



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Ana Claudia Pires da Rosa

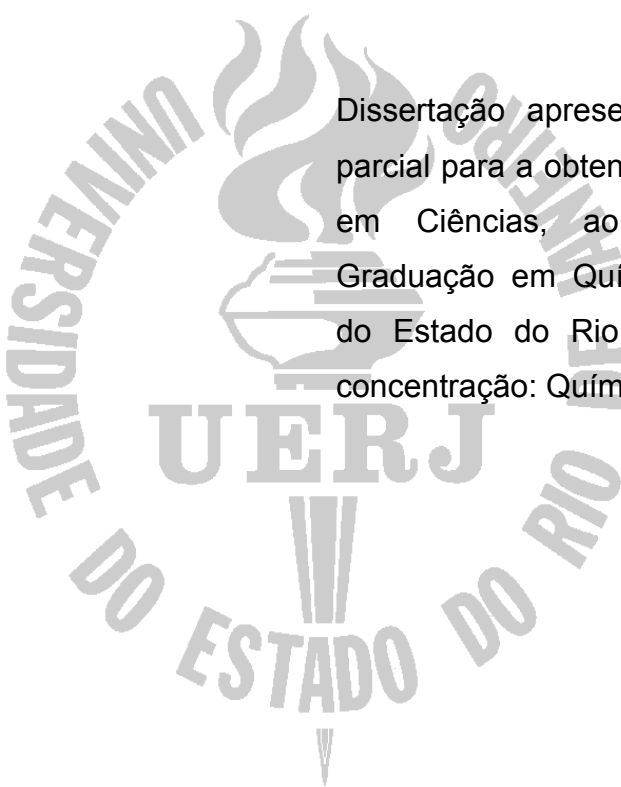
Avaliação dos teores de resíduos do pesticida ditiocarbamato no solo de uma cultura de couve (*Brassica Oleracea L.*) utilizando cloridrato de L-cisteína para preservação das amostras

Rio de Janeiro

2010

Ana Claudia Pires da Rosa

Avaliação dos teores de resíduos do pesticida ditiocarbamato no solo de uma cultura de couve (*Brassica Oleracea L.*) utilizando cloridrato de L-cisteína para preservação das amostras



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

Orientadora: Prof^a. Dra. Mônica Regina da Costa Marques

Co-orientador: Dr. Daniel Vidal Pérez

Rio de Janeiro

2010

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

R788

Rosa, Ana Cláudia Pires.

Avaliação dos teores de resíduos do pesticida ditiocarbamato no solo de uma cultura de couve (*Brassica Oleracea L.*) utilizando cloridrato de L-cisteína para preservação das amostras. / Ana Cláudia Pires da Rosa. – 2010.

90f.

Orientador: Mônica Regina da Costa Marques.

Orientador: Daniel Vidal Pérez.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Pesticidas - Teses. 2. Ditiocarbamato – Teses. 3. Solos - Teses. 4. Solos – Percolação – Teses. I. Marques, Mônica Regina da Costa. II. Pérez, Daniel Vidal. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 504.064

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

Assinatura

Data

Ana Claudia Pires da Rosa

Avaliação dos teores de resíduos do pesticida ditiocarbamato no solo de uma cultura de couve (*Brassica Oleracea L.*) utilizando cloridrato de L-cisteína para preservação das amostras

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

Aprovado em: _____

Banca Examinadora: _____

Prof.^a. Dr.^a. Mônica Regina da Costa Marques (Orientadora)
Instituto de Química da UERJ

Dr. Daniel Vidal Pérez
Embrapa Solo

Dr. Josino Costa Moreira
FIOCRUZ

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

Rio de Janeiro

2010

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, José Braz e Fernanda, que me ensinaram desde pequena o caminho certo a trilhar e os verdadeiros valores da vida. Que sempre me incentivaram a ir em busca dos meus sonhos e realizá-los. A vocês dedico este trabalho.

Ao Guilherme e à minha filha Maria Eduarda, que sempre acreditaram em mim, me incentivaram e que sempre estiveram presentes. Vocês são parte desta conquista.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho e em especial:

À Prof^a. Mônica Regina C. Marques, pela amizade, apoio e orientação em todos os momentos e pela confiança demonstrada ao longo deste trabalho.

Ao Dr. Daniel Vidal Pérez, por sua orientação e atenção em todos os momentos e pela confiança demonstrada ao longo do trabalho.

À inestimável amiga Maria Elena Arcanjo, que nunca poupou esforços para me auxiliar no que fosse necessário, desde orientações na parte experimental até acolher-me em sua casa.

A todos os professores do programa de pós-graduação em química, pelos ensinamentos recebidos.

Aos amigos do laboratório de tecnologia ambiental (LABTAM/UERJ) pela amizade, em especial à Dr^a Luciana Cunha e à Maria Dolores pela ajuda na solução de problemas técnicos.

Ao funcionário da PESAGRO, Fábio Ambrósio pela preparação da área para a montagem do campo experimental.

À EMBRAPA Solos, por disponibilizar suas instalações e equipamentos para as análises de caracterização do solo.

À CAPES, FAPERJ e CNPq, pelo suporte financeiro.

Aos colegas da turma de química ambiental pelos bons momentos compartilhados.

Ao agricultor Oziel, pela contribuição no preparo do solo, plantio da cultura e aplicação do fungicida.

Para ser o que sou hoje, fui vários homens e se volto a encontrar-me com os homens que fui não me envergonho deles.

Foram etapas do que sou.

Tudo o que sei custou as dores das experiências.

Tenho respeito pelos que procuram, pelos que tateiam, pelos que erram.

E, o que é mais importante, estou persuadido de que minha luz se extinguiria se eu fosse o único a possuí-la.

Goethe

RESUMO

ROSA, Ana Claudia Pires. *Avaliação dos teores de resíduos do pesticida ditiocarbamato no solo de uma cultura de couve (Brassica Oleracea L.) utilizando cloridrato de L-cisteína para preservação das amostras*. 2010. 90f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

Os pesticidas etileno-bis-ditiocarbamatos da classe dos ditiocarbamatos estão entre os fungicidas mais empregados em todo o mundo para o controle de pragas. Muitos métodos para determinar ditiocarbamatos são baseados na hidrólise ácida em presença de cloreto estanoso e análise do CS₂ gerado por diferentes técnicas. Nesse contexto, constituíram em objetivos do presente trabalho, como primeira etapa, o estudo de condições adequadas à estocagem de amostras de solo, e como segunda etapa, a avaliação das taxas de degradação e de lixiviação do fungicida mancozebe num cambissolo distrófico através do método espectrofotométrico. O sítio de estudo foi uma área delimitada de 36 m², de uma cultura de couve, localizada em São Lourenço no 3º distrito do município de Nova Friburgo-RJ. As análises foram realizadas no laboratório de tecnologia ambiental (LABTAM/UERJ). Na primeira etapa, duas sub-amostras de solo contaminadas com mancozebe foram submetidas a tratamento com cloridrato de L-cisteína e estocadas às temperaturas ambiente e de -20°C, sendo posteriormente analisadas em intervalos de 1, 7, 15 e 35 dias após a aplicação do fungicida. Outras duas sub-amostras não tratadas com cloridrato de L-cisteína foram submetidas às mesmas condições de temperatura e analisadas nos mesmos intervalos de tempo. Na segunda etapa, foi efetuada a aplicação do fungicida MANZATE 800 (Dupont Brasil, 80% mancozebe) na dose recomendada de 3,0 Kg ha⁻¹ e coletadas amostras do solo nas profundidades de 0-10, 10-20 e 20-40 cm em intervalos de 2,5,8,12,15,18 e 35 dias após aplicação. As amostras de cada profundidade foram tratadas com cloridrato de L-cisteína e acondicionadas sob temperatura de -20°C. Através dos resultados obtidos na primeira etapa, pôde-se concluir que o tratamento com cisteína foi eficaz para conservação do analito, tanto para a amostra mantida a -20°C quanto para a amostra mantida à temperatura ambiente. Os dados obtidos na segunda etapa do estudo mostraram que mancozebe apresentou comportamento semelhante ao descrito na literatura, para persistência no solo. Os resultados de lixiviação mostraram que nas condições pelas quais foi conduzido o experimento, resíduos de mancozebe foram detectados em profundidades de até 40 cm, porém através dos modelos de potencial de lixiviação, concluiu-se que o fungicida não oferece risco de contaminação de águas subterrâneas.

Palavras-chave: Pesticidas. Ditiocarbamato. Monitoramento. Solo

ABSTRACT

Ethylene-bis-dithiocarbamates pesticides of the class of dithiocarbamates fungicides are among the most widely used around the world to control pests. Many methods to determine dithiocarbamates are based on acid hydrolysis in the presence of stannous chloride and analysis of CS₂ generated by different techniques. In this context, the aims of this study are to evaluate the appropriate conditions for storage of soil samples, and the rates of degradation and leaching of the fungicide mancozebe in a Cambisol by spectrophotometric method. The study site was an area of 36 m², of a planting of cabbage, located in São Lourenço in the 3rd district of the city of Nova Friburgo-RJ. The analysis was conducted in the laboratory of environmental technology (LABTAM / UERJ). In the first step, two sub-samples of soil contaminated with mancozebe were treated with L-cysteine-HCl and stored at room temperature and -20°C, then analyzed at intervals of 1,7,15 and 35 days after fungicide application. Other two sub-samples not treated with L-cysteine-HCl were subjected to the same conditions of temperature and analyzed at the same time intervals. In the second step, the fungicide MANZATE 800 (Dupont Brazil, 80% mancozeb) was applied at the recommended dose of 3.0 kg ha⁻¹ and collected soil samples at 0-10, 10-20 and 20-40 cm at intervals of 2,5,8,12,15,18 and 35 days after application. Samples from each depth were divided into two parts, one being treated with L-cysteine-HCl and both under temperature of -20 ° C. The results obtained in the first step, indicate that treatment with cysteine was more effective for conservation of the analyte, both for the sample kept at -20 °C and for the sample kept at room temperature. Data obtained in the second step of the study showed that mancozeb demonstrated a behavior similar to that one described in the literature to persistence in soil. The leaching results, showed that under conditions in which the experiment was conducted, mancozeb residues were detected at depths of up to 40 cm, but through the models of the potential for leaching, it was concluded that the fungicide is not liable for contamination of groundwater.

Keywords: Pesticides. Dithiocarbamate. Monitoring. Soil

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação toxicológica e periculosidade ambiental presentes nos rótulos dos fracos de pesticidas e a Dose Letal (DL ₅₀)	22
Tabela 2 - Potencial de lixiviação dos pesticidas para os diferentes modelos.....	29
Tabela 3 - Ditiocarbamatos mais utilizados como fungicidas.....	42
Tabela 4 - Propriedades físico-químicas do mancozebe.....	43
Tabela 5 - Concentrações das soluções de CS ₂ da curva analítica e volumes da solução III utilizados para o preparo de 25 cm ³ de solução analítica em reagente complexante e etanol.....	54
Tabela 6 - Condições de armazenagem das amostras tratadas para análise.....	58
Tabela 7 - Composição granulométrica do solo estudado.....	61
Tabela 8 - Teores dos principais cátions presentes no solo, pH, valor V e saturação com alumínio.....	62
Tabela 9 - Fórmulas dos parâmetros de fertilidade: valores de S,T,V e saturação com alumínio.....	62
Tabela 10 - Teores de carbono orgânico, nitrogênio, fósforo e razão C/N.....	63
Tabela 11 - Concentrações dos metais tóxicos e micronutrientes presentes no solo estudado.....	64

Tabela 12 - Teste de médias (Scott-Knott a 5% de probabilidade) da interação entre os três fatores analisados.....	67
Tabela 13 - Teste de médias (Scott-Knott a 5% de probabilidade) da interação entre os três fatores analisados.....	68
Tabela 14 - Concentrações de mancozebe nas amostras tratadas com cloridrato de L-cisteína para as três profundidades estudadas ao longo de 35 dias.....	74
Tabela 15 - Valores de meia vida do mancozebe nas profundidades estudadas.....	74
Tabela 16 - Resultados e classificação do potencial de lixiviação do mancozebe com a aplicação dos índices GUS e LIX para o experimento.....	75
Tabela 17 - Comparação dos parâmetros do mancozebe com os critérios da EPA.....	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - O solo como sistema aberto.....	30
Figura 2 - Horizontes morfológicos.....	34
Figura 3 - Os possíveis destinos dos pesticidas e os processos que afetam sua dissipação.....	37
Figura 4 - Principais produtos de degradação do mancozebe no solo por hidrólise, atividade biológica ou fotólise.....	44
Figura 5 - Reação de hidrólise do ditiocarbamato pelo sistema vertical.....	45
Figura 6 - Mapa de localização da área de estudo.....	49
Figura 7 - Foto da região onde foi realizado o estudo.....	49
Figura 8 - Cultura de couve onde foi aplicado o mancozebe.....	53
Figura 9 - Sistema vertical para análise de ditiocarbamatos.....	56
Figura 10 - Curva padrão típica para o CS ₂ complexado.....	57
Figura 11 - Concentrações de mancozebe em amostras de solo submetidas a diferentes tratamentos.....	66
Figura 12 - Rotas metabólicas para decomposição de etileno-bis-ditiocarbamatos..	69
Figura 13 - Precipitação pluviométrica na região durante o período de outubro a dezembro de 2009.....	70

Figura 14 - Temperatura na região do experimento durante o período de outubro a dezembro de 2009.....70

Figura 15 – Decaimento das concentrações de mancozebe em amostras de solo tratadas com cloridrato de L-cisteína durante 35 dias..... 71

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- CD – Cambissolo Distrófico
- CTC – Capacidade de troca catiônica
- DDT – Dicloro-difenil-tricloroetano
- DL₅₀ – Dose letal necessária para matar 50% da população em estudo
- DTC – Ditiocarbamato
- DTPA – Ácido dietileno-penta-acético
- EBDC – Etileno-bis-ditiocarbamato
- EBIS – Sulfeto de etileno-bis-isotiocianato
- EDTA – Ácido etileno-diamino-tetra-acético
- EMBRAPA – Empresa Brasileira Pesquisa Agropecuária
- EPA – Agência Americana de Proteção Ambiental, do inglês *Environmental Protection Agency*
- ETU – Etilenotiouréia
- EU – Etilenouréia
- GC – Cromatografia gasosa, do inglês *Gas Chromatography*
- GUS – *Groundwater Ubiquity Score*
- HPLC – Cromatografia líquida de alta performance, do inglês *High Performance of Liquid Chromatography*
- IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*.
- LABTAM – Laboratório de tecnologia ambiental
- LIX – Índice de lixiviabilidade, do inglês *Leachability Index*
- LMR – Limite Máximo de Resíduos
- LOQ – Limite de quantificação, do inglês *Limit of Quantification*
- PARA – Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos
- PPA – Potencial de Periculosidade Ambiental
- PESAGRO – Empresa de Pesquisa Agropecuária
- TA – Toxicidade animal
- V - Volatilidade
- t_{1/2} – tempo de meia vida

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	18
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
1.1. Pesticidas	20
1.2. Propriedades físico-químicas dos pesticidas	22
1.2.1. <u>Solubilidade em água</u>	23
1.2.2. <u>Pressão de vapor</u>	23
1.2.3. <u>Coeficiente de partição n-octanol/água (K_{ow})</u>	23
1.2.4. <u>Constante de ionização ácido/base (K_a/K_b)</u>	24
1.2.5. <u>Constante da lei de Henry (K_H)</u>	24
1.2.6. <u>Coeficiente de sorção (K_d) do pesticida no solo</u>	25
1.2.7. <u>Coeficiente de adsorção ao carbono orgânico (K_{oc})</u>	25
1.2.8. <u>Meia vida ($t_{1/2}$)</u>	26
1.3. Parâmetros ecotoxicológicos	27
1.3.1. <u>Dose letal (DL_{50})</u>	27
1.3.2. <u>Toxicidade animal (TA)</u>	27
1.4. Uso de indicadores na avaliação de impactos ambientais.....	27
1.4.1. <u>Índices de lixiviação de pesticidas</u>	28
1.5. Solo	30
1.5.1. <u>Composição volumétrica do solo</u>	30
1.5.1.1. Componentes sólidos	31
1.5.1.2. Componente líquido	31
1.5.1.3. Componente gasoso	32
1.5.2. <u>Características físicas do solo</u>	32
1.5.3. <u>Características químicas do solo</u>	33
1.5.4. <u>Perfil do solo</u>	34
1.6. Retenção dos pesticidas no solo	35
1.6.1. <u>Mecanismos de ligação dos pesticidas no solo</u>	35
1.7. Transformação dos pesticidas no solo	36
1.8. Transporte dos pesticidas no solo	37
1.9. Fungicidas	38

1.10.	Ditiocarbamatos	39
1.10.1.	<u>Etileno-bis-ditiocarbamatos (EBDC)</u>	40
1.11.	Métodos analíticos para determinação de ditiocarbamatos	44
2.	MATERIAIS E MÉTODOS	46
2.1.	Reagentes e solventes	46
2.2.	Equipamentos	47
2.3.	Área de estudo	48
2.4.	Procedimentos	50
2.4.1.	<u>Caracterização dos parâmetros físicos e químicos do solo</u>	50
2.4.1.1.	Parâmetros físicos	50
2.4.1.2.	Parâmetros químicos	50
2.4.2.	<u>Avaliação das amostras controle</u>	52
2.4.3.	<u>Avaliação de amostras de solo com cloridrato de L-cisteína</u>	52
2.4.4.	<u>Aplicação do mancozebe na área de estudo</u>	52
2.4.5.	<u>Preparo das soluções utilizadas na digestão</u>	53
2.4.6.	<u>Condução do experimento</u>	55
2.4.7.	<u>Cálculo da concentração de CS₂ na amostra</u>	57
2.4.8.	<u>Ensaio de preservação de amostras de solo com mancozebe</u>	58
2.4.9.	<u>Monitoramento do mancozebe no solo</u>	59
2.4.10.	<u>Dados climatológicos</u>	59
2.4.11.	<u>Limpeza do material</u>	60
2.4.12.	<u>Tratamento estatístico dos dados</u>	60
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
3.1.	Caracterização do solo	61
3.1.1.	<u>Composição granulométrica</u>	61
3.1.2.	<u>Complexo sortivo</u>	61
3.1.3.	<u>Carbono orgânico, nitrogênio, fósforo assimilável e razão C/N</u>	63
3.1.4.	<u>Concentração de metais tóxicos e micronutrientes</u>	64
3.2.	Preservação da amostra	65
3.2.1.	<u>Ensaio de preservação das amostras de solo</u>	66
3.3.	Ensaio de monitoramento do mancozebe no solo	69
3.3.1.	<u>Condições climatológicas durante o experimento</u>	69
3.3.2.	<u>Teores de mancozebe nas três profundidades do solo</u>	71

3.3.3.	<u>Cálculo do K_{oc}</u>	73
3.3.4.	<u>Cálculo da meia vida ($t_{1/2}$) do mancozebe no solo</u>	73
3.3.5.	<u>Aplicação dos índices GUS e LIX e critérios EPA para o mancozebe no estudo</u>	75
4.	CONCLUSÃO	78
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79
	APÊNDICES	86

INTRODUÇÃO

Os pesticidas têm papel de grande importância para a agricultura e, conseqüentemente, para a economia mundial.

Atualmente, o sistema de produção agrícola, com cultivo de grandes áreas, exige a utilização intensiva de insumos agrícolas. Dentre eles, os pesticidas estão entre os mais importantes para a diminuição dos altos índices de perda. Por outro lado, o uso inadequado dessas substâncias pode acarretar sérias conseqüências para o meio ambiente, as populações e os animais (BARIZON, 2004).

Os sinais de impacto nem sempre são imediatos, podendo ser crônicos quando interferem na expectativa de vida, crescimento, fisiologia, comportamento e reprodução dos organismos e/ou ecológicos quando interferem na disponibilidade de alimentos, de habitats e na biodiversidade, incluindo os efeitos sobre os inimigos naturais das pragas e a resistência induzida aos próprios agrotóxicos (LUNA, 1999).

Devido a estes efeitos nocivos, tornam-se imprescindíveis o acompanhamento e a quantificação dos pesticidas na água, no solo, no ar e nos alimentos para preservar a saúde do homem e do meio ambiente.

