

**ESTUDO DO MOVIMENTO DO CARBONURAN  
NO PERFIL DE UM SOLO AGRÍCOLA**

**JÚLIO CÉSAR LEÃO**

**ESTUDO DO MOVIMENTO DO CARBOFURAN  
NO PERFIL DE UM SOLO AGRÍCOLA**

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da  
Universidade Federal de Santa Catarina para  
obtenção do grau de Mestre.

Florianópolis - SC

1997

**ESTUDO DO MOVIMENTO DO CARBOFURAN NO PERFIL DE UM SOLO  
AGRÍCOLA**

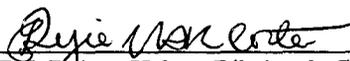
JÚLIO CÉSAR LEÃO

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de

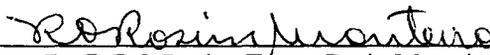
**MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

na Área de Tecnologias de Saneamento Ambiental.

Aprovado por :



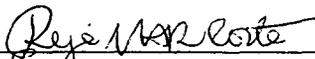
Prof.ª Dr.ª Rejane Helena Ribeiro da Costa (Orientador)



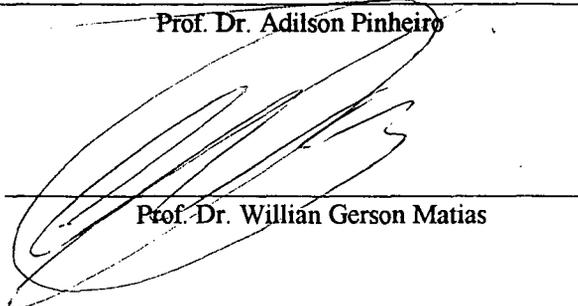
Prof.ª Dr.ª Regina Tereza Rosin Monteiro



Prof. Dr. Adilson Pinheiro



Prof.ª Dr.ª Rejane Helena Ribeiro da Costa  
(Coordenadora)



Prof. Dr. Willian Gerson Matias

FLORIANÓPOLIS , SC - BRASIL  
DEZEMBRO DE 1997

*À minha esposa Rosemeri, que me apoiou incondicionalmente em todos os difíceis momentos dessa caminhada.*

## AGRADECIMENTOS

À minha mãe, que dedicou boa parte da sua vida a minha educação, sendo sempre uma referência de honestidade e amor.

À professora Rejane Helena Ribeiro Costa, pela dedicação e orientação durante todo o trabalho de pesquisa.

Aos colegas do Laboratório Integrado do Meio Ambiente, em especial ao Ruy Santos, exemplo de profissional e de amigo.

À pesquisadora Lawrence A. P. Gicquel, que em virtude do seu conhecimento e dedicação, possibilitou todo o trabalho analítico.

Aos bolsistas Márcio, Cristiane e Fabíola, que graças aos seus esforços, tornou-se possível concluir esta dissertação neste curto espaço de tempo.

Aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação, pelo convívio agradável desses anos.

Ao pesquisador Luiz C. Hermes, e aos demais pesquisadores e técnicos da Seção de Análise de Resíduos, pelas informações e pelas visitas técnicas à EMBRAPA de Jaguariúna - SP.

Ao PADCT/CIAMB, pelo financiamento nas análises realizadas nos trabalhos experimentais.

## SUMÁRIO

<b>LISTAS DE TABELAS .....</b>	<b>ix</b>
<b>LISTAS DE QUADROS .....</b>	<b>x</b>
<b>LISTAS DE FIGURAS .....</b>	<b>xi</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>xiv</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>xvi</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>CARACTERÍSTICAS GERAIS DA BACIA DO RIO CUBATÃO-SUL .....</b>	<b>17</b>
2.1. Localização Geográfica .....	17
2.2. Clima da Região .....	18
2.3. Produção Agrícola .....	18
2.4. Legislação Ambiental .....	19
2.4.1. Enquadramento dos rios da bacia do Cubatão .....	22
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>24</b>
3.1. Síntese Histórica dos Agrotóxicos .....	24
3.2. Carbofuran.....	27
3.2.1. Efeito do carbofuran nos organismos vivos .....	29
3.2.2. Uso agrônômico do carbofuran.....	31
3.2.3. Propriedades físico-químicas do carbofuran .....	33
3.3. Propriedades Físico-Químicas dos Componentes do Solo .....	39
3.3.1. Potencial hidrogeniônico (pH) .....	40
3.3.2. Teor e tipo de argilas .....	41
3.3.3. Matéria orgânica.....	45

3.4. Interações entre o Carbofuran e o Solo.....	47
3.4.1. Sorção.....	47
3.4.2. Adsorção/dessorção .....	48
3.4.3. Determinação da adsorção/dessorção.....	55
3.4.4. Lixiviação.....	57
3.4.5. Escoamento superficial.....	59
3.5. Determinação de Resíduos .....	59
3.5.1. Síntese do método de separação por HPLC .....	61
3.5.2. Extração e purificação da amostra .....	62
3.5.3. Separação cromatográfica.....	63
3.5.4. Derivatização pós-coluna.....	64
3.5.5. Detecção por fluorescência.....	65
3.5.6. Interferentes .....	66
<b>4. METODOLOGIA .....</b>	<b>68</b>
4.1. Estudo do Movimento do Carbofuran no Solo.....	71
4.1.1. Coleta e armazenamento das amostras .....	71
4.1.2. Extração do solo .....	71
4.1.3. Extração e purificação da amostra aquosa.....	73
4.1.4. Determinação dos carbamatos .....	74
4.2. Teste para Avaliação da Adsorção.....	75
4.2.1. Coleta e armazenamento de solo.....	75
4.2.2. Ensaio de adsorção.....	75
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>77</b>
<b>6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....</b>	<b>87</b>
<b>7. BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>90</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Concentrações máximas para organofosforados e carbamatos	23
Tabela 3.1 -	Terminologia descritiva para as propriedades físico-químicas de substâncias orgânicas proposta por Wauchope .....	33
Tabela 3.2 -	Valores de meia-vida para o carbofuran .....	34
Tabela 3.3 -	Coefficiente de partição octanol/água - $k_{ow}$ para o carbofuran .....	35
Tabela 3.4 -	Valores de pressão de vapor para o carbofuran em diferentes temperaturas .....	36
Tabela 3.5 -	Solubilidade do carbofuran na água em diferentes temperaturas .....	37
Tabela 3.6 -	Valores de $k_{oc}$ e log de $k_{oc}$ para o carbofuran em diferentes condições ambientais .....	39
Tabela 3.7 -	Classificação do coeficiente $k_f$ para o registro de agrotóxicos no Brasil	57
Tabela 4.1 -	Programação de gradiente linear .....	74
Tabela 5.1 -	Características físico-químicas do solo .....	77
Tabela 5.2 -	Características granulométricas do solo .....	77
Tabela 5.3 -	Teor de matéria orgânica e argila do solo utilizado no ensaio de adsorção .....	78
Tabela 5.4 -	Índices pluviométricos durante o período experimental .....	78
Tabela 5.5 -	Redução do carbofuran no 42 <sup>o</sup> , em relação ao 7 <sup>o</sup> após a aplicação .....	83

## LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1 -	Modo de ação dos carbamatos e organofosforados .....	29
Quadro 3.2 -	- Recomendações agronômicas para o carbofuran .....	32
Quadro 3.3 -	Classificação brasileira da granulometria das partículas do solo .....	41
Quadro 3.4 -	Métodos de extração e purificação de carbamatos para análise em HPLC .....	63
Quadro 3.5 -	Características de colunas analíticas utilizadas em determinação do carbofuran .....	63
Quadro 3.6 -	Características de fases móveis utilizadas na determinação do carbofuran .....	64

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Mapa da bacia hidrográfica do Cubatão Sul .....	17
Figura 3.1 - Estrutura molecular geral dos carbamatos .....	27
Figura 3.2 - Fórmula estrutural do carbofuran .....	27
Figura 3.3 - Carbofuran e seus principais metabólitos .....	28
Figura 3.4 - Relação entre Rf e Koc de coompostos não iônicos .....	38
Figura 3.5 - Representação de um tetraedro de silício e um octaedro de alumínio	42
Figura 3.6 - Ilustração das superfícies externa e interna de um mineral de argila do tipo 2:1 .....	42
Figura 3.7 - Representação um cristal de argila com uma face quebrada .....	43
Figura 3.8 - Substituição isomórfica em minerais de argila .....	43
Figura 3.9 - Representação de um colóide de argila .....	43
Figura 3.10 - Representação da unidade de humos e a adsorção de cátions .....	47
Figura 3.11 - Forma genérica da isoterma de Langmuir .....	51
Figura 3.12 - Forma genérica da isoterma de B.ET. ....	52
Figura 3.13 - Forma genérica da isoterma de Freudlich .....	53
Figura 3.14 - Esquema geral da cromatografia líquida com derivatização pós-coluna .....	62
Figura 3.15 - Representação dos processos de extração e purificação de amostra aquosa .....	62
Figura 3.16 - Reação de hidrólise e derivatização dos carbamatos .....	64
Figura 3.17 - Diagrama de um detector de fluorescência .....	66
Figura 4.1 - Diagrama em planta baixa do experimento em lavoura de tomate ...	68
Figura 4.2 - Diagrama do espaçamento das plantas na lavoura de tomateiro .....	69

Figura 4.3 - Vista geral da área experimental .....	70
Figura 4.4 - Vista parcial da lavoura de tomateiros .....	70
Figura 4.5 - Sistema (manifold) para extração e purificação de amostras .....	73
Figura 5.1 - Concentração do carbofuran no solo 7 dias após a aplicação (dose 50 kg/ha) .....	79
Figura 5.2 - Concentração do carbofuran no solo 14 dias após a aplicação (dose 50 kg/ha) .....	79
Figura 5.3 - Concentração do carbofuran no solo 21 dias após a aplicação (dose 50 kg/ha) .....	80
Figura 5.4 - Concentração do carbofuran no solo 28 dias após a aplicação (dose 50 kg/ha) .....	80
Figura 5.5 - Concentração do carbofuran no solo 35 dias após a aplicação (dose 50 kg/ha) .....	81
Figura 5.6 - Concentração do carbofuran no solo 42 dias após a aplicação (dose 50 kg/ha) .....	81
Figura 5.7 - Isoterma de Freudlich para o carbofuran no solo na faixa de 0-10 cm de profundidade .....	84
Figura 5.8 - Isoterma de Freudlich para o carbofuran no solo na faixa de 0-10 cm de profundidade .....	84
Figura 5.9 - Isoterma de Freudlich para o carbofuran no solo na faixa de 0-10 cm de profundidade .....	85

## RESUMO

Os dois principais aspectos econômicos da bacia hidrográfica do rio Cubatão-Sul em Santa Catarina referem-se ao uso das águas e dos solos. Nela localiza-se o principal manancial de abastecimento de água da região da Grande Florianópolis, o qual abastece uma população com cerca de 500.000 habitantes. Quanto ao solo, predomina a atividade de produção de hortifrutigranjeiros, com destaque para o cultivo de tomateiros, que correspondem a 34% de toda a produção do Estado, além do uso de agrotóxicos em grandes quantidades, dos quais destacam-se os carbamatos, e destes, o carbofuran, por ser extremamente tóxico e empregado em quase todas as propriedades.

Foram realizados estudos sobre a mobilidade do carbofuran ao longo do perfil do solo, servindo, assim, como um trabalho preliminar para estimativas da sua potencialidade em contaminar o ambiente. Estes estudos foram conduzidos num campo experimental, em lavoura de tomates no município de Santo Amaro da Imperatriz, onde foi escolhida uma área próxima ao ponto de captação de água da ETA e aplicado carbofuran na dosagem de 50kg/ha (9 mg/kg de solo). Posteriormente foram coletadas amostras de solo em intervalos semanais durante um mês e meio, em seis faixas diferentes da superfície até 30cm de profundidade. Em laboratório, determinou-se o grau de adsorção do carbofuran pelo solo, empregando-se os princípios das isotermas de Freudlich. O carbofuran foi extraído do solo com acetonitrila e purificado com octadecil e determinado em cromatografia líquida com derivatização pós-coluna e detecção por fluorescência.)

Na primeira semana após a aplicação do carbofuran, já havia resíduos na faixa de 25 a 30cm de profundidade e, durante o experimento houve um acúmulo de

resíduos nas camadas de 20-25cm, imediatamente abaixo da camada de aradura (20cm).) Entre a primeira e a sexta semana, após a aplicação, houve uma redução da concentração de resíduos em média de 96% em todas as camadas. Os coeficientes  $k_f$  para todas as profundidades foi muito baixo, mostrando a pouca afinidade do carbofuran com este tipo de solo, que provavelmente resultará num alto potencial de contaminação das águas subterrâneas.

