
	$< 5 \text{ mg.L}^{-1}$ (dimetilformamida)

O Mancozeb® é comumente encontrado na forma de pó em altas concentrações, sendo indicado como fungicida para o uso agrícola (classe toxicológica III), com modalidade de aplicação foliar em várias culturas, como por exemplo: de abacate, abóbora, alho, amendoim, arroz, banana, batata, berinjela, beterraba, brócolis, café, cebola, cenoura, cevada, citros, couve, couve-flor, cravo, crisântemo, dália, ervilha, feijão, feijão-vagem, figo, fumo, gladiolo, hortênsia, maçã, mamão, manga, melancia, melão, orquídeas, pepino, pêra, pêssego, pimentão, repolho, rosa, seringueira, tomate, trigo, uva e vagem (Larini, 1999; ANVISA, 2007).

1.1.3 Metodologias utilizadas para a determinação dos DTCs

Durante os últimos 30 anos, as análises de ditiocarbamatos têm sido assunto de muitos artigos e de pesquisas. Devido ao seu crescente uso na agricultura, técnicas analíticas mais avançadas e desenvolvimento de métodos mais sensíveis têm sido investigados (Malik & Faubel, 1999).

Os ditiocarbamatos podem ser determinados por várias técnicas analíticas, como a cromatografia em papel, cromatografia em camada delgada (CCD) (Blasquez, 1973), polarografia (Halls, 1968; Towsshend & Zuman, 1968), cromatografia gasosa (CG) (Newsome, 1980; Pelegrí *et al.*, 1991), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (Gustafsson & Thompson, 1981; Gustafsson & Fahlgren, 1983; Lo *et al.*, 1996; Silva *et al.*, 1999; Van Lishaut & Schwack, 2000; citado em Stertz & Freitas, 2003), espectrometria e cromatografia em fase gasosa com detector de captura de elétrons (ECD) (Cullen, 1964; Maini & Boni, 1986), ou detector fotométrico de chama (FPD-S) e outras (Hill, 1992; Vuick *et al.*, 1992; citado em Stertz & Freitas, 2003; Malik & Faubel, 1999).

Entretanto, a técnica mais utilizada é a quantificação do gás dissulfeto de carbono (Cullen, 1964; Keppel, 1971) liberado da hidrólise ácida dos EBDCs. Este gás é recolhido em reagente cromóforo² (dietanolamina) e lido em espectrofotômetro a 435 nm. Para a digestão, é utilizado, principalmente, o ácido clorídrico juntamente com o cloreto estanoso, que atua como um redutor. Este método inclui a conversão de todos os resíduos de ditiocarbamatos em geral, não servindo para identificar o agrotóxico aplicado pelo agricultor (Stertz & Freitas, 2003). Segundo Caldas e colaboradores (2004), o limite de quantificação (LOQ) desse método foi de 0,10 mg.kg⁻¹ CS₂ em hortaliças.

A Figura 2.3 exemplifica a reação de decomposição de um ditiocarbamato típico onde o radical (R) pode ser um grupo metil (CH₃) ou etileno (- CH₂ - CH₂ -) e o M = metal (Zn; Mn e outros) como forma de elucidar o processo químico referente ao método a ser utilizado.

² Um grupo de átomos responsável pela cor de um composto.

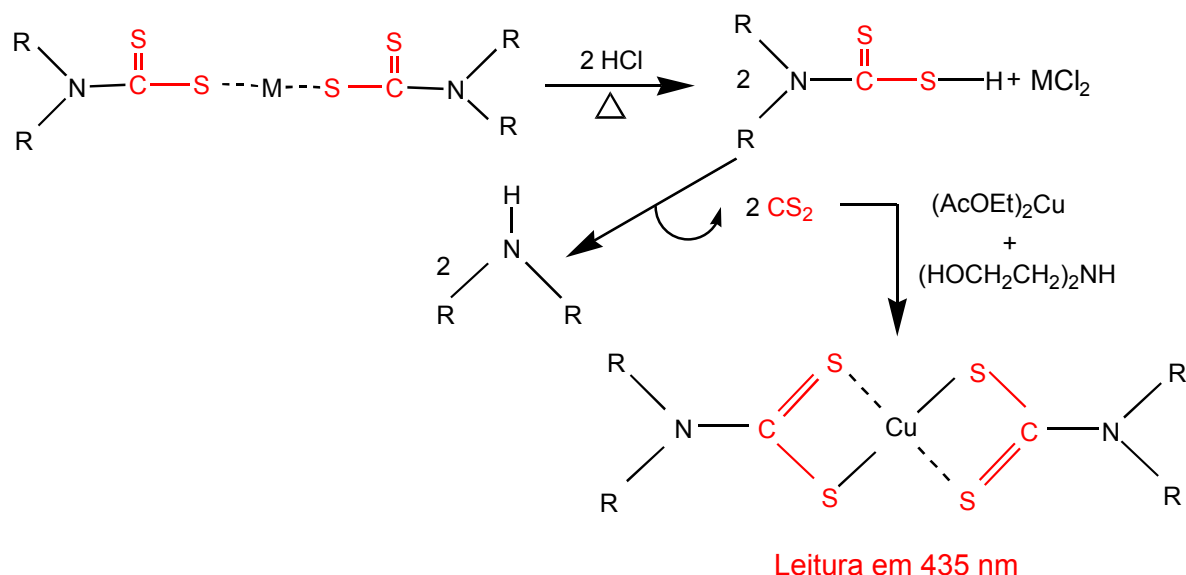


Figura 2.3 - Decomposição de um ditiocarbamato típico
(Adaptado de Cullen, 1964)

Esta técnica é aceita internacionalmente em estudos de monitoramento dos EBDCs em alimentos e é também utilizada pelo Codex Alimentarius (coleção de normas alimentares para aceitação internacional) que juntamente com a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação/Organização Mundial de Saúde (FAO/OMS), define os Limites Máximos de Resíduos (LMRs) de um pesticida, com objetivo de proteger a saúde dos consumidores e uniformizar o comércio dos produtos alimentícios e da Comunidade Européia (Castro, 2004). Os LMRs considerados pela União Européia para ditiocarbamatos (expressos em $\text{mg CS}_2 \cdot \text{kg}^{-1}$) variam de 2 a 7 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Malik & Faubel, 1999). Entretanto, tal medida não impede a ocorrência de respostas falso-positivas ao analisar os agrotóxicos do grupo EBDC em determinadas amostras de verduras, principalmente, quando houver a possibilidade de ocorrência natural de alguns analitos, como o enxofre proveniente do solo e o CS_2 produzido pela família cruciferaea (ex. agrião). Nesses casos, a Comissão das Comunidades Européias (CCE, 1999) recomenda tratamento e interpretação especiais para as respectivas amostras (Sterz & Freitas, 2003).

A Legislação Brasileira, a partir de 29 de agosto de 2003, estabeleceu limites máximos de resíduos (LMRs) de EBDCs considerando a quantidade de CS_2 (Tabela 2.3) correspondente ao ingrediente ativo pesquisado na respectiva cultura em estudo de campo, o qual é utilizado para fins de registro de agrotóxicos (ANVISA, citado em Stertz & Freitas, 2003).

Tabela 2.3 - Limites Máximos de Resíduos (LMRs) em teores de **CS₂** para o Mancozeb[®] definidos pela ANVISA (2007)

Culturas	CS₂ (mg.kg⁻¹)
Abacate	1,0
Abóbora	1,0
Alho	0,1
Arroz	3,0
Banana	1,0
Berinjela	0,5
Beterraba	0,3
Brócolis	0,5
Café	0,3
Cenoura	0,3
Cevada	1,0
Citros	2,0
Couve	1,0
Couve-flor	0,5
Cravo	UNA*
Crisântemo	UNA
Dália	UNA
Ervilha	0,3
Feijão	0,3
Fumo	UNA
Figo	2,0
Hortênsia	UNA
Maçã	2,0
Mamão	3,0
Manga	1,0
Melancia	0,3
Melão	1,0
Pepino	0,3
Pêra	3,0
Pêssego	2,0
Tomate	2,0

* Uso não alimentar

De acordo com os padrões definidos pela Organização Mundial de Saúde (OMS) o consumidor padrão (indivíduo adulto com 60 kg de peso), deve-se ingerir diariamente uma quantidade de alimentos. A fim de auxiliar a avaliação do potencial de dano devido à exposição em humanos de um composto tóxico, as agências reguladoras requerem testes específicos. Para cada pesticida é determinada uma dose diária aceitável (DDA) ou ingestão diária aceitável (IDA). A IDA apresenta a quantidade máxima de resíduo de produto que pode ser ingerida diariamente por um indivíduo de uma população, com um risco assumido. Ela é expressa em miligramas de pesticida por kg de peso corpóreo (Castro, 2004). A IDA, para Mancozeb[®], Maneb[®], Metiram[®] e Zineb[®], é de 0,03 mg.kg⁻¹ p.c³ (Codex Alimentarius, 1993).

Segundo Caldas & Souza (2000), dos 23 compostos identificados como apresentando potencial de risco à saúde do consumidor brasileiro, 18 são inseticidas, sendo 16 organofosforados e 5 fungicidas, dentre os quais se destacam o Mancozeb[®], Maneb[®] e Ziran[®]. O consumo nacional do ingrediente ativo Mancozeb[®], no ano de 2001, foi cerca de 3.097 toneladas (Oliveira, 2005).

³ Peso corpóreo

1.2 Solo

Segundo o Relatório do Estado do Ambiente (Mesquita, 2005), o solo pode ser definido como uma camada superficial da terra, substrato essencial para a biosfera terrestre, e tem como principal função ser suporte e fonte de nutrientes para a vegetação e, como tal, base de toda a cadeia alimentar.

Um solo leva vários séculos ou até milhões de anos para se formar sob a ação dos agentes naturais, fenômeno denominado de intemperismo. Por outro lado a sua destruição poderá ocorrer em apenas um ou poucos anos, devido às atividades humanas descontroladas que não permitem a sua recomposição (Mota, 1997).

Como o solo é considerado uma entidade “viva”, sua degradação significará baixa produtividade agrícola, surgimento de parasitas, secas, fome, miséria e decadência de um povo (Mota, 1997). O solo é uma das maiores fontes de energia para a biota em geral, que atua no planeta terrestre. Vários fenômenos de natureza físico-química e biológica, associados a fatores ambientais, determinam as características de um solo, tais como: clima (chuva e temperatura), materiais de origem (rocha matriz), topografia, biota (atividade biológica dos organismos vivos) e o tempo de formação. Em função desses fatores os solos têm composições diferentes, nas várias regiões da Terra (Mota, 1997).

Com base no atual Sistema Brasileiro de Classificação de solos (Embrapa, 2006), pode-se distinguir 13 grandes classes de solos representativas do Brasil. Destes, os Latossolos são os solos mais representativos, ocupando 38,7 % da área total do país e distribuindo-se em praticamente todo território nacional (Coelho *et al.*, 2002). São solos profundos, drenados, homogêneos e altamente intemperizados e lixiviados. Tendem a ter teores de argila médios, ou altos, mas em geral, com grandes problemas de fertilidade (Resende *et al.*, 1988; UFLA, 2007). Destaca-se o solo Latossolo Vermelho-Amarelo, que no antigo sistema Brasileiro de Classificação de Solos era considerado como único nome. O atual sistema dividiu-o em duas classes: Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), que ficou reservado para os latossolos que possuem cor laranja, matiz Munsell⁴ entre 2,5 YR e 5 YR e os Latossolos Amarelos (LA) ficaram sendo os solos que possuem cor nitidamente amarela, mais que 5 YR, causada por um mineral chamado goetita (óxido de ferro) (Oliveira, 2001).

Juntos, LA e LVA ocupam 22 % da área do cerrado como mostra a Figura 2.4. Como se vê, estão amplamente distribuídos por todo o território brasileiro. Todos ou praticamente

⁴ Escala de designação de cores. YR (yellowish red = vermelho-amarelado) nomenclatura da escala.

todos são ácidos e pobres em nutrientes. Contudo, quando corrigidos e adubados, tornam-se muito produtivos (UFLA, 2007).

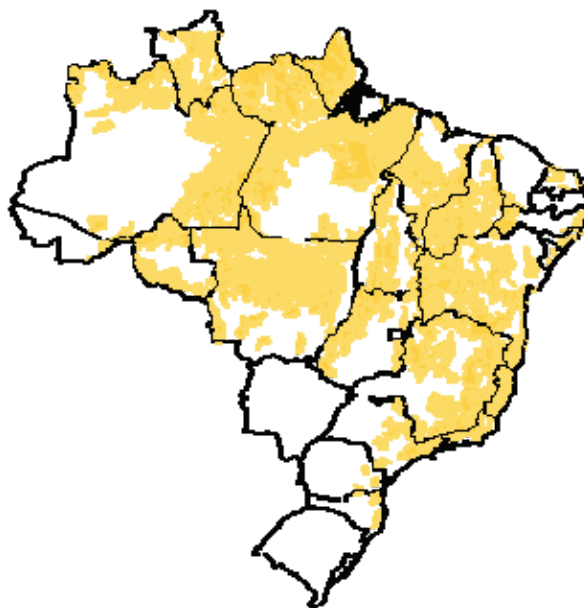


Figura 2.4 - Principais áreas de ocorrência de Latossolos Amarelos e Vermelho-Amarelos no Brasil
(UFLA, 2007)

1.2.1 Composição do solo

O solo é um sistema dinâmico e heterogêneo que consiste de três fases distintas: sólida, líquida e gasosa. Um solo, para ser considerado em ótimas condições ao desenvolvimento das plantas, deverá ter a seguinte composição: 50% de fase sólida (45% de origem mineral e 5 % de matéria orgânica), 25 % de fase líquida e 25 % de fase gasosa. Os quatro componentes o mineral, orgânico, líquido e gasoso estão intimamente misturados, permitindo a ocorrência de reações e constituindo um ambiente adequado para a vida vegetal (Rosa & Rocha, 2003).

- **Fase sólida** – Representa a fase mais estável do solo e, portanto, é a mais representativa e a mais estudada. É uma fase, muito heterogênea, formada por constituintes inorgânicos e orgânicos. A fração mineral da fase sólida é resultante da desagregação física das rochas.

A fração orgânica é formada de substâncias provenientes de plantas e animais mortos, bem como produtos intermediários da degradação biológica feita por bactérias e fungos. O material orgânico de fácil decomposição é transformado em gás carbônico, água e sais minerais (Rosa & Rocha, 2003; Fernández, 2007).

- **Fase líquida** – Segundo Rosa & Rocha (2003), a fase líquida do solo também chamada de solução do solo, representa uma solução de eletrólitos quase em equilíbrio, que ocorre no solo em condições de não-saturação de umidade. Esta fase contém um grande número de materiais orgânicos e inorgânicos, que foram dissolvidos da fase sólida do solo. Os íons que se apresentam em maiores quantidades na solução do solo e por isso são denominados de macronutrientes são: Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , H^+ , Al^{3+} , NO_3^- , SO_4^{2-} , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} . Em menor participação encontram-se os micronutrientes: Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , BO_3^{3-} , Cl^- , MoO_4^{2-} (Luchese *et al.*, 2002).

As principais características da fase líquida do solo são:

- a) constitui uma parte maior do fator de intensidade no fornecimento de nutrientes para as plantas (sistema solo – planta);
- b) é o meio para a maioria dos processos químicos e biológicos;
- c) é o principal meio para o movimento de materiais no solo.

A capacidade da água no solo em dissolver diferentes substâncias é acentuadamente aumentada pela presença do gás carbônico, resultante da respiração das raízes e dos microrganismos (Rosa & Rocha, 2003).

- **Fase gasosa** - A fase gasosa do solo apresenta, qualitativamente, os mesmos componentes principais presentes no ar atmosférico. A composição do ar do solo depende de uma série de variáveis, por exemplo, profundidade de amostragem, período de seca, período de chuva, inverno, verão, entre outras (Luchese *et al.*, 2002). Devido à respiração das raízes e dos microrganismos, à decomposição da matéria orgânica e às reações ocorridas no solo há consumo de O_2 e liberação nos fluxos entre os compartimentos e, conseqüentemente, a composição do ar do solo não é fixa, como mostra a Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Composição média dos principais componentes presentes no ar atmosférico e no ar do solo (Malavolta, 1980; Luchese *et al.*, 2002)

Ar	Componentes (%)			
	O ₂	CO ₂	N ₂	Vapor de água
Atmosférico	21	0,03	79,0	Variável
No solo	10 - 20	0,2 – 4,0	79 - 81	Em saturação

1.2.2 Horizontes do solo

O solo é formado por várias camadas, denominadas horizontes, as quais têm composição, físicas e químicas diferentes, que podem ser identificadas a partir do exame de uma secção vertical do solo, que é chamada perfil do solo (Mota, 1997). A Figura 2. 5 mostra as camadas de um perfil do solo.

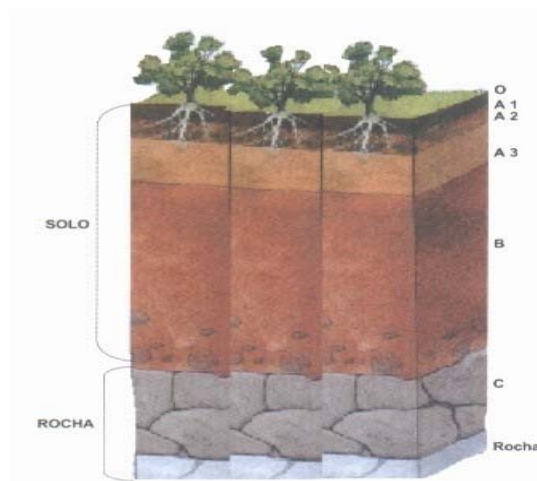


Figura 2. 5 - Camadas de um perfil genérico do solo
(Rosa & Rocha, 2003)

Os horizontes diferenciam-se pela espessura, cor, distribuição e pelos arranjos das partículas sólidas e poros, distribuição de raízes e outras características, que resultam da interação de fatores influenciadores na formação do solo (Figura 2.6). São designados por letras maiúsculas, sendo que as letras A, B e C representam os principais horizontes do solo.

As letras O e R são também utilizadas, para identificar um horizonte orgânico em solos minerais e a rocha inalterada (Rosa & Rocha, 2003).

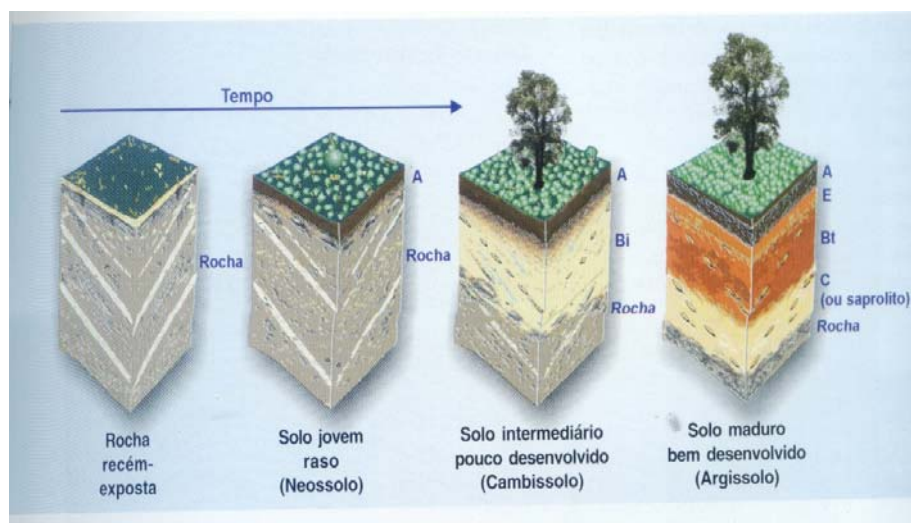


Figura 2.6 - Formação dos horizontes do solo
(Lepsch, 2002)

As principais características dos horizontes que um solo pode conter são:

- a) Horizonte O – horizonte orgânico com matéria orgânica recente ou em decomposição.
- b) Horizonte (A₁, A₂ e A₃) – camadas onde estão se decompondo galhos, frutos, folhas, sementes, além de fezes, urina, ossos e restos de animais. Todo esse material em decomposição libera minerais, os quais são absorvidos pelas raízes ou levados pela água para a camada inferior.
- c) Horizonte (B) – camada rica em argila mineral, oxi-hidróxidos de ferro, alumínio e pouca matéria orgânica.
- d) Horizonte (C) – pedras e cascalhos que fazem parte da rocha localizada abaixo do solo, ou que foram trazidos de tempos passados, por algum rio.
- e) Rocha (R) – dela provém os sedimentos do solo acima (rocha inalterada).

1.2.3 Propriedades físico-químicas do solo

As propriedades físico-químicas dos solos são devidas principalmente à elevada superfície e à alta reatividade apresentada pelos componentes da fração argila. Esta é constituída por minerais secundários, óxidos de ferro e alumínio cristalinos ou amorfos e matéria orgânica. Têm tamanhos iguais ou inferiores a 2 μm , caráter coloidal e carga líquida negativa saturada por cátions diversos (Rosa & Rocha, 2003).

1.2.3.1 Capacidade de troca catiônica de solos

A capacidade de troca catiônica (CTC) pode ser definida como a capacidade que os colóides do solo (os argilominerais e a matéria orgânica presente no solo) possuem, devido às cargas elétricas nas suas superfícies, de reter água e nutrientes (Malavolta, 1980 e Tan, 1994).