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) vem trabalhando no sentido de esclarecer as concentrações de pesticidas nos produtos agrícolas, criando programas de monitoramento como o Programa de Análises de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA). Esse programa tem como objetivo geral, avaliar continuamente os níveis de resíduos de pesticidas nos alimentos *in natura* que a população consome, fortalecendo a capacidade do governo em atender a segurança alimentar, evitando assim, possíveis agravos à saúde da população (ANVISA, 2002).

A expectativa é de que, em 2010, todo o território nacional seja coberto por este programa. Assim, além dos 234 pesticidas registrados e utilizados, serão também monitorados, aqueles em uso ilegal e sem registro (ANVISA, 2009).

No que tange ao meio ambiente, segundo Prata (2002), o interesse e a preocupação dos especialistas em solo com o uso intenso dessas substâncias se deram tão logo elas começaram a ser utilizadas. Em 1960, já eram realizadas sessões especiais em simpósios, as quais tratavam do comportamento de pesticidas no ambiente, como as dos encontros anuais da "*American Society of Agronomy*" e "*Soil Science Society of America*". Posteriormente, Guenzi (1974) editou uma

coletânea de revisões sobre vários aspectos referentes ao comportamento de pesticidas no ambiente a qual foi publicada pela "*Soil Science Society of America*", sendo intitulada "*Pesticides in soil and water*". Desde então, várias revisões da "*Soil Science Society of America*" têm abordado o comportamento dos pesticidas no solo. No Brasil, ainda são escassos os estudos nessa área, sendo pequeno também o número de publicações científicas disponíveis.

O presente estudo tem como objetivos, avaliar formas adequadas de preservação de amostras de solo para análise de resíduos de ditiocarbamato; monitorar os níveis de resíduos desse fungicida utilizando metodologia de digestão ácida seguida de quantificação por absorção espectrofotométrica e aplicar modelos de potencial de lixiviação para obter uma estimativa do risco de contaminação de águas subterrâneas da região. A opção por este fungicida baseou-se na predileção do seu uso nas culturas de hortaliças no município de Nova Friburgo, RJ.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Pesticidas

O *Codex Alimentarius* define pesticida como sendo toda e qualquer substância utilizada com o propósito de prevenir, destruir, atrair, repelir ou controlar qualquer peste, incluindo espécies indesejáveis de plantas ou animais, durante as etapas de produção, armazenamento, transporte, distribuição e processamento do alimento ou ração animal. O termo inclui substâncias utilizadas como reguladoras do crescimento das plantas, desfolhantes, ou inibidores de brotos, e substâncias aplicadas tanto antes como após a colheita, para proteger a mesma da deterioração durante o armazenamento e transporte (PIZZUTTI, 2006).

No Brasil, de acordo com o decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002, que regulamenta a Lei 7802/1989, os defensivos agrícolas, ou agrotóxicos, são produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias de produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimulantes e inibidores de crescimento.

Observa-se uma diferença importante entre as duas definições, já que aquela efetuada pelo *Codex Alimentarius* contempla substâncias que possam vir a serem utilizadas não apenas durante o plantio, mas em todas as etapas do cultivo propriamente dito e também após a colheita, como nas etapas de armazenamento, transporte, distribuição e processamento do alimento (PIZZUTTI, 2006).

O emprego de compostos químicos no combate às pragas teve início no século 17, quando se empregou pela primeira vez a nicotina das folhas de tabaco para controlar os insetos das árvores. A partir de 1804, os compostos inorgânicos no estado natural, como arsênio, chumbo e cobre, foram empregados primeiramente como tratamento para as unhas. Em 1860, os sais de cobre e de arsênio foram empregados no controle de besouros em batatas, no Colorado, USA.

Em 1892, os arseniatos de chumbo foram introduzidos como inseticidas inorgânicos, mas a era moderna dos pesticidas sintéticos começou na década de 30 quando as propriedades inseticidas do dicloro-difenil-tricloroetano (DDT) foram descobertas por Muller, revolucionando o controle dos insetos no mundo (VARELI, 2008).

Os pesticidas tiveram sua utilização intensificada após a segunda Guerra Mundial. Muitos pesticidas serviram de arma química nas guerras da Coreia e do Vietnã, como por exemplo, o Agente Laranja (mistura de 2,4 D e 2,4,5 T), desfolhante que dizimou milhares de soldados e civis (PIZZUTTI, 2006).

O DDT foi banido em vários países, a partir da década de 1970, quando estudos revelaram que os resíduos clorados persistiam ao longo de toda a cadeia alimentar, contaminando inclusive o leite materno (AMBIENTE BRASIL).

Na agricultura nacional a utilização de pesticidas teve um aumento considerável, especialmente na década de 1990, resultando no crescimento das vendas brasileiras de pesticidas de US\$ 830 milhões em 1986 para US\$ 1,8 bilhões em 1996 (LARINI, 1999).

Atualmente, o Brasil já é o maior consumidor de agrotóxicos do mundo, gerando em 2009 uma receita de US\$ 7 bilhões e um consumo de 1 milhão de toneladas (ANVISA, 2009).

O registro de pesticidas no Brasil envolve o Ministério da Agricultura, responsável pelo registro, o Ministério da Saúde, responsável pela avaliação dos riscos à saúde da população e o Ministério do Meio Ambiente, responsável pela avaliação dos riscos ao meio ambiente. (ANVISA, 2006).

Os pesticidas podem ser classificados dependendo dos organismos que controlam, em: inseticidas, herbicidas, fungicidas, raticidas, molusquicidas, nematocidas entre outros.

A classificação toxicológica dos pesticidas no Brasil é regulamentada pelo Ministério da Saúde e pelo Ministério do Meio Ambiente. Os rótulos dos pesticidas devem apresentar uma faixa colorida indicativa de seu grupo. Os pesticidas também podem ser classificados de acordo com a sua toxicidade aguda, em relação à Dose Letal (DL_{50}), que é a dose necessária para matar 50% de uma população em estudo num determinado período de tempo (VARELI, 2008).

No Brasil, foi normatizado em 1996 o conceito de potencial de periculosidade ambiental (PPA). A competência para avaliar o comportamento ambiental dos

pesticidas e estabelecer suas classificações quanto ao PPA é do Ministério do Meio Ambiente.

A classificação do PPA baseia-se nos parâmetros de bioacumulação, persistência, transporte, toxicidade a diversos organismos, potencial mutagênico, teratogênico e carcinogênico, obedecendo à seguinte graduação de Classes: I – Altamente Perigoso; II- Muito Perigoso; III- Perigoso e IV - Pouco Perigoso (RIEDER, *et al.* 2004).

A Tabela 1 apresenta os dados de dose letal, classificação toxicológica e periculosidade ambiental presentes nos rótulos dos frascos de formulações de pesticidas.

Tabela 1 - Classificação toxicológica e periculosidade ambiental presentes nos rótulos dos frascos de pesticidas e a Dose Letal (DL₅₀).

Classificação	DL ₅₀ (mg·Kg ⁻¹)	Toxicidade	Classificação	Periculosidade ambiental
I	< 5	extremamente tóxico	I	extremamente perigoso
II	6-50	altamente tóxico	II	muito perigoso
III	51-500	mediamente tóxico	III	Perigoso
IV	501-5000 > 5000	pouco tóxico muito pouco tóxico	IV	pouco perigoso

Modificado de VARELI,2008.

1.2. Propriedades físico-químicas dos pesticidas

As principais propriedades físico-químicas de um pesticida, relacionadas ao seu comportamento ambiental, são: solubilidade em água, pressão de vapor, coeficiente de partição n-octanol-água (K_{ow}), coeficiente de distribuição ou sorção (K_d), coeficiente de adsorção ao carbono orgânico (K_{oc}), constante de equilíbrio de ionização ácido (pK_a) ou base (pK_b) e constante da lei de Henry (K_H). Essas propriedades são normalmente determinadas em laboratório sob condições controladas e por métodos muito bem conhecidos (PRATA, 2002).

1.2.1. Solubilidade em água

A solubilidade de um pesticida em água refere-se à sua quantidade máxima, que pode ser solubilizada em água, a uma dada temperatura. Acima dessa quantidade, duas fases distintas existirão. Pesticidas altamente solúveis em água tendem a apresentar baixos coeficientes de sorção em solos e sedimentos, em função da baixa afinidade pelos colóides do solo, principalmente os colóides orgânicos (WOLFE; MINGELGRIN; MILLER, 1990).

1.2.2. Pressão de vapor

A pressão de vapor de um pesticida é a medida da tendência de volatilização no seu estado normal puro, sendo função direta da temperatura. No entanto, o valor de pressão não indica em qual taxa o pesticida se volatilizará.

De forma geral, pesticidas com valores de $P > 10^{-2}$ mmHg são considerados muito voláteis à temperatura ambiente; $10^{-4} \leq P \leq 10^{-3}$, medianamente voláteis; $10^{-7} \leq P \leq 10^{-5}$, pouco voláteis e $P < 10^{-8}$, não voláteis (SILVA, 2004).

1.2.3. Coefficiente de partição n-octanol/água (K_{ow})

O coeficiente de partição n-octanol/água é definido como a relação da concentração de um pesticida na fase de n-octanol saturado em água e sua concentração na fase aquosa saturada em n-octanol. Valores de K_{ow} não tem unidade e são expressos, normalmente, na forma logarítmica ($\log K_{ow}$).

$$\log k_{ow} = \log \frac{\text{concentração na fase n - octanol}}{\text{concentração na fase aquosa}} \quad (1)$$

O coeficiente K_{ow} é um parâmetro muito importante nos estudos relacionados ao destino de moléculas orgânicas no ambiente (SILVA, 2004).

Pesticidas lipofílicos, com valores de $\log K_{ow} > 4,0$ tendem a se acumular nos materiais lipídicos, assim como na fração orgânica do solo. Pesticidas hidrofílicos,

com valores de $\log K_{ow} < 1,0$ são mais solúveis em água e, portanto, apresentam baixa sorção ao solo/sedimento e baixa bioconcentração em relação à vida aquática (PRATA, 2002).

1.2.4. Constante de ionização ácido/base (K_a/K_b)

A constante de ionização ácido/base (K_a ou K_b) é empregada para moléculas que possuem caráter de ácido fraco ou base fraca. Os valores dessas constantes indicam dentro de qual faixa de pH da solução do solo, o pesticida se ionizará. Isso é muito importante, pois as formas ionizadas de pesticidas se comportam diferentemente das não ionizadas (PRATA, 2002).



1.2.5. Constante da lei de Henry (K_H)

A constante da lei de Henry (K_H) refere-se ao coeficiente de partição ar-líquido ou vapor-líquido e é definida pela equação:

$$K_H = \frac{P_i}{C_i} \quad (4)$$

na qual P_i representa a pressão parcial na interface ar-água e C_i , a concentração na interface ar-água. Quanto maior o valor de K_H , maior o potencial de volatilização da molécula do pesticida.

De acordo com Prata (2002), a molécula apresenta baixa volatilidade se $K_H < 10^{-7}$ atm.m³/mol. Entre 10^{-7} e 10^{-5} , volatilidade média. A partir de 10^{-5} , esse

parâmetro começa ser considerável, sendo que acima de 10^{-3} , a volatilização torna-se extremamente importante.

Para a grande maioria dos pesticidas os valores de K_H são inferiores a 10^{-5} .

1.2.6. Coeficiente de sorção (K_d) do pesticida no solo

O coeficiente de sorção ou coeficiente de distribuição K_d é um termo genérico usado para descrever a distribuição do pesticida entre as fases sólida e líquida do solo. Através de modelos simples de equilíbrio, como a isoterma de Freundlich, é possível obter o valor de K_d . O uso do K_d é conveniente porque fornece uma avaliação das propriedades de adsorção que permitem comparar diferentes solos, o que é imprescindível em modelos de previsão de risco ambiental (PIGNATELLO, 2000).

O valor de K_d é calculado pela relação entre a quantidade do pesticida adsorvido na parte sólida do solo (S) e a sua quantidade em equilíbrio com a solução do solo (C_e).

$$K_d = \frac{S}{C_e} \quad (5)$$

De acordo com (CETESB, 2001), o parâmetro K_d é uma importante ferramenta na estimativa do potencial de contaminação de águas subterrâneas, pois quanto maior o K_d de um pesticida, maior é a sua tendência em ficar adsorvido ao solo ou sedimento.

1.2.7. Coeficiente de partição ao carbono orgânico (K_{oc})

Devido à importância do carbono orgânico presente no solo para o processo de sorção e distribuição de compostos orgânicos, o coeficiente de sorção (K_d) é geralmente expresso pelo coeficiente de partição do contaminante na fração orgânica do solo (f_{oc}). Coeficiente de partição carbono orgânico (K_{oc}) é, portanto, o

coeficiente de partição do contaminante entre solo/água corrigido para matéria orgânica do solo.

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} \quad (6)$$

onde K_{oc} é o coeficiente de partição normalizado para o carbono orgânico ($\text{dm}^3 \cdot \text{Kg}^{-1}$ substância orgânica); f_{oc} é a fração de carbono orgânico (Kg de substância orgânica/Kg solo seco) e K_d é o coeficiente de distribuição do pesticida para o solo.

Em geral, compostos com valores altos de K_{oc} tendem a adsorver mais fortemente ao carbono orgânico, enquanto que baixos valores de K_{oc} indicam fracas interações. Ele fornece uma boa indicação da lixibilidade do pesticida (WILSON; DUARTE-DAVIDSON; JONES, 1996).

1.2.8. Meia vida ($t_{1/2}$)

Meia vida é um termo químico relacionado ao tempo em que 50% da massa de determinado produto leva para ser degradado. Na agricultura, ela é muito importante, pois seu conhecimento permite avaliar diretamente o tempo necessário entre aplicações de um pesticida em uma lavoura. Apesar de ser medida pelo decaimento das concentrações, quando aplicada em questões ambientais, ela dificilmente pode ser datada com precisão, uma vez que o ambiente apresenta variações severas, provocando a alteração nas taxas de perda do agrotóxico. Assim, esta variável pode ser apresentada como valor simples ou como uma faixa de tempo. Dentre os diversos fatores que podem alterá-la no ambiente estão, a intensidade da radiação solar, a temperatura do solo, a concentração de radicais hidroxilas, a natureza da população microbiana dentre outros (GEBLER, PELIZZA; ALMEIDA, 2006).

Na prática, a meia vida de um pesticida no solo pode ser determinada utilizando o modelo de reação de primeira ordem (CASSAMASSIMO, 2006):

$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt} \quad (7)$$

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad (8)$$

onde C_t é a concentração no tempo t , C_0 é a concentração inicial e k é a constante de velocidade de decaimento da substância no solo.

1.3. Parâmetros Ecotoxicológicos de pesticidas

São dados que permitem fazer uma avaliação prévia dos danos potenciais num determinado compartimento ambiental. Os parâmetros de maior relevância são: dose letal e toxicidade animal (SILVA, 2008).

1.3.1. Dose letal (DL₅₀)

A dose letal é a quantidade que mata 50% da população em estudo, seus valores são obtidos a partir de estudos de dose-resposta. A DL₅₀ é um índice de toxicidade aguda (ALISTER; KOGAN, 2006).

1.3.2. Toxicidade animal (TA)

A toxicidade animal representa o impacto que um pesticida pode causar à fauna se atingir um local não alvo ou um ecossistema natural como lagos, lagoas e rios. Esses valores são obtidos por estudos de ecotoxicidade conduzidos por indústrias para obter o registro do produto (ALISTER; KOGAN, 2006).

1.4. Uso de indicadores na avaliação de impactos ambientais

Programas de monitoramento ambiental, realizados por meio de estudos de campo bem planejados, são considerados por diversos autores como o melhor procedimento de avaliação e de minimização de danos ambientais. Entretanto esses

estudos podem apresentar elevados custos, além de consumir muito tempo devido ao grande número de análises. Por isso, muitos pesquisadores estão desenvolvendo modelos matemáticos que simulam possíveis impactos ambientais por pesticidas (LOURENCETTI *et al*, 2005).

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

1.4.1. Índices de lixiviação de pesticidas

Os indicadores de lixiviação de pesticidas mais utilizados são: índice GUS e índice LIX. Entretanto, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) avalia a tendência de contaminação de águas subterrâneas considerando os parâmetros físico-químicos do pesticida.

O índice GUS (Groundwater Ubiquity Score), estabelecido por Gustafson (1989) avalia o potencial de lixiviação de um pesticida através da equação:

$$GUS = \log(t_{1/2}) \cdot (4 - \log K_{oc}) \quad (9)$$

Este indicador leva em consideração a persistência e a interação do pesticida com a matéria orgânica do solo, com isso, quanto maior a persistência indicada pelo valor da meia vida e menor a sorção através do K_{oc} , maior o valor de GUS, ou seja, maior o potencial de lixiviação. Porém esse modelo apresenta limitações, pois quando a meia vida é muito alta e K_{oc} é muito baixo, GUS prevê índices negativos para pesticidas. Considerando essa limitação, Spadotto (2002) desenvolveu o índice de lixiabilidade (LIX), representado pela equação:

$$LIX = e^{-kK_{oc}} \quad (10)$$

onde k é a constante de degradação de primeira ordem e K_{oc} é o coeficiente de adsorção no carbono orgânico.

A tendência de contaminação de águas subterrâneas, conforme os critérios de “*screening*” da EPA é avaliada segundo as características do composto nos seguintes aspectos: solubilidade em água; coeficiente de adsorção à matéria orgânica; constante de Henry; meia vida no solo e meia vida na água. Nesse critério, também devem ser consideradas as condições de campo que favorecem a percolação no solo, como pluviosidade anual; presença de solo poroso e presença de aquífero não confinado (FILIZOLA *et al.* 2005). Na Tabela 2, são expostos os valores máximos e mínimos para avaliação do potencial de lixiviação segundo os modelos GUS, LIX e os critérios estabelecidos pela EPA.

Tabela 2 – Potencial de lixiviação dos pesticidas para os diferentes modelos.

Modelo	Potencial de lixiviação
GUS¹	
< 1,8	Nulo
1,8 a 2,8	Zona de transição
> 2,8	Potencial de lixiviação
LIX²	
0,0	Nulo
0,0 a 0,1	Zona de transição
> 0,1	Potencial de lixiviação
EPA³	
Solubilidade em água (mg dm^{-3})	> 30
K_{oc} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	< 300 – 500
K_d ($\text{cm}^3 \text{mg}^{-1}$)	< 10
K_H ($\text{Pa m}^3 \text{mol}^{-1}$)	< 10^{-2}
$t_{1/2\text{solo}}$ (dias)	> 14 – 21
$t_{1/2\text{água}}$ (dias)	> 175
Pluviosidade anual (mm)	> 250

Fonte dos dados: 1: GUSTAFSON (1989); 2: SPADOTTO (2002); 3: COHEN *et al.* (1995)

1.5. Solo

O solo é um sistema dinâmico constituído por componentes sólidos, líquidos e gasosos de natureza mineral e orgânica, que ocupa a maior parte das superfícies continentais do planeta Terra. É estruturado em camadas denominadas horizontes, sujeitas a constantes transformações entrópicas através de processos de adição, remoção e translocação de natureza química, física e biológica. Em resumo, o solo é resultado das interações envolvendo a atmosfera, hidrosfera, biosfera e litosfera, como mostra a Figura 1 (MENDONÇA, 2006).

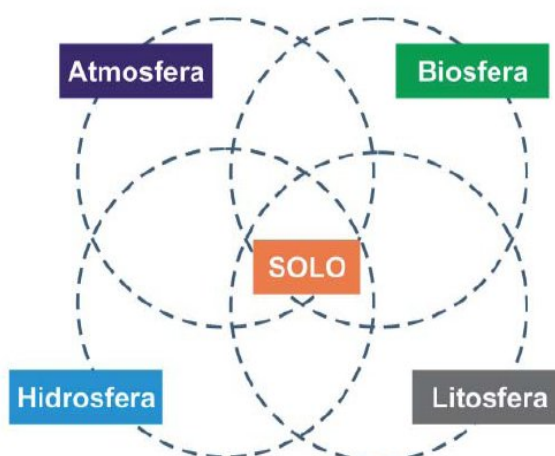


Figura 1 - O solo como um sistema aberto (MENDONÇA, 2006).

1.5.1. Composição volumétrica do solo

O solo é constituído de partículas sólidas, em contato entre si, e de espaços entre essas partículas. Esses espaços são denominados poros ou vazios.