## ABSTRACT

The Hydrographic Basin of Cubatão River is located 20 Km from Florianópolis, the capital of Santa Catarina State. A water treatment plant, which supplies water for approximately 500,000 inhabitants, is located in this area. The green belt area of the metropolitan Region of Florianópolis is also located in the region, where 34% of all tomato produced in the State is planted and high doses of pesticides are used. Among the main pesticides applied in the region there is the group of carbamates, which includes carbofuran, a widely used class I (extremely toxic) chemical.

The study evaluated the transport of carbofuran through soil profile and estimated the potential of ground water contamination. Part of the study was conducted in field experiments at a tomato farm in Santo Amaro da Imperatriz. After the application of carbofuran doses of 50kg/ha (9 mg/kg soil), weekly soil samples were collected one a half month in six depths up to 30cm. Additional studies were also performed in the lab to determine the carbofuran sorption in the soil. Carbofuran was extracted from soil samples with acetonitrile and purified with octadecil-C18. The analysis was HPLC - High Performed Liquid Chromatography with post-column derivatization and fluorescence detection.

It was found that, after one week of carbofuran application, residues were already 25-30cm below soil surface and the highest concentrations were in the layers between 20-25cm, right below the ploughing layers (20cm). From the first week after application until the end of sixth week, the residue concentration in all layers was approximately 95%. The  $k_f$  sorption coefficients for all depths were very low, showing the weak affinity of carbofuran with the soil studied and indicating an increase of aquifer contamination.

# 1. INTRODUÇÃO

O consumo exagerado e inadequado dos agrotóxicos tem causado sérios problemas ambientais em todo o mundo, principalmente nos países em desenvolvimento, onde o grau de instrução e informação dos usuários é menor do que em países desenvolvidos. Segundo a OMS, 70 % dos casos de intoxicação ou mortes por agrotóxicos ocorrem em países do chamado terceiro mundo (OPAS, 1997). No caso do Brasil, os órgãos responsáveis pelo registro e fiscalização dos agrotóxicos não dispõem de infra-estrutura adequada nem de pessoal preparado para evitar ou minimizar os problemas de contaminação por agrotóxicos.

A bacia hidrográfica do rio Cubatão do Sul é o principal manancial da região da Grande Florianópolis, abastecendo uma população de aproximadamente 500.000 habitantes. Nela localiza-se o sistema de captação de águas da Companhia de Saneamento - CASAN e as instalações da Estação de Tratamento de Águas de Morro dos Quadros. A atividade agrícola desenvolvida na bacia responde pelo suprimento de grande parte da demanda local de hortifrutigranjeiros, sendo responsável pelo lançamento periódico de grandes quantidades de agrotóxicos na bacia, prática que compromete a qualidade da água.

Com objetivo de desenvolver metodologias interdisciplinares para tratar as questões ambientais dessa bacia, foi aprovado o projeto PADCT-CIAMB "Tecnologias Ambientais para o Desenvolvimento Sustentável da Bacia do Cubatão". Este projeto compreende cinco ações estratégicas, dentre as quais, a ação 1 estuda a

contaminação das águas por agrotóxicos, destacando-se o grupo dos organofosforados e carbamatos.

Os carbamatos, apesar de serem pouco persistentes no ambiente, possuem formulações com ingredientes ativos classificados como extremamente tóxicos, como é o caso do carbofuran, conhecido comercialmente como: Furandam, Diafuran e Curaterr.

O presente trabalho teve como *objetivo geral* o estudo da mobilidade do carbofuran ao longo do perfil de um solo agrícola e como *objetivos específicos*:

- o desenvolvimento de uma metodologia de análise para resíduos de carbofuran em cromatografia de fase líquida;
- o estudo da adsorção do carbofuran pelo solo através dos princípios das isotermas de Freudlich;
- a avaliação das potencialidades de contaminação do solo, do lençol freático e das águas superficiais pelo carbofuran.

Os estudos foram conduzidos em campo, num experimento em lavoura de tomate, na localidade conhecida como “Sul do Rio”, pertencente ao município de Santo Amaro da Imperatriz, na qual foi escolhida uma área estrategicamente localizada nas proximidades do ponto de captação de águas da Estação de Tratamento.

Para a determinação de resíduos, utilizou-se uma modificação da metodologia 8813 da “Environmental Protection Agency- EPA” (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), que utiliza acetonitrila para a extração e octadecil-C18 para a purificação dos resíduos do solo, e a determinação em cromatografia de fase líquida com derivatização pós-coluna e detecção por fluorescência.

## 2. CARACTERÍSTICAS GERAIS DA BACIA DO RIO CUBATÃO-SUL

### 2.1. Localização Geográfica

Situada no Estado de Santa Catarina, a bacia hidrográfica do rio Cubatão do Sul está localizada a 30 Km do município de Florianópolis, entre as latitudes  $27^{\circ} 35' 46''$  e  $27^{\circ} 52' 50''$  S, e entre as longitudes  $48^{\circ} 38' 24''$  e  $49^{\circ} 02' 24''$  Wgr (Figura 1.1), com uma área total de  $738\text{km}^2$ . Destes,  $342\text{km}^2$  pertencem ao Parque Estadual da Serra do Tabuleiro (Santa Catarina, 1997).

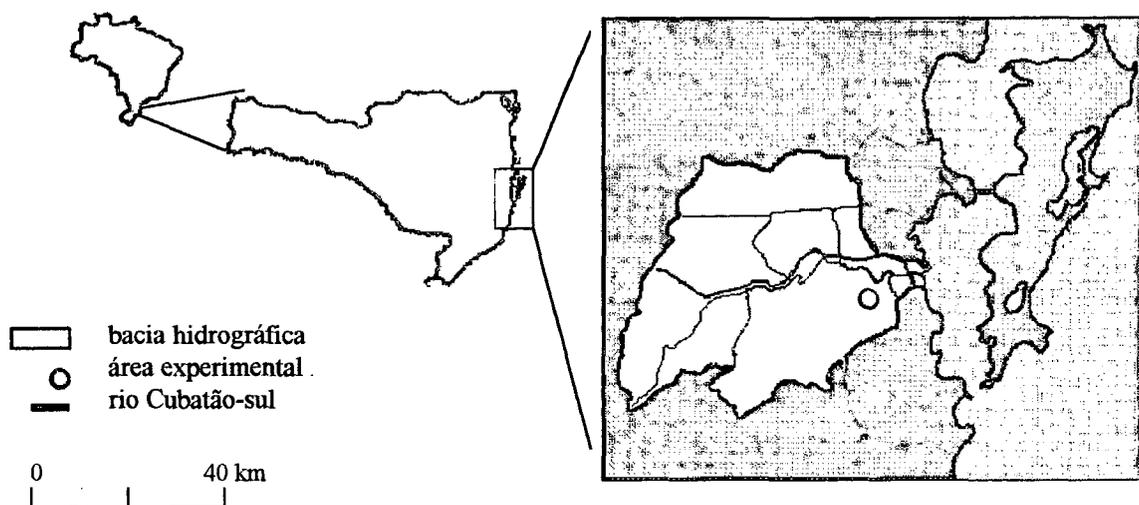


Figura 2.1 – Mapa da bacia hidrográfica do Cubatão-Sul

O comprimento dos cursos de água somam  $1.284\text{km}$ , distribuídos em oito afluentes principais do Cubatão que são: rio do Bagre, rio das Antas, rio de

Forquilha, rio Matias, rio Ribeirão Vermelho, rio das Águas Claras e rio Vargem do Braço (Santa Catarina, 1986). De acordo com os dados da estação fluviométrica “Poço Fundo”, localizada junto ao rio Cubatão (27°42’00” S e 48°48’00” Gr), cuja área de drenagem é de 403,83km<sup>2</sup>, as maiores vazões médias mensais ocorrem em dezembro, janeiro e fevereiro com aproximadamente 15m<sup>3</sup>/s, e as menores em maio, junho e julho com 10m<sup>3</sup>/s (Santa Catarina, 1997).

Esta bacia comporta integralmente os municípios de Águas Mornas e Santa Amaro da Imperatriz, e parcialmente os municípios de São José e Palhoça, totalizando uma população de aproximadamente 30.000 habitantes (Santa Catarina, 1997).

## **2.2. Clima da Região**

De acordo com a classificação de Köppen, o tipo climático da região é o Cfa, caracterizado por um clima subtropical úmido com verão quente, com temperaturas médias dos meses mais quentes acima de 22°C e com médias do mês mais frio entre -3 e + 18°C. Na bacia, para os meses quentes (dezembro, janeiro e fevereiro), verificou-se a temperatura média de 24,5°C e, para os meses de frio (junho e julho), 15,5°C. As precipitações médias mensais são maiores nos meses de dezembro a fevereiro (200mm) e menores nos meses de maio, junho e julho (100mm) (Santa Catarina, 1997).

## **2.3. Produção Agrícola**

Uma característica importante da agricultura da região é a ausência de sazonalidade da produção e o uso intensivo do solo. Este modelo de agricultura pode significar vários preparos do solo e aplicações dos mesmos agrotóxicos ao longo de

todo o ano. Segundo Mortari (comunicação pessoal), o período de maior pulverização está compreendido entre abril e junho.

As principais culturas agrícolas são batata, tomate e pimentão, que além de normalmente consumirem grande quantidade de agrotóxicos, pertencem a família das solanáceas e, por conseguinte apresentam suscetibilidade quase idêntica para as pragas e doenças, o que pode contribuir para dosagens ainda maiores de agrotóxicos. Entre estas culturas, destaca-se a produção de tomate, com 40% de toda a produção do Estado de Santa Catarina (Anuário do Estado de Santa Catarina, 1993). Considerando a área de plantio do tomateiro na bacia, com aproximadamente 1.500 ha, o uso potencial de carbofuran na dose de 50kg/ha (5% de i.a.) pode chegar a 2.450kg de ingrediente ativo.

Portanto, dois aspectos são muito importantes para o ambiente da bacia do Cubatão: o uso do solo e da água. O solo destina-se à produção de hortaliças, que é a principal forma de exploração agrícola do local, cuja produção destina-se ao abastecimento dos municípios da Grande Florianópolis. O uso da água, cuja captação e tratamento são realizados pela Companhia de Água e Saneamento de Santa Catarina - CASAN e abastece cerca de 500.000 habitantes da região. De toda a água captada (em média) 50% vem do rio Pilões e 50% vem do rio Cubatão, sendo que, junto a este último, existe uma grande área agrícola a montante do ponto de captação de água.

## **2.4. Legislação Ambiental**

A responsabilidade do registro e o controle de uso dos agrotóxicos pertence, em nível nacional, ao Ministério da Agricultura - MA e ao Instituto Brasileiro de Meio Ambiente - IBAMA, os quais devem respeitar as normas do

Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. No caso de Santa Catarina, a responsabilidade é conferida à Fundação do Meio Ambiente - FATMA.

Conforme a lei N<sup>o</sup> 7.802 de 11 de julho de 1989 e o decreto N<sup>o</sup> 98.816 de 11 de janeiro de 1990, os produtores, importadores e exportadores de agrotóxicos são obrigados a efetuar o registro de cada produto no Ministério da Agricultura. A portaria normativa N<sup>o</sup> 349 de 14 de março de 1990 dá competência ao IBAMA para emissão e renovação de registro, classificação de uso e avaliação dos agrotóxicos. Esta portaria indica os testes necessários para a emissão e renovação de registros, que são:

- a) teste de degradabilidade;
- b) biodegradabilidade imediata;
- c) biodegradabilidade em solos;
- d) teste para a avaliação de mobilidade; e
- e) teste para avaliação da adsorção/dessorção.

É importante salientar que todos esses testes são realizados em laboratório, com amostras deformadas de solo, sob condições ambientais controladas e, portanto, diferentes das condições de campo, o que mostra a necessidade de um protocolo para avaliação do risco ambiental.

Segundo a Fundação do Meio Ambiente - FATMA, em Santa Catarina são empregadas basicamente as seguintes leis, decretos e portarias para a fiscalização e proteção ambiental:

- a) Portaria N<sup>o</sup> 024/79, que enquadra os cursos d'água do Estado de Santa Catarina;
- b) Lei N<sup>o</sup> 5.793 de 15 de outubro de 1980, que dispõe sobre a proteção e melhoria da qualidade ambiental e dá outras providências;
- c) Decreto N<sup>o</sup> 14.250 de 05 de junho de 1981, que regulamenta dispositivos da lei N<sup>o</sup> 5.793/80, referente a proteção e a melhoria da qualidade ambiental;

- d) Lei N<sup>o</sup> 6.452 de 19 de novembro de 1984, que dispõem sobre o controle de agrotóxicos, pesticidas e outros biocidas no Estado e dá outras providências;
- e) Lei N<sup>o</sup> 7.602 /89, que dispõem sobre os agrotóxicos; e
- f) Resolução CONAMA N<sup>o</sup> 20 de 18 de junho de 1986, que estabelece a classificação das águas doces, salobras e salinas do território nacional.