Os elementos que existem, em geral, em maiores quantidades adsorvidos aos solos e que são considerados elementos vitais, têm sido os cátions de cálcio, magnésio, potássio, e sódio (estes elementos são conhecidos como bases do solo, pois estão associados a certos compostos do solo, tais como carbonatos, que possuem ação básica), alumínio e hidrogênio (conhecidos como caráter ácido) (Raij, 1991).

Nos argilominerais, além da superfície, os íons podem penetrar entre as lâminas como mostra a Figura 2.7.

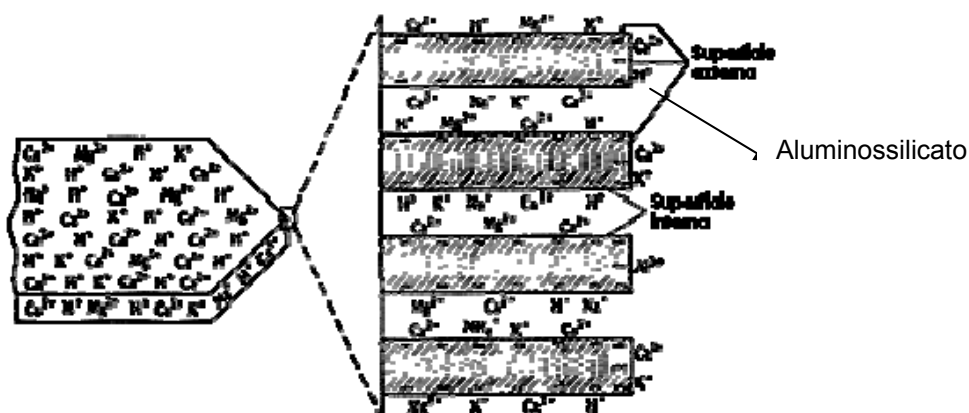


Figura 2.7 - Esquema da troca dos íons entre as lâminas de um argilomineral (Fernández, 2007)

A Figura 2.8 mostra a capacidade de troca catiônica da matéria orgânica pela dissociação dos grupos hidroxila e carboxila, que aumentam a capacidade de troca de cátions no solo.

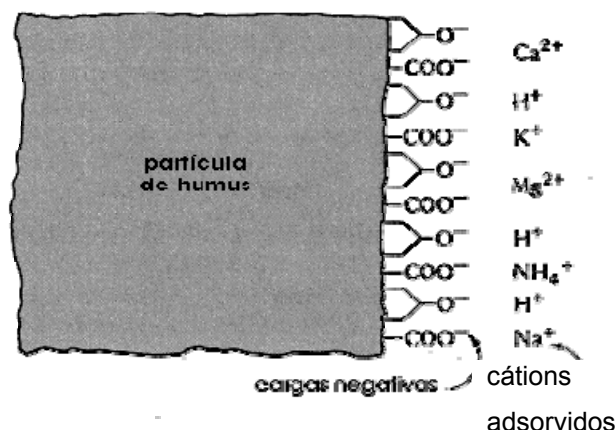


Figura 2.8 – Mecanismo da troca catiônica da matéria orgânica
(Fernández, 2007)

Os fatores que influenciam na capacidade de troca de cátions dos solos são:

- Tamanho das partículas – quanto menor for a partícula, maior será a área superficial e conseqüentemente maior a capacidade de troca;
- Natureza das partículas – a composição e a estrutura das partículas influirão nas possibilidades de troca de seus cátions;
- pH – os solos apresentam capacidades de troca distintas em função do pH. Em pH baixo, os hidrogênios estão fortemente retidos nas superfícies das partículas, mas em pH alto os hidrogênios dos grupos carboxílicos se dissociam primeiro e os dos grupos OH^- depois e os H^+ podem ser trocados por outros cátions (Fernández, 2007).

➤ Acidez do solo

O pH do solo depende da sua composição. Além disso, ele também afeta inúmeras propriedades químicas dos solos, tais como a CTC e a solubilidade de vários elementos, entre outros (Raij, 1991). A variação na acidez ou na alcalinidade está associada às variações para mais ou para menos na disponibilidade dos elementos, nutritivos ou não e dos microrganismos presentes no solo. Por isso, seu controle é essencial para melhorar a absorção desses elementos, essenciais para o crescimento e reprodução das plantas.

Em solos ácidos predominam H^+ e Al^{3+} , em solos alcalinos predominam as bases fundamentalmente o Na^+ e nos neutros o Ca^{2+} (Fernández, 2007).

1.2.4 Impacto ambiental de agrotóxico no solo

Segundo a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA nº 001, de 23 de janeiro de 1986, considera-se **Impacto Ambiental** qualquer alteração nas propriedades físicas, químicas e biológicas do ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia, resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente, afetem a saúde, a segurança e o bem estar da população, as atividades sociais e econômicas, a biota, as condições estéticas e sanitárias do ambiente e a qualidade dos recursos naturais.

A interferência humana no meio ambiente, particularmente a acumulação de grandes quantidades de resíduos orgânicos e de elementos tóxicos, afeta o equilíbrio ecológico, porque pode destruir um ou mais elementos da cadeia alimentar. Conseqüentemente, mesmo que fontes de nutrientes estejam presentes, elas não serão mais utilizadas, ocorrendo acumulação de resíduos potencialmente perigosos e proliferação de organismos patogênicos que não só destroem o equilíbrio natural em um ecossistema, como também levam à destruição de *habitat* natural e colocam em risco a saúde humana (MAI, 2000).

Os agrotóxicos têm um papel de grande importância para a agricultura. Por outro lado, a sua utilização de forma indiscriminada, abusiva e sem o devido controle tem sido importante veículo de contaminação humana e de degradação ambiental, isto é, comprometendo os três compartimentos solo, ar e água, representando altos riscos para toda a sociedade. Em geral, essas conseqüências são condicionadas por fatores intrinsecamente relacionados, tais como o uso inadequado dessas substâncias, a alta toxicidade de certos produtos, a falta de utilização de equipamentos de proteção e a precariedade dos mecanismos de vigilância. Esse quadro é agravado pelo baixo nível sócio-econômico e cultural da grande maioria desses trabalhadores (Oliveira-Silva *et al.*, 2001; Mesquita, 2005).

A mobilidade dos EBDCs em solo variam consideravelmente dependendo da solubilidade em água e tipo do solo. Eles são geralmente mais móveis em solos úmidos e arenosos do que em solos secos ou ricos em matéria orgânica e são instáveis na presença de umidade, oxigênio e em sistemas biológicos (OMS, 1988). Eles rapidamente se degradam a etileno-tiouréia (ETU), seu principal metabólito (Marshall, 1998).

Os EBDCs geralmente não são tóxicos para animais selvagens. Contudo, o Maneb[®] e o Mancozeb[®] são altamente tóxicos a várias espécies de peixes, sendo o Mancozeb[®] mais tóxico para peixes de águas mornas do que peixes de águas frias. Sua CL50 de 48 horas para o peixe dourado é de 9 mg.kg⁻¹ e para a truta é de apenas 2,2 mg.kg⁻¹ (Marshall, 1998).

1.2.5 Comportamento dos agrotóxicos no solo

A grande variação de estruturas químicas encontradas nos agrotóxicos justifica a ampla multiplicidade de seu comportamento no solo. Assim, é importante conhecer suas propriedades para prever se o agrotóxico vai causar algum dano a esse meio e aos demais reservatórios, que co-existem (hidrosfera e atmosfera) (Brady, 1989).

Os agrotóxicos podem atingir o solo de diversas maneiras. Pode ser contaminado direta ou indiretamente através de aplicações nas culturas, queda de folhagem tratada e movimento de águas contaminadas na sua superfície e no seu perfil (Andréa, 2005).

No ambiente edáfico (parte mais ativa do solo), os resíduos passam por transformações ou processos físicos, químicos, biológicos, ou combinação desses que podem determinar desde seu desaparecimento, até o aparecimento de metabólitos mais tóxicos do que o composto original aplicado ou, ainda, maior persistência nesse ambiente (Andreu & Pico, 2004; Andréa, 2005). Portanto, o destino dos agrotóxicos é determinado pela retenção, transporte e transformação desses compostos químicos liberados no meio ambiente.

1.2.5.1 Retenção dos agrotóxicos no solo

O processo de retenção impede o movimento do agrotóxico no solo. Pode ser reversível ou parcialmente irreversível e pode afetar os processos de transporte e transformação. A retenção, o transporte e, indiretamente, a transformação são processos basicamente influenciados pelo fenômeno denominado de sorção. Este fenômeno decorre da partição do agrotóxico entre a fase sólida e a solução do solo, sendo dependente das propriedades físico-químicas dos colóides do solo e do agrotóxico. Normalmente, a sorção no sistema solo-agrotóxico é do tipo físico. Frequentemente, o termo sorção é substituído por adsorção para definir o fenômeno de retenção. Quando essa adsorção é alta, a lixiviação do agrotóxico através do perfil do solo é dificultada. Esse dado deve ser confrontado com a

solubilidade e persistência, entre outras características do agrotóxico. O fenômeno inverso chamado de dessorção é o responsável por liberar o agrotóxico dos colóides do solo e permitir sua transformação ou transporte (Marchetti & Luchini, 2004).

1.2.5.2 Transporte dos agrotóxicos no solo

O transporte dos agrotóxicos no ambiente pode ocorrer através da sua movimentação vertical no solo, processo conhecido como lixiviação, da volatilização da substância, ou através do escoamento superficial ou “*runoff*” (Werf, 1996; Prata, 2002).

- **Volatilização** – a volatilidade dos agrotóxicos varia muito, assim como sua suscetibilidade à perda para a atmosfera. Alguns herbicidas e fungicidas são muito voláteis, tornando a vaporização o principal escapamento do solo (Brady, 1989). Uma vez que um agrotóxico penetra no ambiente, sua entrada e transporte através da atmosfera vão depender de vários fatores tais como; a pressão de vapor, a entalpia de vaporização da molécula, o coeficiente de partição entre a atmosfera e qualquer outra fase, e o fluxo de massa de ar o qual transportará qualquer agrotóxico disperso na fase atmosférica. Isso pode explicar a presença de agrotóxicos onde eles nunca foram aplicados. Os agrotóxicos muito voláteis requerem incorporação no solo, independente das condições de clima ou de solo. Quando se estuda a perda de vapor de uma superfície do solo, outros fatores como a temperatura, concentração inicial do agrotóxico, umidade e pH podem controlar a liberação do pesticida. A elevação da temperatura na superfície do solo é um fator que, em geral, intensifica a perda por volatilização dos agrotóxicos. Da mesma forma, a intensificação dos ventos sobre a superfície tende a favorecer a volatilização pelo arraste dos vapores que se formam reduzindo a sua concentração nas camadas junto ao solo. Teores mais baixos de água na camada superficial do solo favorecem a integração das moléculas de agrotóxicos junto à fase sólida, pelos fenômenos de sorção reduzindo sua perda para a atmosfera (Werf, 1996; Prata, 2002).
- **Lixiviação** é a principal forma de transporte no solo das moléculas não voláteis e solúveis em água. É influenciada pela frequência de chuva e irrigação. Geralmente, quanto maior a quantidade de água recebida, maior a quantidade e mais fundo o

agrotóxico é lixiviado através do solo. Quando uma molécula orgânica é lixiviada, pode atingir zonas subsuperficiais no perfil e, em alguns casos, pode até mesmo alcançar o lençol freático acarretando em impactos ambientais. A propriedade dominante que controla a lixiviação de herbicidas em solos é o teor de matéria orgânica. Outros fatores, tais como: teor de argila, CTC, teor de nitrogênio, etc., também podem influenciar positivamente ou negativamente, na movimentação das moléculas no perfil do solo. Moléculas altamente sorvidas aos colóides do solo, como os herbicidas glifosato, paraquat e diquat, tendem a ser pouco lixiviadas, dependendo principalmente da estrutura do solo e do índice pluviométrico. De um modo geral, os principais fatores determinantes da lixiviação de agrotóxicos no solo são a solubilidade da molécula em água, a textura e a estrutura do solo e o índice pluviométrico da região em questão. A atrazina é o herbicida mais encontrado em cursos de água no mundo. Vários estudos de monitoramento ambiental, em áreas norte-americanas, têm mostrado a presença da atrazina e de seus metabólitos; desetilatrazina (DEA) e desisopropilatrazina (DIA), em cursos de água tanto superficiais como subsuperficiais (Prata, 2002). A lixiviação potencial de agrotóxicos no solo pode ser determinada por alguns métodos diferentes como, por exemplo, através da percolação em colunas preenchidas com amostras deformadas ou indeformadas de solo, assim como os estudos em lisímetros (Prata, 2002).

- **Escoamento superficial (*Runoff*)** – A movimentação do agrotóxico ao longo da superfície do solo, juntamente com o escoamento da água da chuva ou até mesmo pelo vento, até a superfície das águas dos rios, lagos e terrenos de menor declividade, é conhecida como escoamento superficial ou *runoff*. A concentração do agrotóxico e a distância em que ele é transportado são influenciados por fatores tais como: taxa de aplicação, propriedades físico-químicas do agrotóxico e do solo, o tempo antes que ocorra a erosão seguindo a aplicação, quantidade de precipitação *versus* taxa de infiltração, a topografia do terreno e o tipo de cobertura vegetal. A deposição de agrotóxico é o resultado final do transporte de massa superficial, a qual é influenciada pela velocidade da força carreadora (água ou vento) e o tamanho da partícula no qual o agrotóxico pode estar adsorvido (Lavorenti, 1996; Prata, 2002).

A Figura 2.9 mostra o transporte dos agrotóxicos no solo, atingindo um ecossistema aquático.

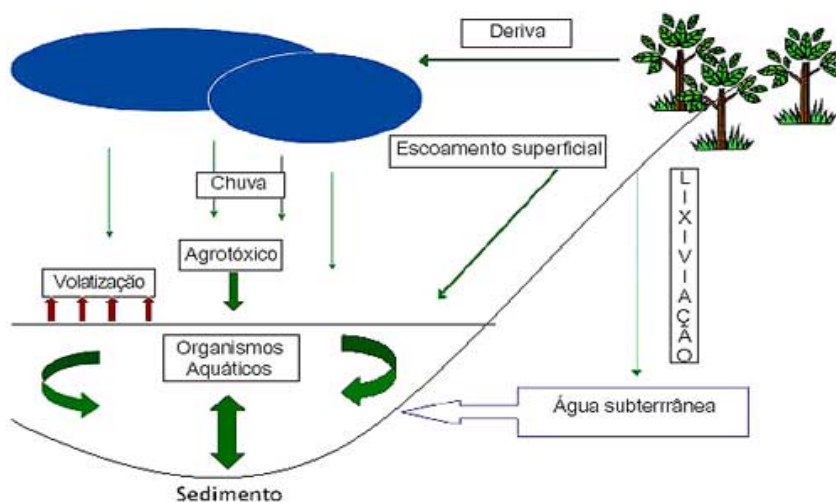


Figura 2.9 -Transporte dos agrotóxicos
(Tomita & Beyruth, 2002; adaptado de Nimmo, 1985)

1.2.5.3 Transformação dos agrotóxicos no solo

A transformação de um agrotóxico no solo consiste na alteração da sua estrutura molecular, por meios bióticos ou abióticos. Quando a transformação é total, dando origem a CO_2 , H_2O e íons minerais, é chamada de mineralização.

Quando é parcial, dando origem a subprodutos (metabólitos) recebe o nome de metabolização. Os subprodutos resultantes da transformação tendem a diminuir a toxicidade do agrotóxico, embora possa, ocasionalmente, resultar em componentes mais tóxicos do que a própria molécula original (Figura 2.10), ficando persistentes, causando desequilíbrio populacional dos próprios microrganismos e alterando a fertilidade do solo (Frighetto, 1994).

- **Processos abióticos** são pouco importantes, sendo fundamentados, principalmente, na transformação química e na fotodegradação (fotólise). Reações abióticas compreendem todas aquelas reações que não são enzimáticas, mas são iniciadas por espécies químicas ou funções moleculares reativas no solo, ou por catálise de constituintes não vivos do solo tais como superfícies orgânicas ou minerais. Os grupos COOH^- , OH^- , ou C=O^- , por exemplo, são radicais nucleofílicos de moléculas orgânicas do solo que

reagem com os agrotóxicos. Os radicais livres presentes no solo também podem reagir quimicamente com os agrotóxicos (Prata, 2005).

- **Processos bióticos** também conhecidos como biodegradação, são processos realizados pela ação de enzimas secretadas por microrganismos do solo, e apresentam importância fundamental no processo de transformação dos agrotóxicos no solo (Andreu & Pico, 2004; Prata, 2005).

1.2.5.3.1 Degradação do Mancozeb® no solo

O Mancozeb® é de baixa persistência no solo, com meia-vida de 2 a 8 dias em sistemas aeróbio e anaeróbio, respectivamente. Entretanto, por ter potencial móvel moderado nos solos, não é lixiviado para o interior da superfície do solo por apresentar elevada taxa de degradação química (hidrólise) e biológica (Xu, 2000).

As meias vidas do Mancozeb® podem ser muito longas em solo seco (Werf, 1996). Entretanto, em água, o Mancozeb® pode ser rapidamente hidrolisado, no tempo médio de 2 dias. Seus produtos de hidrólise são a etilenotioúrea (ETU), etilenoúrea (EU) e sulfeto de etileno bis-isotiocianeto (EBIS), sendo que os derivados da uréia são seus principais metabólitos (Figura 2.10). Além disso, o Mancozeb® pode ser absorvido por sedimentos ou material particulado da coluna d'água, sendo a hidrólise um importante mecanismo de degradação, apresentando meia-vida de 2 a 3 dias em pH 7,0 (Xu, 2000). Já na atmosfera o Mancozeb® ficará somente na fase particulada, podendo ser removido por deposição.

Na fotólise, os produtos de decomposição identificados são EBIS, ETU, etilenodiamino (EDA) e EU. Além disso, o EBIS pode finalmente degradar-se para ETU ou EDA. Em solo úmido, o Mancozeb® é degradado mais rapidamente por hidrólise do que por via fotolítica.

Mecanismos químicos e biológicos conduzem à formação de EU. Xu (2000) observou que a mineralização de produtos de degradação de Mancozeb® em CO₂ ocorreu apenas em solos não esterilizados. Como não foi detectado CO₂ em solos esterilizados, o autor concluiu que a mineralização ocorreu principalmente pela ação de microrganismos.

Em geral, o Mancozeb® é mais móvel em solo úmido e arenoso do que em solo seco e rico em matéria orgânica (OMS, 1988). Seu moderado potencial de lixiviação é devido a sua solubilidade, persistência ambiental e propriedades de adsorção.

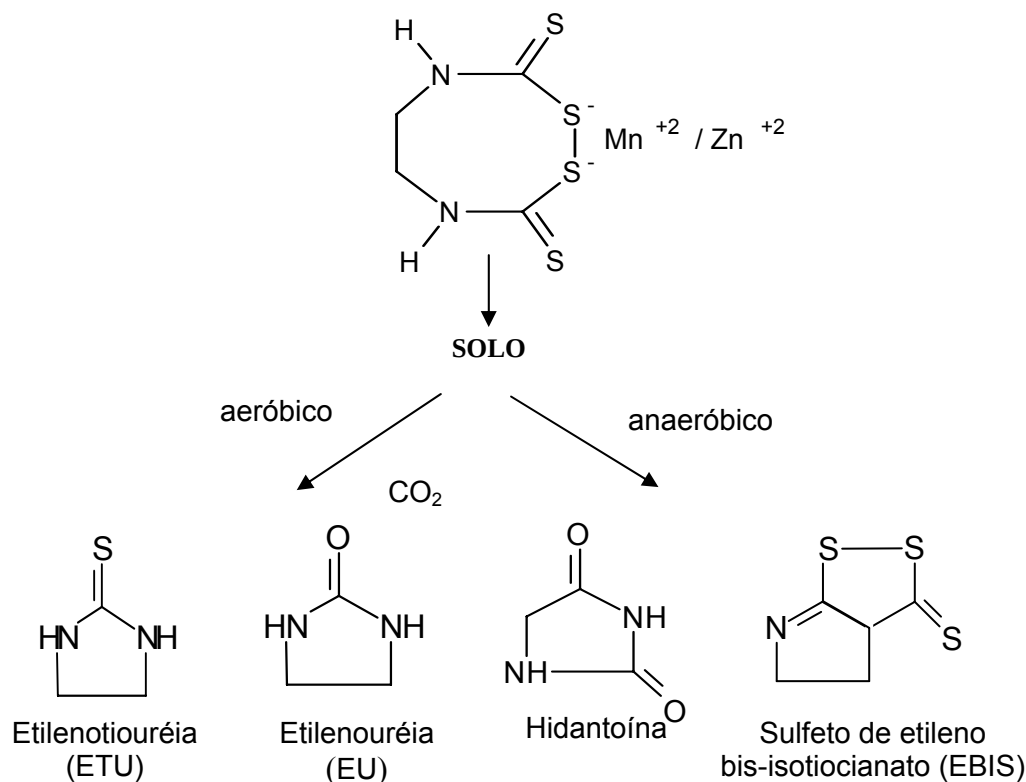


Figura 2.10 - Principais produtos da degradação do Mancozeb[®] no solo por hidrólise, degradação biológica ou fotólise (Xu, 2000)

O principal produto de degradação é o ETU, que tem maior tendência à mobilidade devido a sua alta solubilidade em água e fraca adsorção às partículas do solo. Segundo informação da EPA, de 80 poços amostrados para ETU na Califórnia, somente em uma amostra foi detectado 0,725 ppb (Xu, 2000).