Um solo agrícola ideal, em sua camada arável, deve ser constituído de 50% de material sólido e 50% de poros. O material sólido deve ser constituído de 45% de material mineral e 5% de matéria orgânica, e os poros devem ser constituídos de 25% para armazenamento de água e 25% para aeração (ZIMBACK, 2003).

1.5.1.1. Componentes sólidos

Os componentes sólidos do solo são representados pela matéria mineral e pela matéria orgânica.

A matéria mineral do solo é representada pelos minerais constituintes do material de origem do solo, e pelos minerais formados como resultado do seu intemperismo.

Tais minerais possuem dimensões variadas, sendo classificados em função desse tamanho. Os minerais que constituíam o material de origem e que passam para o solo sem sofrer alterações são denominados minerais primários, enquanto que os minerais neoformados, produtos do intemperismo, são denominados minerais secundários. Dentre os minerais secundários, destacam-se os minerais de argila, os quais, por apresentarem cargas elétricas na superfície, assumem uma importância muito grande no que se refere ao armazenamento de cátions e ânions nutrientes das plantas. Esses minerais não estão dispostos no solo uns sobre os outros, mas encontram-se agregados por agentes cimentantes, gerando, dessa forma, um volume bastante grande de poros.

A matéria orgânica é representada pelos restos animais (excrementos e carcaças) e restos vegetais (folhas, galhos, raízes mortas e restos de cultura) em todos os seus estágios de decomposição, sendo que os restos vegetais têm um significado muito maior como fonte de matéria orgânica para o solo. A matéria orgânica encontra-se principalmente na camada superficial do solo, e seu teor pode sofrer um acréscimo em função da adição feita pelo homem. A matéria orgânica decompõe-se até constituir o húmus, que é a matéria orgânica na forma coloidal, com características benéficas e atribui ao solo uma coloração mais escura (ZIMBACK, 2003).

1.5.1.2. Componente líquido

O componente líquido do solo corresponde à água do solo, que na realidade trata-se de uma solução, uma vez que contém minerais (cátions e ânions) dissolvidos, que serão absorvidos pelas plantas. A solução do solo fica retida nos microporos e é drenada para as camadas mais profundas do solo pela ação da

gravidade, quando está nos macroporos, é responsável pela aeração do solo (ZIMBACK, 2003).

1.5.1.3. Componente gasoso

O componente gasoso corresponde ao ar do solo, que possui a mesma composição qualitativa do ar atmosférico, porém difere quantitativamente, possuindo teores mais elevados de dióxido de carbono (CO_2) e teores mais baixos de oxigênio (O_2), visto que os organismos do solo respiram, consumindo oxigênio e liberando dióxido de carbono. Processos naturais, como variações na pressão, de temperatura, chuvas, etc. promovem a renovação do ar do solo, propiciando sempre um bom suprimento de oxigênio para as raízes das plantas (ZIMBACK, 2003).

1.5.2. Características físicas do solo

A principal característica física do solo é a textura, que diz respeito às dimensões e características das partículas primárias do solo. Essas partículas são agrupadas em função do tamanho, porém apresentam características comuns (ZIMBACK, 2003).

- Fração Areia: compreende partículas de dimensões entre 2 e 0,05mm, é constituída quase que essencialmente de quartzo, apresenta aspereza ao tato, é responsável pelo aparecimento de macroporos, e portanto pela aeração do solo, retém pouca água e poucos nutrientes.
- Fração Silte: compreende partículas de dimensões entre 0,05 e 0,002mm, é constituída em sua maior parte por quartzo, apresenta a sensação de serosidade (sensação de seda) ao tato, promove o aparecimento de poucos poros, podendo causar adensamento do solo, retém pouca água e poucos nutrientes.

- Fração Argila: compreende partículas com dimensões menores que 0,002mm. Constituída em sua maior parte por minerais de argila, apresenta sensação de untuosidade (sensação de talco) ao tato, promove a estruturação do solo, fazendo com que ocorra o aparecimento de um alto volume de poros, principalmente de microporos, retém muita água e muitos nutrientes.

1.5.3. Características químicas do solo

As principais características químicas do solo são aquelas utilizadas para fins de classificação de solos (ZIMBACK, 2003).

- pH: mede a acidez do solo, a maioria das plantas se desenvolve bem com pH entre 5,5 e 6,5.
- Teor de hidrogênio: determina a acidez do solo, de modo que quanto maior o teor de hidrogênio, menor o pH, e, portanto, maior a acidez.
- Teor de matéria orgânica: indica a porcentagem de matéria orgânica coloidal que ocorre no solo. Valores muito altos indicam solo orgânico.
- Teor de alumínio: ocorre quando o solo está com acidez elevada, e é tóxico para as plantas.
- Teor de cálcio, magnésio, potássio e fósforo: macronutrientes das plantas, determinados em $\text{cmol}_c \cdot \text{Kg}^{-1}$ (Ca, Mg, K).
- Capacidade de troca catiônica (CTC): significa a capacidade que o solo possui de armazenar nutrientes, é expresso em $\text{cmol}_c \cdot \text{Kg}^{-1}$, e corresponde ao somatório dos cátions presentes, isto é, à soma de bases mais hidrogênio e alumínio.

1.5.4. Perfil do solo

À medida que o material de origem se transforma em solo, ele vai se diferenciando em camadas, mais ou menos paralelas à superfície, camadas essas denominadas horizontes. O conjunto de horizontes, situados em uma seção vertical que vai da superfície até o material originário, é o perfil do solo. Os perfis mostram as características do solo em uma direção, ou seja, em profundidade.

Os horizontes de um perfil, para conveniência de descrição e de estudo, recebem denominações com símbolos convencionais que tem significado genérico. Os principais símbolos usados são: O, A, B, C, e R (Figura 2). Os horizontes que recebem o símbolo O são os que possuem feições mais afastadas do material originário e o horizonte C é o que apresenta aspectos mais próximos da rocha que, por sua vez, recebe a denominação R (ZIMBACK, 2003).

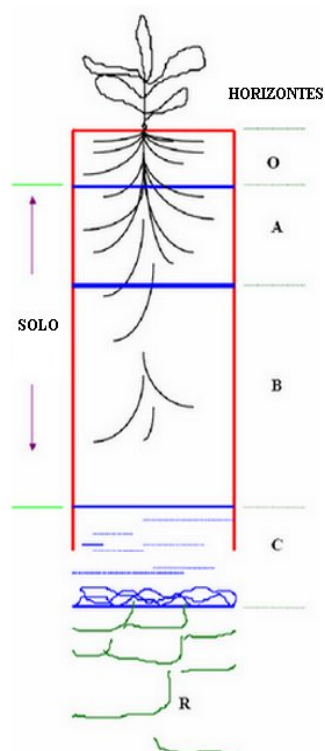


Figura 2 - Horizontes morfológicos de um perfil de solo (ZIMBACK, 2003).

1.6. Retenção dos pesticidas no solo

Quando uma molécula de pesticida alcança o solo, ela pode seguir diferentes rotas. Pode ser absorvida pelas plantas, pode ser transformada, pode ser transportada para diferentes compartimentos do ambiente e, caso nenhum desses processos ocorra, a molécula pode ser retida.

O processo de retenção retarda, ou em alguns casos até mesmo impede o movimento das moléculas no perfil do solo. Pode ser reversível ou parcialmente irreversível, podendo afetar os processos de transformação e transporte. Assim sendo, devido à presença prolongada de muitas moléculas no solo, a retenção desempenha um papel preponderante na determinação da eficiência agronômica dos pesticidas, assim como na segurança do ambiente (NÓBREGA, 2005).

O termo sorção é utilizado para descrever o processo de retenção de moléculas orgânicas, uma vez que não se sabe se o que está ocorrendo é um fenômeno de adsorção, absorção, precipitação ou se é devido à hidrofobicidade da molécula (partição hidrofóbica). Portanto, sorção representa a "apreensão" de um soluto pela matriz do solo, sem indicar a extensão do mecanismo envolvido. Quando sorvidas, determinada concentração de moléculas pode novamente retornar à solução do solo, sendo esse processo conhecido como dessorção. Nesse caso, certa concentração do pesticida sorvido encontra-se em equilíbrio com a concentração dele na solução do solo (DAMIN, 2005).

Quando uma molécula de pesticida encontra-se sorvida aos colóides, dependendo da energia e do mecanismo da ligação, ela pode se apresentar na forma de resíduo ligado. Neste caso, de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), sua extração somente será possível por métodos que alteram significativamente a natureza da molécula e/ou da matriz (solo, plantas e animais) (DAMIN, 2005).

1.6.1. Mecanismos de ligação dos pesticidas no solo

O mecanismo de ligação avalia a maneira como o pesticida se liga a outro componente do ambiente no qual ele é aplicado. Como a energia de ligação entre os pesticidas e os colóides do solo varia, estes podem ser atraídos e sorvidos com

diferentes intensidades, dependendo do tipo de ligação envolvida. Esses mecanismos podem ser subdivididos em químicos, físicos e de interações hidrofóbicas (SOLOMONS, 1991).

As ligações químicas resultam das interações a pequenas distâncias. São caracterizadas por envolver elevadas energias de adsorção e se dão em tempos relativamente curtos. Dentre esses mecanismos, destacam-se as interações intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio (PRATA, 2002).

Os processos físicos são caracterizados por envolver baixa energia de sorção ($20 \text{ kcal. mol}^{-1}$). Muitos pesticidas e moléculas dipolares são atraídas para as superfícies dessa maneira. Estão incluídas nessa categoria, as forças de Van der Waals.

A interação hidrofóbica, também conhecida como partição hidrofóbica, diz respeito à afinidade de uma molécula orgânica pela fração orgânica do solo. Essa interação está relacionada aos valores de K_{ow} da molécula e é de fundamental importância para a sorção de pesticidas hidrofóbicos não iônicos (PRATA *et al.*, 2000a).

1.7. Transformação dos pesticidas no solo

A transformação de um pesticida no solo consiste na alteração de sua estrutura molecular, por meios bióticos, isto é, pela ação do metabolismo dos microrganismos no solo; ou abióticos, onde a molécula é transformada pela ação de componentes físicos ou químicos do ambiente (DAMIN, 2005). As principais reações de degradação abiótica são a hidrólise e a fotólise.

A hidrólise é o mais importante mecanismo de transformação do pesticida no solo e pode ser influenciada, pelo valor de pH, temperatura e pela sorção do pesticida.

Na fotólise, uma espécie reativa é produzida fotoquimicamente através da absorção de radiação UV pela molécula do pesticida.

Quando a transformação é total, dando origem a CO_2 , H_2O e íons minerais, é chamada de mineralização. Por outro lado, quando é parcial, dando origem a subprodutos (metabólitos), recebe o nome de metabolização. Os subprodutos resultantes da transformação tendem a diminuir a toxicidade do pesticida, embora

possa, ocasionalmente, resultar em componentes mais tóxicos do que a própria molécula original (PRATA, 2002).

Estudos de biodegradação de resíduo ligado com vários pesticidas têm mostrado que o fato dos microrganismos serem capazes de quebrar ligações heterocíclicas que resistem à hidrólise ácida e alcalina indica que os resíduos ligados de pesticidas podem se tornar biodisponíveis para as plantas (DAMIN, 2005).

1.8. Transporte dos pesticidas no solo

O transporte de pesticidas no ambiente pode ocorrer através da sua movimentação vertical no solo, processo conhecido como lixiviação, da volatilização da molécula, ou através do escoamento superficial ou “runoff” (Figura 3).

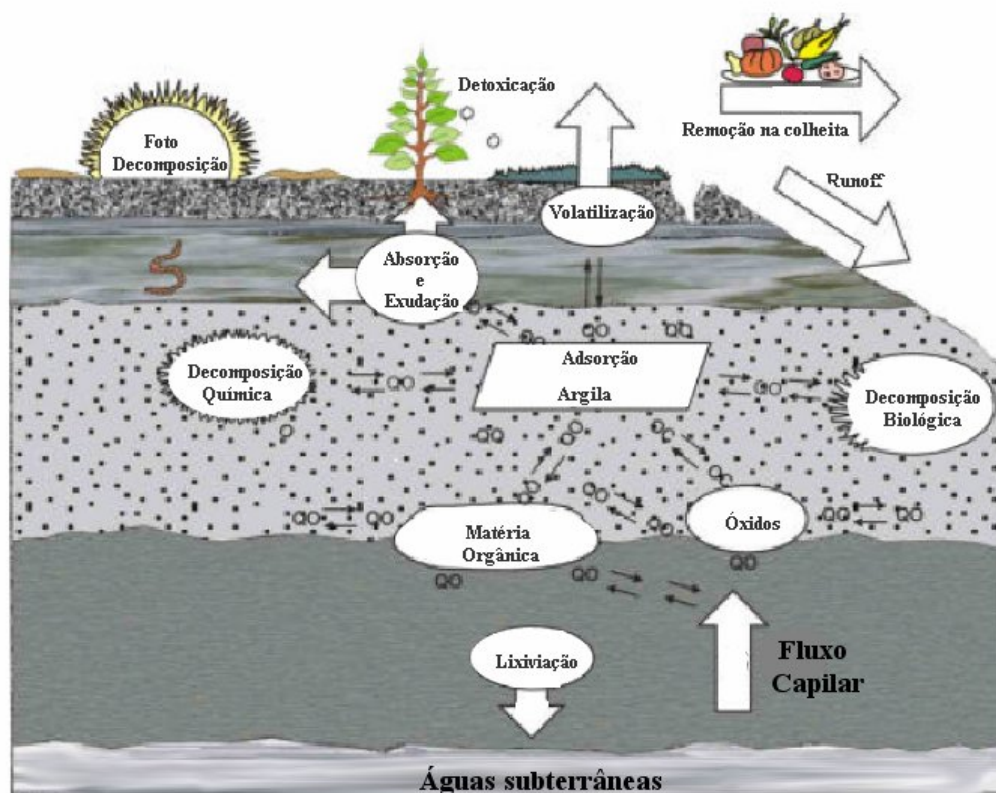


Figura 3 - Os possíveis destinos dos pesticidas e os processos que afetam sua dissipação no solo (QUEIROZ, 2007).

A lixiviação é a principal forma de transporte no solo, das moléculas não voláteis e solúveis em água. Essas moléculas caminham no perfil, acompanhando o fluxo de água, o qual é governado pela diferença de potencial da água entre dois pontos. 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 (SILVA, 2004).

De forma geral, os principais fatores determinantes da lixiviação de pesticidas no solo são a solubilidade da molécula em água, a textura, a estrutura do solo e o índice pluviométrico da região em estudo (PRATA, 2002).

A movimentação do pesticida 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 conhecido como escoamento superficial ou “*runoff*”. Este tipo de transporte é muito dependente dos padrões de utilização do pesticida e das condições climáticas e geográficas da região (SCHUZ, 2001).

A volatilização é responsável pela distribuição do pesticida das superfícies do solo, planta ou água para a atmosfera. Cada pesticida tem uma tendência a mudar da fase sólida para líquida e desta para vapor, devido ao movimento ou energia da molécula que o compõe (MONTGOMERY, 1997).

Uma vez que um pesticida adentra no ambiente, sua entrada e transporte através da atmosfera vão depender de vários fatores tais como pressão de vapor, entalpia de vaporização da molécula, coeficiente de partição entre a atmosfera e qualquer outra fase e o fluxo de massa de ar, o qual transportará qualquer pesticida disperso na fase atmosférica. (GLOTFELTY; SCHOMBURG, 1989; TAYLOR; SPENCER, 1990).

1.9. Fungicidas

Segundo Michereff (200-), o grupo dos fungicidas é um dos mais importantes para controle de doenças de plantas. Eles constituem um grupo com propriedades químicas e biológicas muito variáveis, podendo envolver várias formas de ação, em função da natureza do produto, da época e metodologia de aplicação e do estágio de desenvolvimento epidemiológico da doença.

- Fungicidas Erradicantes ou de Contato: são aqueles que atuam diretamente sobre o patógeno, na fonte do inóculo. Há três casos em que fungicidas podem ter ação erradicante eficiente: no tratamento do solo, no tratamento de sementes e no tratamento de plantas de clima temperado que entram em repouso vegetativo.
- Fungicidas Protetores ou Residuais: são aqueles aplicados nas partes suscetíveis ao hospedeiro e formam uma camada superficial protetora antes da deposição do inóculo.
- Fungicidas Sistêmicos: em função de sua capacidade de penetração e translocação dentro da planta, são capazes de agir na cura ou terapia da planta doente com atenuação de seus sintomas ou reparação dos danos provocados pelo patógeno.

1.10. Ditiocarbamatos

Os ditiocarbamatos (DTC) pertencem ao grupo dos fungicidas, eles são compostos orgânicos sulfurados derivados do ácido bisditiocarbâmico. Seus sais derivam do 1,2-bisditiocarbamatos, dependendo do nome químico comum do fungicida, do grupo químico (metil, etil, etc.) e do metal envolvido. A maioria dos DTC, entre eles mancozebe, thiram, manebe, ferbam, ziram e zinebe, foi desenvolvida no início da década de 1930 e 1940, e até os dias atuais estes compostos são largamente empregados tanto sozinhos quanto combinados com outros fungicidas. São os fungicidas mais utilizados em todo o mundo, com ação contra aproximadamente 400 patógenos. Também são os mais frequentemente detectados em programas de monitoramento no mundo. De acordo com o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA) no Brasil, em 2005, 21,6% das amostras analisadas continham níveis de resíduos detectáveis dos DTC, com 13,1% de amostras positivas (VARELI, 2008).

São empregados na indústria como aceleradores e antioxidantes na produção da borracha e açúcar e como antifúngicos nos sistemas de refrigeração de águas. Apesar dos efeitos tóxicos, alguns DTC possuem atividades farmacológicas, sendo

efetivos no tratamento contra o alcoolismo, e na terapia de quelatação nas intoxicações com metais. Outros DTC estão sendo testados em triagens clínicas para várias indicações, incluindo no tratamento do câncer e no tratamento do HIV (SZOLAR, 2007).

Para que um composto possa pertencer ao grupo dos ditiocarbamatos, é necessário apresentar as seguintes características: a) ser capaz de liberar CS_2 , b) transformar-se em etilenotiouréia (ETU) e, c) ter habilidade de complexar íons (SILVA, 2005).

A determinação dos ditiocarbamatos como CS_2 ainda representa o método mais utilizado em hortaliças. É aceito internacionalmente em estudos de monitoramento e também para estabelecer os limites máximos de resíduos (LMR) do *Codex Alimentarius* e da Comunidade Européia.

A Legislação Brasileira, a partir de 29 de agosto de 2003, estabeleceu LMR para o CS_2 correspondente ao ingrediente ativo pesquisado na respectiva cultura em estudo de campo, o qual é utilizado para fins de registro de agrotóxicos.

Nos últimos dez anos, os ditiocarbamatos têm recebido especial atenção devido aos riscos associados ao seu produto de degradação e metabólito, a etilenotiouréia (ETU) (STERTZ; FREITAS, 2003).

1.10.1. Etileno-bis-ditiocarbamatos (EBDC)

Os EBDC, principal subgrupo dos ditiocarbamatos, são empregados na agricultura há mais de quarenta anos como fungicidas não-sistêmicos, controlando grande espectro de fungos, principalmente em regiões quentes e úmidas. São indicados para uso em ampla variedade de cereais, frutas, verduras e legumes. Sua aplicação mundial extensiva pode ser atribuída a sua baixa toxicidade aguda e sua curta permanência no ambiente.

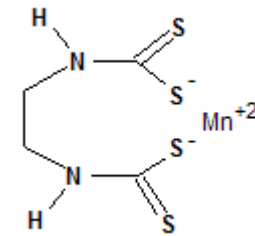
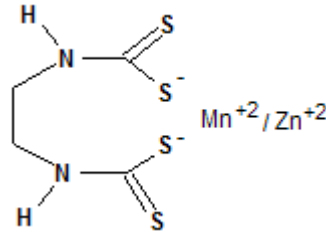
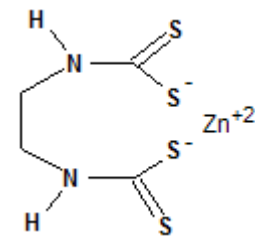
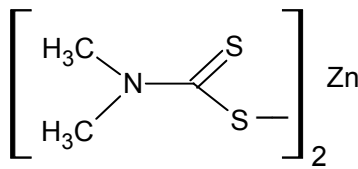
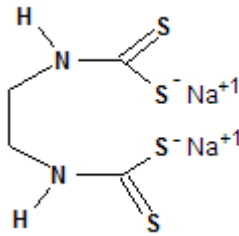
Todos os EBDC possuem um esqueleto orgânico comum: $C_4H_6N_2S_4$. É a adição de um íon metálico que define o composto. Além das estruturas químicas semelhantes; possuem função similar, podem gerar dissulfeto de carbono (CS_2), ser metabolizados a ETU e quelar íons metálicos fisiológicos, como o cobre (VARELI, 2008).