Normalmente a fiscalização dos agrotóxicos é efetuada somente na indústria e, para realizá-la, o órgão fiscalizador dispõe apenas de um cadastro contendo apenas algumas informações básicas como o nome comercial da indústria produtora, ingredientes ativos produzidos ou importados e suas respectivas formulações, sem, entretanto, conter as quantidades que se destinam a distribuição no Estado.

Em casos de acidentes ambientais, a principal preocupação da fiscalização é com a contaminação das águas superficiais. Para realizar o trabalho de fiscalização, o órgão responsável baseia-se nos seguintes fatores: o tipo de substância poluente, seu grau de toxicidade, a proximidade do curso d'água e a classificação deste. As águas destinadas ao abastecimento público pertencem às seguintes classes:

- a) Classe 1 - águas destinadas:
  - ao abastecimento doméstico, após tratamento simplificado;
  - à proteção das comunidades aquáticas;
  - à recreação de contato primário (esqui aquático, natação e mergulho);
  - à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvem rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película;
  - à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

b) Classe 2 - águas destinadas:

- ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional;
- à proteção das comunidades aquáticas;
- à recreação de contato primário (esqui aquático, natação e mergulho);
- à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas;
- à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

#### **2.4.1. Enquadramento dos rios da bacia do Cubatão**

O enquadramento dos rios da bacia do Cubatão do Sul foi determinado pela Portaria Nº 024/79 da Secretaria de Estado do Planejamento e Coordenação Geral do Estado de Santa Catarina, a qual fez a seguinte distribuição:

- Classe 1: rio da Cachoeira, rio Mata Fome, rio Vargem do Braço, rio das Águas Claras, rio do Salto, rio das Antas, rio dos Porcos e rio Cachoeira do Sertão;
- Classe 2: rio Cubatão do Sul.

Para efetuar a fiscalização, o órgão responsável baseia-se no enquadramento do rio e nos padrões de qualidade da água. Estes padrões são valores que variam de acordo com a classificação de cada curso d'água. A Tabela 2.1 apresenta alguns índices de concentração máxima permitidas para organofosforados e carbamatos (ambos inibidores da acetilcolinesterase).

**Tabela 2.1 - Concentrações máximas para organofosforados e carbamatos**

Agrotóxicos	Classificação das águas		
	classe I	classe II	classe III
<b>Organofosforados</b>	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$
Malation	0,1	0,1	0,1
Paration	0,04	0,04	0,04
<b>Carbamatos</b>			
Carbaryl	0,02	0,02	0,02
organofosforados e carbamatos totais	10*	10*	100*

\* em Metil-Paration

Fonte: Resolução Conama Nº 20 de 18 de junho de 1986, artigos 4<sup>o</sup>, 5<sup>o</sup>, e 10<sup>o</sup>

A legislação é omissa sobre o composto carbofuran, que é tão tóxico quanto o Carbaryl, além de não apresentar índices para agrotóxicos no solo, o que poderia ser muito importante, pois, segundo SANTOS (1992), o solo é o último reservatório para muitos pesticidas, podendo posteriormente, os resíduos serem liberados para a atmosfera, águas subterrâneas, além de servirem como fonte de carbono e energia para os microrganismos.

## 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1. Síntese Histórica dos Agrotóxicos

O uso de substâncias para o controle de pragas e doenças vegetais é bastante antigo. De acordo com HAYES, citado por FREEDMAN (1990), os egípcios, por volta de 1550 a.C., usavam uma substância desconhecida para eliminar pulgas nas residências. Na China, por volta de 900 a. C., usavam-se sais de arsênio como inseticida. O poeta grego Homero (880 a.C.) escreveu sobre o herói mitológico Odysseus que, durante a sua viagem, usava enxofre “ardente” para purgar as entradas e salas das cortes. Na China, em 900 d.C., usavam-se inseticidas arsênicos para o controle de pragas.

PASCHOAL (1979) também cita que os escritos dos gregos, romanos e chineses, há mais de três mil anos, mencionavam o uso de substâncias químicas para o controle de insetos. De acordo com PASCHOAL (1979), o “uso moderno de pesticidas data de 1867, quando um produto chamado Verde Paris (aceto-arsenito de cobre) foi preparado comercialmente e usado contra um grande número de pragas. Após essa época outros produtos inorgânicos foram utilizados comercialmente, à base de arsênio, flúor, antimônio, bário, boro, cádmio, chumbo, mercúrio e tálio, além da calda sulfocálcica. Inseticidas de origem vegetal foram também bastante utilizados tais como: nicotina, estricnina, piretro e piretrina, retenona, entre outros.

Para BRADY (1989), foi após Pasteur ter descoberto que as doenças vegetais eram causadas por microrganismos que muitas pesquisas foram realizadas

com o objetivo de controlar esses microrganismos. Um exemplo é o uso da mistura de “Bordeaux” ou calda bordalesa (sulfato de cobre e cal), que posteriormente tornou-se popular. O uso da calda bordalesa em videiras, na França em 1885, tornou-se um substituto dos compostos sulfurados que, até então, eram usados na maioria dos casos (PELCZAR<sup>b</sup> et al., 1981).

E foi em 1874 que o pesquisador Othmar Zeidler sintetizou o composto orgânico DDT; porém somente em 1939, no início da II Guerra Mundial, é que Paul Müller descobriu as suas propriedades inseticidas, o que lhe conferiu o Premio Nobel de Química em 1948 (ZAMBRONE, 1986). Neste período, muitas substâncias foram sintetizadas para serem utilizadas como armas químicas.

“Em 1941/2 pesquisadores franceses e ingleses descobriram, quase que simultaneamente, as propriedades inseticidas do BHC, e no final da década de 40 os alemães introduziram os inseticidas organofosforados” (PASCHOAL, 1979). Após a descoberta do inseticida DDT e do herbicida 2,4 D em 1941, além do uso de máquinas agrícolas e outros insumos (fertilizantes), a agricultura passa para uma nova era, conhecida como “agricultura moderna”, que se caracterizava pelo emprego de pouca mão-de-obra no campo e grande emprego de insumos agrícolas.

A produção de agrotóxicos no período pós-guerra teve um crescimento muito elevado. Um exemplo é o dos EUA que, em 1945, produziu 28.000 toneladas de ingredientes ativos, subindo esse número, em 1974, para 643.000 toneladas, entre herbicidas, inseticidas e fungicidas ( FERRARI, 1985).

Muitas armas químicas perderam sua função no pós-guerra e, desse modo, muitas substâncias foram sendo incorporadas em outra batalha que se realizava agora no campo agrícola; era de luta contra os insetos, doenças e plantas daninhas. Num primeiro momento, esta agricultura moderna causou a expectativa do controle total sobre as pragas das lavouras, mas não tardou para que o homem fosse perceber que os seres vivos, principalmente os insetos, iriam reagir. Começaram, então, a surgir espécies resistentes aos agrotóxicos, exigindo, assim, que a indústria

agroquímica colocasse novos produtos no mercado e que o agricultor passasse a aplicar os produtos em doses cada vez maiores.

No ano de 1956, a empresa norte americana Union Carbide lança no mercado um novo tipo de produto (inseticida, acaricida e nematicida), o carbamato, cuja formulação comercial era conhecida como carbaryl ou sevin (PASCHOAL, 1979). Mas para cada novo produto, mais pragas tornavam-se resistentes, além do mundo passar a viver com um outro problema até então desconhecido, o da contaminação do ambiente por agrotóxicos orgânicos sintéticos.

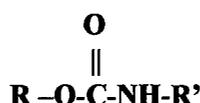
“Três problemas ameaçam limitar a contínua utilização de pesticidas. Primeiro porque alguns organismos transmissores de doenças (sobretudo insetos) têm desenvolvido resistência aos agentes químicos, o que exige maiores dosagens ou desenvolvimento de novos compostos químicos em substituição àqueles aos quais os organismos já se tornaram resistentes. Segundo, porque alguns pesticidas não são biodegradáveis e tendem a persistirem, por anos, no meio ambiente. Tal situação conduz ao terceiro problema que consiste nos efeitos prejudiciais aos outros organismos, além das pragas a que se destinam” (BRADY, 1989).

De acordo com FERRARI (1985), no Brasil, o uso de agrotóxicos foi intenso após a década de 60 quando se empregava uma série de compostos inorgânicos e organo-metálicos extremamente perigosos, principalmente à base de arsênio e mercúrio, os quais foram proibidos a partir de 1975. Entretanto, no mesmo ano, o II Plano Nacional de Desenvolvimento - II PND condiciona o recurso do crédito rural a compra de agrotóxicos, ou seja, define uma cota de agrotóxicos para cada financiamento. Dessa forma, na década de 80, o país passa a ser o quarto consumidor mundial de agrotóxicos (Brasil, 1997).

Somente em 1984, com a lei dos agrotóxicos, é que se configura uma nova etapa para a utilização desses produtos. Entretanto, até hoje, é baixo o nível de informação sobre o uso dos agrotóxicos nas lavouras brasileiras. Isso acontece porque os órgãos ambientais têm uma estrutura precária e ineficiente para responder aos problemas ambientais dessa ordem.

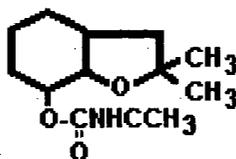
### 3.2. Carbofuran

O carbofuran é um inseticida do grupo dos carbamatos, sendo que estes são ésteres do ácido N-metilcarbâmico e N-N-dimetilcarbâmico e chamados respectivamente de N-metilcarbamatos e N-N-dimetilcarbamatos (GALLO et al., 1988). A Figura 3.1 apresenta a estrutura molecular geral dos carbamatos.



**Figura 3.1 – Estrutura molecular dos carbamatos**  
**Fonte: Gallo et al., 1988.**

O carbofuran é conhecido pelo nome químico de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-benzofurano-7-yl-metilcarbamato (IUPAC) e 2,3-dihidro-2,2-dimetil-benzofuranil metilcarbamato (C.A.). Seu número de registro no CAS é: 1563-66-2; sua fórmula molecular é  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3$  (Figura 3.2); apresenta um peso molecular de 221,26 e um ponto de fusão na faixa de 150-153°C. Em seu estado natural é um sólido branco, com odor levemente fenólico; decompõe-se em temperaturas superiores a 150°C. (HOWARD et al., 1989; HAWK e KAHN, 1976; e GALLO et al., 1988).



**Figura 3.2 – Fórmula estrutural do carbofuran.**  
**Fonte: HAMK & KHAM, 1976.**

Segundo HOWARD et al. (1989), a principal fonte de carbofuran para o meio ambiente é na forma de inseticida, o qual é aplicado normalmente da formulação granulada e incorporado ao solo.

O carbofuran, no ambiente, forma vários derivados ou metabólitos (HOWARD et al., 1989; HAWK e KAHN, 1976; KRAUSE, 1979; KOK et al., 1992) por duas rotas principais: *hidrólise do éster* carbamato para um fenol e/ou *oxidação progressiva* dos grupos metílicos no anel furanil com a formação de álcoois e cetonas correspondentes às moléculas originais.

No caso dos solos, os principais derivados ou metabólitos são: 3-hidroxicarbofuran; 3-cetocarbofuran e carbofuran fenol. Desses derivados, o que apresenta maior estabilidade química no ambiente é o 3-hidroxicarbofuran. Essas transformações dependem evidentemente do meio em o inseticida se encontra (ar, solo, água) e das condições ambientais (temperatura, pH, intensidade luminosa, pressão) (MAcGARVEY, 1993).