Segundo a pesquisa de Calumpang e colaboradores (1993), o movimento e a degradação do Mancozeb[®] tratado em colunas de solo franco argiloso-siltoso, teve uma meia-vida inicial de 2 – 9 dias; depois de 15 dias o Mancozeb[®] não foi detectado. Uma redução de 83% foi observada após 2 dias. Usando o método de monitoramento proposto por Keppel (1971), amostras tratadas com Dithane[®] M-45 na profundidade de 0 – 2,5 cm, apresentaram um teor de CS₂ < 0,14 mg/kg de solo após de 12 dias de exposição. Por outro lado, em profundidades maiores (2,5 – 7,6 cm) em menos de 15 dias, os resultados mostraram uma baixa contaminação (< 0,14 mg CS₂/kg). A rápida perda de Mancozeb[®] também foi similar nos resultados reportados para Dithane[®] M-45 (Mancozeb[®]) em solo, onde resíduos do produto não foram detectados 12 dias depois da aplicação em tomates

(Blasque *et al.*, 1973; citado em Calumpang *et al.*, 1993). Dessa forma, os autores concluíram que Mancozeb[®] se degrada rapidamente em solos sob condições tropicais e que o movimento e a persistência do mesmo no solo necessitam ser mais estudados.

Varma & Chaube (2002), usando a técnica de atividade biológica, reportaram que o efeito da umidade e pH do solo têm influência na persistência e degradação do Mancozeb[®] no solo. O monitoramento do Mancozeb[®] em solos franco-argiloso-siltoso e franco-arenoso foi obtido, após ajuste de pH (3,0; 5,0; 7,0; 9,0; e 11,0), em intervalos de tempo variados. Observou-se que para ambos os solos a persistência do Mancozeb[®] foi de 45 dias em pH 11,0 e de 30 dias para pH 9,0. Comparando com o solo ácido (pH 3,0 e 5,0) a degradação do Mancozeb[®] foi mais rápida levando apenas 15 dias. Já para solos neutros (pH 7,0) observou-se a que o Mancozeb[®] é mais persistente do que em meio ácido, no entanto, menos do que em solos alcalinos.

Ludwig & Thorne (1960), citados em Varma & Chaube (2002), relataram que sob pH ácido, CS₂ e aminas são liberados enquanto que sob pH alcalino, H₂S é formado o qual é suposto ter mais efeito tóxico contra fungos e subseqüentemente resultou em persistência elevada ao fungicida. Isso mostra que a eficiência do fungicida foi maior quando o solo foi ajustado com pH alcalino.

Segundo Galvão (2003), em seu trabalho de avaliação do agrotóxico Mancozeb[®] no período de 28/05/2002 a 02/01/2003 em solo Argissolo Amarelo distrófico⁵ no Estado do Espírito Santo, sob dois sistemas de tratamento, Sistema de Produção Convencional⁶ (SPC) e Sistema de Produção Integrado⁷ (SPI), em cultura de mamão (carica papaya L.), observaram-se teores do resíduo Mancozeb[®] na faixa de 0,012 – 0,023 mg.kg⁻¹ no período de 20/11/2002 a 27/11/2002 e teores no período de 19/12/2002 a 03/01/2003 na faixa de 0,011 a 0,019 mg.kg⁻¹ no SPC, enquanto que no tratamento SPI, o qual pulverizou-se com menor dosagem do ingrediente ativo (i.a.), no mesmo período, nada foi detectado. Vale ressaltar que o autor não especifica a metodologia utilizada para a determinação do Mancozeb[®].

⁵ Fertilidade baixa

⁶ Uso dos agrotóxicos sem registro e sem controle.

⁷ Uso dos agrotóxicos registrados e controlados para o monitoramento de pragas e doenças.

2 OBJETIVO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o Sistema TOMATEC (Plantio Direto) proposto pelo projeto “Gestão Participativa da Sub-bacia do Rio São Domingos” através do monitoramento do agrotóxico Mancozeb[®] no solo, em amostras reais dos respectivos sistemas de Plantio Convencional, Mínimo e compará-los com o Plantio Direto, sistema em estudo, proveniente da Vila Barro Branco, Município de São José de Ubá/RJ. É importante destacar que esse agrotóxico foi amplamente utilizado durante o plantio de tomate do ano de 2005.

O desenvolvimento desse trabalho foi dividido em 3 etapas, descritas a seguir:

- a) Adaptar o método amplamente utilizado na determinação de resíduos fungicidas de ditiocarbamatos em alimentos, visando-se trabalhar com amostras de solos artificiais e reais.
- b) Avaliar a eficiência do método em solo através da amostra de solo proveniente da Amazônia (amostra controle), contaminada artificialmente com solução do agrotóxico Mancozeb[®] e utilizada para os testes preliminares em laboratório, determinando-se as condições ideais de operação do método de decomposição de CS₂, para a extração do resíduo de Mancozeb[®].
- c) Determinar a quantidade de Mancozeb[®] nas amostras reais de solo em estudo da Região de São José de Ubá/RJ, coletadas nas profundidades 0 – 5 cm; 5 – 10 cm; 10 – 20 cm e 20 – 40 cm.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Produtos químicos

Os principais reagentes e solventes utilizados na elaboração dessa Dissertação são listados a seguir:

- Acetato de cálcio – procedência: Vetec, grau de pureza: P.A., usado como recebido.
- Acetato de cobre (II) monohidratado - procedência: Vetec, grau de pureza: P.A. (99%), usado como recebido.
- Ácido calgon carboxílico – procedência: Merck, grau de pureza: P.A., usado como recebido.
- Ácido clorídrico – procedência: Vetec, grau de pureza: P.A. (36,5 – 38%), usado como recebido.
- Ácido clorídrico – procedência: Quimex, grau de pureza: P.A., usado como recebido.
- Ácido etileno-diamino-tetra-acético dissódico (EDTA) - procedência: Merck, grau de pureza: P.A., usado como recebido.
- Ácido dietilenotriamino-penta-acético (DTPA) - procedência: Merck, grau de pureza: P.A., usado como recebido.
- Ácido ortofosfórico - procedência: Quimex, grau de pureza: P.A., usado como recebido.
- Ácido sulfúrico – procedência: Quimex, grau de pureza: P.A., usado como recebido.
- Azul de bromotimol – procedência: Merck, grau de pureza: P.A., usado como recebido.
- Álcool etílico – procedência: Vetec, grau de pureza: P.A. (95%), usado como recebido.
- Álcool etílico – procedência: Merck, grau de pureza: P.A. lichrosolv, usado como recebido.
- Cloreto estanoso dihidratado – procedência: Isofar, grau de pureza: P.A., usado como recebido.
- Cloreto de amônio - procedência: Vetec, grau de pureza: P.A., usado como recebido.
- Cloreto de potássio - procedência: Vetec, grau de pureza: P.A., usado como recebido.

- Dicromato de potássio - procedência: Vetec, grau de pureza: P.A., usado como recebido.
- Dietanolamina pura – procedência: Vetec, grau de pureza: 99%, usado como recebido.
- Difenilamina - procedência: Vetec, grau de pureza: P.A., usado como recebido.
- Dissulfeto de carbono - procedência: Vetec, grau de pureza: UV/HPLC – Espectroscópico, usado como recebido.
- Extran alcalino – procedência: Deterbio.
- Extran neutro – procedência: Deterbio.
- Fenolftaleína – procedência: Vetec, grau de pureza: P.A., usado como recebido.
- Hidróxido de amônio - Vetec, grau de pureza: P.A., usado como recebido.
- Hidróxido de sódio – procedência: Proquímios, grau de pureza: P.A., usado como recebido.
- Hidróxido de sódio – procedência: Vetec, grau de pureza: P.A., usado como recebido.
- Molibdato de amônio - procedência: Vetec, grau de pureza: P.A., usado como recebido.
- Nitrogênio comercial (gás) – procedência: AGA, grau de pureza: 99,9%, usado como recebido.
- Negro de eriocromo - procedência: Merck, grau de pureza: P.A., usado como recebido.
- Padrão misto para os micronutrientes - procedência: Merck, grau de pureza: P.A., usado como recebido.
- Padrões pH 4 e 7 - procedência: Merck, grau de pureza: P.A., usado como recebido.
- Sulfato de magnésio penta hidratado - Vetec, grau de pureza: P.A., usado como recebido.

3.2 Equipamentos

Além dos equipamentos e vidrarias tradicionais usados em laboratório, foram utilizados nesta Dissertação os seguintes aparelhos:

- Agitador Mecânico – Hamilton Beach Comercial⁸.
- Balança Analítica Marte, modelo AM -220, sensibilidade de 0,0001g.
- Bureta digital Metrohm, modelo 655 – Dosimat⁸.
- Densímetro, ASTM SOIL Hydrometer 152 H, Temp. 68°F – (Gramas Per Liter) – Bouyoucos scale (0 – 60) (ERTCO – USA)⁸.
- Determinador de Carbono/Enxofre, modelo 2400 - Perkin Elmer.⁸
- Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), modelo: Spectrum One - Perkin Elmer.
- Espectrofotômetro de Plasma, modelo: Optima 3000 – Perkin Elmer.⁸
- Espectrofotômetro UV FEMTO modelo 600 S – Indústria e Comércio de Instrumentos Ltda.
- Fotômetro de chama, modelo DM - 61 – Digimed com o combustível GLP⁸.
- Manta de aquecimento Fisatom, capacidade para balão de 500 mL, com regulador de temperatura.
- Medidor de fluxo do gás (N₂), modelo ADM 1000 – J & WSCIENTIFIC.
- Placa de aquecimento com agitação – Corning.
- Potenciômetro com eletrodo combinado – pH/ISE meter, modelo 710 A⁸.

O autor agradece à instituição que permitiu a utilização de seus equipamentos durante a realização desta Dissertação:

⁸Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) – Centro de Pesquisa de Solos/RJ.

3.3 Procedimentos

3.3.1 Agrotóxico utilizado (Manzate® 800) para os testes preliminares em laboratório

O agrotóxico utilizado foi o Manzate® 800 (Mancozeb® – ingrediente ativo) de grau técnico; formulado pela Empresa Du Pont do Brasil S.A (Figura 4.1). Este agrotóxico foi usado como comercializado.



Figura 4.1 – Agrotóxico comercial Manzate® 800
(Dado da pesquisa)

3.3.2 Área de estudo

Solos classificados como Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), provenientes de plantações de tomate e de uma área residual de Mata Atlântica localizada na Vila Barro Branco no Município de São José de Ubá, no Estado do Rio de Janeiro, foram estudados neste trabalho (Macedo, 2005).

São José de Ubá está localizada na Região Noroeste do Estado do Rio de Janeiro (Figura 4.2). Possui 6.539 habitantes, e a área total corresponde a 251,6 Km², resultando uma densidade demográfica de 25,5 hab/km². Seu relevo é bastante acidentado, cerca de 50 % de sua área é montanhosa, 30 % é ondulada e 20 % plana. Apresenta clima tropical úmido, sendo que a estação chuvosa vai de outubro a abril, e a seca vai de maio a setembro, que é a época favorável ao plantio de tomate (Brandão *et al.*, 2005).

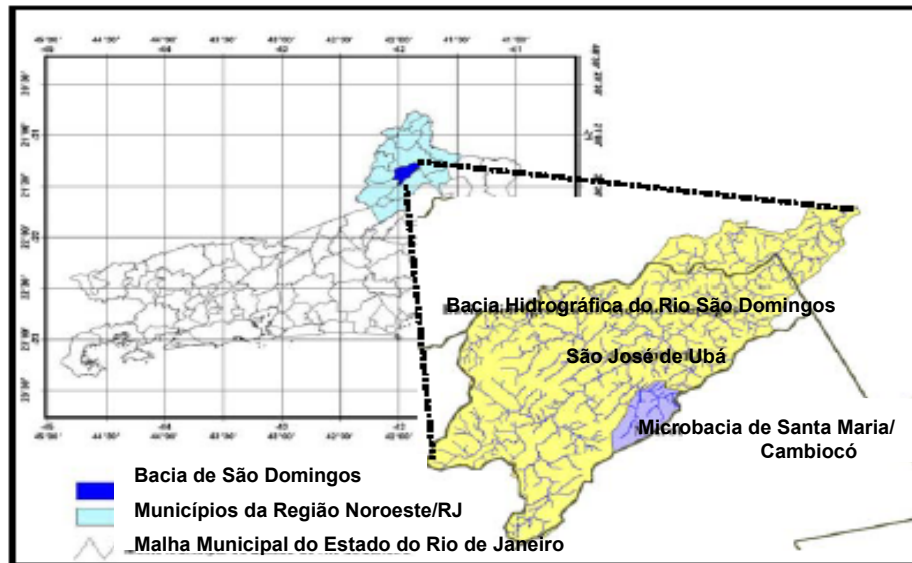


Figura 4.2 - Localização da área de estudo (Macedo, 2005)

Com informações fornecidas por 11 produtores de tomate do município de São José de Ubá, pelo menos sessenta e um agrotóxicos são utilizados nesta lavoura (anexo I) e os diferentes adubos somam 20 produtos (Brandão & Tosto, 2005).

3.3.2.1 Amostra de solo controle

A amostra de solo virgem (Amostra Controle) foi coletada no município de Benjamin Constant (Nova Aliança), noroeste do Estado do Amazonas, na camada superficial (0 – 20 cm) de um solo Cambissolo Háplico Alumínico (CHA -*Typic Dystrudepts*) (Coelho *et al.*, 2006). Este solo foi escolhido como amostra controle por ser um solo sem atividade agrícola e conseqüentemente livre de agrotóxicos.

3.3.3 Amostragem

Quatro sub-amostras do solo em estudo foram coletadas, em julho de 2005, em vários pontos junto ao pé de tomate, com auxílio de um trado do tipo calador (Figura 4.3) nas

camadas 0 – 5 cm; 5 – 10 cm; 10 – 20 cm e 20 – 40 cm de profundidade. As áreas estudadas foram em torno de 2500 m² (0,25 ha) do agricultor (A) e 2800 m² (0,28 ha) do agricultor (B), terrenos pouco íngremes, com diferentes sistemas de plantio de tomates propostos pelo projeto “Gestão Participativa da Sub-bacia do Rio São Domingos”: Plantio Convencional, Mínimo, e Direto A e Direto B (Bhering *et al.*, 2005). Vale ressaltar que as quatro sub-amostras de solo de Mata, próxima à área de estudo, também foram coletadas nas mesmas profundidades para comparação dos resultados.

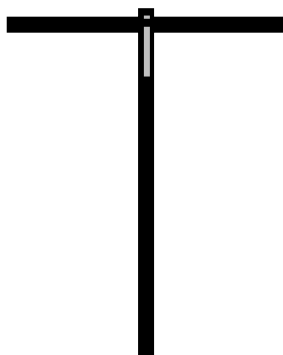


Figura 4.3 - Equipamento para coleta de solo – trado
(IAPAR, 1996)

Durante a coleta, as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos limpos e identificadas como recomenda Lemos & Santos (1984), envolvidas com papel de alumínio e armazenadas em *freezer* para o transporte e processamento posterior. Foram coletadas no total de 20 sub-amostras: 12 sub-amostras do agricultor (A), na área cultivada iniciada em abril/2005 nos três sistemas de plantio: Convencional, Mínimo e Direto (A); 4 sub-amostras do agricultor (B), na área cultivada iniciada em maio/2005 somente no Plantio Direto (B) e 4 sub-amostras na Mata Atlântica próxima ao foco de estudo. Deve-se mencionar que o agricultor (B), no ano anterior, utilizava o sistema de Plantio Convencional e juntamente com o apoio do projeto da Embrapa passou a utilizar o Sistema TOMATEC, sistema em estudo, chamado Plantio Direto (B), para diferenciar do agricultor (A), chamado Plantio Direto (A).

3.3.3.1 Descrição das atividades de plantio pelos sistemas propostos pelo projeto da Embrapa/Solos

- **Sistema Plantio Convencional (PC)** - Neste sistema, o preparo do solo consiste de duas arações e duas gradagens com trator, na maioria das vezes no sentido da declividade (morro abaixo). Nem sempre, é feita análise de solo incluindo a calagem, quando necessária para corrigir a acidez do solo. As plantas são conduzidas por ripas de bambu colocadas em V invertido (como mostra a Figura 4.4), o que leva a um lado de um pé de tomate ficar oculto pelo pé vizinho, dificultando o recebimento da pulverização e facilitando o surgimento de pragas.



Figura 4. 4 -Tomate envarado
(Brandão *et al.*, 2005)

Neste plantio, são feitos covões com dimensão de 0,40 m x 0,40 m e 0,30 m de profundidade, que normalmente são inundados, pela irrigação com mangueirão (Figura 4.5). A adubação, quando feita, é manual. O combate a pragas e doenças é preventivo e curativo, isto significa que o produtor aplica os agrotóxicos mesmo antes delas se instalarem na plantação, sem nenhum controle, o que acarreta desequilíbrios biológicos, provocando o aparecimento de pragas secundárias e seleção de insetos resistentes (Bhering, *et al.*, 2005; Brandão *et al.*, 2005; Macedo *et al.*, 2005).



Figura 4. 5 - Sistema de irrigação com mangueirão
(Brandão *et al.*, 2005)

- **Sistema Plantio Mínimo (PM)** - Tal prática consiste na realização de apenas uma aração e uma gradagem simples. As covas são 0,40 x 0,40 m e 0,30 m de profundidade e a demanda hídrica da planta também é feita por mangueirão. As condições para o controle das doenças e pragas e as adubações seguem as mesmas do plantio convencional.
- **Sistema Plantio Direto (PD)** - A prática não consiste na realização de aração e gradagem, chamado TOMATEC (Sistema de Produção de Tomate Ecologicamente Cultivado); é baseada no plantio de mucuna⁹ e feijão de porco em consórcio com a lavoura de milho, para a formação de palhada. Após colhido e quebrado, o milho é cortado e acamado em conjunto com as leguminosas de consórcio. Neste sistema, as covas tiveram apenas a dimensão suficiente para a colocação das mudas de tomate, com dimensão de 0,15 x 0,15 m e com 0,20 m de profundidade. A Figura 4.6 mostra a marcação da curva de nível (é a maneira correta de preparar o solo no morro, em nível, interceptando o escoamento da enxurrada e evitando a erosão) (Lepsch, 2002; Bhering, *et al.*, 2005; Brandão *et al.*, 2005). Neste sistema, consideramos dois plantios diferenciados pelo agricultor (A) e agricultor (B), sendo que o agricultor (B), no plantio anterior utilizava o Sistema Plantio Convencional, passando juntamente

⁹ Espécie de leguminosa, que recupera o solo (adubo verde).

com os técnicos da Embrapa a utilizar o Sistema TOMATEC, chamado de Plantio Direto (B).



Figura 4.6 - Marcação de curva de nível
(Brandão *et al.*, 2005)

A Figura 4.7 mostra o terraceamento (feito com junta de bois), para contenção da erosão causada pelo escoamento superficial da terra, morro abaixo, quando há chuva forte.



Figura 4.7 - Terraceamento com junta de bois
(Brandão *et al.*, 2005)

A Figura 4.8 ilustra a condução das plantas por espaldar de bambu com fitilho, que permite maior aeração entre as plantas. As covas apresentam distância de 0,70 m e 1,30 m entre as linhas.



Figura 4. 8 -Tomate com fitilho
(Brandão *et al.*, 2005)

As irrigações foram realizadas em sistema de gotejamento utilizando-se de mangueiras com gotejadores inseridos e com vazão de 2,3 litros por hora, espaçados entre si de 0,40 m gerando uma faixa molhada contínua. A adubação é feita no mesmo sistema de irrigação, isto é, fertirrigação como mostra a Figura 4.9.

No Plantio Direto, o combate às pragas e doenças é feito pelo Manejo Integrado de Pragas (MIP), que visa diminuir o uso de agrotóxicos nos agroecossistemas, viabilizando o processo produtivo do tomateiro com um desenvolvimento agrícola sustentável (Macedo, *et al.*, 2005). No Sistema TOMATEC (Plantio Direto), diversificou-se mais nos agrotóxicos usados na lavoura, mas por outro lado, o Sistema Plantio Convencional foi menos diversificado no uso dos agrotóxicos, mas teve o custo mais elevado em relação ao custo do TOMATEC (Brandão *et al.*, 2005). Entretanto, vale ressaltar que nos dois sistemas, o Manzate® 800 foi utilizado como agrotóxico.



Figura 4.9 - Sistema de irrigação por gotejamento
(Brandão *et al.*, 2005)

3.3.4 Caracterização dos parâmetros físicos e químicos do solo

As determinações físicas e químicas das amostras de solos em estudo (em todas as profundidades coletadas) foram feitas nos laboratórios de solos da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa/2005), seguindo metodologia do Centro Nacional de Pesquisa de Solos (CNPQ) do Rio de Janeiro (Embrapa, 1997).