Estes fungicidas são classificados pela Agência Americana de Proteção Ambiental (EPA, do inglês *Environmental Protection Agency*) como carcinogênicos do tipo B₂, isto é, comprovadamente carcinogênicos para animais de laboratório e suspeitos para o homem (VARELI, 2008).

O manebe é um composto orgânico que contém um íon Mn^{+2} , é rapidamente degradado a ETU na presença de água e oxigênio. O mancozebe é estruturalmente semelhante ao manebe, mas contém ambos os metais, Zn e Mn. Entre os fungicidas é o que detém registro para praticamente todas as frutas e hortaliças, sendo empregado para proteger frutas, vegetais e árvores ornamentais, contra doenças fúngicas. O zinebe é estruturalmente semelhante ao manebe, contendo o zinco no lugar de manganês (DOMICO; ZEEVALK; BERNARD 2006).

O mancozebe foi comercializado, no início dos anos 60, pela companhia Rohm & Haas e Du Pont e é definido como sendo um sal complexo de manebe e zinebe. Seu espectro antifúngico e demais propriedades são muito semelhantes às do manebe, porém a presença do zinco diminui a fitotoxicidade. 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. É razoavelmente 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 (GONZÁLEZ; SOLONESKI; REIGOSA 2003). A Tabela 3 mostra os ditiocarbamatos mais utilizados, seus nomes comerciais e estruturas.

Tabela 3 - Ditiocarbamatos mais utilizados como fungicidas (ARCANJO, 2007).

Nome Químico	Nomes Comerciais	Fórmulas Estruturais
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 [®]	

Um estudo de monitoramento do mancozebe em solos franco-argiloso-siltoso e franco-arenoso com valores de pH iguais a (3,0; 5,0; 7,0; 9,0; e 11,0) e em intervalos de tempo variados, mostrou que para ambos os solos, a persistência do mancozebe 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 mancozebe foi mais rápida levando apenas 15 dias. Já para solos neutros (pH 7,0) observou-se a que o mancozebe é mais persistente do que em meio ácido, no entanto, menos do que em solos alcalinos (ARCANJO, 2007).

Mancozebe tem baixa persistência no solo, com uma meia-vida menor do que 2 e 8 dias em condições aeróbia e anaeróbia, respectivamente. Os metabólitos em maior proporção são ETU e EU. Sob condições aeróbias, os metabólitos são degradados para produzir CO₂. Mancozebe e seus produtos de degradação são moderadamente ligados ao solo com valores de coeficiente de adsorção (K_d) variando de 7 a 12 cm³·g⁻¹. Os compostos têm moderado potencial de mobilidade no solo, mas devido à taxa relativamente alta de degradação química e microbiana, mancozebe não é suscetível de lixiviar por escoamento subsuperficial (XU, 2000). A Tabela 4 apresenta algumas propriedades físico-químicas do mancozebe.

Tabela 4 - Propriedades físico-químicas do mancozebe.

Propriedades Físico-Químicas do Mancozebe	
Fórmula molecular	(C ₄ H ₆ N ₂ S ₄ Mn) _x · (C ₄ H ₆ N ₂ S ₄ Zn) _y
Ponto de fusão	192 a 194 °C
Coeficiente de partição octanol-água (K _{ow}) (20 a 25 ° C)	log K _{ow} = 1,33
Coeficiente de adsorção ao carbono orgânico (K _{co})	363 a 2334 cm ³ ·g ⁻¹
Coeficiente de sorção (K _d) para solo com textura franco arenosa	9,90 cm ³ ·g ⁻¹
t _{1/2solo}	2-70 dias
t _{1/2água}	0,2 dias
Constante da Lei de Henry (K _H) (25 °C)	10 ⁻⁴ Pa m ³ ·mol ⁻¹
Pressão de vapor (25 °C)	< 10 ⁻⁵ a 10 ⁻⁷ mmHg
Solubilidade em água (25° C)	6 a 20 mg·dm ⁻³
Solubilidade em solventes orgânicos	< 5 mg. L ⁻¹ etanol < 5 mg. L ⁻¹ diclorobenzeno

Fonte dos dados: FOOTPRINT , EXTTOXNET e ARS

A Figura 4 mostra os principais produtos de decomposição de mancozebe sob condições aeróbicas e anaeróbicas.

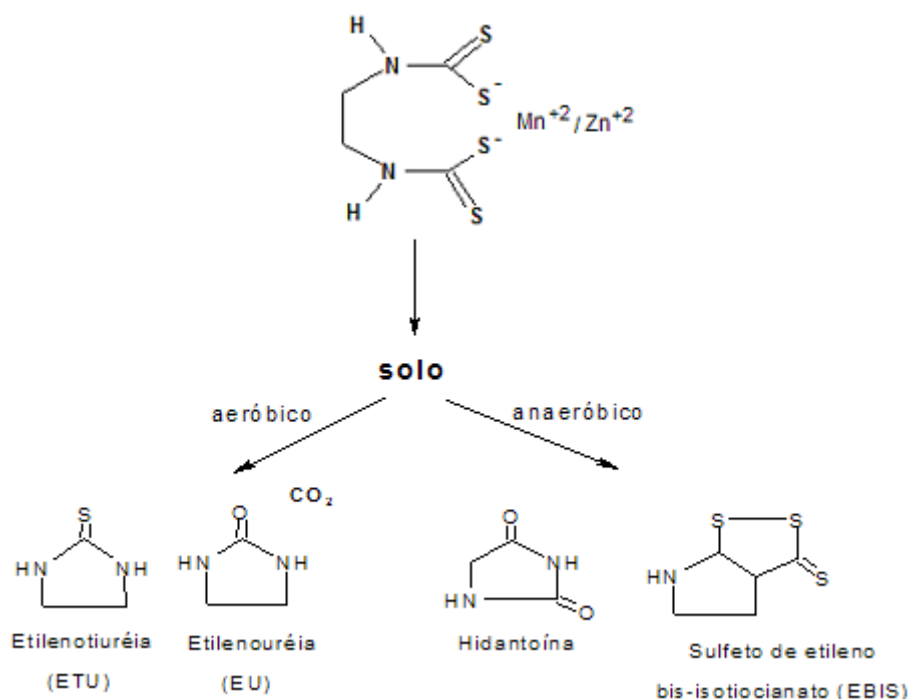


Figura 4 - Principais produtos da degradação do mancozebe no solo por hidrólise, atividade biológica ou fotólise (XU, 2000).

1.11. Métodos analíticos para determinação de ditiocarbamatos

Nos anos de 1950, os métodos espectrofotométricos eram amplamente empregados na análise de resíduos de pesticidas que, associados a simples reações de formação de complexos, possibilitavam a detecção desses compostos. No entanto, ainda naquela década, os resíduos de pesticidas passaram a ser analisados por GC (cromatografia em fase gasosa, *do inglês Gas Chromatograph*) (ERICKSON, 1999).

Sabendo-se da utilização em larga escala dos ditiocarbamatos como fungicidas em ampla variedade de culturas agrícolas, muitos métodos analíticos estão sendo desenvolvidos para permitir tais análises em diferentes amostras, empregando a espectrofotometria UV-visível, GC e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC, *do inglês High Performance Liquid Chromatography*). Segundo Silva (2005), a HPLC permite a determinação de ditiocarbamatos, entretanto a GC

apresenta melhor sensibilidade nas determinações dos seus resíduos. Assim, as determinações por absorção espectrofotométrica e por GC estão entre as técnicas predominantes (COLDWELL; PENGELLY; RIMMER 2003).

Muitos desses métodos estão baseados na determinação do CS_2 gerado após a digestão ácida dos ditiocarbamatos empregando ácido clorídrico na presença de cloreto estanoso, onde, a partir de um mol de ditiocarbamato, sob condições ácidas e de alta temperatura, são gerados dois mols de CS_2 . Modificações do método original têm sido relatadas principalmente em relação ao pré-tratamento da amostra, com o objetivo de reduzir o tempo e as complicações desse método (CALDAS *et al*, 2004).

Essa metodologia inclui a conversão de ditiocarbamatos e alguns de seus metabólitos em geral, não servindo para identificar o pesticida aplicado pelo agricultor (STERTZ; FREITAS, 2003). Segundo Silva (2005), o limite de quantificação (LOQ) desse método foi de $0,40 \text{ mg.Kg}^{-1} \text{ CS}_2$ e o limite de detecção (LD) foi de $0,28 \text{ mg.Kg}^{-1}$ em hortaliças. A Figura 5 expõe a reação de decomposição do mancozebe, como forma de elucidar o processo químico referente ao método a ser utilizado.

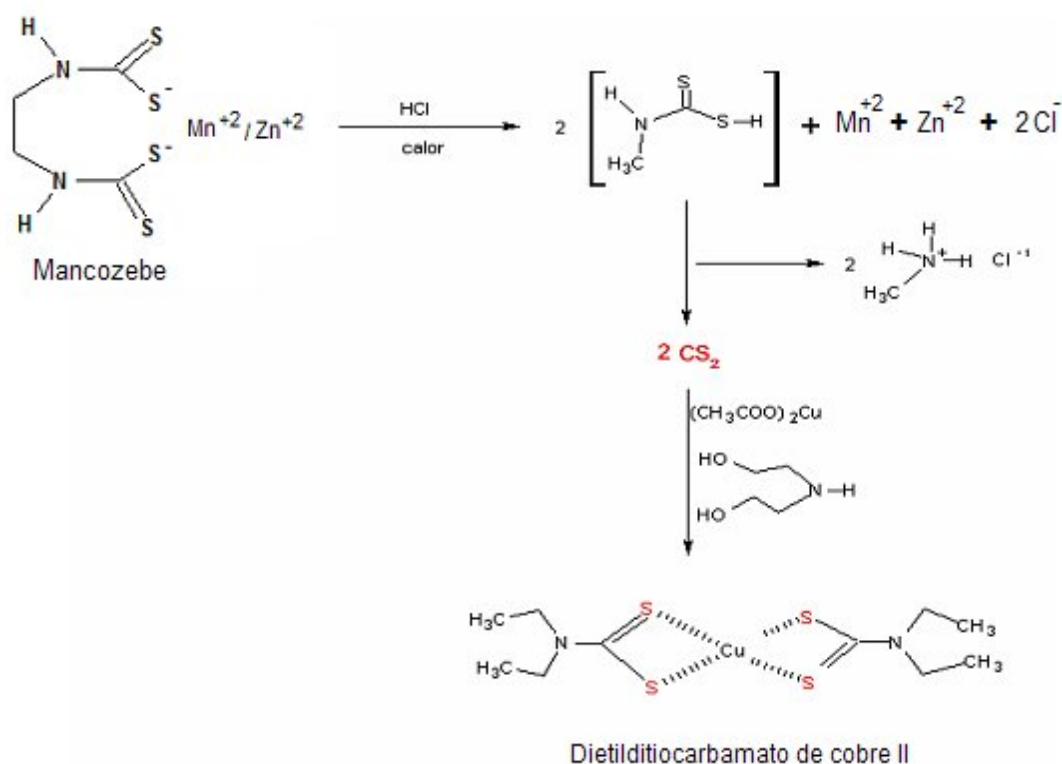


Figura 5 - Reação de hidrólise do ditiocarbamato pelo sistema vertical (adaptado de CULLEN, 1964).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Reagentes e solventes

Os principais reagentes e solventes utilizados na elaboração dessa dissertação estão listados a seguir:

- Acetato de cálcio p.a. (Vetec);
- Acetato de cobre (II) monohidratado p.a. 99%(Vetec);
- Ácido calgon carboxílico p.a. (Merck);
- Ácido clorídrico p.a. 36,5 – 38% (Vetec);
- Ácido clorídrico p.a. (Quimex);
- Ácido etileno-diamino-tetra-acético dissódico (EDTA) p.a. (Merck);
- Ácido dietilenotriamino-penta-acético (DTPA) p.a. (Merck);
- Ácido ortofosfórico p.a.(Quimex);
- Ácido sulfúrico p.a. (Quimex);
- Azul de bromotimol p.a. (Merck);
- Álcool etílico p.a. 95% (Vetec);
- Álcool etílico p.a. (Merck);
- Cloreto estanoso dihidratado p.a. (Isofar);
- Cloreto de amônio p.a. (Vetec);
- Cloreto de potássio p.a. (Vetec);
- Dicromato de potássio p.a. (Vetec);
- Dietanolamina pura p.a. (Vetec);
- Difenilamina p.a. (Vetec);
- Dissulfeto de carbono UV/grau espectroscópico (Vetec);
- Extran alcalino (Deterbio);
- Extran neutro (Deterbio);
- Fenolftaleína p.a. (Vetec);
- Hidróxido de amônio p.a. (Vetec);
- Hidróxido de sódio p.a. (Proquímios);
- Hidróxido de sódio p.a. (Vetec);

- Cloridrato de L-cisteína monohidratada p.a. (Vetec)
- Molibdato de amônio p.a. (Vetec);
- Nitrogênio comercial (gás) (AGA), grau de pureza: 99,9%;
- Negro de eriocromo p.a. (Merck);
- Padrão misto para os micronutrientes p.a. (Merck);
- Padrões pH 4 e 7 p.a. (Merck);
- Sulfato de magnésio penta hidratado p.a. (Vetec);

2.2. Equipamentos

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

- Agitador Mecânico – Hamilton Beach Comercial¹.
- Bureta digital Metrohm, modelo 655 – Dosimat¹.
- Densímetro, ASTM SOIL Hydrometer 152 H, Temp. 68°F – (Gramas Per Liter) - Bouyoucos scale (0 – 60) (ERTCO – USA)¹.
- Determinador de Carbono/Enxofre, modelo 2400 - Perkin Elmer.¹
- Espectrofotômetro de Plasma, modelo: Optima 3000 – Perkin Elmer.¹
- Espectrofotômetro UV/FEMTO modelo 600 S – Indústria e Comércio de Instrumentos Ltda.
- Fotômetro de chama, modelo DM - 61 – Digimed com o combustível GLP¹.
- Potenciômetro com eletrodo combinado – pH/ISE meter, modelo 710 A¹.

¹ Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA)

2.3. Área de estudo

O estudo foi conduzido em condições de campo numa região entre São Lourenço e Salinas, no 3º Distrito de Campo do Coelho, Nova Friburgo (coordenadas geográficas: 22°21'03.91" S e 42°40'19.86" W). A região está localizada na área de entorno do Parque Estadual dos Três Picos.

A produção agrícola baseada na olericultura² se destaca como uma fonte de economia local, onde os pequenos produtores utilizam suas propriedades para a policultura e mão-de-obra familiar (QUEIROZ, 2007).

A região possui umidade relativa do ar em torno de 83%, precipitação média anual entre 1500-2400 mm distribuída ao longo de todo ano, porém concentrada entre os meses de outubro e abril e temperatura variando de 9°C a 27°C, com a média anual igual a 17,8°C. O clima pode ser classificado como tropical de altitude ou subtropical (BOHRER; BARROS, 2006).

Destacam-se na hidrografia local os córregos: Baixadão, São Lourenço, Campestre e Rio Grande.

A morfologia da região é caracterizada por relevo bastante movimentado, que resultou num embasamento complexo, dotado de diversidade estrutural, tectônica e litológica.

Os solos da região são resultantes de uma combinação da litologia, do relevo, do clima, e da cobertura florestal, que exerce forte influência através de processos físicos e hidrológicos. São solos altamente lixiviáveis e de fertilidade moderada, em função da drenagem intensa, geralmente apresentando baixos pH e teores de nutrientes. Os principais tipos de solos são: Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e Húmico (LH), Cambissolo Álico (CA) ou Distrófico (CD) e Litossolo Eutrófico (LE) (BOHRER; BARROS, 2006).

A vegetação da área está inserida no ecossistema florestal denominado Mata Atlântica ou Mata Mesófila, é constituída por uma formação intermediária entre as formações florestais perenes de encosta e as formações não florestais do interior (QUEIROZ, 2007). As Figuras 6 e 7 ilustram o local onde foi realizado o estudo.

² Parte da horticultura relativa á atividade de produção de legumes e verduras

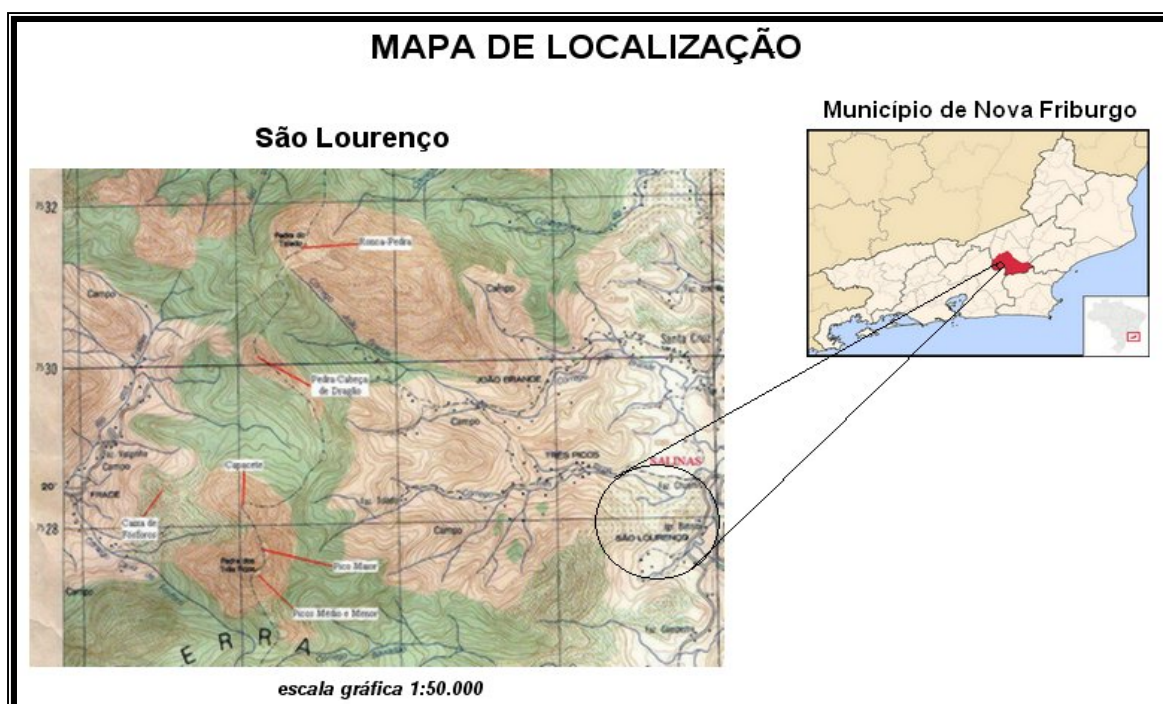


Figura 6: Mapa de localização da área de estudo



Figura 7: Foto da região onde foi realizado o estudo.

2.4. Procedimentos

2.4.1. Caracterização dos parâmetros físicos e químicos do solo

As amostras de solo foram caracterizadas nos seguintes parâmetros: granulometria, pH em água, teor de Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} trocáveis, Na^+ , P assimilável, K^+ , C (orgânico), N e C/N. (EMBRAPA, 1997).

2.4.1.1. Parâmetros físicos

- Composição granulométrica

A composição granulométrica foi determinada usando-se solução de NaOH 1 mol.dm⁻³ como agente dispersante. As areias foram determinadas com o auxílio de peneiras, enquanto a argila total foi determinada após agitação e sedimentação da amostra pelo método do hidrômetro de Boyoucos (EMBRAPA, 1997).

2.4.1.2. Parâmetros químicos

- Carbono orgânico

O teor de carbono orgânico foi determinado por oxidação da matéria orgânica. Neste método, utiliza-se um oxidante forte ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), numa solução ácida para a oxidação quantitativa de carbono. A determinação da quantidade de íons Cr (III) reduzidos pode ser feita indiretamente pela titulação dos íons dicromato em excesso com íons Fe^{2+} (EMBRAPA, 1997).