- A) 2,3 -dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranil n-metil-carbamato: **carbofuran**  
 B) 2,3 -dihidro-2,2-dimetil-3-hidroxi-7-benzofuranil n-metil-carbamato: **3 hidroxi-carbofuran**  
 C) 2,3 -dihidro-2,2-dimetil-3-ceto-7-benzofuranil n-metil-carbamato: **3 ceto-carbofuran**  
 D) 2,3 -dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranol: **fenol**  
 E) 2,3 -dihidro-2,2-dimetil-3,7-benzofuranodiol 1: **3 hidroxi-7-fenol**  
 F) 2,3 -dihidro-2,2-dimetil-3-oxo-benzofuranol: **3-ceto-7-fenol**

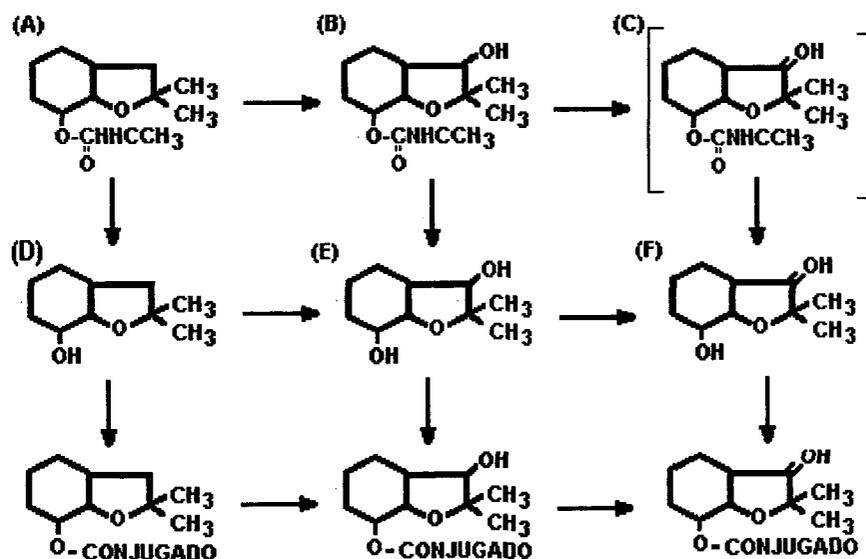


Figura 3.3 carbofuran e os seus principais metabólitos, fonte: Hawk & Khan, 1994

### 3.2.1. Efeito do carbofuran nos organismos vivos

O carbofuran, assim como os demais carbamatos, é um inibidor da enzima acetilcolinesterase. Quando o mesmo é absorvido pela pele, por ingestão ou inalação, provoca um acúmulo de acetilcolina nas sinapses nervosas, desencadeando uma série de efeitos parassimpaticomiméticos. A diferença básica entre os carbamatos e os organofosforados, que também são inibidores da acetilcolinesterase, é que, no primeiro caso, o processo é reversível, porém as intoxicações podem ser igualmente graves (Brasil, 1997).

#### Quadro 3.1 – Modo de ação dos organo-fosforados e carbamatos

- Inibidores da colinesterase
  - No sistema nervoso central
  - No plasma
  - Nos glóbulos vermelhos
  - Em outros órgãos
- Não se acumulam no organismo. É possível o acúmulo de efeitos

Fonte: OPAS, 1997

Segundo FREEDMAN (1980), o carbofuran é altamente tóxico para aves, como indicam os seguintes valores de  $DL_{50}$ -oral<sup>1</sup>: patos (0,2-0,7mg/kg), passarinhos pequenos (0,4-6mg/kg), galos silvestres e faisão (1,7 - 5mg/kg), falcão americano (0,6mg/kg) e coruja do campo (1,9mg/kg). Este fato pode ser agravado pelo tipo de formulação. No caso dos granulados, cada grão pode conter 0,0032mg de carbofuran. O consumo de 1-5 grãos pode ser fatal para pássaros com o hábito de ingerir sementes.

---

<sup>1</sup>  $DL_{50}$  - (DL -dose letal) representa a quantidade de tóxico por unidade de peso capaz de matar 50% da população da espécie utilizada nos testes, usualmente expressa em mg/kg em dose dermal ou oral (GALLO et al., 1988).

No caso de solos inundados, típicos de lavouras de arroz irrigado (muito comuns em Santa Catarina), o risco torna-se grande, principalmente em águas ácidas onde o carbofuran é hidrolisado mais lentamente. Em pH 9,5, apenas 0,2 dias (4,8 horas) são suficientes para reduzir pela metade a concentração inicial; entretanto se o meio tiver um pH 5,2, este tempo de hidrólise vai para 1.700 dias (FREEDMAN, 1980).

De acordo com FERRARI (1985), o carbofuran “é sujeito a restrição de uso nos EUA por seus efeitos sobre a vida aquática e a fauna silvestre, e por sua alta toxicidade aguda oral, dermal e inalatória”.

Segundo FREEDMAN (1990), na América do Norte, ocorreram sérios casos de intoxicações envolvendo carbofuran:

“ 1. incidentes envolvendo a ingestão de carbofuran granulado:

- a. Em maio de 1984, mais de 2.000 *Calcarius lapponicus* foram mortos em Saskatchewan;
- b. Em setembro de 1993, estima-se que morreram 500 a 1.200 pássaros comedores de sementes, principalmente representantes das espécies *Passerculus sandwichensis* e *Brassica rapa* var. rapifera e *Raphanus sativus* na Colúmbia Britânica (Canadá);
- c. Em abril de 1990, mais de 200 passarinhos morreram em lavouras de milho na Virginia (EUA);

2. Incidentes envolvendo área inundadas poluídas por carbofuran:

- a. Em dezembro de 1973, 60 patos de calda longa (*Anās acuta*) e patos selvagens (*A. platyrhynchus*) foram mortos na Colúmbia Britânica;
- b. De novembro de 1994 a janeiro de 1995, mais de 80 patos de calda longa, patos selvagens e marrecos de assas verdes foram mortos na Colúmbia Britânica;
- c. De outubro a dezembro de 1975, mais de 1.000 marrecos de assas verdes foram mortos durante as irrigações (por inundação) de lavouras de nabos. As mortes ocorriam poucas horas após a inundação da lavoura;

[...]

- f. Entre de 1984 e 1988, 22 incidentes, totalizando 550 pássaros mortos, em tratamento de lavoura de arroz.

3. Incidentes envolvendo carbofuran na forma de “flowable” em lavouras com irrigação por inundação.

- a. Em março de 1974, 2.450 patos selvagens morreram um dia após a aplicação do carbofuran em lavoura de alfafa na Califórnia (EUA);

[...]

- f. Em abril de 1985, 150 patos selvagens e 110 gansos do Canadá foram mortos em lavouras de alfafa em Oklahoma (EUA);
- g. Em junho de 1986, 45 gaivotas morreram após comerem gafanhotos contaminados por carbofuran em Saskatchewan<sup>2</sup>.

Estes relatos mostram apenas uma parte dos incidentes envolvendo o inseticida carbofuran. Esta série de problemas foi tão preocupante que, em 1990, a União Americana de Ornitologia se manifestou para banir o uso do carbofuran nos EUA.

### 3.2.2. Uso agrônômico do carbofuran

De acordo com GALLO et al. (1988), o carbofuran é um inseticida, acaricida e nematicida sistêmico, comercialmente conhecido como Furadan, Diafuran e Curaterr, utilizado em formulação granulada, na dosagem de 1 a 2kg i.a<sup>2</sup>/ha, e em formulação de suspensão líquida ou “flowable”, na dosagem entre 1 a 2L/100kg de semente.

O carbofuran está disponível no mercado brasileiro na formulação granulada, com 5% de ingrediente ativo, e em suspensões líquidas (“flowable”), com 75% de ingrediente ativo. Em 1996, a produção nacional para as formulações granulada e “flowable” foram respectivamente 270.000 e 250.00t de ingredientes ativos. Este total engloba todas as quatro indústrias produtoras no país (HOKKO, comunicação pessoal, 1997).

A quantidade empregada no controle de pragas (Quadro 3.2) varia muito de acordo com o grau de infestação da lavoura e com a cultura, desde 15kg/ha em amendoim a 80kg/ha (4kg i.a./ha) como nos casos da banana e do tomate.

---

<sup>2</sup> i.a. - ingrediente ativo, é a substância com ação inseticida

**Quadro 3.2 - Recomendações agrônômicas do carbofuran**

Culturas	Pragas	doses* (kg/ha)
Algodão	Pulgão ( <i>Aphis gossypi</i> )	30 - 40
	Trips ( <i>Caliothrips spp, Trips tabaci</i> )	
	Broca ( <i>Eutinobothrus brasiliensis</i> )	40 -50
	Nematóides ( <i>Rotilenchulus reniformes</i> )	
Arroz irrigado	Bicheira do arroz ( <i>Oryzophagos oryzae</i> )	15 - 20
Amendoim	Tripés ( <i>Enneothrips flavens</i> )	15 - 20
Banana	Moleque da bananeira ( <i>Cosmopolites sordidus</i> )	50 - 80 *
Batata	Lagarta rosca ( <i>Agrotis ipsilon</i> )	40 -60
	Pulgão verde ( <i>Mysus persicae</i> )	
	Traça da batatinha ( <i>Phythorimaea operculella</i> )	
	Larva arame ( <i>Conoderus sp</i> )	
	Bicho tromba ( <i>Phydenus sp</i> )	
	Pulga do fumo ( <i>Epitrix sp</i> )	
	Vaquinhas ( <i>Disbrotica sp, Epicauta sp</i> )	
	Pulgão da raiz ( <i>Macrosiphum sp</i> )	
Nematóides ( <i>Melaidogyne sp, Pratylenchus sp</i> )		
Café	Bicho mineiro ( <i>Perileucoptera coffeella</i> )	10 - 30 **
	Cochonilhas ( <i>Coccus viridis</i> )	
	Cigarra do cafeeiro ( <i>Fidicina spp, Quesada spp</i> )	
Cana-de-açúcar	Broca da cana ( <i>Diatrea saccharalis</i> )	30
Cenoura	Nematóides ( <i>Melaidogyne javanica</i> )	80
Feijão	Trips do fumo ( <i>Trips tabaci</i> )	
Fumo	Lagarta rosca ( <i>Agrotis ipsilon</i> )	15-20
	Pulga do fumo ( <i>Epitrix sp</i> )	4 **
	Nematóides ( <i>Melaidogyne sp</i> )	
Milho	Lagarta elasma ( <i>Elasmopalpus lignosellus</i> )	30
	Lagarta do cartucho ( <i>Spodoptera frugiperda</i> )	20 -30
	Nematóides ( <i>Pratylenchus sp</i> )	60
	Cigarrinha das pastagens ( <i>Deois flavopicta</i> )	20
Repolho	Traça ( <i>Plutella macullipennis</i> )	40
Tomate	Vaquinha verde amarela ( <i>Diabrotica speciosa</i> )	40 - 60
	Nematóides ( <i>Melaidogines sp</i> )	60 -80
Trigo	Lagarta elasma ( <i>Elasmopalpus lignosellus</i> )	15-20
	Pulgão verde ( <i>Schizaphis graminum</i> )	20

\* dose em kg de produto comercial com 5% de i.a.

\*\* unidade em g/cova, dose do produto comercial

fontes: Compêndio agrícola, 1995; FMC, 1979

De acordo com o Quadro 3.2, percebe-se a importância do uso do carbofuran, devido a sua recomendação para um número expressivo de culturas de grande importância comercial, bem como sua recomendação para controle de diversas pragas.

### 3.2.3. Propriedades físico-químicas do carbofuran

Os parâmetros físico-químicos do carbofuran, sejam eles determinados experimentalmente ou estimados matematicamente, bem como sua comparação com outros agrotóxicos, são necessários para conferir melhor interpretação de cada valor aos padrões ou parâmetros de referência. A Tabela 3.1, proposta por WAUCHOPE et al., citado por HONEYCUTT e SCHABACKER (1994), serve como indicativo para os agrotóxicos orgânicos.

**Tabela 3.1 - Terminologia descritiva e faixas para as propriedades biológicas e químicas dos agrotóxicos orgânicos proposta por Wauchope.**

Terminologia para classificação	caráter ácido pKa	solubilidade mg/l	volatilidade mmHg x 10 <sup>-6</sup>	reatividade com o solo Koc	longevidade (meia-vida) dias
muito curta ou muito baixa	> 8	< 10	< 1	< 10 <sup>2</sup>	< 10
curta ou baixa	8 - 6	10 - 10 <sup>2</sup>	1 - 10	10 <sup>2</sup> - 10 <sup>3</sup>	10 - 30
moderada	6 - 4	10 <sup>2</sup> - 10 <sup>3</sup>	10 - 10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup> - 10 <sup>4</sup>	30 - 90
alta ou longa	4 - 2	10 <sup>3</sup> - 10 <sup>4</sup>	10 <sup>2</sup> - 10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup> - 10 <sup>5</sup>	90 - 180
muito alta ou muito longa	< 2	> 10 <sup>4</sup>	> 10 <sup>3</sup>	> 10 <sup>5</sup>	> 180

Fonte: WEBER, J. B., 1994.