3.3.4.1 Análises químicas

- **Determinação de pH em água** – a determinação de pH consistiu na medição potenciométrica, provida de eletrodo combinado de vidro e referência (Ag / AgCl), da seguinte maneira: Pesaram-se 10 g de terra fina seca ao ar (TFSA) e transferiram-se para um tubo plástico, com tampa, adicionando 25 mL de água destilada ou deionizada. Deixaram-se em repouso por uma hora, fazendo agitações periódicas. Nesse intervalo, calibraram-se o aparelho (potenciômetro) com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0. Após o repouso, agitaram-se e mergulharam-se o eletrodo. Anotaram-se o valor de pH quando a leitura se apresentou constante.

- **Determinação de carbono orgânico** – Trituraram-se, em gral, uma pequena quantidade de TFSA até ficar bem fina. Pesaram-se 0,5 g deste solo em uma calha e transferiram-se para um erlenmeyer de 250 mL, adicionando 10 mL de solução de dicromato de potássio $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ e agitando-se bem para homogeneizar. Adaptaram-se ao erlenmeyer, um mini condensador com água e levaram-se em placa de aquecimento numa temperatura de $70 - 75^{\circ}\text{C}$, deixando ferver por 5 minutos. Após 5 minutos, retiraram-se o aquecimento, resfriando e lavando as paredes do condensador com água destilada, adicionando 80 mL de água destilada, 1 mL de ácido fosfórico conc. (para eliminar possíveis interferentes, principalmente o ferro) e 4 gotas do indicador difenilamina. Titularam-se em bureta digital (Dosimat) o excesso de dicromato com a solução de sulfato ferroso amoniacal $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ até que a cor azul desapareça, passando para a cor verde. Anotaram-se o volume em mililitros gastos. Caso a amostra atinja a cor verde antes da titulação, indicando que ainda existe carbono orgânico, adiciona-se mais dicromato de potássio (10, 20, 30 ou 40 mL) e reinicia-se o processo. Após resfriar, adiciona-se água destilada diluindo tudo respectivamente, a 100, 150, 200 ou 250 mL. Tomaram-se 50 mL do extrato e dilui-se a 100 mL com água destilada, iniciando a titulação como já descrito. A prova em branco é feita sem amostra e sem aquecimento, adiciona-se 10 mL de dicromato de potássio $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ e titula-se com a solução de sulfato ferroso amoniacal $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Essa determinação fornece o teor de percentual de carbono (g.kg^{-1}) segundo a equação (4.1).

$$C (\text{g.kg}^{-1}) = V [40 - \frac{(L2 \times 40)}{L1}] \times 0,06$$

equação (4.1)

Onde:

V = volume em mL, de dicromato de potássio $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ usado;

L2 = volume gasto de sulfato ferroso amoniacal na titulação;

L1 = volume gasto de sulfato ferroso amoniacal na titulação do branco.

A percentagem da matéria orgânica é calculada multiplicando-se o resultado de carbono orgânico por um fator de 1,724 segundo a equação (4.2). Este fator é utilizado em virtude de se admitir que, na composição média do húmus, o carbono participa com 58% .

$$\text{Matéria orgânica (g.kg}^{-1}) = C (\text{g.kg}^{-1}) \times 1,724$$

equação (4.2)

- **Capacidade de troca catiônica (CTC) e bases trocáveis** – Pesaram-se 10 g de TFSA, transferiram-se para um erlenmeyer de 125 mL e extraíram-se com 100 mL da solução de KCl 1 mol.L⁻¹. Agitaram-se em agitador horizontal por 5 minutos e inclinando o erlenmeyer, para facilitar a retirada das alíquotas. Deixaram-se em repouso por uma noite. Retiraram-se no dia seguinte três alíquotas de 25 mL do sobrenadante para erlenmeyer de 200 mL, para as respectivas determinações: $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ trocáveis, Cálcio (Ca^{2+}) trocável e Alumínio (Al^{3+}) trocável.

Preparo da solução tampão pH 10 – dissolveram-se 67,5 g de NH_4Cl em 200 mL de água destilada e transferiram-se para um balão de 1 litro. Adicionaram-se 600 mL de NH_4OH concentrado, 0,616 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 0,930 g de EDTA, sal dissódico. Agitaram-se bem até dissolver e completando o volume com água destilada.

- **$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ trocáveis** - Acrescentaram-se na primeira alíquota de 25 mL da extração, 3 mL da solução tampão pH 10, ácido ascórbico (± 50 mg) e 3 gotas do indicador *eriochrome black-T* (negro de eriocromo) e titularam-se em bureta digital com a solução de EDTA 0,0125 mol.L⁻¹ observando a viragem da cor vermelho-arroxeadado para azul puro ou esverdeado. Com esta titulação são determinados conjuntamente Ca^{2+} e Mg^{2+} segundo a equação (4.3).

$$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} (\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}) = \text{mL gastos EDTA}$$

equação (4.3)

- **Cálcio (Ca^{2+}) trocável** - Acrescentaram-se na segunda alíquota de 25 mL da extração, 3 mL de KOH 10%, ácido ascórbico (± 50 mg) e ácido calgon carboxílico (± 50 mg). Titularam-se em bureta digital com a solução de EDTA 0,0125 mol.L⁻¹ até a viragem de vermelho para o azul. Anotaram-se o volume gasto de EDTA, que corresponde ao cálcio existente. A percentagem de cálcio na amostra de solo foi calculada segundo a equação (4.4).

$$\text{Ca}^{2+} (\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}) = \text{mL gastos EDTA}$$

equação (4.4)

- **Alumínio (Al^{3+}) trocável** – Acrescentaram-se na terceira alíquota de 25 mL da extração, 3 gotas do indicador azul de bromotimol e titularam-se com solução de NaOH $0,035 \text{ mol.L}^{-1}$, observando-se a viragem do amarelo para verde-azulada persistente. O alumínio trocável foi determinado segundo a equação (4.5).

$$\text{Al}^{3+} (\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}) = \text{mL gastos NaOH}$$

equação (4.5)

- **Magnésio (Mg^{2+}) trocável** – O magnésio trocável foi determinado pela diferença entre os valores de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ (equação 4.3) e Ca^{2+} (equação 4.4).
- **Potássio (K^+) e sódio (Na^+) trocáveis** – Pesaram-se 10 g de TFSA, transferiram-se para um erlenmeyer de 200 mL e adicionaram-se 100 mL de HCl $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,0125 \text{ mol.L}^{-1}$. Agitaram-se com movimento circulares várias vezes ao dia; o montículo de solo que se formou na parte central do erlenmeyer foi desfeito e deixaram-se em repouso durante uma noite. Do sobrenadante retiraram-se uma alíquota de 25 mL para a determinação de K^+ e Na^+ trocáveis, sendo analisados por meio de fotometria de chama, que é uma técnica espectroscópica de emissão. As funções da chama são a de converter a amostra líquida ao estado gasoso, decompor os constituintes em átomos e excitá-los. Quando voltam ao estado fundamental, o comprimento de onda da energia radiante emitida pelos átomos, característica para cada elemento, é registrado. Após selecionar o filtro correspondente ao elemento desejado deve-se proceder à calibração. A maioria dos equipamentos atuais apresenta os resultados expressos em concentração. Dessa forma, utilizam-se soluções padrões para calibrar o aparelho e determinar a faixa de concentração em que a sua resposta é linear. Dessa forma, quando as leituras das amostras, caírem fora dessa escala, dilui-se até que sua leitura seja possível. Os resultados de Na^+ e K^+ são expressos na unidade de concentração em que se calibra o fotômetro, o que é, normalmente, feito em ppm. O cálculo do potássio e do sódio foi obtido segundo a equação (4.6) e (4.7).

$$K^+ (\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}) = L \times \text{diluição} \times f_k$$

equação (4.6)

$$Na^+ (\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}) = L \times \text{diluição} \times f_{Na}$$

equação (4.7)

Onde:

L = Leitura da amostra

➤ **Fósforo assimilável –**

Preparo das soluções:

- **Solução extratora** (HCl 0,05 mol.L^{-1} e H_2SO_4 0,025 mol.L^{-1}) – adicionaram-se 40 mL de ácido clorídrico P.A. ($d = 1,19 \text{ g.L}^{-1}$) e 7,6 mL de ácido sulfúrico P.A. ($d = 1,84 \text{ g.L}^{-1}$) em aproximadamente 5 litros de água, contidos em balão aferido de 10 litros. Agitaram-se e completaram-se o volume com água. Pode-se usar baldes plásticos previamente aferidos.
- **Solução ácida de molibdato de amônio (concentrada)** – colocaram-se 2 g de subcarbonato de bismuto em aproximadamente 250 mL de água destilada contida em balão aferido de 1 litro; juntaram-se, rapidamente, 150 mL de ácido sulfúrico concentrado P.A., verificaram-se se o sal foi todo dissolvido. Deixaram-se esfriar e adicionaram-se à solução recém-preparada de molibdato de amônio (20 g para 200 mL de água). Agitaram-se e completaram-se o volume com água.
- **Solução ácida de molibdato de amônio (diluída)** – colocaram-se 300 mL de solução concentrada em balão volumétrico de 1 litro e adicionaram-se água até completar o volume. Homogeneizaram-se e guardaram-se em frasco escuro.
- Pesaram-se 5g de TFSA em erlenmeyer de 125 mL. Adicionaram-se 50 mL de solução (HCl 0,05 mol.L^{-1} e H_2SO_4 0,025 mol.L^{-1}) e deixaram-se extraído durante uma noite. Pipetaram-se, sem filtrar, 5 mL do sobrenadante desse extrato e colocaram-se em erlenmeyer de 125 mL, adicionando 10 mL de solução ácida de molibdato de amônio diluída e aproximadamente 30 mg de ácido ascórbico em pó, como redutor. Agitaram-se durante 1 a 2 minutos no agitador circular horizontal. Deixaram-se em repouso para desenvolver a cor durante uma hora. Em seguida,

fazer a leitura da densidade ótica no fotolorímetro, (comprimento de onda de 660 nm). O fósforo foi calculado segundo a equação (4.8).

$$P \text{ (mg.kg}^{-1}\text{)} = L \times F_P \times 10$$

equação (4.8)

Onde:

L = Leitura da amostra

F_P = fator de diluição do fósforo (quando possuir elevada concentração de fósforo)

- **Acidez potencial ou extraível (H⁺ + Al³⁺)** - Pesaram-se 5 g de TFSA para um erlenmeyer de 125 mL, adicionaram-se 75 mL da solução de acetato de cálcio 0,5 mol.L⁻¹ (pH 7,0) e agitaram-se um minuto manualmente. Deixaram-se em repouso por uma noite. Pipetaram-se 25 mL da parte sobrenadante para um erlenmeyer de 125 ml e titularam-se em bureta digital com a solução de NaOH 0,025 mol.L⁻¹ usando 3 gotas de fenolftaleína a 3% até atingir a viragem para rosa claro. Fizeram-se um branco para cada série de amostras. A acidez potencial foi calculada segundo a equação (4.9).

$$H^+ + Al^{3+} \text{ (cmol}_c\text{.kg}^{-1}\text{)} = 1,65 \times (L_1 - L_2)$$

equação (4.9)

Onde:

L₁ = leitura (mL) gasto de NaOH 0,025 mol.L⁻¹ para as amostras

L₂ = leitura (mL) gasto de NaOH 0,025 mol.L⁻¹ para o branco

- **Determinação do teor dos micronutrientes** – ferro, manganês, zinco, cobre, e alguns elementos considerados traços como: cádmio, níquel, cromo e chumbo.

A. Método DTPA:

A1. Preparo da solução extratora DTPA – Pesaram-se 14,92 g de TEA, 1,967 g de DTPA e 1,47 g de CaCl₂.2H₂O P.A. Colocaram-se em balão volumétrico de 1 litro, contendo 900 mL de água deionizada. Dissolveram-se e ajustaram-se o pH até 3 com HCl 1 mol.L⁻¹ e completaram-se o volume com água deionizada.

A2. Preparo da amostra de solo – Pesaram-se 10 g de TFSA e colocaram-se em erlenmeyer de 125 mL, adicionaram-se 20 mL da solução extratora de DTPA. Agitaram-se por 2 horas em agitador mecânico e filtraram-se imediatamente a suspensão. Determinaram-se no filtrado os micronutrientes por espectroscopia de plasma indutivamente acoplado (ICP-AES).

B. Método de Mehlich:

B1. Preparo da solução extratora de Mehlich - (HCl $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$) – colocaram-se em balão volumétrico de 1 litro contendo 500 mL de água deionizada, 4 mL de HCl P.A ($d = 1,19 \text{ g.mL}^{-1}$) e 0,7 mL de H_2SO_4 P.A ($d = 1,84 \text{ g.mL}^{-1}$) e completaram-se o volume com água deionizada); essa é a solução extratora mais empregada.

B2. Preparo da amostra de solo - Pesaram-se 10 g de TFSA e colocaram-se em erlenmeyer de 125 mL. Adicionaram-se 50 mL de solução extratora de *Mehlich* e agitaram-se por 5 minutos em agitador mecânico e filtraram-se imediatamente a suspensão. Determinaram-se no filtrado os micronutrientes por espectroscopia de plasma indutivamente acoplado (ICP-AES).

3.3.4.2 Análises físicas

- **Análise granulométrica (método do densímetro)** – Pesaram-se 50 g de terra fina seca ao ar (TFSA) e transferiram-se para o copo metálico do agitador. Adicionaram-se 100 mL de água e 25 mL da solução dispersante (hidróxido de sódio 1 mol.L^{-1}) ou 25 mL da solução de calgon ou hexametáfosfato de sódio tamponada com carbonato de sódio (35,7 g do hexametáfosfato de sódio e 7,94 g de carbonato de sódio anidro). Agitaram-se por 5 minutos e deixaram-se em repouso durante a noite. No dia seguinte, agitaram-se por mais 10 minutos. A mistura foi transferida através de uma peneira (n° 270 mesh com abertura de 0,053 mm) colocada sobre um funil, apoiada numa proveta de 1500 mL, lavando bem com água até que todo o solo foi transferido até a marca de 1000 mL. Agitaram-se com um bastão para homogeneizar a argila + silte, deixando repousar por 90 minutos (fizeram-se a prova em branco, com o dispersante). Após o repouso de sedimentação, transferiram-se o volume da suspensão (primeiros centímetros abaixo do traço do aferimento) para copo plástico de 300 mL. Pode ser feito por sifonamento.

Passaram-se o conteúdo para proveta de 250 mL e agitaram-se. Introduziram-se o densímetro (hidrômetro de Bouyoucos) e efetuaram-se a leitura com aproximação de $0,25 \text{ g.L}^{-1}$, fazendo a leitura na haste. Se houver dificuldade na leitura do densímetro, colocar 2 a 3 gotas de fenolftaleína junto à haste. Proceder à leitura da prova em branco e anotar. Lavaram-se o restante da areia retida na peneira de 0,053 mm com jato forte de água e transferiram-se a fração de areia para a lata de alumínio numerada e de peso conhecido; eliminaram-se o excesso de água e secaram-se na estufa a 105°C por 2 a 3 horas, esfriaram-se e pesaram-se com aproximação de 0,05 g, obtendo-se assim o peso da areia grossa + areia fina. Passaram-se essa fração para peneira de 13 cm de diâmetro e malha de 0,2 mm (n° 70), sobre recipiente metálico de mesmo diâmetro e separaram-se a areia grossa. Passaram-se a areia fina para a mesma lata usada anteriormente e pesaram-se. Os valores das frações são calculados de acordo com as equações (4.10, 4.11, 4.12 e 4.13).

$$\text{Teor de argila} = (\text{leitura densímetro} + \text{leitura da prova em branco}) \times 20$$

equação (4.10)

$$\text{Teor de areia fina} = \text{areia fina (g)} \times 20$$

equação (4.11)

$$\text{Teor de areia grossa} = [\text{areia fina (g)} + \text{areia grossa (g)}] - \text{areia fina (g)} \times 20$$

equação (4.12)

$$\text{Teor de silte} = [1000 - \text{teor (argila (g)} + \text{areia fina (g)} + \text{areia grossa (g))}]$$

equação (4.13)

- **Determinação do teor da umidade atual na amostra de solo** – colocaram-se a amostra, com ou sem estrutura deformada, em lata de alumínio numerada e de peso conhecido. Pesaram-se e transferiram-se para estufa a $105 - 110^{\circ}\text{C}$, deixando nesta condição durante uma noite. Retiraram-se da estufa, colocaram-se em dessecador, deixaram-se esfriar e pesaram-se. Calcularam-se o teor da umidade segundo a equação 4.14.

$$\text{Umidade gravimétrica (\% p/p)} = 100 (a - b) / b$$

equação (4.14)

Onde:

a = peso da amostra úmida (g)

b = peso da amostra seca (g)

3.3.4.3 Determinação do teor de umidade das amostras em estudo

Com o objetivo de corrigir para base seca os resultados obtidos do agrotóxico extraído do solo úmido, as amostras de solo foram levadas à estufa por uma noite (110°C) e por diferença calcularam-se a percentagem do solo seco. A Tabela 4.1 apresenta os resultados encontrados do teor da umidade atual do solo.

Tabela 4.1 – Teor da umidade atual do solo LVA (solo seco)

Profundidade cm	Mata	Plantio Convencional	Plantio Mínimo	Plantio Direto (A)	Plantio Direto (B)
	% p/p				
0 - 5	25,2	31,1	28,7	23,0	23,5
5 - 10	23,0	29,3	25,9	19,4	22,8
10 - 20	22,4	29,3	25,2	18,7	19,8
20 - 40	17,3	24,0	22,8	20,4	18,1

3.3.5 Metodologia para extração do Mancozeb® do solo

3.3.5.1 Procedimento de limpeza da vidraria

Toda vidraria utilizada durante as análises foram lavadas inicialmente com água e detergente, com a finalidade de retirar grosseiramente os resíduos de materiais sólidos e/ ou oleosos. Após essa lavagem a vidraria foi imersa em solução aquosa a 5 % de Extran (detergente alcalino). Posteriormente, foi lavada abundantemente com água corrente, depois enxaguada com água destilada e em seguida com água deionizada. Após o processo de

lavagem, a vidraria não volumétrica, foi seca em estufa a 110 ° C e a vidraria volumétrica seca à temperatura ambiente recoberta com papel alumínio.

A cubeta de quartzo utilizada para as leituras foi primeiramente lavada com água corrente e imersa em solução aquosa a 5 % de Extran neutro (detergente neutro). Posteriormente, lavada com água corrente, em seguida enxaguada com água destilada e água deionizada e seca à temperatura ambiente.

3.3.5.2 Digestão do Mancozeb®

A metodologia baseou-se num sistema vertical de decomposição dos DTCs, método amplamente utilizado na determinação dos resíduos fungicidas de ditiocarbamatos em alimentos, tendo sido adaptado, para trabalhar com amostras de solos artificiais e reais (Caldas *et al.*, 2001).

A determinação de zinco e manganês nas amostras foi feita por espectroscopia de plasma indutivamente acoplado (ICP-AES).

A Figura 4.10 representa a vidraria específica para a análise do Mancozeb®.

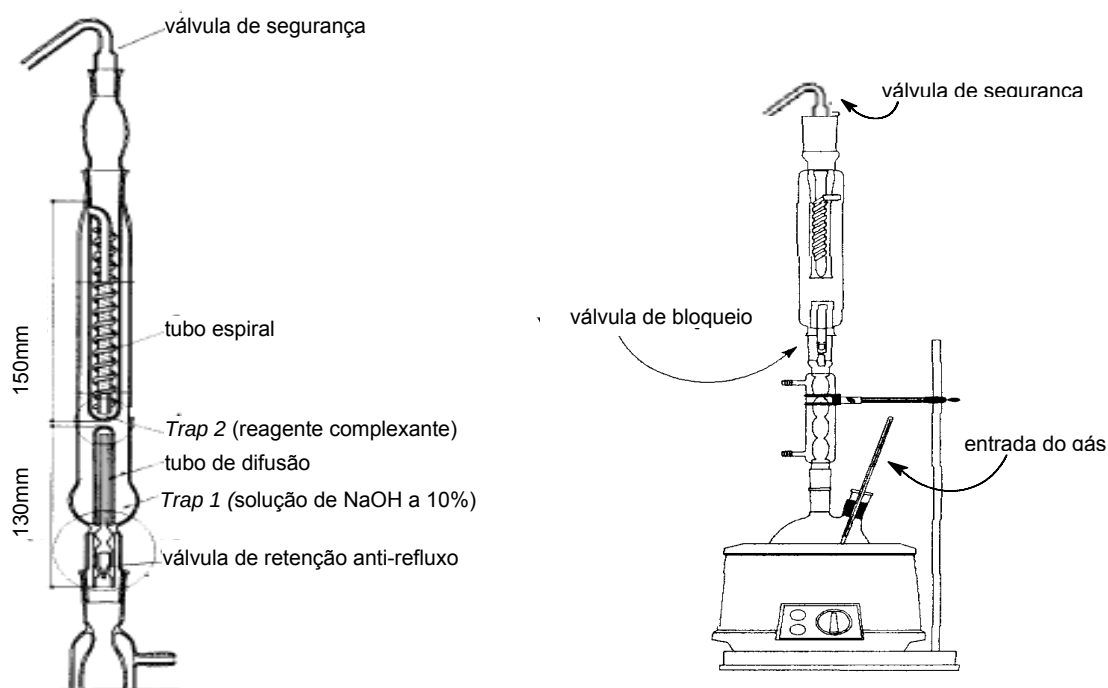


Figura 4.10 - Vidraria específica para a determinação de ditiocarbamatos
(Caldas *et al.*, 2001)

- O sistema é composto por dois segmentos móveis (*trap 1* e *trap 2*) conectados verticalmente a um condensador de refluxo de bolas, o qual é conectado a um balão de fundo redondo, de capacidade 500 mL, com duas bocas, sendo a boca lateral acoplada à entrada do gás nitrogênio (Figura 4.11);
- Adicionou-se ao balão, juntamente com a amostra de solo a ser analisada, a solução ácida digestora;
- Através do aquecimento, o CS_2 liberado é deslocado do balão, passando pelo condensador atingindo a solução de hidróxido de sódio a 10% no primeiro segmento (*trap 1*); e em seguida o tubo espiral do segundo segmento (*trap 2*), contendo o reagente complexante de acetato de cobre (II) mono-hidratado, para a formação do dietilditiocarbamato de cobre (II), de cor amarela, o qual é detectado num comprimento de onda de 435 nm.