- Nitrogênio total

O teor de nitrogênio total foi determinado utilizando o método de Kjeldahl (EMBRAPA, 1997). A determinação é feita por digestão com ácido sulfúrico concentrado. Após a conversão do nitrogênio em sal amoniacal, este é decomposto por NaOH a 30% e a amônia recolhida é titulada com HCl 0,01 mol.dm⁻³.

- pH (em água)

Determinação potenciométrica na suspensão solo/líquido 1:2,5 (v/v) e o tempo de leitura nunca inferior a 30 minutos.

- Ca²⁺, Mg²⁺ e Al³⁺ trocáveis

A extração foi feita com 10 cm³ de solo em solução de KCl 1 mol.dm⁻³. Em uma alíquota, o Al³⁺ é determinado pela titulação da acidez com NaOH 0,025 mol.dm⁻³, utilizando azul de bromotimol como indicador. Em outra alíquota, dosou-se o Ca²⁺ e o Mg²⁺ com EDTA 0,0125 mol.dm⁻³ pelo método complexométrico usando eriocromo como indicador.

- K⁺ e Na⁺ extraíveis

Extraídos com mistura de solução de HCl 0,05 mol.dm⁻³ e H₂SO₄ 0,0125 mol.dm⁻³ com determinação por fotometria de chama.

- Acidez extraível (H⁺ + Al³⁺)

A extração foi feita com solução de acetato de cálcio 1 N, pH 7 e titulada a acidez resultante por NaOH 0,025 mol.dm⁻³, usando-se fenolftaleína como indicador.

- P assimilável

Tanto o P quanto o K^+ são extraídos com solução de HCl $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ e em ácido sulfúrico $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. O P é determinado pelo método colorimétrico com o emprego do ácido ascórbico.

2.4.2. Avaliação das amostras controle

As amostras controle foram adquiridas no mesmo local objeto do presente estudo, uma vez que representa área de pesquisa e não sujeita à intensa atividade agrícola, sendo submetidas à análise espectrofotométrica para confirmar ausência de resíduo do fungicida, conforme descrito no item 2.4.6.

2.4.3. Avaliação das amostras de solo com cloridrato de L-cisteína

Para a verificação da ausência de evolução de CS_2 , uma amostra de 12,5 g de solo livre de pesticida, foi tratada com 2 dm^3 de solução saturada de cloridrato de L-cisteína seguindo a metodologia de decomposição dos ditiocarbamatos, conforme descrito no item 2.4.6.

2.4.4. Aplicação do mancozebe na área de estudo

Em uma área equivalente a 36 m^2 (Figura 8), de uma cultura de couve (*Brassica Oleracea L.*), foram aplicados cinco litros de uma solução do fungicida Manzate 800[®] na concentração de $2,4 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ utilizando um pulverizador costal de capacidade 20 dm^{-3} GUARANY[®].



Figura 8 - Cultura de couve onde foi aplicado o mancozebe

2.4.5. Preparo das soluções utilizadas na digestão

Para a confecção das curvas analíticas, inicialmente foi preparada uma solução padrão de CS_2 na concentração de $25 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Para tal, em um balão volumétrico de 50 cm^3 , foram adicionados 5 cm^3 de etanol e pesou-se em uma balança analítica de 4 casas o balão com tampa (p1). Após a balança ter sido tarada, adicionou-se $1,0 \text{ cm}^3$ de CS_2 (UV/grau espectroscópico - Vetec) e pesou-se novamente o balão (p2). Calculou-se o peso de CS_2 adicionado (p2-p1) e completou-se o volume com etanol (solução I). A partir da diluição dessa solução com etanol, preparou-se a solução II com concentração de $0,5 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ e, em seguida, novamente por diluição com etanol, preparou-se a solução III de concentração $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$

(solução de trabalho). A partir da solução III, foram preparadas soluções analíticas nas concentrações indicadas na Tabela 5.

Tabela 5. Concentrações das soluções de CS₂ da curva analítica e volumes da solução III utilizados para o preparo de 25 cm³ de solução analítica em reagente complexante* e etanol.

Concentração final CS ₂ (µg·dm ⁻³)	Volumes da solução III (cm ³)
0,1	0,25
0,2	0,50
0,4	1,00
0,6	1,50
0,8	2,00
1,0	2,50
1,2	3,00

* Volume do reagente complexante: 15 cm³

Para os ensaios de preservação e monitoramento do ditiocarbamato por digestão ácida, foram preparadas as seguintes soluções:

- Solução digestora: transferiu-se para um erlenmeyer de 3 dm³, 200 cm³ de água destilada e 500 cm³ de ácido clorídrico. Manteve-se o erlenmeyer sobre agitação, adicionaram-se 31,2500 g de cloreto de estanho II e agitou-se até dissolução total. Completou-se o volume para 2,5 dm³ com água deionizada. A solução foi armazenada a temperatura ambiente em um frasco âmbar.
- Reagente complexante: transferiu-se para um balão volumétrico de 1 dm³, 0,0480 g de acetato de cobre monohidratado, 100,0 g de dietanolamina e completou-se o volume com etanol. A solução foi armazenada em frasco âmbar envolvido com papel alumínio e mantida na geladeira.
- Solução de hidróxido de sódio 10 %: transferiu-se para um balão volumétrico de 100,0 cm³, 10,0 g de NaOH e completou-se o volume com

água destilada. A solução foi armazenada em frasco plástico a temperatura ambiente.

- Solução de cloridrato de L-cisteína: transferiu-se para balão volumétrico de 100,0 cm³, 65,0 g de cloridrato de L-cisteína e completou-se com água deionizada. A solução foi imediatamente utilizada.

2.4.6. Condução do experimento

A metodologia utilizada foi a desenvolvida para alimentos por Cullen (1964) e posteriormente aprimorada por Keppel (1971), Vuik; Van Dinter e De Vos (1992), Caldas (2001) e adaptada para solo por Arcanjo (2007) com uma média de recuperação do mancozebe no solo de aproximadamente 80%. Nessa metodologia, os ditiocarbamatos presentes numa dada matriz são hidrolisados em meio ácido, produzindo dissulfeto de carbono (CS₂), que é borbulhado numa solução aquosa de hidróxido de sódio e depois numa solução alcoólica contendo um agente complexante. O composto formado é então quantificado por espectrofotometria. O resultado expresso em CS₂, reflete o nível de ditiocarbamato total na amostra.

Em balão de duas bocas de 500 cm³ (a) contendo 12,500g de solo, transferiu-se 175 cm³ de solução digestora. Homogeneizou-se com agitação a amostra/solução e colocou-se o balão na manta aquecedora (b) revestido com papel alumínio. Transferiu-se 20 cm³ de solução de NaOH 10% na parte externa do conjunto móvel do sistema (c) e acoplou-a ao condensador (d). Na parte interna do sistema (e), adicionaram-se 15 cm³ de solução complexante. Na boca lateral do balão (f), conectou-se um tubo (g) com um fluxo suave e contínuo de nitrogênio (~190 cm³. min⁻¹) que foi aferido com auxílio de um medidor de fluxo de gás. Abriu-se o fluxo de água para resfriamento do condensador e finalmente regulou-se o reostato da manta aquecedora (h) para 6 (~105°C) de forma a obter um aquecimento rápido e contínuo. Quando se observou o início do refluxo, o sistema foi deixado reagindo por 45 minutos.

A Figura 9 mostra o sistema vertical para a análise de ditiocarbamatos com os pontos citados no procedimento experimental.

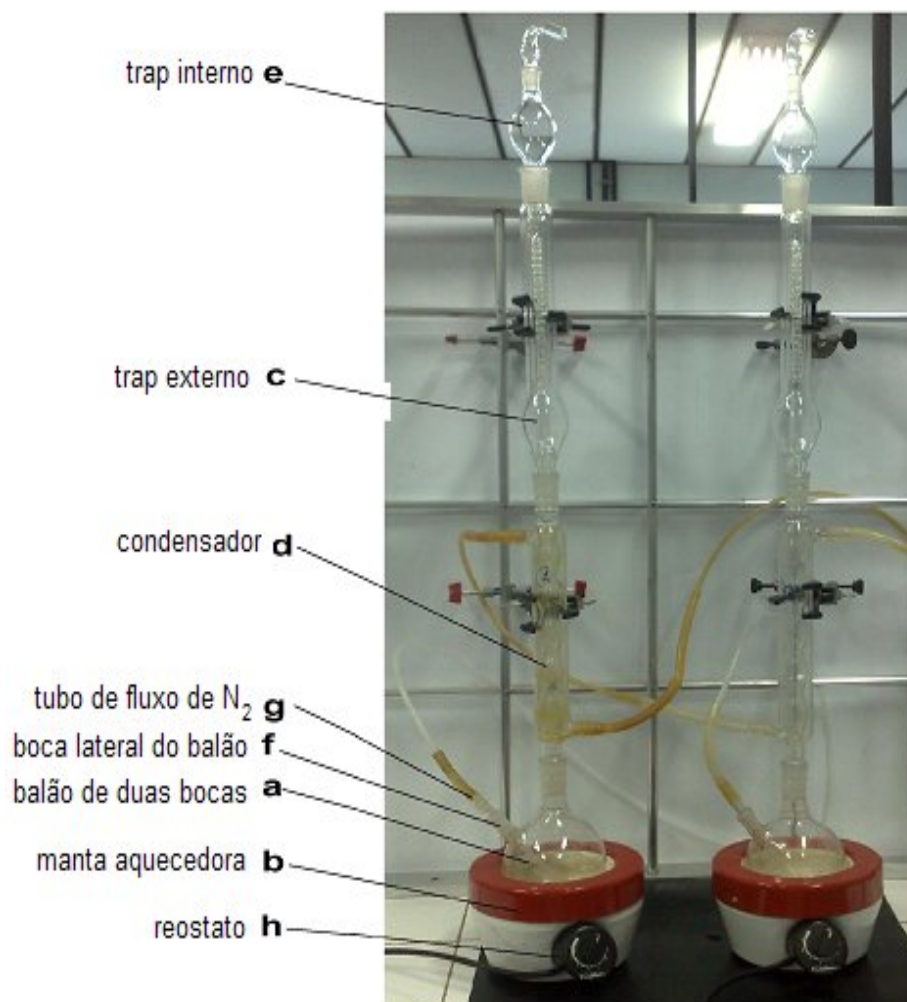


Figura 9 - Sistema vertical para análise de ditiocarbamatos.

Após a digestão, desconectou-se o tubo com o reagente complexante (e) e transferiu-se todo o conteúdo quantitativamente para balão volumétrico de 25 cm³ ou 50 cm³ (dependendo da intensidade da cor) completando seu volume com etanol. Após 15 minutos de repouso, leu-se a absorvância (em duplicata) no espectrofotômetro aferido em 435 nm, empregando cubeta de quartzo com caminho ótico de 1cm. Traçou-se o gráfico concentração de CS₂ na solução versus a absorvância, como mostra a Figura 10.

Cabe ressaltar que os resíduos gerados durante o procedimento foram cuidadosamente tratados. Os procedimentos para o tratamento destes resíduos estão no apêndice A.

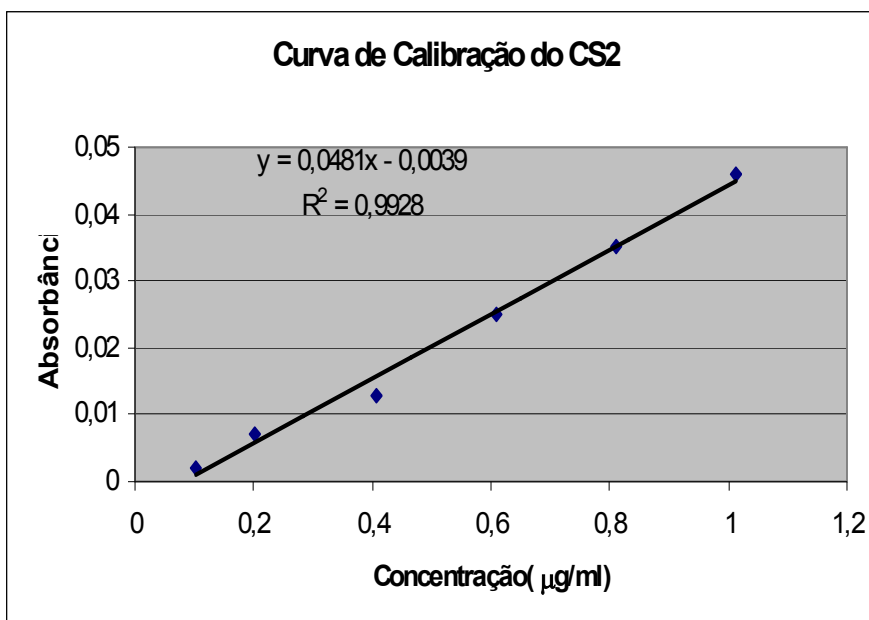


Figura 10 – Curva padrão típica para o complexo de CS₂.

2.4.7. Cálculo da concentração de CS₂ na amostra

Calcula-se a concentração de CS₂ em mg·kg⁻¹, através da seguinte fórmula:

$$mg \cdot Kg^{-1} \text{ de } CS_2 = \frac{\mu g \cdot cm^3 \text{ de } CS_2 \times \text{volume do balão de diluição}}{\text{massa da amostra}} \quad (11)$$

onde, $\mu g \cdot cm^3$ de CS₂ é a concentração calculada através da curva de calibração; volume do balão de diluição, foi usado balão de 25 ou 50 cm³ dependendo da intensidade da cor do complexo formado.

Calcula-se o teor de EBDC através da seguinte expressão:

$$\mu g \text{ } CS_2 = \mu g \text{ } EBDC \times f \quad (12)$$

onde: f = fator (0,603), obtido de Arcanjo (2007)

2.4.8. Ensaio de preservação de amostras de solo com mancozebe

Como alguns pesquisadores, tais como Kobayashi *et al.* (1992), relatam que o cloridrato de L-cisteína é capaz de retardar a degradação do mancozebe, realizou-se um estudo comparativo em amostras de solo tratadas e não tratadas com cloridrato de L-cisteína.

Para este estudo, foi feita uma aplicação do mancozebe na área experimental, aproximadamente 30 dias após o plantio de uma cultura de couve. A amostragem foi realizada 24 horas após a aplicação do fungicida na camada compreendida entre 0 e 10 cm do solo com auxílio de um trado³ do tipo holandês. Para o transporte do campo até o laboratório, a amostra foi acondicionada em sacola plástica, lacrada e colocada em caixa de isopor com gelo.

No laboratório, foi realizada uma análise preliminar para determinar a concentração inicial dos resíduos. A amostra então foi dividida em duas porções de 500 g. Na primeira porção, foram borrifados 75 cm³ de solução saturada de cloridrato de L-cisteína e à outra, foi borrifado o mesmo volume de água deionizada. As amostras foram acondicionadas em sacolas plásticas, homogeneizadas manualmente e novamente divididas em duas partes resultando em 4 sub-amostras de 250 g que foram armazenadas sob as seguintes condições (Tabela 6):

Tabela 6: Condições de armazenagem das amostras tratadas para análise.

Amostra	Adição de cloridrato de L-cisteína	Temperatura de armazenamento (°C)
1	Não	25
2	Não	- 20
3	Sim	25
4	Sim	- 20

³ O trado é um instrumento utilizado para amostragem do solo, ele possui a extremidade inferior pontiaguda e em forma espiral.

2.4.9. Monitoramento do mancozebe no solo

Para o monitoramento do mancozebe no solo, foi utilizada uma área cultivada com couve, diferente daquela utilizada para o estudo de preservação, porém, com as mesmas dimensões, o fungicida foi aplicado depois de aproximadamente 30 dias do plantio, em 16/11/09.

As amostragens das camadas de 0-10; 10-20 e 20-40 cm do solo, foram realizadas após 2, 5, 8, 12, 15, 18 e 35 dias da aplicação do fungicida. Para o transporte do campo até o laboratório, as amostras foram acondicionadas em sacolas plásticas, lacradas e colocadas em caixa de isopor com gelo. No laboratório, às amostras de cada profundidade, foram borrifados 7 cm³ de solução saturada de cloridrato de L-cisteína. As amostras foram acondicionadas em sacolas plásticas, homogeneizadas manualmente e armazenadas à temperatura de -20°C.

No monitoramento, três modelos foram aplicados para fazer uma estimativa do potencial de lixiviação do mancozebe no solo da região, foram usados, o índice GUS (GUSTAFSON, 1989), o índice LIX (SPADOTTO, 2002) e os critérios de “screening” da EPA (COHEN, 1995). Estes modelos indicam o potencial de contaminação de águas subterrâneas, considerando propriedades físico-químicas, propriedades de sorção do pesticida e seu tempo de degradação no solo. Os limites adotados para classificação dos valores, são aqueles indicados pelos autores.

2.4.10. Dados climatológicos

Durante a realização do experimento foram obtidos os dados climatológicos através do portal climatempo⁴. Foram consultadas as temperaturas máximas e mínimas e precipitação pluviométrica durante o período de amostragem que ocorreu de outubro a dezembro de 2009.

⁴ O endereço eletrônico é: www.climatempo.com.br/previsão-do-tempo/cidade/314/novafriburgo-rj

2.4.11. Limpeza do material

Após o uso, todas as vidrarias foram enxaguadas em água corrente, lavadas com solução aquosa de Extran[®] alcalino 5% (v/v), lavadas em água corrente novamente e enxaguadas com água destilada e deionizada. Então foram levadas à estufa a 150°C, até estarem completamente secas, exceto as vidrarias volumétricas, as quais foram secas à temperatura ambiente.

2.4.12. Tratamento estatístico dos dados

A análise de variância para o estudo de preservação das amostras, foi realizada segundo o delineamento experimental inteiramente casualizado, com os tratamentos distribuídos em arranjo fatorial 2 x 2 x 3 (duas temperaturas, dois tratamentos e três tempos), com duas repetições para cada concentração. Para a análise dos dados, foram utilizados os softwares estatísticos: SAS System for Windows (Statistical Analysis System) e SISVAR. As médias foram comparadas pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do solo

Análises preliminares foram conduzidas com o objetivo de se obterem as características físico-químicas do solo. Para isso, foram coletadas amostras de solo nas profundidades de 0-10; 10-20 e 20-40 cm e encaminhadas à EMBRAPA Solos.

3.1.1. Composição granulométrica

A Tabela 7 apresenta os resultados granulométricos do solo estudado, onde se pode observar um predomínio da fração areia em todas as profundidades. Com isso, através da análise do triângulo textural (LEMOS; SANTOS, 1984), observa-se tratar de um solo de textura franco arenosa. A textura influencia diretamente no controle hidrológico, sendo uma das características responsáveis pela lixiviação de pesticidas pelo solo (QUEIROZ, 2007).

A relação percentual silte:argila indica que é um cambissolo, pois apresenta valores maiores que 0,70 (MENDONÇA, 2006) .

Tabela 7 - Composição granulométrica do solo estudado.

Profundida de (cm)	Composição granulométrica (%)				Argila dispersa em água (%)	Grau de flocculação (%)	% silte / % argila
	Areia grossa 2,0-20 mm	Areia fina 0,2 -0,05 mm	Silte 0,05 - 0,002 mm	Argila < 0,002 mm			
0-10	46,2	16,8	18,6	18,4	12,3	33	1,01
10-20	51,2	16,3	14,1	18,4	14,3	29	0,77
20-40	38,9	23,1	18,6	19,4	12,2	37	0,96

3.1.2. Complexo sortivo

A Tabela 8 apresenta os valores de pH e complexo sortivo nas três profundidades estudadas.

As concentrações de H^{+1} no complexo de troca foram altas variando de 7 a 8 $cmol_c/Kg$. Segundo Vianna (2008), solos com valores de pH semelhantes ao do estudo, apresentam acidez típica de solo tropical (intensamente intemperizado), naturalmente rico em H^{+1} .

Tabela 8 - Teores dos principais cátions presentes no solo, pH, valor V e saturação com alumínio.