#### 3.2.3.1 Tempo de meia-vida

Para HONEYCUTT et al., (1994), a longevidade dos agrotóxicos é expressa em relação à de meia-vida da molécula parenteral, sob as condições normais de uso na região em que o produto está sendo empregado.

GALLO et al. (1988) conceituam a meia-vida de um pesticida como o tempo necessário para que a concentração do ingrediente ativo seja reduzida pela metade, estimando-se, assim, a sua permanência no ambiente sob determinadas

condições. Para o carbofuran, foram encontrados diversos valores de meia-vida, conforme mostra a Tabela 3.2.

**Tabela 3.2 - Valores de tempo de meia-vida para o carbofuran**

meia-vida (dias)	meio	referência
2-72	solo	HOWARD et al., 1989
2-86	solo inundado	HOWARD et al., 1989
17	solo	NCSR, 1997
37	solo	NCSR, 1997
40	solo	NCSR, 1997
43	solo	NCSR, 1997
48	solo	NCSR, 1997
50	solo	WEBER, 1996
50	solo	NCSR, 1997
92	solo	NCSR, 1997

A diferença tão grande na meia-vida do carbofuran está ligada diretamente à taxa de degradação da molécula. Quando se refere a hidrólise como o principal processo de degradação, esta taxa é diretamente proporcional ao pH do meio.

HOWARD (1989) encontrou os seguintes valores para hidrólise em água: (meia-vida) 690, 8,2 e 1 semana para pH 6,0, 7,0 e 8,0 respectivamente. Isto mostra que, em meio ácido, o carbofuran torna-se bastante persistente.

A persistência do produto no ambiente está ligada diretamente com a meia-vida. Assim, de acordo com a classificação proposta por Wauchope (Tabela 3.1), o carbofuran (assim como a maioria dos carbamatos) possui uma meia-vida curta, podendo ser moderada em alguns casos.

### 3.2.3.2 Coeficiente de partição octanol/água ( $k_{ow}$ )

O coeficiente de partição octanol/água ( $k_{ow}$ ) é definido como a relação entre a concentração de uma dada substância na fase de n-octanol saturado em água e sua concentração na fase aquosa saturada em n-octanol. Os valores de  $k_{ow}$  não possuem unidade e podem ser expressos na forma logarítmica, ou seja,  $\log k_{ow}$ , que é constante para cada substância a uma dada temperatura. Entretanto, não se deve confundir o  $k_{ow}$  como sendo a solubilidade da substância em octanol dividida pela solubilidade da substância em água, pois, não há o efeito da partição entre a fase aquosa e a fase orgânica.

O  $k_{ow}$  tem sido considerado por alguns autores (CALVET, 1980; LARSON e WEBER, 1994) como um dos parâmetros mais importantes nos estudos do destino de moléculas orgânicas no ambiente, uma vez que ele apresenta a tendência da molécula em se particionar entre a fase orgânica e a fase aquosa. Na Tabela 3.3 são apresentados alguns valores de  $k_{ow}$ .

**Tabela 3.3 - Coeficiente de partição -  $k_{ow}$  para o carbofuran**

Coeficiente de Partição		Temperatura	Referência
$k_{ow}$	$\log k_{ow}$	°C	
25,70	1,41	20	NCSR, 1997
39,81	1,60	NR	NCSR, 1997
42,65	1,63	NR	NCSR, 1997
17 - 26	1,23 - 1,41	20	NCSR, 1997
208,92	2,32	NR	HOWARD et al., 1989
208,92	2,32	NR	NCSR, 1997

### 3.2.3.3 Pressão de vapor

Em qualquer temperatura, as moléculas de uma dada substância em fase líquida tendem a escapar desta fase para a fase gasosa. Isso ocorre devido à transmissão de energia do meio para a substância, aumentando, assim, a energia

cinética das moléculas. A este processo chama-se volatilização, vaporização ou evaporação (LAVORENTI, 1996). Desse modo, se for colocada uma solução de inseticida num recipiente hermeticamente fechado, a pressão final será resultado da pressão parcial do gás preexistente e da pressão parcial das moléculas do inseticida na forma de vapor. Esta pressão que surge num estado de equilíbrio saturado é chamada de pressão de vapor - PV do inseticida (SHWARZENBACH et al., 1993).

A pressão de vapor é diretamente proporcional à temperatura, sem entretanto indicar a taxa de volatilização da substância. Mesmo assim, serve para avaliar a distribuição, o transporte e a transferência no ambiente.

**Tabela 3.4 - Valores de pressão de vapor para o carbofuran em diferentes temperaturas**

Pressão de Vapor		Temperatura	Referência
mPa	mm Hg x 10 <sup>-3</sup>	em °C	
0,082*	0,62	25	NSCR, 1997
0,647*	4,85	25	NSCR, 1997
0,800	6,00*	-	HONEYCUTT e SCHABACKER, 1994
0,687*	6,50	20	NSCR, 1997
1,200	8,30*	25	HOWARD, 1989
1,171*	8,78	25	NSCR, 1997
1,500*	11,25	20	NSCR, 1997
2,670*	20,03	33	NSCR, 1997
2,700*	20,25	33	NSCR, 1997
2,700*	20,25	33	NSCR, 1997

\* unidade original da referência, unidade correspondente, foi convertida pelo autor.

### 3.2.3.4 Solubilidade em água

A solubilidade em água de uma substância qualquer pode ser definida como a taxa máxima que o soluto se dissolve em água pura a uma determinada temperatura. Acima dessa concentração, no caso de uma substância sólida, formar-se-á uma solução aquosa saturada e uma fase sólida (na forma de precipitado). Apesar

da solução aquosa do solo não apresentar as mesmas características da água pura, a solubilidade é o mais importante parâmetro utilizado para estudar o transporte e o destino das moléculas no ambiente, pois, quanto mais hidrofílica for a substância em questão, maior será a sua distribuição na água dos diferentes compartimentos do ciclo hidrológico (SHWARZENBACH et al., 1993). Alguns valores de solubilidade são apresentados na Tabela 3.5.

**Tabela 3.5 - Solubilidade do carbofuran em água, em diferentes temperaturas**

Solubilidade em ppm*	Temperatura em °C	Referência
291	10	NSCR, 1997
320	19	NSCR, 1997
320	25	Manual of Pesticides, 1992
650	20	NSCR, 1997
700	25	HOWARD et al., (1989)
375	30	NSCR, 1997

ppm - parte por milhão ou mg/l

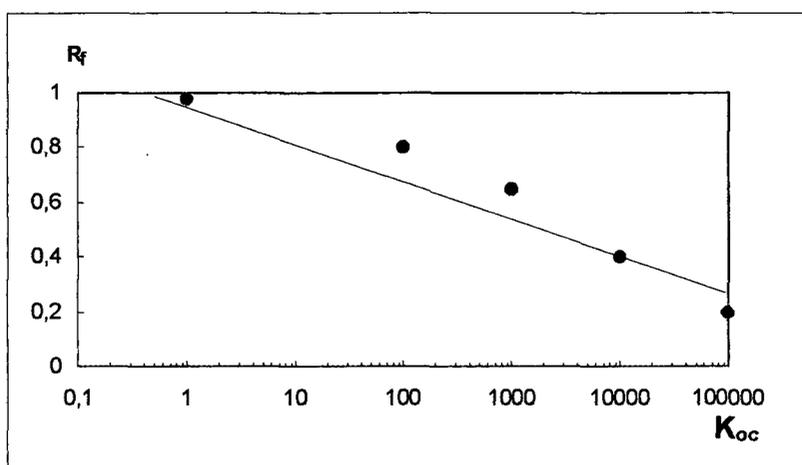
### 3.2.3.5 Coeficiente de afinidade com o solo $k_{oc}$

No caso de solos e sedimentos, em função dos diferentes teores de matéria orgânica nas suas composições, o  $k_{oc}$  tem sido usado como uma forma de simplificar o processo de sorção, partindo-se da hipótese que somente o carbono orgânico é ativo nesse processo (LARSON e WEBER, 1994). A associação do solo com substâncias orgânicas apolares ou de baixa polaridade freqüentemente resulta num equilíbrio de adsorção quase linear, sendo a magnitude dessa adsorção diretamente associada com o conteúdo de carbono orgânico do solo (WEBER et al., 1991). De acordo com HOWARD (1989), o carbono orgânico é o fator mais importante para substâncias que não se dissociam em meio aquoso.

Para LAVORENTI (1997), o  $k_{oc}$  pode ser relacionado com a matéria orgânica do solo, entretanto é um coeficiente que descreve a adsorção de substâncias

orgânicas não polares pelo carbono orgânico do solo, baseado apenas nas propriedades da molécula e, portanto pode ser usado para comparar as quantidades relativas de adsorção de diferentes agrotóxicos.

Em estudos que relacionaram os valores de  $k_{oc}$  com os valores de relações de frentes -  $R_F$  em cromatografia de camada delgada, usando solo como fase estacionária (Figura 3.2), o carbofuran foi classificado como muito móvel e móvel para solos do tipo areia, areia-siltosa, franco-arenoso e franco-siltoso, e moderadamente móvel para argilo-siltoso e franco-argilo-siltoso (HOWARD, 1989).



**Figura 3.4 – Relação entre  $R_f$  e  $K_{oc}$  de compostos não iônicos adaptado de Weber (1994)**

A adsorção de compostos apolares como o carbofuran depende diretamente do conteúdo de carbono orgânico da fase adsorvente, da matéria orgânica e do coeficiente de adsorção baseado no carbono orgânico, e praticamente independente do tipo de solo (Tabela 3.6) Como os ensaios para a determinação da adsorção são complicados e trabalhosos, pode-se utilizar as propriedades do agrotóxico como solubilidade em água e  $k_{ow}$  para estimar valores de  $k_{oc}$  (WEBER, 1994; SHWARZENBACH et al., 1993; CALVET, 1980).

**Tabela 3.6 - Valores de  $k_{oc}$  e  $\log k_{oc}$  para o carbofuran em diferentes condições ambientais**

$k_{oc}$	$\log k_{oc}$	Condições Ambientais				Referências
		kd	m.o.%	pH	solo	
9,7	0,99	0,096	1,7	6,9	areia	NCSR,1997
13,4	1,13	0,305	3,9	4,9	franco siltoso	NCSR,1997
25,7	1,41	1,080	5,2	7,1	franco	NCSR,1997
28	1,45	-	-	-	-	NCSR,1997
29	1,46	1,250	7,3	5,6	franco arenoso	WEBER, 1994
30	1,48	-	-	-	-	NCSR,1997
31	1,49	0,560	3,1	6,1	franco-arenoso	NCSR,1997
40	1,60	-	-	-	-	NCSR,1997
55	1,74	-	-	-	-	NCSR,1997
60	1,78	-	0,68	-	-	HOWARD, 1989
160	2,20	-	2,01	-	-	HOWARD, 1989

### 3.3. Propriedades Físico-Químicas dos Componentes do Solo

O solo é considerado como um sistema dinâmico e heterogêneo, que consiste em três fases distintas: uma fase sólida (cerca de 50%), constituída de componentes orgânicos e inorgânicos, uma fase líquida (aproximadamente 25%) e uma fase gasosa (25%). As fases líquida e gasosa é que servem como os principais meios de transporte das substâncias solúveis e voláteis no solo. A fase sólida, por sua vez, será a responsável pela retenção e armazenamento dos agrotóxicos, ou seja, pelos fenômenos de sorção (absorção e adsorção). Estes fenômenos dependem diretamente da granulometria, e principalmente do teor de argila e da quantidade de matéria orgânica do solo (BLACK, 1975; BRADY, 1989; LAVORENTI, 1996). De acordo com BOLAG (1996), quanto maior o tempo de adsorção, mais difícil será a dessorção, possibilitando que a substância em questão atinja um nível de “resíduo ligado”.

### 3.3.1. Potencial hidrogeniônico (pH)

O pH indica a concentração de íons de hidrogênio –  $\text{H}_3\text{O}^+$  numa solução aquosa. O índice pH é definido como o logaritmo do inverso da concentração molar dos íons de hidrogênio numa solução, ou seja:

$$\text{pH} = \log \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (5.1)$$

onde:

pH - é o índice de concentração de  $\text{H}_3\text{O}^+$  (varia de 0-14)

$[\text{H}_3\text{O}^+]$  - concentração molar de  $\text{H}_3\text{O}^+$

Assim, quando uma solução tiver:

- pH < 7, diz-se que o meio é ácido;
- pH = 7, diz-se que o meio é neutro;
- pH > 7, diz-se que o meio é alcalino (ou básico).