Figura 4.11 - Aparelho utilizado em laboratório
(Dado da pesquisa)

3.3.5.3 Preparo das soluções utilizadas na digestão

- **Solução ácida digestora da amostra** – Adicionaram-se a um erlenmeyer de 4 litros, 500 mL de ácido clorídrico, em seguida adicionaram-se aos poucos 31,25 g de cloreto estanoso. Aqueceram-se com agitação para completa dissolução. Deixaram-se esfriar e completaram-se o volume a 2,5 litros com água deionizada.
- **Reagente complexante** - Dissolveram-se 0,048 g de acetato de cobre (II) monohidratado em etanol, transferiram-se para um balão volumétrico de 1 litro e adicionaram-se 100 g de dietanolamina pura. Completaram-se o volume com etanol. Guardaram-se essa solução em frasco âmbar envolvendo-o em papel de alumínio e conservaram-se em geladeira.
- **Hidróxido de sódio (NaOH) 10%** -
Nota: Guardaram-se essa solução em frasco plástico, devido ao seu efeito corrosivo em vidro.
- **Preparo de branco de reagente** – Transferiram-se 15 mL do reagente complexante para um balão volumétrico de 25 mL e completaram-se o volume com etanol. Realizaram-se a leitura em espectrofotômetro a 435 μm , registrando essa corrida como branco, e utilizaram-a para zerar o espectrofotômetro.
- **Solução estoque de dissulfeto de carbono (CS_2)** – Colocaram-se 10 mL de etanol num balão volumétrico de 50 mL e tararam-se na balança. Pesaram-se 1 mL de CS_2 direto no balão contendo os 10 mL de etanol e avolumaram-se o balão com etanol. Essa solução será denominada de **solução 1**, correspondendo a uma concentração de aproximadamente 25,00 mg.L^{-1} de CS_2 , que deve ser recoberta com papel de alumínio e guardada em refrigerador apenas por 3 dias. Desta **solução**, prepararam-se, por diluições sucessivas, as demais soluções.
- **Preparo da curva de calibração de CS_2**
 - Alíquotas exatas foram tiradas em bureta de 10 mL da solução **estoque de CS_2** , transferidas, respectivamente, para balões volumétricos de 25 mL

contendo 15 mL do reagente complexante, completando-se o volume do balão com etanol;

- Prepararam-se um branco adicionando 15 mL do reagente complexante para um balão volumétrico de 25 ml e completaram-se o volume do balão com etanol;
- Esperaram-se 15 minutos para fazer a leitura no espectrofotômetro a 435 nm, em absorbância;
- A leitura foi feita em duplicata, para cada ponto da curva.
- Foi selecionada a faixa de concentração de trabalho indicada aos níveis de concentração que se almejava investigar e verificaram-se que este intervalo apresentava a relação linear desejada. Nesse procedimento, definiram-se o intervalo de trabalho ($0,10 - 1,0 \mu\text{g.mL}^{-1} \text{CS}_2$) em função do gráfico analítico, para obter a sensibilidade do método.

Na Tabela 4.2, encontra-se a média dos dados utilizados para a construção da curva de calibração do padrão de dissulfeto de carbono.

Tabela 4.2 – Valores utilizados para a construção da curva da solução padrão do CS_2 pelo método espectrofotométrico

Solução	Concentração do padrão de CS_2 em $\mu\text{g.mL}^{-1}$	Absorbância em 435 nm	Desvio Padrão (6)
1	0,1026	0,007	0,0007
2	0,2052	0,011	0,0014
3	0,4104	0,017	0,0014
4	0,6156	0,024	0,0007
5	0,8208	0,031	0,0007
6	1,0260	0,038	0,0007

A curva padrão encontra-se na Figura 4.12. Vale ressaltar que foram feitas 5 determinações de cada ponto da curva de calibração para avaliação do desvio padrão relativo.

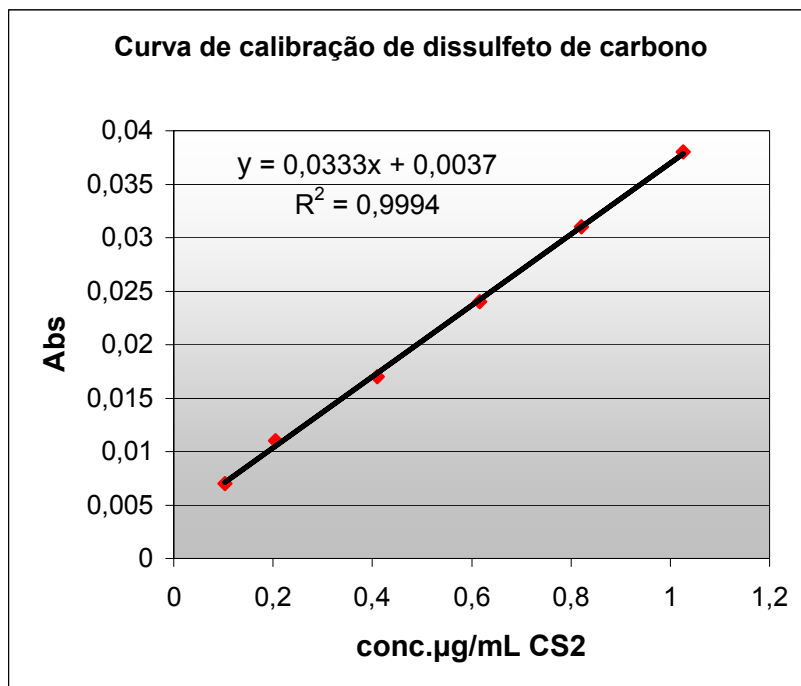


Figura 4.12 - Curva de calibração da solução padrão de dissulfeto de carbono em 435 nm

3.3.5.4 Avaliação do método utilizando amostra de solo controle

- **Preparo da solução de Mancozeb® (baseada na aplicação de campo – Manzate® 800)**
 - **Solução de Mancozeb®** (solução de campo) – Preparou-se uma solução de Mancozeb® (2 g.L⁻¹ em água) para ser utilizada na contaminação artificial da amostra de solo Amazônico (amostra controle).
- **Preparo da amostra controle (Solo Amazônico)**
 - 100 g de solo (amostra controle) foram contaminados artificialmente com 100 µL da solução (2 g.L⁻¹) de Mancozeb® misturada em 20 mL de água destilada. Com auxílio de um borrifador, o solo foi pulverizado (conforme feito no campo) e homogeneizado com espátula, armazenado em saco plástico, recoberto com papel de alumínio e guardado em freezer por uma semana.

Posteriormente tiraram-se alíquotas em peso para o teste de determinação do EBDC.

➤ **Procedimento da análise:**

- Na véspera a amostra foi transferida do *freezer* para a geladeira.
- No dia pela manhã foi retirada da geladeira até atingir temperatura ambiente;
- Pesou-se exatamente 12,5 g do solo contaminado e transferiu-se para o balão da vidraria específica (Figura 4.10) e adicionou 175 mL da solução ácida digestora;
- Adaptou-se o condensador, em seguida o *trap* 1 com 20 mL de NaOH 10 %;
- Adaptou-se o *trap* 2 com 15 mL do reagente complexante e a válvula de segurança;
- Após verificação completa das juntas e conexões das mangueiras de entrada e saída da água, vedou-se a saída lateral do balão com o tubo conectado ao gás nitrogênio (N₂) e mediu-se o fluxo do gás de arraste (190 mL.min⁻¹) a uma pressão de 0,5 atm, com auxílio de um medidor específico;
- Após o acerto do fluxo do gás, lento e contínuo, ligou-se a manta de aquecimento, aumentou-se gradativamente a temperatura no controlador para 6 (~105 ° C) até atingir início da condensação e revestiu-se todo o balão com papel de alumínio;
- Uma vez iniciada a condensação, deixou-se digerindo por 45 minutos;
- Após os 45 minutos, desligou-se a manta de aquecimento, retirou-se o tubo do nitrogênio e fechou-se o gás;
- Desconectou-se o *trap* 2 com o reagente complexante e transferiu-se todo o conteúdo para um balão de 25 mL ou 50 mL (dependendo da intensidade da cor), lavando-se quantitativamente o tubo com etanol e completando-se o volume do balão com etanol;
- Esperou-se 15 minutos para fazer a leitura no espectrofotômetro a 435 nm, em absorbância, usando-se cubeta de quartzo (fazer a leitura em duplicata).
- A quantidade de CS₂ gerada foi determinada através de uma curva de calibração recém preparada. O resultado é expresso em mg CS₂.kg⁻¹; e através de um fator de conversão, calcula-se a quantidade de EBDC presente na amostra, conforme cálculo abaixo.

Cálculo do EBDC:

Calcula-se a concentração de EBDCs em mg.kg^{-1} , através da seguinte fórmula:

$$\text{mg.kg}^{-1} \text{ de EBDC} = \frac{\mu\text{g.mL}^{-1} \text{ de CS}_2 \times \text{volume do balão de diluição}}{\text{Massa da amostra}}$$

Onde:

= $\mu\text{g. mL}^{-1}$ de CS_2 calculada através da curva de calibração;

Volume do balão de diluição = balão de 25 mL ou 50 mL (dependendo da intensidade da cor);

Calcula-se o teor de Mancozeb recuperado através da seguinte expressão:

$$\mu\text{g CS}_2 = \mu\text{g mancozeb} \times f$$

onde:

$\mu\text{g mancozeb} = \mu\text{g CS}_2 / f$

f = fator (0,603) obtido pela análise elementar (C, H, N e S)

A avaliação dos resíduos de EBDCs está justificada na existência de vários fungicidas derivados dos EBDCs, onde todos geram CS_2 por decomposição.

3.3.5.5 Espectroscopia na região do infravermelho

O espectro na região de infravermelho do Mancozeb (composto comercial Manzate[®] 800) foi obtido por Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), a partir de uma pastilha de aproximadamente 1/300 mg de KBr. A pastilha foi prensada utilizando uma pressão de 10^5 N. O espectro foi registrado no intervalo de 4000 a 450 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

3.3.5.6 Análise elementar do Mancozeb[®] (C, H, N e S)

As análises foram realizadas em equipamento determinador de Carbono/Enxofre, célula de detecção por infravermelho, em temperatura de combustão igual a 925 °C.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para o monitoramento do ditiocarbamato, em especial do Mancozeb[®], em solos provenientes de diferentes manejos (Plantio Convencional, Mínimo, Direto A e B) de uma cultura de tomate do Município de São José de Ubá (Vila Barro Branco), Estado do Rio de Janeiro, utilizou-se a metodologia de decomposição de ditiocarbamatos (Keppel, 1971; Caldas *et al.*, 2001). Para fins de comparação, foi monitorado também um solo (denominado solo da mata), próximo à cultura de tomate, que não recebeu diretamente o agrotóxico ditiocarbamato.

Com o objetivo de se fazer à avaliação do método de monitoramento do ditiocarbamato, amostra de solo proveniente da Comunidade Nova Aliança, Município de Benjamin Constant, Estado do Amazonas, foi utilizada como amostra controle por ser um solo sem atividade agrícola e conseqüentemente livre de agrotóxicos.

4.1 Caracterização dos solos

As caracterizações física e química da amostra Controle e das demais amostras em estudo foram realizadas nos laboratórios da Embrapa/Solos (RJ), segundo o manual de métodos de análise de solos (Embrapa, 1997).

4.1.1 Caracterização do solo do Município de Benjamin Constant (amostra controle)

4.1.1.1 Caracterização física

A textura do solo, que se refere à proporção relativa das frações areia, silte e argila que compõem a massa do solo, encontra-se na Tabela 5.1.

A análise física da amostra controle, mostrou que a textura do solo Amazônico era predominantemente argilo-siltosa. Os teores semelhantes de silte e da argila em todas as profundidades, foram superiores aos teores de areia fina e de areia grossa (Tabela 5.1).

Tabela 5.1 – Caracterização da textura física da terra fina (solo Amazônico)

Profundidade (cm)	Composição granulométrica da terra fina (g.kg ⁻¹)			
	areia grossa (2 – 0,20 mm)	areia fina (0,2 – 0,05 mm)	silte (0,05 – 0,002 mm)	argila (< 0,002 mm)
0 - 6	23	75	506	396
6 - 10	21	117	431	431
10 - 20	10	68	364	558

4.1.1.2 Caracterização química

Na Tabela 5.2 encontram-se os resultados de análise química do Cambissolo Háplico Alumínico (CHA).

Tabela 5.2 - Caracterização química do Cambissolo Háplico Alumínico (CHA)

Profundidade cm	pH água (1:2,5)	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Al ³⁺	H ⁺	CTC	P	C	N
		cmolc.kg ⁻¹							mg.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹	
0 - 6	5,3	17,0	3,0	0,46	0,05	0,2	14,9	35,6	8	84,4	7,1
6 - 10	4,6	3,1	1,4	0,18	0,03	6,2	7,1	18,0	2	19,9	3,2
10 - 20	4,4	1,8	1,4	0,24	0,03	13,1	5,0	21,6	1	10,0	1,8

4.1.2 Caracterização do solo do Município de São José de Ubá (Vila Barro Branco)

A textura do solo em estudo, está apresentada na Tabela 5.3. Os valores elevados da fração argila variam de 360 a 420 mm indicando que o solo em questão deve ser considerado como argiloso, já o valor da fração silte vai de 216 a 176 mm.

Tabela 5.3 – Caracterização da textura física da terra fina do LVA

Profundidade (cm)	Composição granulométrica da terra fina (g.kg ⁻¹)			
	areia grossa (2 – 0,20 mm)	areia fina (0,2 – 0,05 mm)	silte (0,05 – 0,002 mm)	argila (< 0,002 mm)
0 - 5	246	178	216	360
5 - 10	248	156	196	400
10 - 20	252	146	182	420
20 - 40	242	162	176	420

4.1.2.1 Caracterização química do LVA sob Mata e sob cultivos

Na Tabela 5.4, encontram-se os resultados de análise química do Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) sob Mata e sob condições dos respectivos sistemas de plantios (Convencional, Mínimo e Direto) de tomate.

Comparando os resultados apresentados na Tabela 5.4, observa-se que os valores mais elevados de cálcio e fósforo nos Plantios Convencional, Mínimo Direto (B) em relação ao Plantio Direto (A) devem-se, provavelmente, ao preparo do solo, à aplicação do corretivo e da adubação. Nos plantios convencional e mínimo, a adubação é semanal, utilizando-se uma colher para aplicação do adubo na base da planta. Já no sistema de plantio direto, o adubo é misturado à água de irrigação, aplicados por gotejamento (fertirrigação), aumentando, assim, a eficiência na aplicação. As vantagens da fertirrigação no plantio direto, como um maior parcelamento e uniformidade da adubação e controle da aplicação de água em profundidade reduzindo a percolação, contribuem para a redução do processo de erosão do solo.

A caracterização química apresentou um comportamento similar ao longo da profundidade. Ou seja, de modo geral, os teores de Ca, Mg e K trocáveis, além de H⁺ extraível e da CTC (ou complexo sortivo) diminuíram à medida que a profundidade aumentava; isso se deve, principalmente, à diminuição da atividade biológica. Os dados de carbono e nitrogênio corroboram esses resultados.

Tabela 5.4 - Caracterização química do LVA sob Mata e sob cultivos

Profundidade cm	pH água (1:2,5)	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Al ³⁺	H ⁺	CTC	P	C (org.)	N
		cmolc.kg ⁻¹							mg.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹	
	Mata										
0 - 5	6,0	2,9	2,2	0,01	0,51	0	3,1	8,7	3	16,3	1,9
5 - 10	5,7	2,1	2,4	0,01	0,35	0,1	3,0	8,0	1	10,8	1,5
10 - 20	5,9	1,9	2,0	0,01	0,37	0	3,0	7,3	1	10,8	1,4
20 - 40	5,5	1,3	2,3	0,03	0,24	0,1	2,9	6,9	1	9,0	1,2
	Plantio Convencional										
0 - 5	5,6	8,0	1,2	0,23	2,80	0,1	3,5	15,8	521	10,5	1,5
5 - 10	5,4	6,0	1,5	0,16	0,63	0	3,5	11,8	183	9,5	1,4
10 - 20	6,7	5,1	1,0	0,04	0,22	0	1,2	7,6	37	6,9	1,2
20 - 40	6,5	3,8	1,0	0,02	0,15	0	1,5	6,5	28	5,3	0,8
	Plantio Mínimo										
0 - 5	5,5	5,1	1,2	0,12	0,92	0	3,8	11,1	296	10,6	1,5
5 - 10	5,5	3,9	1,6	0,08	0,36	0	3,3	9,2	70	9,6	1,3
10 - 20	5,7	3,1	1,4	0,03	0,19	0	2,5	7,2	35	8,3	1,2
20 - 40	5,8	2,5	1,0	0,01	0,08	0	2,3	5,9	8	6,5	1,0
	Plantio Direto (A)										
0 - 5	6,4	2,3	1,4	0,01	0,36	0	2,0	6,1	8	9,4	1,2
5 - 10	5,9	1,9	1,2	0,01	0,20	0	2,5	5,8	7	8,1	1,0
10 - 20	6,0	1,9	1,2	0,01	0,24	0	2,3	5,6	9	7,6	1,0
20 - 40	5,7	1,5	0,9	0,01	0,19	0	2,1	4,7	4	6,1	0,8
	Plantio Direto (B)										
0 - 5	6,5	4,6	3,0	0,09	0,92	0	2,3	10,9	56	10,3	1,3
5 - 10	6,0	4,7	2,9	0,05	0,46	0	2,8	10,9	70	9,2	1,3
10 - 20	6,0	4,7	2,4	0,06	0,42	0	2,8	10,4	42	8,1	1,1
20 - 40	5,7	5,2	3,8	0,03	0,20	0,1	3,0	12,3	14	6,3	1,0

A acidez dos solos sob Mata e dos respectivos plantios encontrou-se na faixa de moderadamente ácido (5,4-6,5) não sendo limitante para o crescimento de microorganismos decompositores, fundamentais em processos de atenuação natural de xenobióticos, e de vegetais, que também podem atuar em processos de biorremediação. Os dados de fósforo no plantio direto (A) não apresentaram tendência clara de diminuição com a profundidade, como observado na mata, provavelmente, em função do uso de fertilizantes fosfatados solúveis, já nos plantios convencional, mínimo e direto (B), observa-se a tendência clara de diminuição com a profundidade.

Os dados apresentados na Tabela 5.5 referem-se à determinação do teor de alguns elementos considerados traços, tais como Cu, Fe, Mn, Zn, Co, Ni, Cd e Pb, encontrados nas amostras de solos estudados, extração com solução de Mehlich-1 (solução mista de ácidos diluídos).

Tabela 5.5 - Extração dos solos sob Mata e sob cultivos por solução de Mehlich-1

Profundidade cm	Cu	Fe	Co	Ni	Cd	Pb
	mg.kg ⁻¹					
Mata						
0 - 5	0,53	5,24	0,64	0,45	< LD*	< LD
5 - 10	0,69	4,82	0,57	0,47	< LD	< LD
10 - 20	0,75	6,34	0,58	0,41	< LD	< LD
20 - 40	0,98	7,92	0,91	0,44	< LD	< LD
Plantio Convencional						
0 - 5	3,47	28,2	1,07	2,21	0,102	0,59
5 - 10	2,26	22,1	1,04	2,22	0,068	< LD
10 - 20	1,83	17,7	0,84	1,03	0,045	< LD
20 - 40	1,87	23,3	0,96	0,61	0,036	< LD
Plantio Mínimo						
0 - 5	4,21	29,1	0,95	1,91	0,113	0,63
5 - 10	2,61	25,6	1,04	1,53	0,065	0,38
10 - 20	2,11	26,4	0,99	1,11	< LD	< LD
20 - 40	1,73	22,6	1,09	0,66	< LD	< LD
Plantio Direto (A)						
0 - 5	1,49	12,4	0,53	0,71	0,024	0,30
5 - 10	1,23	10,7	0,34	0,66	< LD	< LD
10 - 20	1,37	12,2	0,37	0,61	< LD	< LD
20 - 40	1,21	10,9	0,25	0,33	< LD	< LD
Plantio Direto (B)						
0 - 5	2,38	25,7	1,44	1,08	< LD	< LD
5 - 10	1,90	22,3	0,76	1,02	0,036	< LD
10 - 20	1,48	27,2	0,71	0,96	< LD	< LD
20 - 40	1,15	15,7	0,61	0,72	< LD	< LD

*LD significa limite de detecção do método: para Cd = 0,0001 mg.kg⁻¹; Pb = 0,015 mg.kg⁻¹

Enquanto que a Tabela 5.6, refere-se à determinação destes elementos extraídos com solução de ácido dietilenotriamino-penta-acético – DTPA (solução composta por reagente complexante como DTPA e solução mista de ácidos). Este reagente tem grande

afinidade por alguns íons de metais trivalentes e bivalentes, por isso apresentando maior capacidade de extração de alguns dos metais em relação à solução de extração Mehlich-1.