Profundidade (cm)	pH (1:2,5)	Complexo sortivo ($cmol_c/Kg$)								Valor V^2 (%)	$\frac{100Al^{+3}}{S+Al^{+3}}$ (%)
		Ca^{+2}	Mg^{+2}	K^{+1}	Na^{+1}	Valor S^1	Al^{+3}	H^{+}	Valor T		
0-10	5,6	4,5	0,8	0,18	0,01	5,5	0,1	8,0	13,6	40	2
10-20	5,5	3,5	0,9	0,13	0,01	4,5	0,1	8,2	12,8	35	2
20-40	5,6	3,2	0,6	0,08	0,01	3,9	0,1	7,0	11,0	35	3

¹bases trocáveis

²saturação de bases

Segundo Paraíba, Luiz e Pérez (2005), o processo de sorção de pesticidas no solo é fortemente influenciado pelo pH, podendo aumentar ou diminuir as forças de atração entre as moléculas do pesticida e as moléculas dos constituintes da matéria orgânica ou da matéria sólida do solo.

A Tabela 9 mostra os cálculos dos parâmetros de fertilidade do solo.

Tabela 9 – Fórmulas dos parâmetros de fertilidade: valores de S, T, V e saturação com alumínio.

Parâmetro	Fórmula
valor S (Bases trocáveis)	$Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^{+} + Na^{+}$ trocáveis
valor T (Capacidade de troca catiônica)	soma dos valores de S, H^{+} e Al^{3+} trocáveis
valor V (Saturação de bases)	calculado pela fórmula $100 \times S / T$
saturação com alumínio	calculada pela fórmula $100 \times Al^{3+} / Al^{3+} + S$

O solo é considerado distrófico, pois apresenta percentual de saturação das bases (V) < 50%, característico de solos ácidos (MENDONÇA, 2006).

Os teores de Al^{+3} apresentaram-se abaixo dos níveis de toxidez, isto é, entre 0 - 0,3 $cmol_c/Kg$ (AQUINO; OLIVEIRA; ROSSETTI, 2004).

O solo é considerado fértil devido ao elevado valor de S (teores de Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^{+1} e P).

3.1.3. Carbono orgânico, nitrogênio, fósforo assimilável e razão C/N

De acordo com (EMBRAPA, 2004), solos com teores de carbono orgânico superiores a 4,5% são considerados altos, teores entre 1,5 e 4,5% são médios e menores de 1,5% são baixos. O carbono orgânico na matéria orgânica pode variar muito em função das substâncias que a compõe, isto é, dependendo dos ácidos presentes, pode-se observar maior ou menor percentual de carbono orgânico, e conseqüentemente, diferentes graus de interação dessas substâncias com o pesticida (QUEIROZ, 2007).

A Tabela 10 mostra que os níveis de carbono orgânico no solo, são médios, variando de 1,9 a 2,5%.

Tabela 10 - Teores de carbono orgânico, nitrogênio, fósforo e razão C/N.

Profundida de (cm)	C orgânico %	N (mg.Kg^{-1})	$\frac{\text{C}}{\text{N}}$	P assimilável (mg.Kg^{-1})
0-10	2,45	2,8	9	203
10-20	1,96	2,2	9	221
20-40	1,94	1,9	10	195

Os resultados dos teores de fósforo nas amostras de solo mostram que os valores são muito elevados ($> 30\text{mg.Kg}^{-1}$). Isto se deve, provavelmente, à adubagem fosfatada na área.

Segundo Vianna (2008), os efeitos da prática de fosfatagem têm sido verificados na dispersão de partículas no solo e no teor e dissolução da matéria orgânica.

Andrade *et al* (2003) observaram a relação competitiva nos sítios de adsorção do solo, entre os ácidos húmicos e fúlvicos da matéria orgânica e o fosfato. Com

isso, pesticidas que interagem preferencialmente com a fração orgânica do solo, podem sofrer influência dos teores de fosfato.

3.1.4. Concentração dos metais tóxicos e micronutrientes

Segundo Venezuela (2001), os metais no solo estão associados a diversas formas geoquímicas: solúveis, trocáveis, ligados à matéria orgânica, associados a óxidos, hidróxidos, oxi-hidróxidos de ferro, manganês e alumínio, carbonatos e sulfetos.

As quantidades destes metais em solos sem interferências antropogênicas, podem variar muito nos diferentes tipos de solos e principalmente pelo teor destes nas rochas de origem. Deve-se levar em consideração também que certos metais no solo são derivados de outras fontes, como por exemplo, deposição atmosférica.

Morillo *et al.* (2002) *apud* Pereira (2009) afirmam que a ligação de um pesticida no solo pode ser fortemente influenciada pela associação de cátions metálicos presentes no meio.

Através da Tabela 11, que mostra as concentrações dos metais tóxicos e micronutrientes presentes no solo do estudo, pode-se concluir que metais tóxicos como: Cr, Cd e Pb apresentaram concentrações menores do que os valores estabelecidos por regulamentações de diferentes países para solo (MALAVOLTA; MORAES, 2006).

Tabela 11 - Concentrações de metais tóxicos e micronutrientes presentes no solo estudado.

Profundidade (cm)	Cu	Fe	Mn	Zn	Cr	Co	Ni	Cd	Pb	B
	-----mg/Kg-----									
0-10	2,19	149	15,7	7,0	0,180	0,105	0,255	0,026	0,352	0,465
10-20	2,40	142	14,6	6,6	0,168	0,105	0,255	0,021	0,214	0,440
20-40	2,44	130	8,7	4,8	0,200	*	0,270	0,019	*	0,415

As concentrações de micronutrientes no solo apresentaram níveis adequados para nutrição das plantas (CAMARGO; ALLEONI; CASAGRANDE, 2001).

3.2. Preservação da amostra

Segundo Prestes *et al.* (2009), na determinação de resíduos de pesticidas, são necessárias etapas prévias de preparo da amostra, devido a vários fatores: baixas concentrações do analito; propriedades químicas distintas e complexidade das matrizes. Devido ao fato de as medidas serem normalmente efetuadas em baixas concentrações, as perdas e interferências são problemas frequentes que devem ser considerados. Os principais objetivos do preparo das amostras são, portanto, promover a extração e o enriquecimento do analito de interesse, remover, tanto quanto possível, os interferentes e evitar a sua degradação durante estocagem e análise. Perdas do analito nessas etapas podem comprometer o resultado das análises. Dessa maneira, o preparo é uma etapa crucial dentro de todo o processo analítico.

Kobayashi *et al.* (1992) desenvolveram um estudo utilizando cloridrato de L-cisteína como agente redutor no tratamento de amostras fortificadas com etileno-bis-ditiocarbamato (EBDC), a fim de evitar degradação por oxidação à etilenotioureia (ETU). Eles observaram que soluções de mancozebe a 2 ppm submetidas a 50 °C sob vácuo, resultaram em aproximadamente 10% de conversão à ETU, enquanto que quando essas soluções foram aquecidas a 120 °C sob refluxo, resultaram em até 81% de conversão. Quando as soluções foram tratadas com cloridrato de L-cisteína, em ambas condições, o percentual de conversão foi de 0%. De acordo com esses resultados, eles puderam concluir que o cloridrato de L-cisteína reduz drasticamente a degradação térmica de EBDC à ETU.

Quando os autores realizaram análises de recuperação de mancozebe em amostras de frutas tratadas com cisteína, eles obtiveram um percentual de 82% de recuperação, enquanto que para amostras não tratadas, o percentual foi de 83%, com isso, concluíram que o cloridrato de L-cisteína não influencia na estabilidade de mancozebe.

Segundo (CETESB, 2001)⁵, devem ser tomados cuidados para a manutenção da integridade de amostras de solo. Por isso, é desejável que análises de resíduos de pesticidas, sejam conduzidas tão logo seja feita a amostragem. Na maioria dos casos porém, não é possível a análise imediata, devido a vários fatores, como por

⁵ CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas: 6300 - Procedimentos de amostragem de solo*. São Paulo, 2001.

exemplo, a distância do local de amostragem e o laboratório, com isso, faz-se necessário o uso de metodologias de preservação das amostras para posterior análise.

Nesta dissertação, avaliou-se a influência do cloridrato de L-cisteína como tratamento, para preservação de mancozebe no solo de uma cultura de couve. Justifica-se esse estudo, pelo fato da lavoura estar situada em local distante do laboratório, o que impede a análise imediata.

3.2.1. Ensaio de preservação das amostras de solo

A análise da amostra controle constatou ausência de resíduos de mancozebe no solo, bem como, evolução de CS_2 da amostra controle tratada com cisteína.

Após aplicação do fungicida no solo e realizada a amostragem na camada compreendida entre 0 e 10 cm, foi feita uma análise preliminar onde se constatou uma concentração inicial de aproximadamente $5,0 \text{ mg} \cdot \text{Kg}^{-1}$.

Depois de conduzida a divisão da amostra, efetuado o tratamento com cisteína em uma porção, efetuada nova divisão resultando em 4 sub-amostras, e realizada estocagem durante 7, 15 e 35 dias nas temperaturas de 25°C e -20°C , foram realizadas análises que revelaram as concentrações nas devidas condições, como é ilustrado na Figura 11.

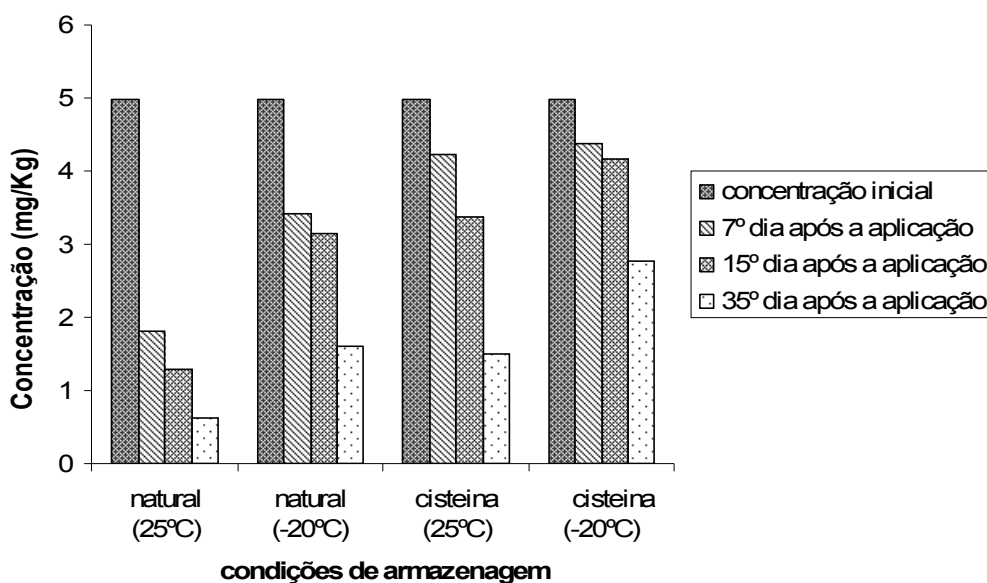


Figura 11 – Concentrações de mancozebe em amostras de solo submetidas a diferentes tratamentos.

As Tabelas 12 e 13 apresentam os resultados estatísticos do experimento de preservação, considerando as médias das concentrações de CS₂ das amostras submetidas aos tratamentos, codificados como: Fator 1: adição de cisteína; Fator 2: temperatura e Fator 3: tempo.

Tabela 12 - Teste de médias (Scott-Knott a 5% de probabilidade) da interação entre os 3 fatores analisados.

Fator 3 (Tempo)	Fator 1 (Adição de Cisteína)			
	Natural		Cisteína	
	Fator 2 (Temperatura)			
	25 °C	-20 °C	25 °C	-20 °C
	-----mg.Kg ⁻¹ (CS ₂)-----			
7 dias	1,81 aB	3,41 aA	4,23 aA	4,37 aA
15 dias	1,29 bB	3,15 aA	3,37 bB	4,17 aA
35 dias	0,63 bA	1,61 bA	1,49 cB	2,78 bA

Médias seguidas da mesma letra minúscula na mesma coluna, para tratamento natural e cisteína, não diferem estatisticamente.

Médias seguidas da mesma letra maiúscula na mesma linha, para tratamento natural e cisteína, não diferem estatisticamente.

Os dados obtidos no experimento mostraram que, em geral, as amostras tratadas com cloridrato de L-cisteína apresentaram melhores resultados. Para essas amostras, estocadas durante 7 dias, a análise de variância das médias das concentrações de CS₂ indicou que tanto sob temperatura de -20 °C como à temperatura ambiente, os resultados não apresentaram diferenças estatisticamente significativas. Por isso, concluiu-se que é irrelevante o fator temperatura para esse período de estocagem. Para as amostras mantidas a -20 °C, os resultados foram semelhantes para 7 e 15 dias de estocagem, segundo a análise de variância. Com isso, para amostras mantidas nessa temperatura, as análises podem ser conduzidas com até 15 dias de armazenagem.

Em relação às amostras não tratadas com cisteína, quando mantidas a -20 °C, a análise estatística mostrou que não apresentaram diferenças para 7 e 15 dias. Por isso, podem ser analisadas com até 15 dias de estocagem. Quando mantidas à temperatura ambiente, os resultados de 15 e 35 dias foram semelhantes

estatisticamente, isto provavelmente, porque o desvio padrão foi muito grande, logo, o intervalo de confiança de uma, englobou o da outra.

Tabela 13 - Teste de médias (Scott-Knott a 5% de probabilidade) da interação entre os 3 fatores analisados.

Fator 1 (Adição de cisteína)	Fator 2 (Temperatura)					
	25°C			-20°C		
	Fator 3 (Tempo)					
	7 dias	15 dias	35 dias	7 dias	15 dias	35 dias
	-----mg.Kg ⁻¹ (CS ₂)-----					
Natural	1,81 aA	1,29 bB	0,63 aB	3,41 aA	3,15 aA	1,61 aB
Cisteína	4,23 bA	3,37 aB	1,49 bC	4,37 bA	4,17 bA	2,78 bB

Médias seguidas da mesma letra minúscula na mesma coluna, para tratamento natural e cisteína, não diferem estatisticamente.

Médias seguidas da mesma letra maiúscula na mesma linha, para tratamento natural e cisteína, não diferem estatisticamente.

Ao utilizar diferente configuração da tabela, observa-se que para as amostras tratadas com cisteína e mantidas a -20°C, os valores foram semelhantes estatisticamente para 7 e 15 dias e foram diferentes para amostras tratadas e não tratadas com cisteína nos mesmos intervalos de tempo, sendo essa diferença muito acentuada para as amostras mantidas a temperatura ambiente.

Em geral, o tratamento com cisteína aliado ao armazenamento à baixas temperaturas, forneceu resultados superiores, alcançando até 42% de diferença em relação às amostras não tratadas com cisteína.

A eficácia do tratamento com cloridrato de L-cisteína pode ser atribuída, possivelmente, ao fato dessa substância evitar a oxidação de etileno-bis-ditiocarbamatos (EBDC) à etilenotiouréia (ETU), como foi observado por Kobayashi *et al* (1992).

É verificado através da Figura 12, que na oxidação de EBDC à ETU, é liberado somente um mol de CS₂, enquanto que na degradação por hidrólise ácida (Figura 5), são liberados dois mols de CS₂, o que pode explicar a maior intensidade de cor e conseqüentemente, maior concentração de CS₂ nas soluções complexadas das amostras tratadas com cloridrato de L-cisteína.

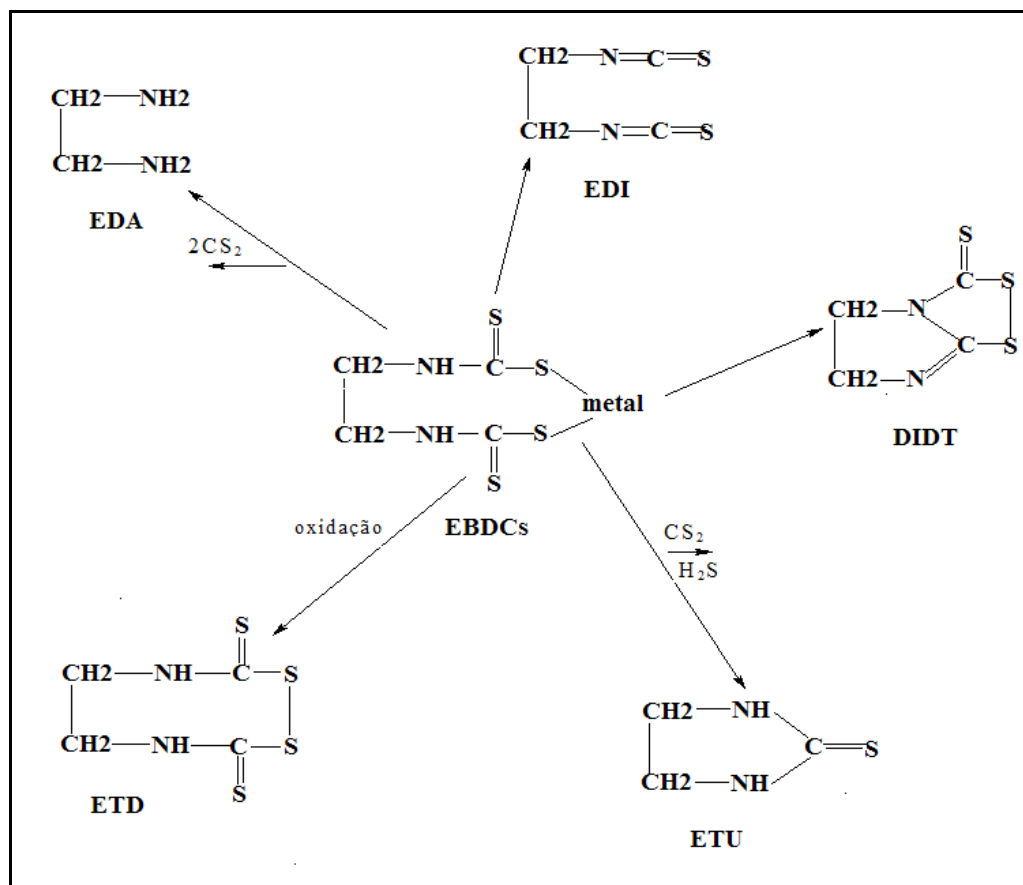


Figura 12 – Rotas metabólicas para decomposição de etileno-bis-ditiocarbamatos (Fonte: adaptado de WHO, 1988).

3.3. Ensaios de monitoramento do mancozebe no solo

O estudo de monitoramento foi realizado para melhor entendimento do comportamento do mancozebe no solo da região, para tal, foram tomados dados climatológicos, determinados teores do fungicida em três profundidades do solo, ao longo de 35 dias e aplicados modelos matemáticos de potencial de lixiviação.

3.3.1. Condições climatológicas durante o experimento

Mariot *et al* (2009) destacam que o destino dos pesticidas no ambiente está diretamente relacionado às condições meteorológicas da região onde é aplicado. Por isso, para esse estudo, foram tomados os dados de temperaturas máximas e

mínimas e precipitação pluviométrica durante o período de amostragem (Figuras 13 e 14).

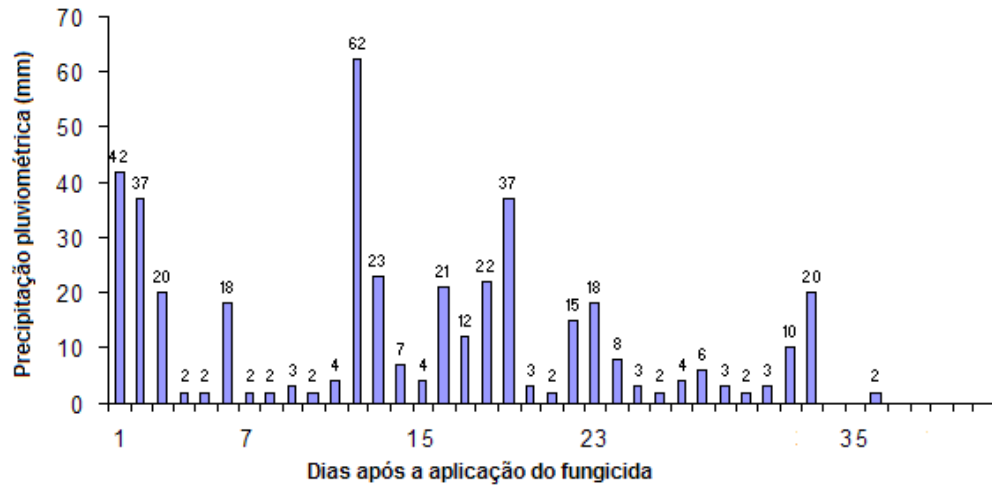


Figura 13 - Precipitação pluviométrica na região durante o período de outubro a dezembro de 2009.