No caso dos solos, a acidez pode ser *ativa*: quando se refere a concentração de íons de  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{Al}^{3+}$  dispersos na solução aquosa do solo; *trocável*: quando se refere às concentrações de íons de  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{Al}^{3+}$  adsorvido aos colóides de argila e matéria orgânica; e acidez *não-trocável*: quando se refere à acidez (titulável) que ainda permanece no solo após a remoção da acidez trocável. O somatório de todos esses tipos de acidez resulta na acidez *potencial* ou *total* (BRADY, 1989; LOPES & GUIDOLIN, 1989).

Os íons  $\text{Al}^{3+}$  são referidos como ácido devido a seu comportamento quando na solução do solo, pois, em contato com a água, o íon  $\text{Al}^{3+}$  forma hidróxido de alumínio (precipitado) retirando o íons  $\text{OH}^-$  e liberando  $\text{H}_3\text{O}^+$  da água, conforme é mostrado simplificadaamente na reação abaixo:



O pH é uma das características mais importante do solo, tendo um efeito significativo no comportamento dos carbamatos, pois, os mesmos são instáveis em meios alcalinos (BRADY, 1989; LOPES e GUIDOLIN, 1989).

Substâncias neutras ou não iônicas, como é o caso do carbofuran, se comportam diferentemente daquelas ácidas ou básicas. Um composto orgânico neutro, na presença de um campo elétrico, pode estar sujeito à “polarização temporária”, a qual contribui para a adsorção em uma superfície carregada (colóides de argilas). A disponibilidade de elétrons móveis, tais como os elétrons  $\pi$  no anel benzeno, influencia a polarização de uma molécula neutra. Assim, a adsorção de agrotóxicos neutros em superfícies carregadas pode aumentar proporcionalmente ao tamanho molecular bem como pela presença de grupos aromáticos na molécula (LAVORENTI, 1996; BRADY, 1989).

### 3.3.2. Teor e tipo de argilas

As partículas minerais do solo estão divididas em grupos de frações granulométricas (Quadro 3.3). Existem vários sistemas de classificação destas partículas como: do Instituto Britânico de Padrões, da Sociedade Internacional de Ciência do Solo, do Departamento de Agricultura dos EUA e do Departamento de Administração de Estradas dos EUA.

**Quadro 3.3 - Classificação brasileira da granulometria das partículas de solo**

classe	diâmetro das partículas em mm	
	ANDA <sup>1</sup>	SBCS <sup>2</sup>
cascalho	> 2	> 2
areia grossa	2 - 0,2	2 - 0,2
areia fina	0,2 - 0,02	0,2 - 0,05
silte	0,02 - 0,002	0,05 - 0,002
argila	< 0,002	< 0,002

ANDA - Associação Nacional de Difusão de Adubos e Corretivos Agrícolas

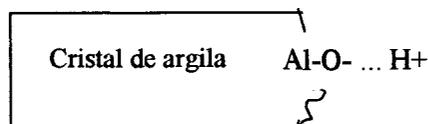
SBCS - Sociedade Brasileira de Ciência do Solo

(1 - Lemos e SANTOS, 1984; 2 - LOPES e GUIDOLIN, 1989).



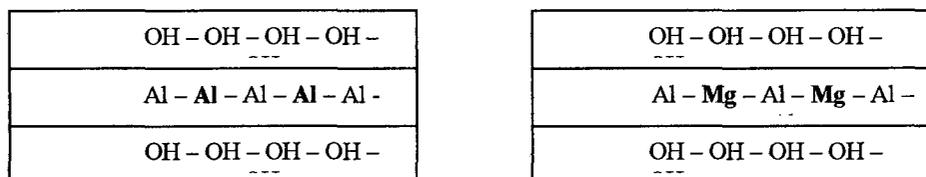
Geralmente os minerais de argilas são carregados negativamente devido aos seguintes fenômenos:

- a) faces quebradas dos cristais de argila - quando um cristal se quebra (Figura 3.6), alguns grupos hidroxílicos - OH<sup>-</sup> podem ficar expostos; o hidrônio - H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> destes radicais pode ser facilmente trocados por outro cátion;



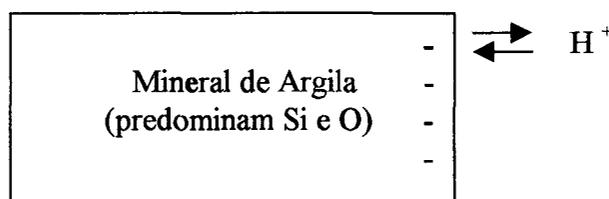
**Figura 3.7 – Representação de uma fase quebrada de um cristal de argila.**

- b) substituição isomórfica - principalmente para as argilas do tipo 2:1, como as montmorilonitas, alguns íons Al<sup>3+</sup> dos octaedros são substituídos por Fe<sup>2+</sup> ou Mg<sup>2+</sup>; cada substituição resulta numa carga negativa (Figura 3.7);



**Figura 3.8 – Substituição isomórfica em minerais de argila**

- c) dissociação do grupo OH - a presença do grupo OH nas bordas de um cristal de argila ou na matéria orgânica pode levar à dissociação do H<sup>+</sup> (Figura 3.8). As cargas oriundas da dissociação dos radicais orgânicos (carboxílicos, fenólicos) e minerais (óxidos) são diretamente dependentes do pH do solo; assim, esse fenômeno é mais importante em pH elevados.



**Figura 3.9 – Representação de um colóide de argila, baseado em Brady, 1989**

Devido à substituição isomófica do  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  nas camadas tetraédricas e de  $\text{Al}^{3+}$  por octaédricas, as argilas são carregadas negativamente. Normalmente a sua capacidade de troca de cátions varia entre 2 e 200eq-mg/100g de solo. Tais cargas são neutralizadas por cátions hidratados trocáveis, cujas trocas são influenciadas pelo aumento do raio molecular e pelo grau de hidratação da molécula.

### 3.3.2.1 Colóides de argilas

As partículas coloidais, convencionalmente, são aquelas menores de 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Uma vez que as partículas de argilas atingem no máximo 2 $\mu\text{m}$  de diâmetro, nem todas as suas partículas são estritamente coloidais; mesmo assim, as partículas maiores possuem características coloidais. Essas partículas apresentam várias propriedades físicas, tais como:

- a) Plasticidade - é maleabilidade e capacidade de moldagem, decorrente da natureza da conformação achatada das partículas de argilas e da influência lubrificadora. Esta plasticidade, que é comum para solos com mais de 15% de argila, depende do teor de umidade do solo. Tem-se um limite de plasticidade inferior e outro superior.
- b) Coesão - é um aumento aparente da atração mútua das partículas coloidais quando o teor de água do solo é reduzido, sendo o hidrogênio a principal via de ligação entre as partículas de argila e a água.
- c) Dilatação e Contração - referem-se a capacidade de expansão das argilas; assim, em argilas do tipo 2:1, pode ocorrer uma dilatação considerável após um solo ser irrigado. Na estiagem prolongada esse mesmo solo poderá apresentar várias e profundas fendas; no caso de chuva ou irrigação após prolongada estiagem, a infiltração de água é rápida num primeiro momento e, posteriormente, em virtude da dilatação, o solo torna-se mais impermeável.

d) Dispersão e Flocculação - esta é uma condição típica de dispersão coloidal diluída em água, ou seja, as partículas tendem a se repelirem entre si, permitindo, assim, que cada uma delas possa agir independentemente das outras. Essa condição é dada pelo tamanho das partículas, pelas cargas negativas e pelo grau de hidratação. A dispersão é diretamente proporcional ao pH do solo quando as partículas estão no seu máximo de eletronegatividade.

### **3.3.3. Matéria orgânica**

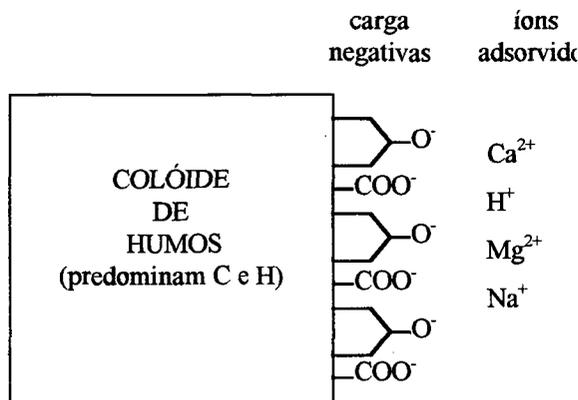
A fonte de origem primária da matéria orgânica do solo é formada pelos vegetais, principalmente raízes, e em menor quantidade pelos tecidos das folhas e caules. A fonte de origem secundária é formada por animais; alguns, como as minhocas, centopéias, formigas, entre outros, desempenham um papel importante na mudança de localização e incorporação de resíduos vegetais no solo. Após a morte desses seres vivos, a decomposição promovida pelos microrganismos será a principal responsável por agregar esse tecido animal à matéria orgânica do solo. Por definição, o húmus é uma mistura complexa e muito resistente formada por substâncias amorfas de cor castanho ou castanho-escuro que foram modificadas a partir de tecidos originais ou sintetizados por diversos microrganismos do solo. Os tipos de húmus são divididos em dois grandes grupos: substâncias não húmicas e húmicas (BRADY, 1989; LAVORENTI, 1996; BLACK, 1975).

As substâncias não húmicas são quimicamente bem definidas, normalmente sem cor; a maioria é formada por compostos de baixo peso molecular como carboidratos, hidrocarbonos, álcoois, aldeídos, amino-ácidos, resinas, ácidos alifáticos e aromáticos. Comparados com as substâncias húmicas todos possuem um peso molecular muito inferior (LAVORENTI, 1996).

As substâncias húmicas são formadas por um material de ocorrência natural, excessivamente variável e heterogêneo, de natureza alifática e aromática. A cor varia entre a amarela e a preta; quanto à solubilidade em diferentes pHs, podem ser divididas em: *ácidos fúlvicos*, com baixo peso molecular e de cor mais clara, solúveis em meio ácido ou básico; *ácidos húmicos*, com peso molecular e cor intermediários, solúveis em meio ácido e insolúveis em meio alcalino; e *humina*, com peso molecular mais elevado e cor mais escura, insolúvel tanto em meio ácido como alcalino. Entretanto, todas as substâncias húmicas apresentam características semelhantes no que se refere aos fenômenos de sorção (BRADY, 1989; LAVORENTI, 1997).

### 3.3.3.1 Colóides orgânicos

Para alguns autores (BRADY, 1988; BLACK, 1975) o humos possui uma estrutura coloidal semelhante à da argila. Um ânion altamente carregado (micela) é circundado por uma série de cátions adsorvidos (Figura 3.9) e as reações envolvendo a adsorção desses cátions são as mesmas que ocorrem nas argilas. Há, entretanto, algumas diferenças, pois, o complexo humo-micela é composto basicamente por carbono, hidrogênio e oxigênio, ao passo que nos colóides de argilas predominam alumínio, silício e oxigênio. O humos não possui forma cristalina e é muito dinâmico se comparado com as argilas, ou seja, pode ser formado ou destruído com muito mais rapidez.



**Figura 3.10 - Representação de uma unidade de húmos e a adsorção de cátions, baseado em Brady, 1989.**

A carga do colóide húmico está diretamente ligada à presença de grupos carboxílicos, enólicos e fenólicos. Essas cargas são dependentes do pH do solo assim como as argilas silicatadas (BLACK, 1975; BRADY, 1989).

### 3.4. Interações entre o Carbofuran e o Solo

#### 3.4.1. Sorção

Para LARSON e WEBER (1994), num sistema sólido-líquido, a transferência de moléculas da solução para a uma fase sólida, como o solo por exemplo, é referida como sorção e o processo inverso é chamado de dessorção.

O processo de sorção é muito importante porque é grande o seu efeito no destino e no impacto do agrotóxico sobre o ambiente (SCHWARZENBACH et al., 1993).

### 3.4.2 Absorção

A absorção refere-se a penetração de uma substância (agrotóxico) num determinado organismos vivos, sendo que este fenômeno é caracterizado pelo aumento de volume no meio. O inseticida pode ser absorvido de modo passivo pelos organismos vivos como, por exemplo, no fluxo de massas, ou de modo ativo, por atividade metabólica, envolvendo processos enzimáticos, causando algumas alterações nas moléculas dos agrotóxicos, transformando a substância inicial em um ou mais metabólitos, ou mesmo mineralizando a molécula, ou seja, convertendo todo o carbono orgânico em  $\text{CO}_2$ .

A absorção está diretamente relacionada com o coeficiente de partição octanol/água ( $k_{ow}$ ) do inseticida. Caso o  $k_{ow}$  seja alto e a taxa de biodegradação baixa, o inseticida poderá se acumular nos organismos e também na cadeia alimentar em aumentos sucessivos, causando a bioacumulação e biomagnificação respectivamente.