O elemento Cr também foi dosado pelos dois métodos, porém apresentou resultado abaixo do limite de detecção do método.

Tabela 5.6 - Extração dos solos sob Mata e sob cultivos por solução de DTPA

Profundidade cm	Cu	Fe	Co	Ni	Cd	Pb
	mg.kg ⁻¹					
Mata						
0 – 5	1,23	24,9	1,03	0,37	< LD*	2,50
5 –10	1,27	20,7	1,13	0,40	< LD	2,33
10 – 20	1,12	19,2	1,09	0,34	< LD	2,17
20 – 40	1,17	21,5	1,58	0,36	< LD	2,36
Plantio Convencional						
0 – 5	3,74	45,2	2,07	1,69	0,076	2,44
5 –10	2,65	50,3	2,77	1,84	0,051	1,29
10 –20	1,56	30,1	2,58	0,94	0,024	1,15
20 – 40	1,16	26,3	2,63	0,56	< LD	1,04
Plantio Mínimo						
0 – 5	3,59	56,2	2,46	1,67	0,078	2,87
5 –10	2,41	53,0	2,81	1,36	0,045	2,04
10 –20	1,73	43,1	2,85	0,97	0,025	1,48
20 – 40	1,20	28,3	2,56	0,56	0,013	1,23
Plantio Direto (A)						
0 –5	1,69	25,9	0,90	0,55	< LD	1,68
5 –10	1,43	27,4	0,81	0,52	0,014	1,69
10 –20	1,39	27,3	0,80	0,48	0,016	1,51
20 – 40	1,04	20,5	0,63	0,29	< LD	1,34
Plantio Direto (B)						
0 –5	3,80	55,7	1,76	0,91	0,026	0,83
5 –10	2,93	63,1	1,41	0,92	0,030	0,79
10 –20	2,37	64,1	1,59	0,91	0,024	0,77
20 – 40	1,51	33,9	1,37	0,74	< LD	< LD

*LD significa limite de detecção do método: para Cd = 0,003 mg.kg⁻¹; Pb = 0,09 mg.kg⁻¹.

4.2 Caracterização do Manzate® 800

O Manzate® 800 é o produto comercial contendo 80 % de Mancozeb® utilizado na lavoura de tomate estudada. De acordo com a literatura (FAO/PL,1967), o Mancozeb® apresenta uma estrutura polimérica com a seguinte fórmula genérica (C₄H₆N₂S₄Mn)_x.

$(C_4H_4N_2S_4Zn)_y$ e uma massa molecular desconhecida. Entretanto, visando determinar o teor do CS_2 do produto utilizado foi realizada a análise elementar CHNS (Tabela 5.7) (Gomes, 1997).

Tabela 5.7 – Teor da análise elementar do agrotóxico Mancozeb[®]

Amostra	C	H	N	S
Teor	%	%	%	%
Agrotóxico Mancozeb [®]	19,05	2,75	9,31	50,8

Diante deste resultado, o rendimento da decomposição do Mancozeb[®] foi avaliado em relação ao resultado da análise elementar, que mostrou que o produto comercial contendo Mancozeb possui 50,8% de enxofre. O cálculo do rendimento foi então realizado considerando que todo o enxofre existente na amostra foi convertido em CS_2 (Bohrer et al., 1999). Este cálculo leva à equação 5.1.

CS_2 ----- 2 S

76 ----- 64

x ----- 50,8 ; x = 0,603

$\mu g CS_2 = \mu g \text{ mancozeb} \times 0,603$
--

equação (5.1)

A caracterização do Manzate[®] 800 foi realizada qualitativamente empregando a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), visando identificar a presença dos grupos funcionais presentes no produto. A Figura 5.1 apresenta o espectro de infravermelho qualitativo obtido e suas principais absorções observadas no (FTIR) (Silverstein et al., 1991).

- O composto não é aromático;
- A vibração de deformação axial (ν) atribuída à ligação C – S ocorreu na região de absorção 680 – 604 cm^{-1} ;
- Deformação axial (ν C = S), duas bandas (dublete) em 1525 e 1508 cm^{-1} ;
- Apresenta uma amina associada N - H (3296 – 3152 cm^{-1});
- Deformação axial (ν C – H) CH_2 alifático em 2974 – 2915 cm^{-1} .

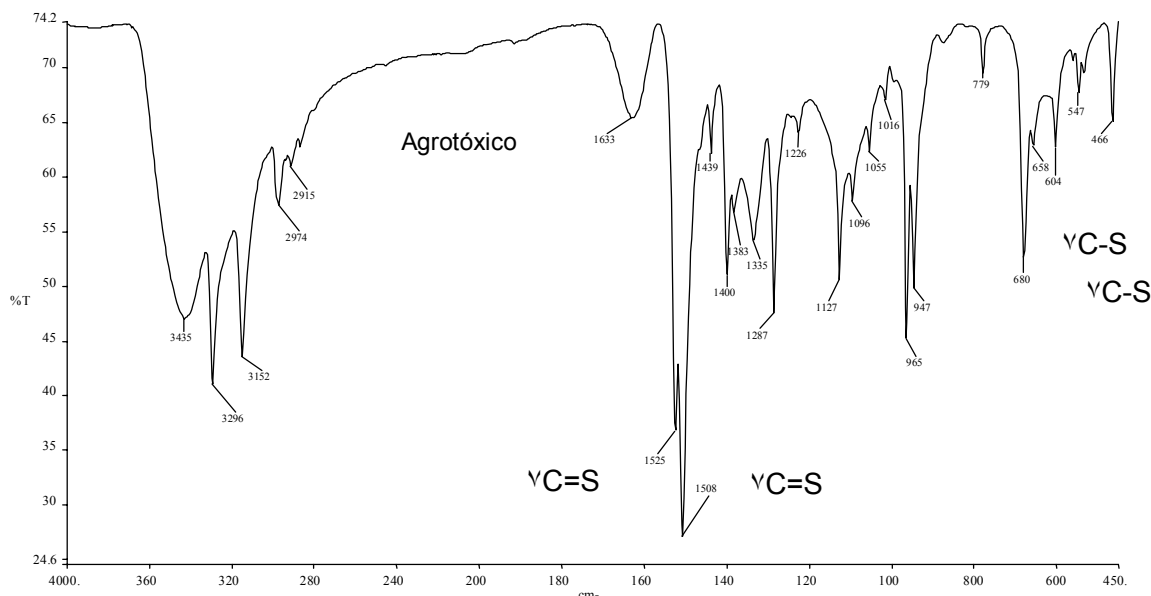


Figura 5.1 - Espectro de infravermelho qualitativo do agrotóxico Mancozeb[®]

4.3 Testes preliminares com a amostra controle

Para os testes preliminares, 100 g da amostra do solo controle (solo Amazônico) foram contaminados em laboratório. A amostra de solo foi borrifada com 100 μL ($1,6 \text{ mg.kg}^{-1}$) de uma solução a 2 g.L^{-1} do agrotóxico Manzate 800[®] e armazenada em freezer por uma semana. A concentração da solução de Manzate 800[®] foi estimada considerando a quantidade do agrotóxico adicionada às lavouras de tomate.

O intervalo de trabalho definido, para a determinação do CS_2 foi de $0,10 - 1,0 \text{ }\mu\text{g.mL}^{-1}$ do padrão dissulfeto de carbono. A Figura 4.2 (página 76) apresenta a curva analítica para a determinação colorimétrica do CS_2 , para a qual um coeficiente de correlação de 0,9997 foi obtido, indicando que o método é linear e a equação da reta $y = 0,0333x + 0,0037$ foi calculada, onde y é a absorbância e x a massa de CS_2 em $\mu\text{g.mL}^{-1}$ (Cienfuegos, 2005). A média do desvio padrão da curva de calibração foi igual a 0,0009.

Os resultados nos testes preliminares estão apresentados na Tabela 5.8, usando massa conhecida do solo (amostra controle) sem contaminação e contaminada.

Tabela 5.8 - Decomposição de Mancozeb® em solo na amostra controle

Teste	Mancozeb® adicionado mg.kg ⁻¹	Massa de solo (g)	Teor de Mancozeb® recuperado (mg.kg ⁻¹ ; %)
1	-----	-----	n.d. (incolor)
2	-----	5,0070	< LD*
3 ^a	1,6	5,0066	< LD
4 ^b	1,6	20,0022	< LD
5 ^c	1,6	50,0226	0,46 (29 %)

Temperatura da manta: 95 °C; n.d (não determinado – teste qualitativo); * abaixo do limite de detecção (0,20 mg.kg⁻¹); Tempo: 45 minutos; a,b,c: amostra controle contaminada artificialmente; Cálculo do Mancozeb (mg.kg⁻¹) = CS₂/0,603.

Aos testes 1 e 2 (testes em branco – Tabela 5.8) foram adicionados os reagentes utilizados para a decomposição do CS₂ e uma amostra do solo Amazônico (amostra controle) natural, sem contaminação artificial, respectivamente, para verificar possíveis contaminações da amostra controle e dos reagentes. Nesses testes, não foi possível fazer a leitura. Isso indica que a quantidade de dissulfeto de carbono estava abaixo do limite de detecção do método, sendo aprovados os reagentes e solo de controle. Os testes 3 e 4 foram realizados com diferentes massas de solos contaminadas artificialmente (5 e 20 g, respectivamente). Os resultados obtidos foram abaixo do limite de detecção do método. Já no teste 5 aumentou-se a massa de solo contaminado (50 g), obtendo-se uma recuperação de 29% do teor de Mancozeb®. Ressalta-se que nesses testes o ajuste do fluxo do gás N₂ foi realizado visualmente antes do início da digestão. Segundo Caldas *et al.* (2001) o fluxo do gás de arraste (N₂) é um fator importante durante o processo de determinação do CS₂.

Dessa forma, novos testes (testes 2 e 3 - Tabela 5.9) foram executados na amostra de solo contaminada, variando-se apenas o controle do fluxo de N₂ (160 a 180 e 176 mL.min⁻¹). Os resultados mostraram que o ajuste fino do fluxo de N₂ não influenciou na recuperação do teor de Mancozeb®, sendo recuperado, aproximadamente, 50% do total adicionado.

Com o objetivo de se aumentar a recuperação do Mancozeb®, foram realizados mais dois testes (testes 4 e 5), onde se modificou a metodologia de contaminação da amostra controle de solo e o tempo de digestão. No teste 4, a amostra foi contaminada no balão de digestão e imediatamente adicionada à solução digestora e mantendo-se o tempo da

digestão 45 minutos. Já no teste 5, a amostra foi contaminada da mesma maneira que o teste 4, entretanto, a solução digestora foi adicionada após uma hora, aumentando-se o tempo de digestão para 60 minutos. Os resultados mostraram que, no teste 4, realizado imediatamente após a contaminação, ocorreu uma melhor recuperação (85%) em comparação com o teste 5 com atraso de uma hora e digestão por 60 minutos (42%). Com base nesses resultados e tentando aumentar a quantidade recuperada do teor de Mancozeb® na amostra utilizada no teste 5, elevou-se a temperatura da digestão para 105°C (teste 6) e mantendo-se o tempo da digestão 45 minutos, tendo obtido 93% de recuperação do teor Mancozeb®.

Tabela 5.9 - Decomposição de Mancozeb® em solo

Teste	Massa de solo (g)	Temperatura (°C)	Fluxo de N ₂ (mL.min ⁻¹)	Tempo de digestão (min.)	Teor de Mancozeb® recuperado (mg.kg ⁻¹ ; %)
1	12,5000	~ 95	não medido	45	n.d. (incolor)
2	12,5142	~ 95	160-180	45	0,76 (47)
3	12,5142	~ 95	176	45	0,83 (52)
4 ^a	12,5056	~ 95	191	45	1,36 (85)
5 ^b	12,5016	~ 95	190	60	0,68 (42)
6 ^c	12,5008	~ 105	190	45	1,49 (93)

a: contaminação do solo diretamente no balão com digestão imediata;

b: contaminação do solo diretamente no balão com atraso de 1 hora para o início da digestão;

c: contaminação do solo diretamente no balão com atraso de 1 hora para o início da digestão e com aumento da temperatura para 105 °C e tempo da digestão 45 min.;

Cálculo do Mancozeb (mg.kg⁻¹) = CS₂ / 0,603;

n.d (nada determinado – teste qualitativo).

4.3.1 Avaliação do método com a amostra controle contaminada artificialmente

A avaliação do método foi feita a partir da análise independente de seis sub-amostras provenientes da amostra de solo controle, contaminadas artificialmente (aproximadamente 12,5000 g de cada sub-amostra do solo controle foi contaminado com 12,5 µL de solução de campo Mancozeb® 2 g.L⁻¹), nas condições ideais de operação determinadas no teste 6 (Tabela 5.9). A contaminação de cada sub-amostra do solo controle foi diretamente feita no balão com atraso de 1 hora para o início da digestão. A temperatura do meio reacional foi

elevada para 105 °C e o fluxo do gás (N₂) a 191 mL.min⁻¹. O tempo da digestão foi de 45 minutos contando do início da condensação.

A Tabela 5.10 apresenta os resultados dos teores obtidos de CS₂ a partir da decomposição do Mancozeb[®] lido na curva de calibração do padrão de CS₂ e o Mancozeb[®] encontrado em mg.kg⁻¹ através da seguinte expressão: $\mu\text{g CS}_2 = \mu\text{g mancozeb} \times 0,603$.

Tabela 5.10 - Teor de Mancozeb[®] recuperado na amostra controle (contaminação artificial) pelo método de decomposição

Teste	Massa de CS ₂ (mg.kg ⁻¹)	Teor de Mancozeb [®] encontrado (mg.kg ⁻¹)	Teor de Mancozeb [®] recuperação (%)
1	0,90	1,49	93
2	0,76	1,26	78
3	0,88	1,46	91
4	0,62	1,03	64
5	0,96	1,59	99
6	0,56	0,93	58

Condições experimentais: massa do solo: 12,5 g; temperatura: 105 °C; fluxo de nitrogênio: 191 mL.min⁻¹; Tempo da digestão: 45 min.; Mancozeb[®] adicionado: 1,6 mg.kg⁻¹; cálculo do Mancozeb (mg.kg⁻¹) = CS₂ / 0,603

A média dos resultados dos teores de Mancozeb[®] recuperado foi de 1,29 mg.kg⁻¹, representando uma recuperação média de 80%, sendo o desvio padrão dos teores das medidas de 0,27 mg.kg⁻¹.

A Tabela 5.11 apresenta os resultados dos teores obtidos na recuperação do limite de detecção do método, correspondendo ao valor do teor de Mancozeb[®] adicionado (0,40 mg.kg⁻¹ de solução de campo de Mancozeb[®] 2g.L⁻¹) em 12,5000 g do solo controle, nas mesmas condições ideais de operação determinadas no teste 6 (Tabela 5.9). A contaminação de cada sub-amostra do solo controle foi diretamente feita no balão com atraso de 1 hora para o início da digestão. A temperatura do meio reacional foi elevada para 105 °C e o fluxo do gás (N₂) a 191 mL.min⁻¹. O tempo da digestão foi de 45 minutos contando do início da condensação.

Na Tabela 5.11, encontram-se os resultados dos teores obtidos de CS₂ a partir da decomposição do Mancozeb[®] lido na curva de calibração do padrão de CS₂ e o teor de Mancozeb[®] encontrado em mg.kg⁻¹ através da seguinte expressão:

$$\mu\text{g CS}_2 = \mu\text{g mancozeb} \times 0,603.$$

A média dos resultados dos teores de Mancozeb[®] recuperado foi de 0,33 mg.kg⁻¹, representando uma recuperação média de 83%, sendo o desvio padrão dos teores das medidas de 0,05 mg.kg⁻¹.

Tabela 5.11 - Limite de detecção do método de digestão na amostra controle

Teste	Massa de CS ₂ (mg.kg ⁻¹)	Teor de Mancozeb [®] encontrado (mg.kg ⁻¹)	Teor de Mancozeb [®] recuperado (%)
1	0,18	0,30	75
2	0,21	0,35	87
3	0,22	0,36	90
4	0,24	0,39	97
5	0,22	0,36	90
6	0,15	0,25	62

Condições experimentais: massa do solo: 12,5 g; temperatura: 105 °C; fluxo de nitrogênio: 191 mL.min⁻¹; tempo da digestão: 45 min.; Mancozeb[®] adicionado: 0,40 mg.kg⁻¹; cálculo do Mancozeb[®] (mg.kg⁻¹) = CS₂ / 0,603

Segundo o teste estatístico de Dixon ou teste de confiança Q (Cienfuegos, 2005), verificou-se que os resultados obtidos nos dois testes de recuperação (níveis de concentração adicionados 1,6 mg.kg⁻¹ e 0,4 mg.kg⁻¹) pertencem à mesma distribuição, isto é, se tivermos uma série de resultados, e suspeitarmos que um deles está fora da distribuição dos outros, não podemos rejeitá-lo sem antes aplicar este método estatístico (Cienfuegos, 2005). O teste verifica os valores extremos e compara com os valores tabelados a 5% e 1% de significância (conforme Tabela III em anexo II). Os resultados obtidos são ordenados em ordem crescente, indicando o número de Z que corresponde a cada determinação do experimento; 1, 2, 3.... até o valor maior que corresponde à determinação chamada de H (valor do resultado mais elevado do experimento), o valor anterior ao H é o valor H – 1 (Cienfuegos, 2005).

O cálculo estatístico é realizado através das seguintes equações:

H = 3 até 7 determinações;

Extremo inferior;

Extremo superior;

$$Q_{10} = \frac{z(2) - z(1)}{z(H) - z(1)}$$

$$Q_{10} = \frac{z(H) - z(H-1)}{z(H) - z(1)}$$

A precisão do método foi considerada no nível de repetitividade, avaliada com seis determinações para as duas concentrações-teste, nas mesmas condições de operação (equipamento, analista, reagente, dia e mesmas condições ambientais).

Brito e colaboradores (2003) reportaram a análise de resíduos de pesticidas; por exemplo, consideram-se aceitáveis coeficientes de variação de até 20 %. O coeficiente de variação encontrado para os dois testes de recuperação foi de 15% (para a recuperação de 0,40 mg.kg⁻¹) e 20 % (para a recuperação de 1,6 mg.kg⁻¹), estando de acordo com a avaliação do método. O limite de recuperação do método foi de 0,20 mg CS₂.kg⁻¹.

4.4 Monitoramento do Mancozeb® na lavoura de tomate e sob Mata

As determinações da extração do Mancozeb® nas amostras em estudo dos respectivos, sistemas de plantios (Plantio Convencional, Mínimo e Direto (A e B),) e sob Mata seguiram todas as condições ideais de operação do método para a decomposição do CS₂. Todas as extrações foram feitas no mínimo em duplicatas.

4.4.1 Extração de Mancozeb® nas amostras reais de solo sob Mata

Os resultados obtidos na extração de Mancozeb® nas amostras reais de solo sob Mata próxima à área de estudo, encontram-se na Tabela 5.12.

Em princípio, pode se observar que não foram encontrados resíduos do agrotóxico Mancozeb® no solo da Mata próxima à área de estudo. Esses dados sugerem que processos ligados à translocação atmosférica, como deposição seca ou úmida, não estejam ocorrendo na área (Tomita & Beyruth, 2002).

Tabela 5.12 - Teor de Mancozeb[®] nas amostras reais de solo sob Mata

Profundidade (cm)	Teor médio de Mancozeb [®] mg.kg ⁻¹ (base úmida)
0 - 5	< LD*
5 - 10	< LD
10 - 20	< LD
20 - 40	< LD

* LD (abaixo do limite de detecção do método = 0,20 mg.kg⁻¹)

4.4.2 Resultados da extração de Mancozeb[®] nos respectivos sistemas de plantios

➤ Plantio Convencional (PC)

Os resultados obtidos das extrações de Mancozeb[®] sob sistema de Plantio Convencional encontram-se na Tabela 5.13. Observou-se um teor elevado de Mancozeb[®] (7,44 mg.kg⁻¹) na camada mais superficial, com profundidade de 0 – 5 cm.

Tabela 5.13 - Teor de Mancozeb[®] em amostras de solo sob Plantio Convencional (PC)

Profundidade (cm)	Teor médio de Mancozeb mg.kg ⁻¹ (base úmida)	Teor médio de Mancozeb mg.kg ⁻¹ (base seca)
0 - 5	5,13 (0,55)	7,44 (0,80)
5 - 10	< LD*	< LD
10 - 20	< LD	< LD
20 - 40	0,34 (0,09)	0,45 (0,12)

* LD (abaixo do limite de detecção do método = 0,20 mg.kg⁻¹); dados em parêntese se referem ao desvio padrão

➤ Plantio Mínimo (PM)

A Tabela 5.14 apresenta os resultados dos teores obtidos das extrações de Mancozeb® sob sistema de Plantio Mínimo. Observou-se também um elevado teor de Mancozeb® na superfície (5,70 mg.kg⁻¹) de profundidade entre 0 – 5 cm.