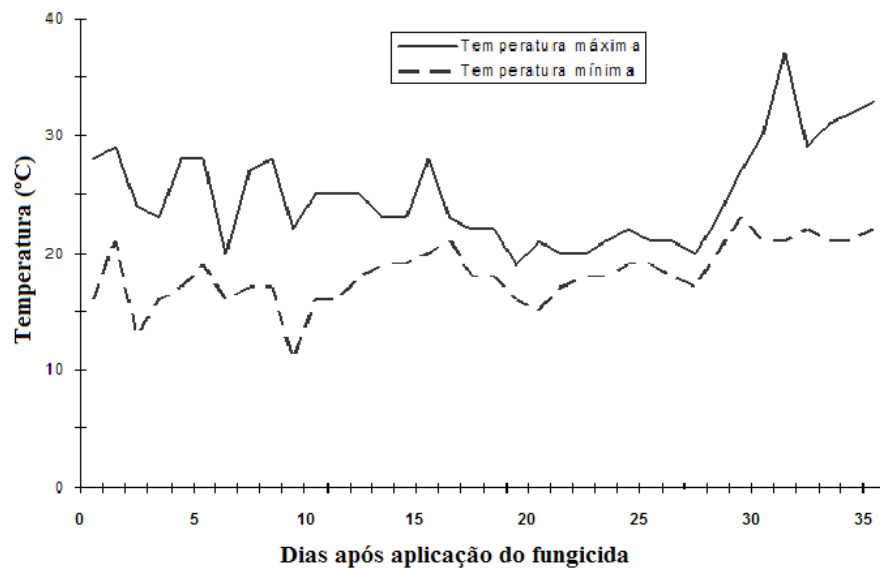


Figura 14 - Temperatura na região do experimento durante o período de outubro a dezembro de 2009.

É possível observar que o período foi de intensa precipitação, com um acumulado de chuvas de 440 mm e média da temperatura próxima de 23 °C durante o período de outubro a dezembro de 2009.

3.3.2. Teores de mancozebe nas três profundidades do solo

Numa área cultivada com couve, diferente daquela utilizada para o estudo de preservação, foi conduzido o monitoramento.

As análises preliminares das amostras controle nas três profundidades, constataram ausência de resíduos de mancozebe no solo.

Depois de realizada a aplicação do fungicida, a amostragem do solo foi feita 2 dias depois, nas profundidades de 0-10; 10-20 e 20-40 cm. As amostras foram tratadas com cloridrato de L-cisteína, pois esta substância se mostrou eficaz na preservação do mancozebe. A Figura 15 mostra o decaimento das concentrações desse fungicida ao longo de 35 dias.

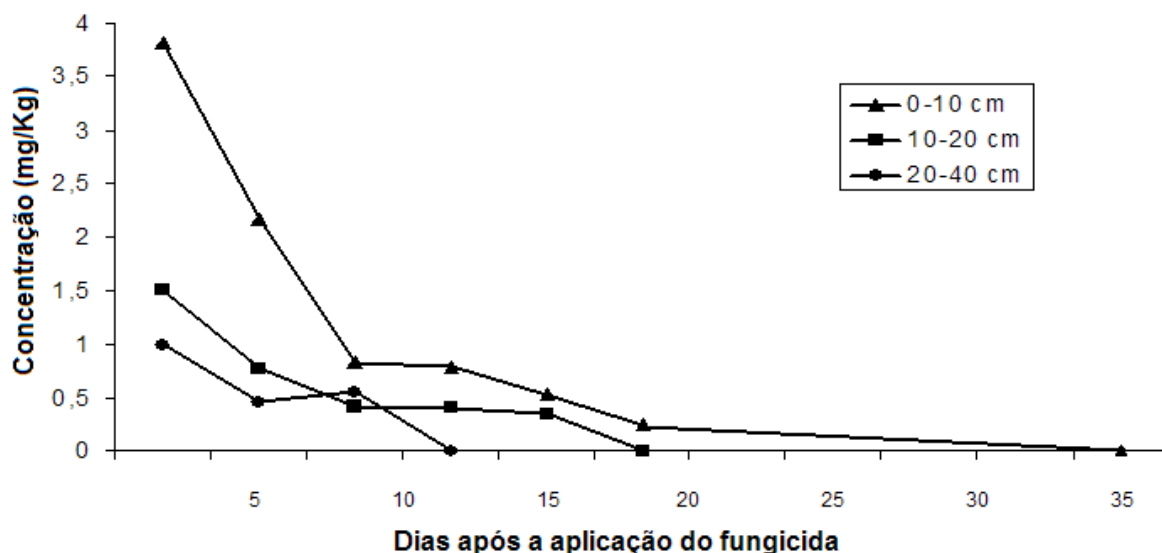


Figura 15 – Decaimento das concentrações de mancozebe em amostras de solo tratadas com cloridrato de L-cisteína durante 35 dias.

Observa-se através do gráfico de decaimento das concentrações de mancozebe, que para as amostras coletadas na camada de 0-10 cm, a média encontrada dois dias após a aplicação, foi de $3,80 \text{ mg.Kg}^{-1}$.

Os resultados obtidos mostraram um decaimento rápido de aproximadamente 80% na fase inicial até o oitavo dia, a partir de então, houve uma considerável estabilização no decaimento até o décimo oitavo dia. No trigésimo quinto dia após a aplicação, resíduos de mancozebe não foram mais detectados.

Para as amostras coletadas na camada de 10-20 cm, a média das concentrações encontradas dois dias após a aplicação, foi de $1,50 \text{ mg.Kg}^{-1}$. De forma semelhante como ocorreu com as amostras mais superficiais, até o oitavo dia da aplicação, o decaimento ocorreu de forma mais intensa, com um percentual de aproximadamente 75%, a partir de então, havendo uma estabilização para níveis próximos do limite de detecção do método ($0,28 \text{ mg.Kg}^{-1}$)⁶, ocorrido no décimo quinto dia após a aplicação.

Para as amostras coletadas em profundidade de 20-40 cm, a média das concentrações encontradas, foi de $0,99 \text{ mg.Kg}^{-1}$. Nessa profundidade, o decaimento ocorreu de forma mais intensa até o quinto dia, em torno de 50%, no décimo segundo dia, revelou níveis inferiores ao limite de detecção do método. Observa-se também, que nessa profundidade, ocorreu um aumento da concentração do mancozebe do quinto para o oitavo dia. Isto provavelmente, pode ser atribuído à lixiviação do fungicida devido à intensa precipitação que ocorreu nos dias que sucederam a aplicação.

Diante dos resultados, conclui-se que a persistência do mancozebe no solo da região (Cambissolo Distrófico); de textura franco arenosa; com $\text{pH}=5,5$; sob precipitação de 440 mm e temperatura média de $23 \text{ }^\circ\text{C}$ foi de 18 dias.

De forma geral, este resultado está de acordo com aquele encontrado por Varma e Chaube (2002), que através de estudos de degradação de mancozebe por metodologia de atividade biológica, em solo franco arenoso com pH entre 3-5, observaram uma persistência de 15 dias.

⁶ SILVA, Rosselei Caiel. Comparação entre métodos cromatográficos, empregando GC-ECD, GC-FPD e GC-MS, e espectrofotometria para determinação de ditiocarbamatos em alface. 118p. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química. UFSM, Santa Maria, RS, 2005.

3.3.3. Cálculo do K_{oc}

A determinação do parâmetro K_{oc} teve como objetivo a sua utilização na aplicação dos modelos de lixiviação.

Em estudo realizado por Weber *et al* (2009) que analisaram a sorção de pesticidas em solos com diferentes teores de matéria orgânica, foi observado que as diferenças químicas na matéria orgânica, fazem com que o K_{oc} seja um coeficiente extremamente variável, o que torna a utilização de outros valores de K_{oc} obtidos de diferentes solos, de pouca relevância. Por isso, é aconselhável o uso do coeficiente de distribuição (K_d) do pesticida para a obtenção de K_{oc} .

Para o cálculo do coeficiente de partição ao carbono orgânico (K_{oc}), foi utilizado o valor do coeficiente de distribuição do mancozebe ($K_d = 9,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) obtido por Xu (2000) em estudo realizado em solo com textura semelhante ao do estudo, para isso, foi usada a equação 13.

$$K_{oc} = \frac{K_d}{\%CO} \cdot 100 \quad (13)$$

onde %CO é o percentual de carbono orgânico no solo, na qual foi utilizada a média nas três profundidades (2,11%) e K_d é o coeficiente de sorção determinado por Xu (2000) ($9,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Assim, o valor de K_{oc} encontrado foi de $470 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

3.3.4. Cálculo da meia-vida ($t_{1/2}$) do mancozebe no solo

Foi assumido que a degradação do fungicida obedece a uma cinética de primeira ordem, dada pela equação: $C_t = C_o \cdot e^{-kt}$. Nessa equação, C_t é a concentração do mancozebe no tempo t após aplicação do fungicida, que variou de acordo com cada profundidade, C_o é a concentração inicial do mancozebe 2 dias após aplicação para as três profundidades e k é a constante de velocidade da reação. O tempo de meia vida foi determinado através da equação: $k = \ln 2 / t_{1/2}$, onde foram utilizadas as concentrações obtidas nas diferentes profundidades e intervalos de tempo (Tabela 14) para as amostras tratadas com cloridrato de L-cisteína, pois de acordo com o estudo de preservação, foi a condição que ofereceu melhores resultados.

Tabela 14 - Concentrações de mancozebe nas amostras tratadas com cloridrato de L-cisteína para as três profundidades estudadas ao longo de 35 dias.

Dias após a aplicação do pesticida	Concentração de mancozebe por profundidade (cm)		
	(0-10)	(10-20)	(20-40)
	-----mg.Kg ⁻¹ -----		
2	3,80 (0,26)	1,50 (0,19)	0,99 (0,25)
5	2,17 (0,33)	0,77 (0,24)	0,46 (0,12)
8	0,83 (0,23)	0,41 (0,06)	0,55 (0,13)
12	0,78 (0,09)	0,39 (0,07)	< LD
15	0,53 (0,06)	0,35 (0,16)	< LD
18	0,32 (0,07)	< LD	< LD
35	< LD	< LD	< LD

Valores entre parênteses referem-se ao desvio padrão das medidas
LD – Limite de detecção do método (0,28 mg.Kg⁻¹)

Resíduos de mancozebe foram detectados a 40 cm de profundidade (Figura 15). Este comportamento, provavelmente pode ser justificado pelo alto teor de areia grossa que compõe o solo (46%), permitindo melhor escoamento; pelo baixo teor de argila (18%), que pouco contribui para a retenção do fungicida e também pelo alto índice pluviométrico apresentado na região durante o período de amostragem. Segundo Lavorentti *et al* (2003), a textura, a estrutura do solo e o índice pluviométrico são alguns dos fatores determinantes para a lixiviação de um pesticida no solo.

Na Tabela 15 são expostos os valores de meia vida do mancozebe no solo nas três profundidades estudadas ao longo do período de estudo.

Tabela 15 – Valores de meia vida do mancozebe nas profundidades estudadas

Profundidade (cm)	t _{1/2} (dia)
0-10	4,1
10-20	6,3
20-40	7,1

Valores de t_{1/2} foram obtidos através das eqs.7 e 8

Pode-se observar que o tempo de meia-vida no solo aumenta com a profundidade. Isso ocorre provavelmente devido à reduzida atividade microbiológica, que é uma das formas de degradação do mancozebe no solo.

Os valores obtidos estão de acordo com a literatura, que descreve uma variação grande dependendo do tipo de solo e das condições ambientais, onde $t_{1/2}$ varia de 2 a 70 dias⁷. A grande variação nos valores de $t_{1/2}$ descritos na literatura confirma a necessidade de se determinar este parâmetro nas condições ambientais onde se deseja estudar o comportamento desse fungicida.

3.3.5. Aplicação dos índices GUS e LIX e critérios EPA para o mancozebe no estudo

Para a avaliação do potencial de lixiviação, foram determinados os índices GUS e LIX, através das equações 9 e 10. Para tal, foram utilizados os parâmetros $t_{1/2}$, K_{oc} e k determinados através do experimento. Para a aplicação do modelo EPA, foram comparados seus parâmetros limites aos do mancozebe. Os resultados estão expostos nas Tabelas 16 e 17.

Para o cálculo de GUS, foi usada a equação: $GUS = \log t_{1/2} (4 - \log K_{oc})$, onde o valor $t_{1/2} = 5,8$ dias, é a média nas três profundidades estudadas; o $K_{oc} = 470 \text{ cm}^3.\text{g}$ foi o valor calculado no item 3.3.3.

Para o cálculo de LIX, foi usada a equação: $LIX = e^{-kK_{oc}}$, onde $k = 0,12$ foi determinado pela equação 7.

Tabela 16 – Resultados e classificação do potencial de lixiviação do mancozebe com a aplicação dos índices GUS e LIX para o experimento.

Modelos	Classificação
GUS	1,0 (N)
LIX	0,0 (N)

N: nulo

Os resultados de potencial de lixiviação obtidos através dos índices GUS e LIX para esse estudo foram concordantes com aqueles apresentados na literatura para o mancozebe, que o classificam como não lixiviável. Vale ressaltar que, embora

⁷ Tempo de meia vida do mancozebe encontrado por FERRACINI *et al* (2001)

existam dados na literatura para este fungicida, o estudo do seu comportamento nas condições de campo onde é realizado o monitoramento, é de grande importância, pois os parâmetros de meia-vida e K_{oc} podem alterar, dependendo do tipo de solo.

Ferracini *et al.* (2001), estudando o potencial de contaminação das águas subterrâneas e superficiais do sub-médio do rio São Francisco, concluíram que o mancozebe é um dos pesticidas que apresentam maior potencial de contaminação de águas superficiais, por permanecer associado ao sedimento em suspensão.

O resultado de potencial de lixiviação, de acordo com o modelo da EPA (Tabela 17) foi considerado nulo para esse estudo, embora, alguns parâmetros do mancozebe, como K_{oc} e K_d apresentaram valores próximos aos limites estipulados pela agência, o valor do K_H , menor do que o apontado pela EPA, e um fator de grande relevância foi a pluviosidade, pois apresentou valor superior para dois meses em comparação com aquele apontado pela EPA para um período anual.

Tabela 17 – Comparação dos parâmetros do mancozebe com os critérios da EPA

Parâmetros	EPA ^a	Mancozebe
Solubilidade em água (mg.dm ⁻³)	> 30	6- 20 ^b
K_{oc} (cm ³ .g ⁻¹)	< 300 – 500	470 ^f
K_d (cm ³ .g ⁻¹)	< 10	9,9 ^b
K_H (Pa m ³ .mol ⁻¹)	< 10 ⁻²	10 ⁻⁴ c
$t_{1/2\text{solo}}$ (dias)	> 14 – 21	7,1 ^e
$t_{1/2\text{água}}$ (dias)	> 175	0,2 ^c
Pluviosidade anual (mm)	> 250	440 ^d

Fonte dos dados: a: COHEN *et al.* (1995); b: XU (2000); c: FOOTPRINT; d: pluviosidade durante o período de amostragem (outubro a dezembro 2009); e: Obtido pela eq.8; f: Obtido pela eq.13.

Segundo Ferracini *et al.* (2001), embora os critérios da EPA definam limites para as propriedades físico-químicas dos pesticidas, não há clareza quanto ao número de variáveis (propriedades dos pesticidas) que devam obedecer aos valores estipulados para predizer a classificação, com isso, os autores constataram que alguns pesquisadores que aplicaram esse critério, usaram o termo inconclusivo para pesticidas que atendam somente a metade das variáveis.

Devido à complexidade dos processos envolvidos no comportamento dos pesticidas no solo, espera-se que modelos que incluam maior número de parâmetros a serem analisados, tais como propriedades do solo, dos pesticidas e condições climáticas, resultem em melhor simulação da realidade.

Apesar dos modelos não refletirem exatamente a realidade, podem ser considerados ferramentas importantes para simulações simplificadas do comportamento de pesticidas no solo (COHEN *et al.*, 1995).

4. CONCLUSÃO

O tratamento das amostras de solo com cloridrato de L-cisteína e armazenamento a -20 °C reduziu consideravelmente as perdas do mancozebe antes da análise, por isso, concluiu-se tratar de eficaz alternativa de preservação de amostras de solo com mancozebe.

Os resultados do monitoramento mostraram um comportamento similar ao descrito na literatura, para o fator persistência no solo.

Os resultados para risco de contaminação de águas subterrâneas obtidos no estudo, permitem concluir que o mancozebe apresentou potencial de lixiviação nulo, evidenciando dessa forma, não ser um pesticida que apresente risco de contaminação de águas subterrâneas para o solo estudado.

Métodos de previsão da lixiviação podem ser úteis para avaliar o potencial de contaminação da água subterrânea em áreas que apresentam elevado consumo de diversos pesticidas. Esses resultados podem auxiliar para tomadas de decisões mais rápidas e mais eficientes.

É necessário que mais estudos sobre o comportamento do mancozebe no solo sejam conduzidos em regiões tropicais, sobretudo em situações que haja aplicações sequenciais do pesticida, principalmente em condições de campo com permanente atividade agrícola.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALISTER, C.; KOGAN, M. ERI: Environmental risk index. A simple proposal to select agrochemicals for agricultural use. *Crop Protection*. Santiago, Chile. v.25, p.202-211, 2006.

AMBIENTE BRASIL. Agrotóxicos. Acesso em: 30 out. 2008. Disponível em: <<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./agropecuario/index.html&conteudo=./agropecuario/artigos/agrotoxicos.html>>.

ANDRADE, F. V.; MENDONÇA, E. S.; ALVAREZ, V. H.; NOVAIS, R.F. Adição de ácidos orgânicos e húmicos em latossolo e adsorção de fosfato. *Revista Brasileira de Ciência do solo* v. 27, p. 1003-1011, 2003.

ANVISA. Agrotóxicos: Agência discute o controle de resíduos no Senado. Assessoria de imprensa da Anvisa, novembro, 2009. Acesso em: 04 jan. 2010. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/divulga/noticias/2009/251109.htm>>.

ANVISA. Resíduos de agrotóxicos em alimentos. *Rev. Saúde Pública* v.40, n.2, p. 361-363, Abril, 2006. Acesso em: 08 nov. 2008. Disponível em: <www.scielo.br/scielo.php?pid=S0034-89102006000200028&script=sci_arttext>

ANVISA; INCQS; Secretaria de Estado da Saúde do Paraná. Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos, 2002. Acesso em 08 nov. 2008. Disponível em: <www.anvisa.gov.br/toxicologia/residuos/rel_anual_2002.pdf> Relatório técnico.

AQUINO, A.R.L.; OLIVEIRA, F.N.S.; ROSSETTI, A.G.; Correção do solo para o cultivo do cajueiro cerrado piauiense. Embrapa Agroindústria Tropical - Fortaleza Documento 81, p. 20, 2004.

ARCANJO, Maria Elena. Monitoramento do agrotóxico mancozebe no solo em diferentes sistemas de plantio de tomate. 116p. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

ARS, Agricultural Research Service. United States Department of Agricultural. Acesso em 28 de fev 2010. Disponível em: <www.ars.usda.gov/service/docs.htm>.

BARIZON, Robson Rolland Monticelli. Sorção de pesticidas sob condições de não-equilíbrio. 96p. Tese de Doutorado. ESALQ/USP, Piracicaba, SP, 2004.

BOHRER, Cláudio B. A.; BARROS, Fabiana A. Proteção e Restauração da Área do Entorno do Três Picos. Nova Friburgo: Instituto Rede Brasileira Agroflorestal – REBRAF, 2006. 45p. Relatório Técnico.

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.

CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo, 2001. Acesso em: 18 de fev. 2010. Disponível em: www.iac.sp.gov.br/ECS/WORD/CAPITU~2.pdf

CASSAMASSIMO, Ricardo Eugênio. Dissipação e mobilidade dos herbicidas glifosato e oxifluorfen em um solo manejado no sistema de cultivo mínimo e florestado com *Eucalyptus grandis*. 62p. Dissertação de Mestrado. ESALQ/USP, Piracicaba, SP, 2006.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas: 6300 – Procedimentos de amostragem de solo*. São Paulo, 2001.