### 3.4.2. Adsorção/dessorção

Para SCHWARZENBACH et al. (1993), a adsorção é um processo no qual o soluto disperso numa fase líquida associa-se com uma fase sólida. Esta associação ocorre bidimensionalmente, ou seja, na superfície do sólido.

De acordo com BLANCO (1979); TURCO e KLADVIKO (1994), adsorção é um processo pelo qual moléculas de pesticidas são transferidas da fase móvel (líquida ou vapor) para a fase estacionária (partículas de solo e da matéria orgânica); dessorção é o processo inverso.

Para LAVORENTI (1996), o fenômeno de “adsorção se refere à adesão ou atração de uma ou mais camadas iônicas ou moleculares sobre uma superfície. É um processo interfacial. Dessorção é o processo inverso da adsorção,

isto é, quando ocorre a liberação das camadas iônicas ou moleculares presas à superfície para a solução”.

No caso dos solos, duas características importantes determinam a adsorção dos pesticidas: uma é a matéria orgânica e a outra é a solubilidade em água do composto em questão. Para HONEYCUTT & SCHABACKER (1994), BLANCO (1979) e CALVET (1980), a adsorção de compostos orgânicos não iônicos em solo depende diretamente do conteúdo de carbono orgânico da matéria orgânica.

A passagem de um composto de uma solução para a fase sólida pode ser promovida ou inibida, dependendo dos fatores do sistema e do meio como, por exemplo, a temperatura e a área superficial específica do sólido, bem como outras características físico-químicas (distribuição de cargas e densidade, hidrofobicidade, tamanho da partícula, volume de vazios, e quantidade de água) são os principais fatores que determinam a importância e a extensão da sorção para um soluto particular.

Em termos de termodinâmica, para ocorrer sorção, a barreira de energia associada com a indução da interação das espécies em proximidade deve superar o decréscimo da energia livre no sistema. Para mensurar o calor de sorção, alguns pontos significativos podem ser ganhos como o processo de sorção é inicialmente devido a absorção física (Van der Waals), como a reação física envolve pouca energia (menos de 50kJ/mol) muito diferente da energia química que esta na faixa de 150 - 400kJ/mol (LARSON e WEBER, 1984).

Quanto à energia de ligação, a adsorção pode ser dividida em (Calvet<sup>e</sup>, 1980).

- a) Adsorção química - caracterizada por um longo tempo de adsorção e alta energia de ligação, mais de 80kJ/moles (19,11 Kcal/moles); ocorre devido às forças de Coulomb e envolve o compartilhamento de elétrons;

- b) Adsorção física - caracterizada por um curto tempo de adsorção e baixa energia de adsorção, menos de 80kJ/moles. O tempo de residência na superfície adsorvedora é muito pequeno (dezenas de segundos);
- c) ligações de hidrogênio: são ligações entre átomos altamente eletronegativos intermediados por um átomo de hidrogênio. As forças envolvidas nesta categoria são intermediárias às forças de adsorções química e física.

Para estudar a adsorção de agrotóxicos em solos, utiliza-se um sistema fechado, que consiste numa fase sólida (solo) em presença de uma solução, cujo soluto é o agrotóxico estudado. Estas duas fases são agitadas mecanicamente até que o sistema atinja o estado de equilíbrio, ou seja, até que não haja mais descolamento da substância adsorvida na fase sólida para a fase líquida, nem movimento do soluto para a fase sólida.

A representação gráfica da variação da quantidade adsorvida pela variação da concentração de equilíbrio da solução é denominada de isoterma, isto é, representa uma transformação isotérmica, ou seja, em temperatura constante (CALVET et al., citado por BELKESSAN, 1995).

### 3.4.3.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir (Figura 3.10) tem uma base conceitual e foi desenvolvida em 1915 para adsorção de gases em sólidos. De acordo com BELKESSAN (1995), e CALVET et al. (1980) consideram algumas hipóteses para a ocorrência do fenômeno:

- a energia de adsorção é constante e independente do recobrimento da superfície;
- a adsorção se faz sobre determinados sítios de ligação, sem que haja nenhuma interação entre as moléculas adsorvidas;
- a adsorção ocorre essencialmente por monocamadas.

E é representada pela seguinte equação:

$$q_e = \frac{K \cdot Q_m \cdot C_e}{(1 + K \cdot C_e)} \quad (6.1)$$

onde:

$q_e$  - é quantidade adsorvida por unidade de massa ( $\mu\text{g/g}$  de solo);

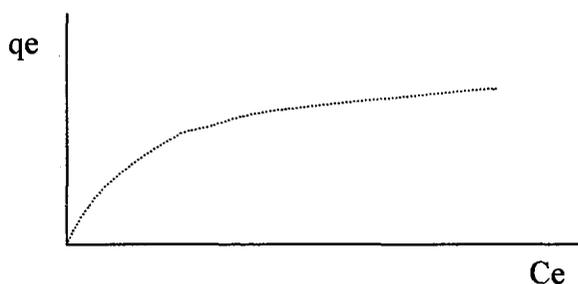
$C_e$  - concentração da solução em equilíbrio ( $\mu\text{g/ml}$ );

$K$  - constante relacionada com a entalpia do sistema;

$Q_m$  - capacidade máxima de adsorção, constante para cada tipo de superfície.

Quando a concentração de equilíbrio é muito baixa, o denominador se aproxima de um e a equação (6.1) torna-se mais simples:

$$q_e = K \cdot Q_m \cdot C_e \quad (6.2)$$



**Figura 3.11 – Representação de uma isoterma de Langmuir**

A equação de Langmuir implica que a entalpia de adsorção seja independente da cobertura da superfície. Isto é baseado no modelo que presupõe que a superfície seja uniforme. Uma vez que as superfícies das partículas dos solos estão longe de serem uniformes, esta equação tem seu uso limitado. Além disso, pode ocorrer mais de uma camada de adsorção.

### 3.4.3.2 Isoterma de B.E.T.

Brunauer, Emmett e Teller - B.E.T. (1938), citados por BELKESSAN (1995), estudaram o modelo de Langmuir para uma adsorção multicamadas. Eles se

basearam em três hipóteses para justificar o seu modelo de adsorção de gases em sólidos:

- existe um equilíbrio entre a evaporação e a condensação em diferentes camadas do solo;
- a velocidade de condensação é diretamente proporcional a pressão - P;
- a energia de adsorção da primeira camada adsorvida ( $E_1$ ) é diferente da energia das outras camadas, que são iguais a energia de liquefação ( $E_L$ )

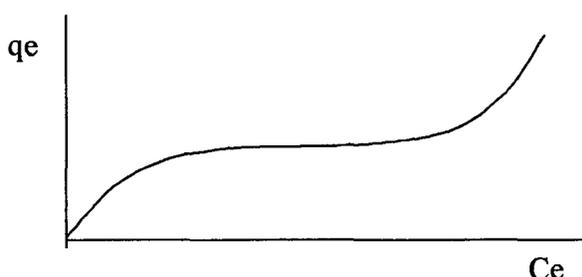
CALVET<sup>o</sup> et al. (1980) mostraram que não é possível completar uma camada sem que uma camada vizinha não se forme, o que resultou na seguinte equação:

$$\frac{C_e}{C_s - C_e} = \frac{1}{B \cdot Q_m} + \frac{B - 1}{B \cdot Q_m} \cdot \frac{C_e}{C_s} \quad (6.3)$$

onde:

$C_s$  - concentração de saturação do soluto ( $\mu\text{g/ml}$ );

$B$  - constante experimental de energia de adsorção.



**Figura 3.12 – Representação de uma isoterma de B.E.T.**

### 3.4.3.3 Isoterma de Freundlich

Apesar de ser empírica e concebida em 1906 (BELKESSAN, 1995), a isoterma de Freundlich é, atualmente, a mais empregada para a determinação da adsorção de pesticidas em solos. A equação é expressa da seguinte forma:

$$q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6.4)$$

Ou linearizada e conseqüentemente escrita na forma logarítmica:

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad (6.5)$$

onde:

$k_f$  - é a constante de equilíbrio, que indica a capacidade de adsorção;

$1/n$  - é a constante exponencial, indica a intensidade.

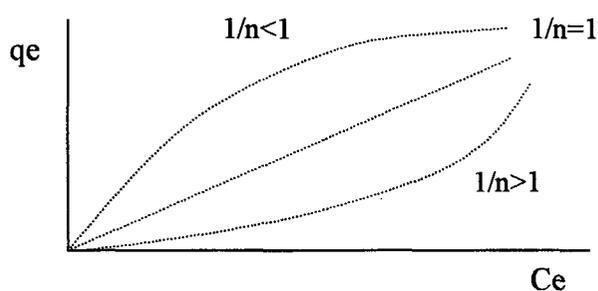


Figura 3.13 – Representação de uma isoterma de Freundlich

#### 3.4.3.4 Adsorção em solo

Para CALVET (1980), a adsorção depende de três fatores, os quais interagem entre si. O primeiro é constituído pelas propriedades moleculares do soluto: estrutura eletrônica, volume molecular e solubilidade em água. O segundo é caracterizado pela constituição do solo: minerais de argilas (tipos e teor de cada fração) e a quantidade de matéria orgânica. O terceiro depende das condições experimentais sob as quais a adsorção foi estudada: temperatura, composição da solução e razão solo/água.

Para solos de diferentes teores de matéria orgânica emprega-se o conceito de  $K_{oc}$ . Esta forma de coeficiente de partição faz uma simplificação da hipótese de que apenas o carbono orgânico é ativo no processo de sorção (LAVORENTI, 1996; LARSON e WEBER, 1994).

Para os agrotóxicos de modo geral, a adsorção pode ser caracterizada pelo coeficiente de adsorção linear:

$$q_e = K_d \cdot C_e \quad (6.6)$$

onde:

$q_e$  - quantidade adsorvida por unidade de massa ( $\mu\text{g/g}$  de solo);

$C_e$  - concentração da solução em equilíbrio ( $\mu\text{g/ml}$ );

$K_d$  - constante de distribuição entre as duas fases (solo/solução).

Outros estudos relacionam a adsorção com o teor de carbono orgânico do solo. Assim, principalmente para compostos não iônicos, a equação que descreve o fenômeno tem a seguinte forma:

$$K_{oc} = \frac{q_{e_{co}}}{C} \quad (6.7)$$

onde:

$K_{oc}$  - coeficiente de adsorção relacionado ao CO;

$q_{e_{co}}$  - quantidade adsorvida ( $\mu\text{g/g}$  de carbono orgânico);

$C$  - concentração da solução ( $\mu\text{g/ml}$ ).

O uso do coeficiente de adsorção em função do carbono orgânico do solo é mais adequado e está relacionado com o  $K_d$  pela seguinte expressão:

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} \quad (6.8)$$

onde:

$K_{oc}$  - é o coeficiente de adsorção do agrotóxico para um solo;

$K_d$  - é a constante de distribuição das duas fases;

$f_{oc}$  - é a fração de CO contida na matéria orgânica (%).

De modo geral, 58% da matéria orgânica do solo é constituída de carbono orgânico (LAVORENTI, 1996). Desse modo, a fração de carbono orgânico pode ser expressa pela seguinte relação:

$$f_{oc} = 0,58.M.O. \quad (6.9)$$

onde:

MO – é a matéria orgânica do solo (%);

foc - é a fração de carbono orgânico (%).

Vários estudos (CALVET, 1980; WEBER, 1994; HERMES, 1993; LARSON e WEBER, 1994) têm mostrado que a adsorção está correlacionada diretamente com o carbono orgânico do solo. Neste caso, a equação de distribuição pode ser escrita da seguinte forma:

$$q_e = K_{oc} C \quad (6.10)$$

onde:

$q_e$  - é quantidade adsorvida por unidade de massa ( $\mu\text{g/g}$  de solo);

$C$  - concentração da solução ( $\mu\text{g/ml}$ );

$K_{oc}$  - é o coeficiente de adsorção relacionado com o carbono orgânico do solo.

### 3.4.3. Determinação da adsorção/dessorção

Para quantificar a adsorção/dessorção, utiliza-se uma representação gráfica na qual são plotados os valores da variação da concentração na fase sólida em função da concentração na fase aquosa, considerando que o sistema esteja em estado de equilíbrio ( BELKESSAN , 1995; CALVET , 1980, IBAMA, 1990).

O principal método experimental utilizado para a determinação da adsorção é em bateladas, no qual uma certa quantidade de solo e uma solução com a substância a ser adsorvida são agitados mecanicamente por um período pré-determinado, normalmente 24h. Ao término do mesmo, a mistura é centrifugada. Uma alíquota é retirada e filtrada, e a concentração remanescente na solução é, então, determinada.