Tabela 5.14 - Teor de Mancozeb® em amostras de solo sob Plantio Mínimo (PM)

Profundidade (cm)	Teor médio de Mancozeb mg.kg ⁻¹ (base úmida)	Teor médio de Mancozeb mg.kg ⁻¹ (base seca)
0 - 5	4,07 (0,34)	5,70 (0,47)
5 - 10	< LD	< LD
10 - 20	0,56 (0,00)	0,75 (0,00)
20 - 40	< LD	< LD

* LD (abaixo do limite de detecção do método); dados em parêntese se referem ao desvio padrão

Observou-se nos dois solos cultivados (Tabela 5.13 e 5.14) que a maior concentração encontrada ocorreu na camada superficial, 0 – 5 cm. O surgimento de valores das camadas mais inferiores (10 – 20 cm e 20 – 40 cm), sugere que isto pode ter acontecido devido à prática do revolvimento do solo, já que estes sistemas de plantios se baseiam no solo revirado por efeito de aração e gradagem, possibilitando a translocação desse agrotóxico para outras camadas, o que deve ser mais pesquisado.

Na tentativa de se obter um outro método de monitoramento, avaliou-se o teor de manganês e zinco nos solos estudados acima, considerando que estes metais são presentes no Mancozeb® utilizado. Nessa região de São José de Ubá, o teor de zinco no solo é considerado muito baixo. A Tabela 5.15 apresenta os resultados de Mn e Zn nas extrações das soluções de Mehlich-1 e DTPA sob mata, Plantio Convencional e Plantio Mínimo.

Observou-se a elevada concentração do manganês e zinco nos dois sistemas de plantio (Convencional e Mínimo) comparado com os valores do solo sob mata. Estes dados sugerem, aplicação intensiva de Mancozeb® na área cultivada, o qual contém manganês e zinco na sua formulação. As soluções de M -1 e DTPA apresentaram menor extração de manganês e zinco com o aumento da profundidade, sendo encontrados teores mais elevados nas amostras da camada superficial de 0 – 5 cm.

Tabela 5.15 - Teores de Mn e Zn sob Mata, Plantio convencional e Mínimo nas extrações Mehlich-1 e DTPA

Profundidade cm	Mn (M1)	Zn (M1)	Mn (DTPA)	Zn (DTPA)
	mg.kg ⁻¹			
MATA				
0 - 5	30,4	2,10	36,8	1,69
5 - 10	23,7	1,27	32,8	1,16
10 - 20	21,7	1,10	28,3	0,92
20 - 40	25,7	0,65	30,6	0,55
PLANTIO CONVENCIONAL (PC)				
0 - 5	158	28,8	177	17,9
5 - 10	137	8,25	204	6,05
10 - 20	82,9	4,33	138	2,67
20 - 40	67,2	1,97	97,3	1,04
PLANTIO MÍNIMO (PM)				
0 - 5	127	18,5	181	15,4
5 - 10	109	11,3	169	7,24
10 - 20	86,0	3,15	141	1,97
20 - 40	65,9	1,04	92,2	0,61

- **Plantio Direto (A)** – O agricultor (A), seguiu as recomendações do sistema em estudo com a Embrapa/Solos.

A Tabela 5.16 apresenta os resultados obtidos da extração de Mancozeb[®] sob sistema de Plantio Direto (A).

Tabela 5.16 - Teor de Mancozeb[®] em amostras de solo sob Plantio Direto (A)

Profundidade (cm)	Teor médio de Mancozeb mg.kg ⁻¹ (base úmida)	Teor médio de Mancozeb mg.kg ⁻¹ (base seca)
0 - 5	0,88 (0,21)	1,14 (0,27)
5 - 10	< LD*	< LD
10 - 20	0,56 (0,08)	0,69 (0,09)
20 - 40	1,10 (0,06)	1,38 (0,08)

*LD (abaixo do limite de detecção do método = 0,20 mg.kg⁻¹); dados em parêntese se referem ao desvio padrão

Observou-se que neste plantio o maior teor de Mancozeb[®] (1,38 mg.kg⁻¹) encontrado foi na camada mais profunda de 20 – 40 cm.

- **Plantio Direto (B)** – O agricultor (B) passou a utilizar o novo sistema em estudo na mesma área em que já utilizava o Plantio Convencional, por isso chamado Plantio Direto (B), para ser comparado com o sistema de Plantio Direto (A).

A Tabela 5.17 apresenta os resultados obtidos da extração de Mancozeb[®] sob sistema de Plantio direto (B).

Tabela 5.17 – Teor de Mancozeb[®] em amostras de solo sob Plantio Direto (B)

Profundidade (cm)	Teor médio de Mancozeb [®] mg.kg ⁻¹ (base úmida)	Teor médio de Mancozeb [®] mg.kg ⁻¹ (base seca)
0 - 5	1,49 (0,23)	1,95 (0,30)
5 - 10	0,35 (0,02)	0,46 (0,03)
10 - 20	< LD*	< LD
20 - 40	0,48 (0,01)	0,58 (0,02)

* LD (abaixo do limite de detecção do método = 0,20 mg.kg⁻¹); dados em parêntese se referem ao desvio padrão

Com respeito ao padrão de acumulação de Mancozeb[®] encontrado no solo cultivado, sob Plantios Diretos (A) e (B), observa-se que a maior concentração encontrada, como esperado, ocorre na camada superficial de 0 – 5 cm. No entanto, o surgimento de valores crescentes da camada 10 – 20 cm para 20 – 40 cm sugere alguma possibilidade de movimento desse agrotóxico, o que deve ser mais pesquisado, requerendo uma investigação para uma possível confirmação. Como o sistema Plantio Direto se baseia na incorporação de palhada das culturas, ela fomenta a ciclagem orgânica. Dessa forma, há liberação de uma série de ácidos orgânicos de baixo peso molecular até pesos mais elevados, referentes a substâncias húmicas, que podem se ligar a esse tipo de agrotóxico, possibilitando sua translocação em profundidade (Kamrin, 2000).

A Tabela 5.18 apresenta os resultados químicos dos metais manganês e zinco nas extrações com soluções de Mehlich-1 e DTPA sob Mata, para efeito comparativo com os respectivos sistemas de Plantio Direto (A) e (B).

Tabela 5.18 - Teores de Mn e Zn sob Mata e Plantio Direto (A e B) nas extrações Mehlich-1 e DTPA

Profundidade cm	Mn (M1)	Zn (M1)	Mn (DTPA)	Zn (DTPA)
	mg.kg ⁻¹			
MATA				
0 - 5	30,4	2,10	36,8	1,69
5 - 10	23,7	1,27	32,8	1,16
10 - 20	21,7	1,10	28,3	0,92
20 - 40	25,7	0,65	30,6	0,55
PLANTIO DIRETO (A)				
0 - 5	66,7	2,48	87,0	1,70
5 - 10	51,9	1,49	77,2	0,98
10 - 20	50,7	1,46	70,7	1,03
20 - 40	38,8	0,73	50,2	0,51
PLANTIO DIRETO (B)				
0 - 5	91,1	4,07	105	3,13
5 - 10	60,4	3,46	87,0	2,71
10 - 20	56,1	2,35	91,6	1,85
20 - 40	37,4	0,97	57,6	0,74

Interessante de se observar é a elevada concentração de Mn (extração em DTPA) nos sistemas; Plantio Direto A (87,0; 77,2; 70,2; 50,2 mg.kg⁻¹) e Plantio Direto B (105; 87,0; 91,6; 57,6 mg.kg⁻¹) comparado com os valores do solo sob mata que varia (36,8 a 30,6 mg.kg⁻¹). Estes dados podem estar relacionados às aplicações do Mancozeb[®] durante o plantio de tomate, o qual contém teores de zinco e manganês na sua formulação comercial.

4.4.3 Comparação entre os três sistemas de tratamento para o plantio de tomate

A Figura 5.2 apresenta o gráfico comparativo dos três sistemas de plantio: Plantio Convencional (PC), Plantio Mínimo (PM) e Plantio Direto (PD) em relação às profundidades 0 – 5 cm, 5 – 10 cm, 10 – 20 cm e 20 – 40 cm.

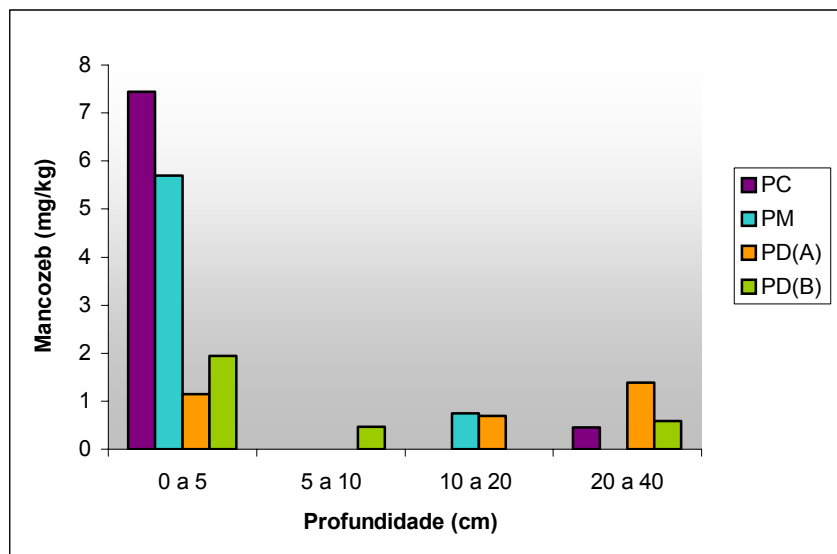


Figura 5. 2 - Comparação dos três sistemas de plantio na cultura de tomate (Plantio Convencional, Mínimo e Direto)

Pelo gráfico, pode-se comparar a diferença dos resultados do resíduo de Mancozeb[®] encontrados nos respectivos plantios na cultura de tomate: valores elevados nos Plantios Convencional e Mínimo, mais baixos no Plantio Direto (A e B) na camada de 0 – 5 cm. No sistema Plantio Direto, os defensivos foram utilizados conforme as orientações da equipe técnica do projeto, utilizando-se o Manejo Integrado de Pragas (MIP). O MIP consiste na reunião de técnicas de monitoramento de insetos, doenças e plantas daninhas visando o uso adequado dos defensivos agrícolas associados aos controles cultural e biológico, resultando em uma produção mais lucrativa para o produtor e de melhor qualidade para o consumidor (Zander, *et al.*, 2005; citado em Macedo *et al.*, 2005). Por outro lado nos sistemas de Plantio Convencional e Mínimo, a recomendação foi que o produtor procedesse como faz todos os anos, sem nenhum controle.

O sistema de Plantio Convencional pode até produzir alimento mais barato, porém os custos externos (degradação do meio ambiente, riscos para a saúde e problemas sociais) são muito altos (Stert & Freitas, 2003). Portanto, a vantagem do sistema de Plantio Direto (sistema conservacionista) baseia-se nos princípios de uma agricultura sustentável, destacando-se o controle da erosão, o manejo dos restos culturais e da fertilidade do solo, a reciclagem dos nutrientes, a utilização de plantas de cobertura e leguminosas em rotação com cereais, (Macedo, 2005). As vantagens das mudanças dos respectivos plantios (Convencional e Mínimo) para o sistema de Plantio Direto estão nesta diferença.

4.4.3.1 Correlação do Mn e Zn

A Tabela 5.19 apresenta os resultados dos teores de Mancozeb[®] extraídos pela decomposição do CS₂, Mn e Zn nas extrações de Mehlich-1(M1) e DTPA (DT) nos respectivos plantios (Plantio Convencional, Plantio Mínimo e Plantio Direto).

Tabela 5.19 -Teores de Mancozeb[®], Mn e Zn nas duas extrações Mehlich-1 (M1) e DTPA (DT)

Sistemas	Profundidade cm	Mancozeb mg.kg ⁻¹	MnM1 mg.kg ⁻¹	ZnM1 mg.kg ⁻¹	MnDT mg.kg ⁻¹	ZnDT mg.kg ⁻¹
Plantio Convencional	0 - 5	7,44	158	28,8	177	17,9
	5 - 10	0,00	137	8,25	204	6,05
	10 - 20	0,00	82,9	4,33	138	2,67
	20 - 40	0,45	67,2	1,97	97,3	1,04
Plantio Mínimo	0 - 5	5,70	127	18,5	181	15,4
	5 - 10	0,00	109	11,3	169	7,24
	10 - 20	0,75	86,0	3,15	141	1,97
	20 - 40	0,00	65,9	1,04	92,2	0,61
Plantio Direto (A)	0 - 5	1,14	66,7	2,48	87	1,70
	5 - 10	0,00	51,9	1,49	77,2	0,98
	10 - 20	0,69	50,7	1,46	70,7	1,03
	20 - 40	1,38	38,8	0,73	50,2	0,51
Plantio Direto (B)	0 - 5	1,95	91,1	4,07	105	3,13
	5 - 10	0,46	60,4	3,46	87,0	2,71
	10 - 20	0,00	56,1	2,35	91,6	1,85
	20 - 40	0,58	37,4	0,97	57,6	0,74

A Figura 5.3 apresenta a correlação dos elementos Mn e Zn com os resultados obtidos na extração Mehlich-1 (M 1) em relação ao teor de Mancozeb[®].

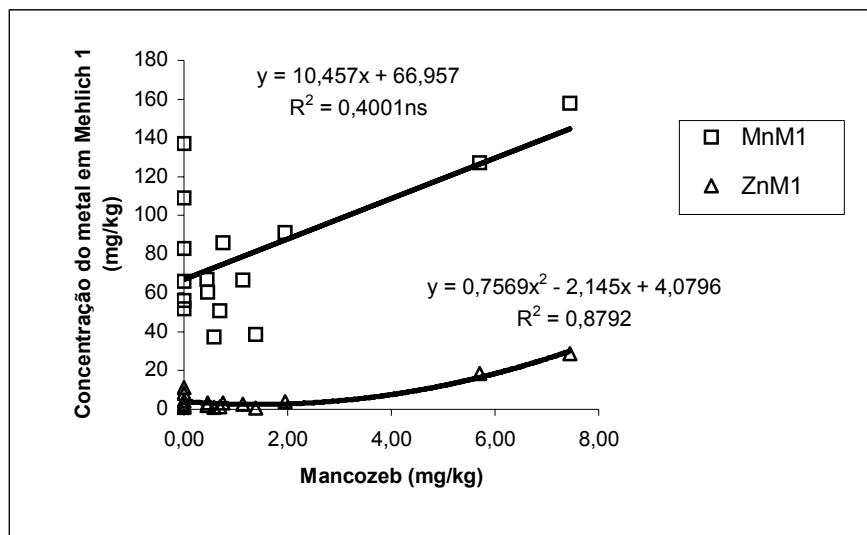


Figura 5.3 - Correlação do Mn e Zn na extração Mehlich-1

A Figura 5.4 apresenta a correlação dos elementos Mn e Zn com os resultados obtidos na extração em DTPA (DT) em relação ao teor de Mancozeb®.

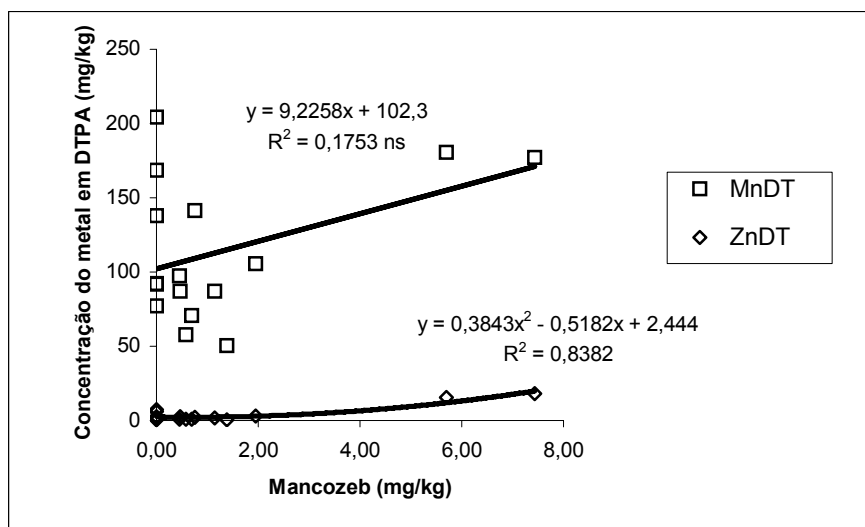


Figura 5.4 - Correlação do Mn e Zn na extração DTPA

O coeficiente de correlação entre a extração do Zn no Mehlich-1 ($R=0,93$) e na extração do DTPA ($R=0,91$) foi significativo. Já o coeficiente de correlação do Mn nas duas extrações não foi significativo. Apesar do Manzate® 800 ser mais enriquecido em Mn do que em Zn, no solo de São José do Ubá, ocorre o inverso. Logo, o efeito da aplicação do ditiocarbamato exerceu pouca influência nos valores de Mn extraídos do solo, por um efeito

de diluição. Já no caso do Zn, que se apresenta em baixa concentração natural no solo, como indicam os dados obtidos na Mata (Tabelas 5.15 e 5.18), o efeito da aplicação do Manzate[®] 800 sobre os teores de Zn “disponíveis”, foram mais significativos e, por isso, as correlações foram melhores.

5 CONCLUSÕES

- Pode-se concluir que o método de decomposição dos DTCs pode ser perfeitamente utilizado para monitorar etileno-bisditiocarbamato em solo. Este método tem como vantagens um simples e rápido procedimento da decomposição do CS₂ e baixo custo operacional. Como desvantagens destacam-se a sensibilidade da curva padrão de CS₂ e dificuldade na amostragem do solo, que afeta a reprodutibilidade das medições.
- Foi possível constatar a presença de Mancozeb[®] no solo de uma lavoura de tomate no Município de São José de Ubá/RJ.
- No sistema de Plantio Convencional e Mínimo, onde a pulverização foi feita sem nenhum controle, foram gerados resíduos elevados, principalmente na profundidade superficial de 0 – 5 cm, em contra partida, no outro sistema, Plantio Direto, fazendo o controle das aplicações juntamente com os técnicos, houve geração considerável de resíduos adsorvidos às partículas do solo;
- O sistema de Plantio Convencional pode até produzir alimento mais barato, porém os riscos externos (degradação do meio ambiente, riscos para a saúde e problemas sociais) são muito altos. Já o sistema de Plantio Direto (sistema conservacionista) baseia-se nos princípios de uma agricultura sustentável.
- O efeito da aplicação do Manzate[®] 800 sobre os teores de Zn no solo foi mais significativo do que os obtidos para o Mn. Além disso, foi possível uma correlação entre o Zn e a contaminação deste agrotóxico no solo.

6 SUGESTÕES

- Por ser uma região bastante degradada e levado em consideração as quantidades de agrotóxicos aplicadas e que evidenciam riscos de contaminação do lençol freático, vale ser visto com atenção os locais de plantios com o monitoramento do solo antes, durante e após as colheitas.
- Fazer a extração do solo na profundidade de 40 – 60 cm, para que se possa confirmar a mobilidade do Mancozeb[®], principalmente no sistema de Plantio Direto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRÉA, M. M. de. Importância do uso de métodos padronizados nos estudos de degradação de pesticidas: Uma experiência em condições brasileiras. **Workshop sobre biodegradação, 14 a 16 de Outubro, 1996**. Campinas, SP. Anais. Jaguariúna, SP.

_____. **Contaminação do solo por pesticidas**. Centro de Pesquisa e Desenvolvimento de Proteção Ambiental – Instituto Biológico – O Biólogo, v. 60, n. 2. Disponível em: <<http://www.geocities.com/~esabio/agua/contaminacaopesticidas.htm>>. Acesso em: 29 set. 2005.

ANDREI, E. **Compêndio de defensivos agrícolas**. Guia prático de produtos fitossanitários para uso agrícola. 7. ed. São Paulo: Organização Andrei Editora Ltda, 2005. 1141 p.

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

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA, 2003). **Agrotóxicos e toxicologia**. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/informed/pagina8.htm>>. Acesso em: 04 out. 2005.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA, 2007). **Índice monográfico – M02 – Mancozeb**. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/m02.pdf>>. Acesso em: 11 maio 2007.

ARAÚJO, A. C. P; NOGUEIRA, D. P.; AUGUSTO, L. G. S. Impacto dos praguicidas na saúde: estudo da cultura de tomate . **Revista de Saúde Pública**, v. 34, n. 3, p. 309-313, 2000.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.

BLASQUEZ, C. H. Residue Determination of Ethylethiourea (2-imidazolidinethione) from Tomato Foliage, Soil and Water. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 21, p. 330-332, 1973.

BOHRER, D.; NASCIMENTO, P. C. do.; GOMES, H. M. Improvement in the Determination of Mancozeb Residues by the Carbon Disulfide Evolution Method Using Flow Injection Analysis. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, n. 44, p. 2720-2723, 1999.

BHERING, S. B.; NORKUS, M. A.; SOUZA, A. P.; MACEDO, J. R.; FERNANDES, N. F. **Influência do manejo do solo na infiltração e na condutividade hidráulica do solo em cultivo de tomate de mesa**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2005.

BEHERING, S. B.; MACEDO, J. R.; SOUZA, A. P.; FERNANDES, N. F.; PEREIRA, N. R. **Impacto do manejo do solo e da água na produção do tomate de mesa em São José de Ubá/RJ**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2005.