_____. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo*. Relatório Técnico, 2001

CLIMATEMPO. Nova Friburgo. Acesso de Outubro à Dezembro de 2009. Disponível em: www.climatempo.com.br/previsao-do-tempo/cidade/314/novafriburgo-ri

COELHO, Marcus Alberto Nadruz. *Philodendron Schott (Araceae)*: morfologia e taxonomia das espécies da Reserva Ecológica de Macaé de Cima – Nova Friburgo, RJ, Brasil. *Revista do Jardim Botânico do Rio de Janeiro*, v.51, p. 21-68, 2000.

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

COLDWELL, M.R., PENGELLY, I., RIMMER, D. A., *J. Chromatogr. A*, v. 984, p.81-88, 2003.

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.

DAMIN, Virginia. Biodegradação, sorção e dessorção do herbicida 14C-Diuron em dois latossolos tratados com lodo de esgoto. 71p. Dissertação de Mestrado. ESALQ/USP, Piracicaba, SP, 2005.

DEFENSIVOS AGRÍCOLAS: Expectativa de aumento da demanda em 2007, *Análises e indicadores do Agronegócio*, v.2, 2007.

DOMICO, L. M.; ZEEVALK, G. D.; BERNARD, L. P. Acute neurotoxic effects of mancozeb and maneb in mesencephalic neuronal cultures are associated with mitochondrial dysfunction. *Neurotoxicology*, v. 27, p.816-825,2006.

EMBRAPA. Produção de sementes sadias de feijão comum em várzeas tropicais, n.4 ISSN 1679-8869, 2004. Acesso em 28 de fev. 2010. Disponível em:

<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Feijao/FeijaoVarzeaTropical/solos.htm>

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

ERICKSON, B., *Analytical Chemistry*. p. 101-124, 1999.

EXTOXNET. Pesticide information profiles (PIPs). Acesso em 28 de fev 2010. Disponível em: < <http://ace.orst.edu/info/extoxnet/pips/ghindex.html> >.

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

FILIZOLA, H. F.; FERRACINI, V. L.; ABAKERLI, R. B.; GOMES, M. A. F. Monitoramento de agrotóxicos e qualidade das águas em área de agricultura irrigada. *Revista Brasileira de Agrociência*. Pelotas, RS, v.11, n.2, p.123-262, abril-junho 2005.

FOOTPRINT. *FOOTPRINT Pesticide Properties Database*. Acesso em: 28 de fev 2010. Disponível: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/Reports/424.htm>

GEBLER, L.; PELIZZA, T. R.; ALMEIDA, D. L. Variáveis ambientais e toxicológicas de agroquímicos utilizados na produção integrada de maçãs (PIM) visando modelagem matemática. *Revista de Ciências Agroveterinárias*. Lages, v.5, n.2, p.169-184, março 2006.

GLOTFELTY, D.E.; SCHOMBURG, C.J. Volatilization of pesticides. In: SAWHNEY, B.L.; BROWN, B.L., ed. Reactions and movement of organic chemicals in soils. *Soil Science Society of America*. Madison, p.181-207, 1989.

GONZÁLEZ, M.; SOLONESKI, S.; REIGOSA, M. A. Effect of dithiocarbamate pesticide zineb and its commercial formulation, azzuro IV. DNA damage and repair kinetics assessed by single cell gel electrophoresis (SCGE) assay on Chinese hamster ovario (CHO) cells. *Mutation Research*, v. 534, p. 145-154, 2003.

GUENZI, W.D. Pesticides in soil and water. *Soil Science Society of America*, Madison, 562p. 1974.

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

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.

KOBAYASHI, H.; NISHIDA, M.; MATANO, O.; GOTO, S. Effect of cysteine on the stability of ethylenethiourea and ethylenebis(dithiocarbamate) in crops during storage and/ or analysis. *Journal of Agricultural Food Chemistry*. Japan, v. 40, n.1, p. 76-80, 1992.

LARINI, L., Toxicologia dos Praguicidas, São Paulo: Ed. Manole, 1999, 230p.

LAVORENTI, F.P.; REGITANO, J.B. Comportamento de pesticidas em Solo. *Tópicos em Ciência do Solo*, v. 3, Fundamentos, 2003.

LEMOS, R.C.; SANTOS, R.D. Manual de descrição e coleta de solo no campo. 2.ed. Campinas: *Sociedade Brasileira de Ciência do Solo*; Embrapa-SNLCS, 1984. 46p

LOURENCETTI, C.; SPADOTTO, C.A.; SILVA, M.S.; RIBEIRO, M.L. Avaliação do potencial de contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: comparação entre métodos de previsão de lixiviação. *Pesticida: Revista de ecotoxicologia e meio ambiente*. Curitiba, V. 15, p. 1-14, jan/dez. 2005.

LUNA, A.J.; SALES, L.T.; SILVA, R.F., "Agrotóxicos: Responsabilidade de Todos" (Uma abordagem da questão dentro do paradigma do desenvolvimento sustentável) Pernambuco, 1999.

MALAVOLTA, E.; MORAES, M. F. Sobre a sugestão dos metais pesados tóxicos em fertilizantes e sobre a portaria 49 de 25/04/2005 as Secretaria de defesa agropecuária do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Informações agrônômicas n. 114, 2006. Acesso em: 28 de fev. 2010. Disponível em: [www.inpofos.org/ppiweb/brazil.nsf/.../\\$FILE/Page10-14-114.pdf](http://www.inpofos.org/ppiweb/brazil.nsf/.../$FILE/Page10-14-114.pdf)

MARIOT, E.; WEBER, O.L.S.; SPADOTTO, C. A.; DORES, E. F. G. C. Uso do índice LIX na previsão de lixiviação dos pesticidas metalocloro, endossulfam, clorpirifós, carbendazim e diuron. *Pesticidas: Revista de ecotoxicologia e meio ambiente*. Curitiba, V. 19, p. 57-64, jan/dez. 2009.

MENDONÇA, J.F.B., Solo: substrato da vida. Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia, Brasília, DF, 2006. p.16-21.

MICHEREFF, S. J. Controle químico de doenças de plantas. Universidade Federal Rural de Pernambuco. Departamento de Agronomia [200-] – Área de fitossanidade. Fitopatologia I. Acesso em: 28 de fev. de 2010. Disponível em:< <http://www.ufrpe.br/fitopatologia/teoricas/T19.pdf> >.

MONTGOMERY, J.H. Agrochemicals, desk reference. 2 ed. Boca Raton, New York, *Lewis Publishers*, 1997. 656p.

MORILLO, E.; UNDABEYTIA,T.; MAQUEDA, C.; RAMOS, A. The effect of dissolved glyphosate upon the sorption of copper by three selected soils. *Chemosphere*, v.47, n. 7, p. 747-752, 2002.

NÓBREGA, J.C.A.; LIMA, J.M.; GUERREIRO, M.C.; RIGITANO, R.L.O.; MORENO, S.A.C. Retenção do fungicida triadimenol em latossolos em razão da calagem e da fosfatagem. *Pesq. Agropec. Bras.* Brasília, v.40, n.5, p. 503-511, maio 2005.

PARAÍBA, L. C.; LUIZ, A. J. B.; PÉREZ, D. V. Estimativa da superfície específica de solos e do coeficiente de sorção de pesticidas. *Boletim de pesquisa e desenvolvimento*. n. 29, 2005. Acesso em 27 de maio 2010. Disponível em: http://www.cnpma.embrapa.br/download/boletim_29.pdf

PEREIRA, Ester Lambert. Influência do glifisato na sorção de manganês em diferentes solos. 75p. Dissertação de Mestrado. ESALQ/USP, Piracicaba, SP, 2009.

PIGNATELLO, J.J. The measurement and interpretation of sorption and desorption rates for organic compounds in soil media. *Advances in Agronomy*, v.69, p.1-73, 2000.

PIZZUTTI, Ionara Regina. Validação de métodos multirresíduos de extração e desenvolvimento de método de purificação por GPC para análise de resíduos de pesticidas em soja utilizando GC-MS, GC-MS/MS e LC-MS/MS. 329p. Tese de Doutorado. Instituto de Química. UFSM, Santa Maria, RS, 2006.

PRATA, Fábio, Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível de atrazina. 161p. Tese de Doutorado, ESALQ/USP, Piracicaba, SP, 2002.

PRATA, F.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J.B.; TORNISIELO, V.J. Degradação e adsorção de diuron em solos tratados com vinhaça. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.24, p.217-223, 2000a.

PRESTES, O. D.; FRIGGI, C. A.; ADAIME, M.B.; ZANELLA, R. QuEChERS – Um método moderno de preparo de amostras para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massa. *Quim. Nova*. V. 32, n. 6, p. 1620-1634, 2009.

QUEIROZ, Joedy Patrícia Cruz. Estudo sobre a distribuição do herbicida 2,4-D nos solos da Região de São Pedro da Serra – RJ e sua importância ambiental. 160p. Tese de Doutorado. Departamento de ciência dos materiais e metalurgia, PUC - RJ, Rio de Janeiro, RJ, 2007.

RIEDER, A.; DORES, E.F.G.C.; NUNES, V.S.; OLIVEIRA, M.D.; MOZETO, A.A.; MODRO, A.F.H.; SANTOS, J.L.; ROCHA, G.S. Classes de Potencial de Periculosidade Ambiental (PPA) dos pesticidas receitados em Municípios do Pantanal Norte, Mato Grosso (MS), Brasil, no biênio 1999-2000. In: IV SIMPÓSIO SOBRE RECURSOS NATURAIS E SÓCIO-ECONÔMICOS DO PANTANAL, 2004, Corumbá. *Resumo*. Mato Grosso: PCOPG/CNPq, 2004. p. 1-6.

SAS SYSTEM. *The SAS System for Windows Release 8.02*. Licensed to Massey University, Cary, 1999-2001.

SCHUZ, R. Comparison of spray drift and runoff related input of azinphos-methyl and endosulfan from fruit orchards into the Lourens River, South Afric. *Chemosphere*, v.45, p.543-551, 2001.

SILVA, Angélica Megda. Avaliação da qualidade do Rio São Lourenço, SP, sob influência de estações de tratamento de água e estações de tratamento de esgoto. 176p. Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. USP, SP, 2008.

SILVA, Celso Luiz. Análise da vulnerabilidade ambiental aos principais pesticidas recomendados para os sistemas de produção de algodão, arroz, café, cana-de-açúcar, citros, milho e soja. 135p. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Agrícola. UNICAMP, SP, 2004.

SILVA, Rosselei Caiel. Comparação entre métodos cromatográficos, empregando GC-ECD, GC-FPD e GC-MS, e espectrofotometria para determinação de ditiocarbamatos em alface. 118p. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química. UFSM, Santa Maria, RS, 2005.

SISVAR. *Sisvar versão 4.6 (Build 63)*. Copyright Daniel Furtado Ferreira, DEX/UFLA, 1999-2003.

SOLOMONS, T.W.G. Química orgânica I. Ed. 6. Livros Técnicos e Científicos Editora. Rio de Janeiro. 1991. 436 p.

SPADOTTO, a.C. Screening methods for assessing agrochemical leaching potential. Pesticidas. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, Curitiba, v.12, p.69-78, jan./dez. 2002.

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.

SZOLAR, O.H.J., Environmental and pharmaceutical analysis of dithiocarbamates, *Analytica Chimica Acta*, v.582, p.191-2000, 2007.

TAYLOR, A.W.; SPENCER, W.F. Volatilization and transport processes. In: CHENG, H.H.. ed. Pesticides in the soil environment: Processes, impacts, and modeling. 2 ed. Madison, *Soil Science Society of America*, 1990. p. 213-270.

VARELI, Catiúcia Souza. Desenvolvimento e validação de método para determinação de etilenotioréia em urina empregando HPLC-UV. 108p. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química. UFSM, Santa Maria, RS, 2008.

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, 2002.

VENEZUELA, Tereza Cristina. Determinação de contaminantes metálicos num solo adubado com composto de lixo em área olerícola do Município de Nova Friburgo. 96p. Dissertação de Mestrado. ENSP/ Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, RJ, 2001.

VIANNA, Mônica Santana. Pesticidas em solos agrícolas de Nova Friburgo, RJ: aplicação da metodologia enzimática de inibição da AchE e estudos da influência dos parâmetros de fertilidade do solo. 141p. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química. Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, RJ, 2008.

VUIK, J.; VAN DINTER, R.; DE VOS, R. H. Improved Sample Pretreatment of the Carbon Disulfide Evolution Method for the Determination of Dithiocarbamate Residues in Lettuce. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1992, v.40, p.604-606.

WEBER, O. L. S.; MARTINS, E. L.; DORES, E. F. G. C.; CURADO, L. D. A. Sorção do inseticida tiametoxam nas frações orgânicas e mineral de um latossolo amarelo. *Química nova*. V. 32, n. 9, p. 2259-2262, 2009.

WHO, World Health Organization. Dithiocarbamate pesticides, ethylenethiourea and prophylenethiourea: a general introduction, p. 140, Geneva, 1988.

WILSON, S.C.; DUARTE-DAVIDSON, R.; JONES, K.C. Screening the environmental fate of organic contaminants in sewage sludges applied to agricultural soil: The potencial for downward movement to groundwaters. *The Science of the Total Environment*. Institute of Environmental and Biological Sciences. Lancaster University. v. 185, p. 45-57, 1996.

WOLFE, N.L.; MINGELGRIN, U.; MILLER, G.C. Abiotic transformations in water, sediments, and soil. In: CHENG, H.H.. ed. *Pesticides in the soil environment: Processes, impacts, and modeling*. 2 ed. Madison. *Soil Science Society of America*, p.103-168, 1990.

XU, S. Environmental fate of mancozeb. *Environmental Monitoring & Pest Management*, Department of Pesticides Regulation, Sacramento, 2000, p.01-09, CA 95814-3510. Acesso em 30/10/08. Disponível em: <<http://www.cdpr.ca.gov/docs/empm/pubs/fatememo/mancozeb.pdf>>.

ZIMBACK, C.R.L., Formação dos solos, Grupo de Estudos e Pesquisas Agrárias Georreferenciadas, Botucatu, SP, ed. UNESP, 2003. p.04-12.

APÊNDICE A - Tratamentos dos resíduos de laboratório gerados no trabalho.

1 - Procedimento realizado para o tratamento dos resíduos do complexo formado entre CS₂, cobre e dietanolamina.

Em recipiente foram colocados os resíduos do complexo formado entre cobre, dietanolamina e CS₂, adicionou-se solução aquosa de KMnO₄ 1 mol L⁻¹, em capela, na proporção 1:1 (v/v).

Ocorre a formação de duas fases, uma massa pastosa marrom e um sobrenadante amarelo-escuro. O volume do recipiente foi filtrado com papel filtro. O sólido que permaneceu no filtro ficou por 72 horas até secar completamente. Então, retirou-se o papel filtro juntamente com o sólido, enrolou-se em jornal e fechou-se com fita adesiva.

A solução líquida restante foi novamente tratada com solução aquosa de KMnO₄ 1 mol L⁻¹. Este procedimento foi realizado até que, após a adição da solução, não ocorresse mais à formação da solução marrom, ficando apenas uma coloração violácea, indicativo do final da reação.

2 - Procedimento realizado para o tratamento dos resíduos de solução digestora formada entre cloreto estanoso e ácido clorídrico.

Em recipiente de vidro foram colocados os resíduos de solução digestora formada por cloreto estanoso e ácido clorídrico, adicionou-se hidróxido de sódio em capela até atingir pH próximo a 14.

Ocorre a formação de duas fases, um precipitado branco e um sobrenadante amarelo-escuro. O volume do recipiente foi filtrado com papel filtro. O sólido que permaneceu no filtro ficou ali até secar completamente. Então, retirou-se o papel filtro juntamente com o sólido, enrolou-se em papel jornal e fechou-se com fita adesiva.

A solução líquida restante foi acidificada até atingir pH próximo de 5-6, então foi descartada na pia.

Os filtros contendo os resíduos sólidos foram devidamente rotulados e entregues aos responsáveis pelo gerenciamento de resíduos do LABTAM.

APÊNDICE B - Dados da análise de variância em fatorial inteiramente casualizado

Tabela A - Teste de médias (Scott-Knott a 5% de probabilidade) de cada fator independente dos demais fatores. Médias seguidas da mesma letra minúscula na mesma coluna não diferem estatisticamente.

Tratamento	Concentração CS ₂
	-----mg Kg ⁻¹ -----
Fator 1 (adição de cisteína)	
Sem cisteína	1,98 b
Com cisteína	3,40 a
Fator 2 (temperatura)	
t(25°C)	2,13 b
t(-20°C)	3,24 a
Fator 3 (tempo)	
7 dias	3,45 a
15 dias	2,99 b
35 dias	1,63 c

Tabela B - Teste de médias (Scott-Knott a 5% de probabilidade) dos fatores 1 e 3 independente do fator 2. Médias seguidas da mesma letra minúscula na mesma coluna não diferem estatisticamente. Médias seguidas da mesma letra maiúscula na mesma linha não diferem estatisticamente.

Fator 1 (adição de cisteína)	Fator 3 (tempo)		
	-----mgKg ⁻¹ -----		
	7 dias	15 dias	35 dias
Sem cisteína	2,75 aA	2,00 aB	1,25 aC
Com cisteína	4,00 bA	3,50 bB	2,34 bC

Tabela C - Teste de médias (Scott-Knott a 5% de probabilidade) dos fatores 1 e 2 independente do fator 3. Médias seguidas da mesma letra minúscula na mesma coluna não diferem estatisticamente. Médias seguidas da mesma letra maiúscula na mesma linha não diferem estatisticamente.

Fator 2 (temperatura)	Fator 1 (adição de cisteína)	
	-----mgKg ⁻¹ -----	
	Sem cisteína	Com cisteína
T(25°C)	1,33 aA	2,90 aB
T(-20°C)	2,67 bB	3,67 bA

Tabela D - Teste de médias (Scott-Knott a 5% de probabilidade) dos fatores 2 e 3 independente do fator 1. Médias seguidas da mesma letra minúscula na mesma coluna não diferem estatisticamente. Médias seguidas da mesma letra maiúscula na mesma linha não diferem estatisticamente.

Fator 2 (temperatura)	Fator 3 (tempo)		
	-----mg Kg ⁻¹ -----		
	7 dias	15 dias	35 dias
T(25°C)	3,00 aA	2,00 aB	1,34 aC
T(-20°C)	3,75 bA	3,50 bA	2,25 bB

Tabela E - Teste de médias (Scott-Knott a 5% de probabilidade) da interação entre os 3 fatores analisados. Médias seguidas da mesma letra minúscula na mesma coluna não diferem estatisticamente. Médias seguidas da mesma letra maiúscula na mesma linha, individualmente para tratamento natural e cisteína, não diferem estatisticamente.

Fator 2 (temperatura)	Fator 1 (adição de cisteína)					
	Natural			Cisteína		
	Fator 3 (tempo)					
	-----mg Kg ⁻¹ -----					
	7	15	35	7	15	35
T(25°C)	1,8077 aA	1,2944 aB	0,6270 aB	4,2298 aA	3,3757 aB	1,4861 bC
T(-20°C)	3,4065 bA	3,1489 bA	1,6112 aB	4,3670 aB	4,1677 bB	2,7797 aA

APÊNDICE C – Cálculo dos parâmetros para aplicação dos indicadores ambientais.

Constante de adsorção ao carbono orgânico (K_{oc})

(20-40 cm)

$$K_{oc} = \frac{K_d}{\%CO} \cdot 100$$

$$0,55 = 0,99 \cdot e^{-k6}$$

$$K_{oc} = \frac{9,90}{2,11} \cdot 100$$

$$k = 0,098$$

$$K_{oc} = 470 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}$$

$$t_{1/2} = 7,1 \text{ dias}$$

$$\text{média da meia vida} = 6 \text{ dias}$$

Meia vida

$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$$

Índice GUS

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

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

(0-10 cm)

$$GUS = \log(6) \cdot (4 - \log 470)$$

$$0,25 = 3,80 \cdot e^{-k16}$$

$$GUS = 1,0$$

$$k = 0,17$$

$$t_{1/2} = 4 \text{ dias}$$

Índice LIX

(10-20 cm)

$$LIX = e^{-kK_{oc}}$$

$$0,35 = 1,50 \cdot e^{-k13}$$

$$LIX = e^{-0,13 \cdot 470}$$

$$k = 0,11$$

$$LIX \approx 0,0$$

$$t_{1/2} = 6,3 \text{ dias}$$