BRADY, N. C. **Natureza e Propriedades do Solo**. 7. ed. em Português, Rio de Janeiro: Livraria Freitas Bastos S.A., 1989. 898 p.

BRANDÃO, E. S.; TÔSTO, S. G. Uso de agrotóxico na cultura do tomate em São José de Ubá. **IV Workshop do Projeto Gestão Participativa da Sub-Bacia do Rio São Domingos – RJ (GEPARMBH): “Resultados e Considerações Finais”**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 03 e 04/08/2005.

BRANDÃO, E. S.; TÔSTO, S. G.; MACEDO, J. R de; COSTA, J. R. P. F. da; BHERING, S. B.; RANGEL, M.; MARINHO, A. G. **Análise comparativa dos custos de produção de tomate nos sistemas convencional e TOMATEC no Município de São José de Ubá, RJ**. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 82, Rio de Janeiro: Embrapa solos, dez. 2005.

BRITO, N. M.; JUNIOR, O. P. de A.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. Pesticidas: **Revista Ecotoxicológica e Meio ambiente**, Curitiba, v. 13, p. 129-146, jan./dez. 2003.

CALDAS, E. D.; SOUZA, L. C. K. R. de. Avaliação de risco crônico da ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira. **Revista de Saúde Pública**, v. 34, n. 5, p. 529-537, Outubro de 2000.

CALDAS, E. D.; CONCEIÇÃO, M. H.; MIRANDA, M. C.; SOUZA, L. C. K. R. de, LIMA, J. F. Determination of Dithiocarbamate Fungicide Residues in Food by a Spectrophotometric Method Using a Vertical Disulfide Reaction System. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n. 10, p. 4521-4525, October, 2001.

CALDAS, E. D.; MIRANDA, M. C. C.; CONCEIÇÃO, M. H.; SOUZA, L. C. K. R. de. Dithiocarbamates residues in Brazilian food and the potential risk for consumers. **Food and Chemical Toxicology**, v. 11, n. 42, p.1877-1883, nov. 2004.

CALDAS, E. D.; TRESSOU, J.; BOON, P. E.. Dietary exposure of Brazilian consumers to dithiocarbamate pesticides – A probabilistic approach. **Food and Chemical Toxicology**, n. 44, p. 1562-1571, april, 2006.

CALUMPANG, S. M. F.; MEDINA, M. J. B.; ROXAS, N. P.; MAGALLONAS, E. D. Movement and degradation of Mancozeb fungicide and its metabolites, ethylenethiourea and ethyleneurea in silty clay loam soil. **International Journal of Pest Management**, v. 2, n. 39, p. 161-166, 1993.

CARVALHO, I. da S.. **Agrotóxicos – Usos e Implicações**. Mundo & Vida, v. 2(1) 2000. Disponível em: <www.uff.br/ciencia_ambiental/mv>. Acesso em: nov. 2003.

CASTRO, J. S. M. **Práticas de Uso de Agrotóxicos no Município de Cachoeiras de Macacu, RJ: Um Estudo de Saúde Ambiental**. 1999. 164f. Dissertação (Mestrado em Ciência Ambiental) - Universidade Federal Fluminense. Niterói.

CASTRO, V. L. Aspectos relativos a resíduos de pesticidas em alimentos na saúde pública. **Matéria do Informativo Meio Ambiente e Agricultura** - ano XII nº 46 mai/jun 2004. Disponível em:<http://www.cnpma.embrapa.br/informativo/mostra_informativo.php3?id=223>. Acesso em: agosto 2006.

CIENTFUEGOS, F. **Estatística Aplicada ao Laboratório**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2005. 200 p.

CLARKE, D. G.; BAUM, H.; STANLEY, E. L.; HESTER W. F. Determination of Dithiocarbamates. **Analytical Chemistry**, v. 20, p.1843-1846, 1951.

CODEX ALIMENTARIUS (1993). **Pesticide – Dithiocarbamates**. ADI. Disponível em: < http://www.codexalimentarius.net/mrls/pestdes/pest_ref/prfe_105.htm>. Acesso em: julho de 2007.

COELHO, M. R.; FIDALGO, E. C. C.; ARAÚJO, F. de O.; SANTOS, H. G. dos; SANTOS, M. de L. M.; PÉREZ, D. V.; MOREIRA, F. M. de S. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento**. Solos das Áreas-Piloto do Projeto GEF Bios (Conservation and Sustainable Management of Below-Ground Biodiversity: Phase I), Município de Benjamin Constant, Estado do Amazonas. EMBRAPA/SOLOS, 2006. 154 p.

COELHO, M. R.; SANTOS, H. G. dos; SILVA, E. F. da; AGLIO, M. L. A. **O Recurso Natural Solo**. In: MANZATTO, C. V.; FREITAS JUNIOR, E. DE; PERES, J. R. R. (ed.). Uso agrícola dos solos brasileiros. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2002. p. 1-11.

CULLEN, E. T. Spectrophotometric Determination of Dithiocarbamate Residues on Food Crops. **Niagara Chemical Division**, FMC Corp., Middleport, N. Y. v. 36, n. 1, p. 221-224, jan. 1964.

D'ALMEIDA, M. L. O.; VILHENA, A. (Coords.). **Lixo municipal**: manual de gerenciamento integrado. 2. ed. São Paulo: IPT/CEMPRE, 2000. 372 p.

D'AMATO, C.; TORRES, J. P. M.; MALM, O. "DDT (Dicloro Difenil Tricloroetano): Toxicidade e Contaminação Ambiental", Uma Revisão. **Química Nova**, v. 25., n. 6, p. 995-1002, 2002.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1997, 212 p.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2.ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006, 306p.

FAO/PL:1967/M/11/1; WHO/Food Add./68.30. 1967 Evaluations of Some Pesticide Residues In Food. The Monographs. Disponível em:
<<http://www.inchem.org/documents/jmpr/jmpmono/v067pr22.htm>>. Acesso em: 23 jun. 2006.

FERNÁNDEZ, C. D. **Introducción a la edafología. Tema 5. Propiedades fisicoquímicas**. Intercambio iónico. Conceptos y teorías. Capacidad de cambio de cationes. Acidez del suelo. Origen y factores. Importancia. Potencial de oxidación - reducción. Disponível em:
<<http://edafologia.ugr.es/introeda/tema00/progr.htm>>. Acesso em: agosto 2007.

FRIGHETTO, R. Microrganismos podem diminuir o impacto ambiental dos agrotóxicos. **Matéria do Informativo Meio Ambiente e Agricultura** – ano II, nº 7, out/nov. 1994. Disponível em: <http://www.cnpma.embrapa.br/informativo/mostra_informativo.php3?id=31>. Acesso em: set./2005.

GALVÃO, T. D. L. **Avaliação de agrotóxicos no solo sob diferentes sistemas de produção de mamão (Carica papaya L.)**. 2003. 132f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória.

GOMES, H. M. **Desenvolvimento de um processo associado extração/detecção em fluxo para a determinação de resíduos de mancozeb por evolução de CS₂**. 1997. 59f. Dissertação (Mestrado em Química: Área de concentração Química Analítica) - Universidade Federal de Santa Maria. Rio Grande do Sul.

GUSTAFSSON, K. H.; THOMPSON, R. A. High-pressure liquid chromatographic determination of fungicidal dithiocarbamates. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 29, p. 729-732, 1981.

GUSTAFSSON, K. H.; FAHLGREN, C. H. Determination of Dithiocarbamate Fungicides in Vegetables Foodstuffs by High-Performance Liquid Chromatography. **Journal of Agriculture Food and Chemistry**, v. 31, p. 461-463, 1983.

HALLS, D. J., TOWSSHEND, A.; ZUMAN, P. The polarographic determination of some dithiocarbamates and their heavy metal complexes. **Analyst**, v. 93, p. 219-223, 1968.

HILL, A. R. C. Headspace methods for dithiocarbamates. Emerging strategies for pesticide analysis, modern methods for pesticide analysis. CRC, 1992.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). **Atlas Geográfico Escolar**. Rio de Janeiro, 2002, 200 p.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). **Acidentes, Doenças, Agrotóxicos, Estatísticas**. Disponível em: <www.ibge.gov.br>. Acesso em: 14 set. 2005.

KAMRIN, M. A. Pesticides profiles: toxicity, environmental impact, and fate. Boca Raton. Lewis Pub. E-book, 2000.

KEPPEL, G. E. Collaborative Study of the Determination of Dithiocarbamate. Residues by a Modified Carbon Disulfide Evolution Method. **Journal of Association of Official Analytical Chemistry**, v. 54, n. 3, p. 528-532, 1971.

LARINI, L. **Toxicologia dos Praguicidas**. Brasileira, São Paulo: Manole Ltda, 1999. 230 p.

LAVORENTI, A. Comportamento dos herbicidas no meio ambiente. **Workshop sobre biodegradação, 14 a 16 de Outubro, 1996**. Campinas, SP. Anais. Jaguariúna, SP.

LEMOS, R. C. de; SANTOS, R. D. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. 3.ed. Campinas : SBCS/CNPS, 1984. 46 p.

LEPSCH, I. F. **Formação e conservação dos solos**. São Paulo: Oficina de Textos, 2002. 178 p.

LO, C-C; HO, M-H; HUNG, M-D. Use of High-Performance Liquid Chromatographic and Atomic Absorption Methods to Distinguish Propined, Zinb, Mabebe, and Mancozeb Fungicides. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, n. 47, p. 212-216, 1996.

LUCHESI, E. B.; FAVERO, L. O. B.; LENZI, E. **Fundamentos da química do solo – Teoria e prática**. 2. ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos Editora, 2002. 182 p.

MACEDO, J. R. Sistema conservacionista de produção do tomate ecologicamente cultivado. **IV Workshop do Projeto Gestão Participativa da Sub-Bacia do Rio São Domingos – RJ (GEPARMBH): “Resultados e Considerações Finais”**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 03 e 04/08/2005.

MACEDO, J. R. de.; CAPACHE, C. L.; MELO, A. da S.; BHERING, S. B. Recomendações técnicas para a produção de tomate ecologicamente cultivado – TOMATEC. **Circular Técnica 33**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, dez. 2005.

MACÊDO, J. A. B. de. **Introdução à Química Ambiental – Química & Meio Ambiente & Sociedade**. Juiz de Fora (MG): 2002, 487 p.

MACHADO, P. L. O. A. **Coleta das amostras de solos para análise**. Disponível em: <<http://www.cnps.embrapa.br/search/pesqs/dica01/dica01.1html>>. Acesso em: 11 julho 2005.

MAINI, P.; BONI, R. Gas Chromatographic Determination of Dithiocarbamate Fungicides in Workroom Air. **Bull. Environment Contamination Toxicology**, v. 37, p. 931-937, 1986.

MALAVOLTA, E. **Elementos de Nutrição Mineral de Plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres Ltda, 1980. 252 p.

MALIK, A. K.; FAUBEL, W. Review. Methods of analysis of dithiocarbamate pesticides: a review. **Pesticide Science**, 55, p. 965 - 970, 1999.

MARCHETTI, M.; LUCHHINI, L. C. Sorção/dessorção e mineralização do inseticida acefato em solo. Pesticidas: **Revista Ecotoxicológica e Meio ambiente**, Curitiba, v. 14, p. 61 - 72, jan./dez. 2004.

MARSHALL, H. Ethylene bisdithiocarbamate. **Pesticides News**, n. 39, p. 20 -21, 1998. Disponível em: <<http://www.pan-uk.org/pestnews/actives/ebdcs.htm>>. Acesso em: fevereiro 2007.

MEIO AMBIENTE INDUSTRIAL (MAI). **“Agrotóxicos”**, Ano IV, n. 23 , Março / Abril, 2000.

MESQUITA, C. M. de. **Avaliação integrada do impacto do uso de agrotóxicos na microbiota do solo. Estudo de caso: Paty do Alferes – RJ**. 2005. 103f. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Saúde Pública: Área de concentração Saneamento Ambiental) - Escola Nacional de Saúde Pública-FIOCRUZ. Rio de Janeiro.

MICHEREFF, S. J. **Controle químico de doenças de plantas**. Universidade Federal Rural de Pernambuco. Departamento de Agronomia – Área de fitossanidade. Fitopatologia I. Disponível em: <<http://www.ufrpe.br/fitopatologia/teoricas/T19.pdf>>. Acesso em: julho de 2007.

MOREIRA, J. C.; JACOB, S. C.; PERES, F.; LIMA, J. S.; MEYER, ^a; OLIVEIRA-SILVA, J. J.; SARCINELLI, P. N.; BATISTA, D. F.; EGLER, M.; FARIA, M. V. C.; ARAÚJO, A. J.; KUBOTA, A.H.; SOARES, M. de O.; ALVES, S. R.; MOURA, C. M.; CURI, R. Avaliação Integrada do Impacto do Uso de Agrotóxicos sobre a saúde humana em uma comunidade agrícola de Nova Friburgo, RJ. **Ciência & Saúde Coletiva**, São Paulo, v. 7, n. 2, p. 299-311, 2002. Disponível em: <www.saudeetrabalho.com.br>. Acesso em: 03 março 2004.

MOTA, S. **Introdução à Engenharia Ambiental**. Rio de Janeiro: ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1997. 280 p.

NEWSOME, W. H. Ethylenebisdithiocarbamates and their degradation products. **Analytical Methods for Pesticide and Plant Growth Regulators**, p. 197-226, 1980.

OLIVEIRA, J. A. de.; PINTO, A. G.; TEIXEIRA, J. E. **Uma Mensagem ao Agricultor: Projeto Escola no Campo**. 3. ed. São Paulo: Zeneca, 1996.

OLIVEIRA, J. B. de. **Pedologia Aplicada**. Jaboticabal – SP: Funep, 2001. 414 p.

OLIVEIRA, S. de S. **O papel da avaliação de riscos no gerenciamento de produtos agrotóxicos: diretrizes para a formulação de políticas públicas**. 2005. 210f. Tese (Doutorado em Saúde Pública, Área de concentração: Saúde Ambiental) Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo. São Paulo.

OLIVEIRA-SILVA, J. J.; ALVES, S. R.; MEYER, A.; PEREZ, F.; SARCINELLI, P. de N.; MATTOS, R. de C. O. da C.; MOREIRA, J. C. "Influência de fatores sócio econômicos na contaminação por agrotóxicos, Brasil". **Revista de Saúde Pública**, 2001, v. 35, n. 2, São Paulo Disponível em:<www.saudeetrabalho.com.br>. Acesso em:11 set. 2003.

Organização PAN - Americana da Saúde (OPAS). **Manual de Vigilância da Saúde de População Exposta a Agrotóxicos**. Brasília,1997.

PERES, F. O.; MOREIRA, J. C.; DUBONS, G. S. Cap.1. **Agrotóxicos, Saúde e Ambiente: uma introdução ao tema**. In: PERES, F.; MOREIRA, J. C. (Orgs.). **É Veneno ou é Remédio?. Agrotóxicos, Saúde e Ambiente**, Rio de Janeiro: Fiocruz, 2003. 384 p.

PRATA, F. **Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível de atrazina**. 2002. 148f. Tese (Doutorado em Agronomia, Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas) – Escola superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo. Piracicaba. Estado de São Paulo.

RAIJ, B. Van. **Fertilidade do solo e adubação**. São Paulo: Ceres/POTAFOS, 1991. p. 53 - 69.

RESENDE, M.; CURTI, N.; SANTANA, D. P. **Pedologia e Fertilidade do Solo – Interações e aplicações**. Brasília: Ministério da Educação; Lavras: ESAL; Piracicaba: POTAFOS, 1988. 81 p.

ROSA, H. A.; ROCHA, J. C. Fluxos de matéria e energia no reservatório solo: da origem à importância para a vida. Cadernos temáticos de: **Química Nova na Escola**, n. 5, p. 7-17, nov. 2003.

SANCHES, S. M.; SILVA, C. H. T. de P. da; CAMPOS, S. X. de; VIEIRA, E. M.. Pesticidas e seus respectivos riscos associados à contaminação da água. Pesticidas: **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p. 53-58, jan/dez. 2003.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 5. ed., Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994. 387 p.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA AGRÍCOLA (SINDAG). Disponível em: <<http://www.sindag.com.br/upload/importia02030405.xls>>. Acesso em: 11 julho 2006.

STERTZ, S. C.; FREITAS, R. J. S de. Teor de dissulfeto de carbono em agrião d'água (*Nasturtium officinale* R. BE.) obtido pelos sistemas de cultivo orgânico, convencional e hidropônico. Pesticidas: **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p. 45-52, jan/dez. 2003.

TAN, K. H. **Environmental soil science**. New York: Marcel-Dekker, 1994. 304 p.

TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M. C. M.; FAIRCHILD, T. R.; TAIOLI, F. (Orgs). **Decifrando a Terra**. São Paulo: Oficina de Textos, 2003. 568 p.

TOMITA, R.Y.; BEYRUTH, Z. **Toxicologia de agrotóxicos em ambientes aquáticos**. Publicado em O Biólogo, São Paulo, v. 64, n. 2, p. 13-142, jul./dez., 2002. Disponível em : <<http://www.geocities.com/~esabio/tomita.htm>>. Acesso em: 20 maio 2005.

UETA, J.; PEREIRA, N. L.; SHUHAMA, I. K. **Biodegradação de Herbicidas e Biorremediação**. Disponível em: <www.herbario.com.br/bot/toxicologia/biodegre.htm>. Acesso em: out. 2003.

Universidade Federal de Lavras (UFLA). **Departamento de Ciência do Solo – Solos do Cerrado**. Latossolo Vermelho e Vermelho-Amarelo. Disponível em: <<http://www.dcs.ufla.br/Cerrados/Portugues/CLVAmarelo.htm>>. Acesso em: 01 julho 2007.

VARMA, V.; CHAUBE, H. S. Effect of soil moisture and soil pH on persistence and degradation of Mancozeb in soil. **Indian Journal of Agricultural Sciences**, v. 12, n. 72, p. 751-754, December 2002.

WERF, H. M. G. van der. Assessing the impact of pesticides on the environment. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, n. 60, p. 81-96, 1996.

Organização Mundial da Saúde (OMS). Dithiocarbamate Pesticides, Ethylenethiourea, and Propylenethiourea: A General Introduction. **Environmental Health Criteria 78**. Geneva, 1988. 144 p.

XU, S. **Environmental Fate of Mancozeb**. Environmental Monitoring & Pest Management. Department of Pesticide Regulation. Sacramento, 2000. p. 1-9. CA 5814-3510. Disponível em: <<http://www.cdpr.ca.gov/docs/empm/pubs/fatememo/mancozeb.pdf>>. Acesso em: 02 abril 2006.

Anexo I

Tabela 1- Relação dos agrotóxicos mais utilizados pelos produtores da região de São José de Ubá/RJ (ANDREI, 2005; ANVISA,2007)

Produto comercial	Princípio ativo	Grupo funcional	Grupo químico	Classe toxicológica
Manzate® 800	Mancozeb	Fungicida	Ditiocarbamato	Medianamente tóxico
Actara® 250 WG	Tia-metoxam	Inseticida sistêmico	Neonicotinóide	Medianamente tóxico
Confidor®	Imidacloprido	Inseticida sistêmico	Nicotinóide	Pouco tóxico
Deltaphos®	Deltamethrin	Inseticida/Acaricida	Organofosforado e piretróide sintético	Extremamente tóxico
Previcur® N	Cloridrato de propamocarbe	Fungicida	Carbamato	Medianamente tóxico
Reconil®	Oxicloreto de cobre	Fungicida bactericida cúprico	Inorgânico	Pouco tóxico
Ridomi®	Metalaxil - M	Fungicida/sistêmico e de contato	Fenilamidas, subclasse acylalanina	Medianamente tóxico
Tamaron®	Metamidofós	Inseticida/Acaricida sistêmico	Organofosforado	Altamente tóxico
Vertimec®	Abamectina	Acaricida/inseticida	Avemectina	Medianamente tóxico

Anexo II

TABELA III – Valores extremos críticos para o teste de Dixon

H = 3 até 7 determinações:

Extremo inferior

$$Q_{10} = \frac{z(2) - z(1)}{z(H) - z(1)}$$

ou

Extremo superior

$$Q_{10} = \frac{z(H) - z(H-1)}{z(H) - z(1)}$$

H = 8 até 12 determinações:

Extremo inferior

$$Q_{11} = \frac{z(2) - z(1)}{z(H-1) - z(1)}$$

ou

Extremo superior

$$Q_{11} = \frac{z(H) - z(H-1)}{z(H) - z(2)}$$

H = 13 ou mais determinações:

Extremo inferior

$$Q_{22} = \frac{z(3) - z(1)}{z(H-2) - z(1)}$$

ou

Extremo superior

$$Q_{22} = \frac{z(H) - z(H-2)}{z(H) - z(3)}$$

H		Valores críticos	
		5 %	1 %
H = 3 até 7 determinações	3	0,970	0,994
	4	0,829	0,926
	5	0,710	0,821
	6	0,628	0,740
	7	0,569	0,608
H = 8 até 12 determinações	8	0,608	0,717
	9	0,564	0,672
	10	0,530	0,635
	11	0,502	0,605
	12	0,479	0,579
H = 13 ou mais determinações	13	0,611	0,697
	14	0,586	0,670
	15	0,565	0,647
	16	0,546	0,627
	17	0,529	0,610
	18	0,514	0,594
	19	0,501	0,580
	20	0,489	0,567