A quantidade adsorvida é obtida pela diferença entre a concentração inicial e a concentração final, calculada através da seguinte equação:

$$q_e = \frac{Q_t - V \cdot C_e}{m} \quad (6.11)$$

onde:

$q_e$  - é quantidade adsorvida por unidade de massa ( $\mu\text{g/g}$  de solo);

$C_e$  - concentração da solução em equilíbrio ( $\mu\text{g/ml}$ );

$Q_t$  - quantidade total de agrotóxico no sistema ( $\mu\text{g}$ );

$V$  - volume da solução (ml);

$m$  - massa de solo (g).

A quantidade total é dada pela seguinte fórmula:

$$Q_t = C_i \cdot V \quad (6.12)$$

onde:

$Q_t$  - quantidade total do agrotóxico no sistema ( $\mu\text{g}$ );

$C_i$  - concentração inicial ( $\mu\text{g/ml}$ );

$V$  - volume da solução (ml).

Entretanto, este método tem algumas limitações, pois, quando a adsorção é baixa, a diferença será pequena em relação ao erro analítico e a medida não terá exatidão. Outra limitação é que a relação solo/água é muito diferente das condições de campo e, deste modo, os resultados podem ser muitos questionáveis. Além disso, a agitação da mistura faz com que as partículas de solo se dispersem de tal modo que uma superfície maior possa ser exposta e, portanto diferente das condições de campo. Mesmo com todos esses inconvenientes, este método vem sendo empregado na maioria dos trabalhos sobre adsorção de agrotóxicos em solos (BELKESSAN, 1995, CALVET, 1980).

No Brasil, para registrar um agrotóxico, emprega-se, entre outros critérios, a classificação do produto quanto ao seu grau de adsorção no solo (Tabela 3.7). Esta classificação baseia-se unicamente no coeficiente  $k_f$  de Freundlich, determinado em ensaios com amostras de solos em três texturas diferentes: argilosa, franca e arenosa.

**Tabela 3.7 - Classificação do coeficiente  $k_f$  para registros de agrotóxicos no Brasil**

Valor de $k_f$	Adsorção
0 - 24	pequena
25 - 49	média
50 - 149	grande
150	elevada

Fonte: IBAMA, 1987

#### 3.4.4. Lixiviação

O movimento de substâncias químicas no solo conduzidas pela água é chamado de lixiviação. Esse processo ocorre em todos os sentidos e depende exclusivamente do movimento da água. A direção principal é a vertical, e o movimento predominante é descendente, ou seja, ao longo do perfil do solo, o qual denomina-se percolação. Quando o sentido é contrário, diz-se que ocorre uma lixiviação reversa ou movimento ascensional (BLANCO, 1979).

Este escoamento, se deve a ação da gravidade nos macroporos, podendo ocorrer movimentos em caminhos preferenciais devido as fissuras no solo, formadas pelas práticas agrícolas ou naturalmente, como no caso das argila do tipo 2:1 expansível.

A lixiviação resulta de um movimento físico das moléculas de um agrotóxico no solo. Tal movimento pode se desejável ou não (BLANCO, 1979, BLACK, 1975).

Aspectos desejáveis:

- a) incorporação do agrotóxico ao solo;
- b) redução e remoção de resíduos do solo;
- c) aumento da possibilidade do ingrediente ativo ser interceptado pelo sistema radicial da planta;

d) evita o acúmulo de substâncias tóxicas para as lavouras subseqüentes.

Aspectos indesejáveis:

- a) diminuição do controle químico pela remoção parcial ou total do agrotóxico das áreas de crescimento radicial das plantas;
- b) danos às plantas suscetíveis ao transporte do ingrediente ativo nas zonas de absorção radicial, por movimentos laterais;
- c) aumento de perdas por volatilização pelo movimento do agrotóxico para a superfície por uma lixiviação reversa.

O processo de lixiviação é influenciado por vários fatores, dos quais os mais importantes são:

- a) textura do solo - a lixiviação aumenta proporcionalmente com o aumento do teor de areia do solo;
- b) permeabilidade do solo - a lixiviação é diretamente proporcional ao movimento de água através do solo e pode ser restrita em camadas compactadas;
- c) fluxo hidráulico - a intensidade da precipitação, o tempo de duração e o coeficiente de condutividade hidráulica indicam o fluxo de água no solo e conseqüentemente o fluxo do agrotóxico;
- d) adsorção - depende do Koc da substância, do teor de argila e matéria orgânica do solo, e é considerado o fator mais importante na lixiviação dos agrotóxicos;
- e) solubilidade - é apenas um indicador; dependerá mais da adsorção.

A propriedade predominante no controle da lixiviação de substância apolares é a própria matéria orgânica do solo. Desse modo, para se fazer uma estimativa que se aproxime ao máximo da realidade, mais do que a solubilidade, é importante que seja conhecido o coeficiente de partição da substância estudada e o teor de matéria orgânica do solo.

### 3.4.5. Escoamento superficial

O escoamento da água na superfície de solos em declive pode transportar rapidamente o agrotóxico para fora da área da lavoura, dirigindo-se para regiões mais baixas e atingindo lagos e rios. A quantidade de resíduos transportados é uma função direta da distância percorrida, da taxa de aplicação, da precipitação, da taxa de infiltração, da topografia do terreno e do tipo e quantidade de cobertura vegetal no solo. A deposição do agrotóxico é o resultado final do transporte de massa superficial, a qual é influenciada pela velocidade da força carregadora (água) e pelo tamanho da partícula no qual o inseticida pode estar adsorvido (BACKER, 1993; BRADY, 1996).

Uma vez atingindo as águas superficiais (lagos e rios), os resíduos entrar em equilíbrio, devido a temperatura da água, o grau de agitação das partículas de solo, e da área específica em contato com a água, podendo ocorrer a dessorção e ficarem biodisponível, aumentando o risco para a ictiofauna e para o abastecimento público.

### 3.5. Determinação de Resíduos

A presença de um agrotóxico, no solo após a sua missão de controlar as plantas daninhas, insetos e/ou doenças, é referida como resíduo (BLANCO,1979). Para a Comissão Nacional de Normas e Padrões de Alimentos - CNNPA, resíduo é definido como “a quantidade de defensivo agrícola e/ou derivados remanescentes no alimento, decorrente de emprego de defensivos agrícolas e expresso em partes (em peso) do defensivo agrícola e/ou derivados por milhão de partes do alimento (ppm)” (Resolução CNNPA 12/1974, citada por GALLO et al. 1988).

Para PEREIRA (1986), existem os *resíduos não intencionais*, referindo-se à contaminação de alimentos, sem que o pesticida tenham sido utilizado. Por extensão, o mesmo termo poderia ser empregado no caso do solo, pois, é comum

a deriva de agrotóxicos de uma lavoura para outra adjacente. Assim, pode-se detectar baixos níveis, principalmente nas camadas mais próximas à superfície, sem que o produto tenham sido aplicado diretamente sobre o mesmo local. Por esses motivos é que se denomina análise de resíduo em vez de análise de agrotóxicos. O termo resíduo é empregado para todo e qualquer tipo de matriz (solo, ar, água, alimentos, sangue, tecido animal, tecido vegetal, etc.).

Desde o desenvolvimento dos carbamatos em 1956, predominaram determinações por métodos de cromatografia de fase gasosa. Nesses casos a temperatura da coluna analítica pode chegar até 200°C e, segundo os pesquisadores BALLESTEROS et al. (1996), “a cromatografia gasosa é comumente empregada para a determinação de pesticidas. Infelizmente, apenas alguns carbamatos podem ser analisados diretamente porque eles, na sua maioria, são termolábeis, e ocorre a decomposição dos seus fenóis correspondentes”. HUSGEN e SCHUSTER (1994) afirmam que os carbamatos sofrem modificações nas suas estruturas químicas em temperaturas superiores a 150°C.

A partir de 1968, a cromatografia líquida passou a utilizar colunas analíticas recheadas com partículas de tamanho pequeno (por exemplo, 5µm de diâmetro), necessárias para a alta resolução, e também começaram a ser desenvolvidos equipamentos para alta pressão. Mas somente a partir dos anos 70 é que o desenvolvimento da HPLC foi significativo, em função do desenvolvimento de fluxo e misturas precisas dos líquidos, bem como do desenvolvimento de vários detectores, entre eles, o de fluorescência (COLLINS et al., 1993).

Para carbamatos, o grande avanço analítico ocorreu após 1973 quando foi utilizada a derivatização pós-coluna. Foram utilizados os métodos de Cromatografia Líquida de Alta Pressão, internacionalmente conhecida como High Pressure (or Performance) Liquid Chromatography - HPLC (MACGARVEY, 1993).

### 3.5.1. Síntese do método de separação por HPLC

A cromatografia líquida com derivatização pós-coluna (Figura 3.13) é constituída basicamente pelas seguintes partes:

- a) fase móvel - responsável pelo descolamento da amostra em todo o sistema; utiliza-se uma ou mais substâncias líquidas (água, metanol e acetonitrila são as mais comuns), as quais podem ser misturadas de forma isocrática (em partes iguais) ou com gradiente, isto é, com aumento ou diminuição de um ou mais solventes;
- b) bomba quaternária - a qual proporciona o fluxo e o gradiente dos líquidos de forma precisa, o que permite a melhor separação das substâncias analisadas;
- c) "loop" de injeção - é o responsável pela medida exata e precisa do volume de amostra que será analisada; para carbamatos normalmente varia de 25 a 500 $\mu$ l;
- c) coluna analítica ou de separação - sua função principal, como o próprio nome diz, é separar cada substância para posterior detecção e quantificação;
- e) pós-coluna - é o local onde ocorre a hidrólise em meio alcalino (solução de NaOH) e posteriormente a derivatização das substâncias que não são naturalmente fluorescentes;
- f) detector de fluorescência - identifica a substância analisada pela captação de luz emitida pelas moléculas fluorescentes previamente excitadas, sendo que a intensidade luminosa é proporcional a quantidade de moléculas fluorescentes na amostra;
- g) integrador - é o responsável pela integração das áreas dos picos cromatográficos e conseqüentemente pela quantificação do resíduo analisado; atualmente utilizam-se computadores com programas específicos para cada sistema.

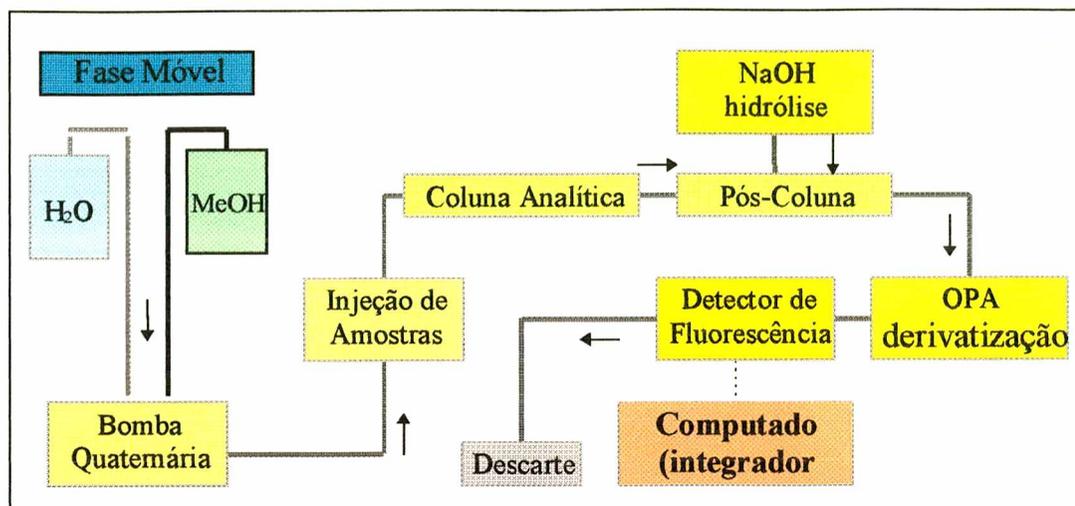


Figura 3.14 – Esquema geral da cromatografia líquida com derivatização pós-coluna, baseado no HP, 1997.

### 3.5.2. Extração e purificação da amostra

A maioria das amostras retiradas do meio ambiente, além do processo de extração, requer um processo específico de purificação antes da análise, isto porque geralmente muitos interferentes estão presentes nas matrizes, sejam elas a água, o solo ou tecido vegetal. No caso dos solos, os resíduos devem ser removidos com solventes de baixa polaridade (item 4.1.1).

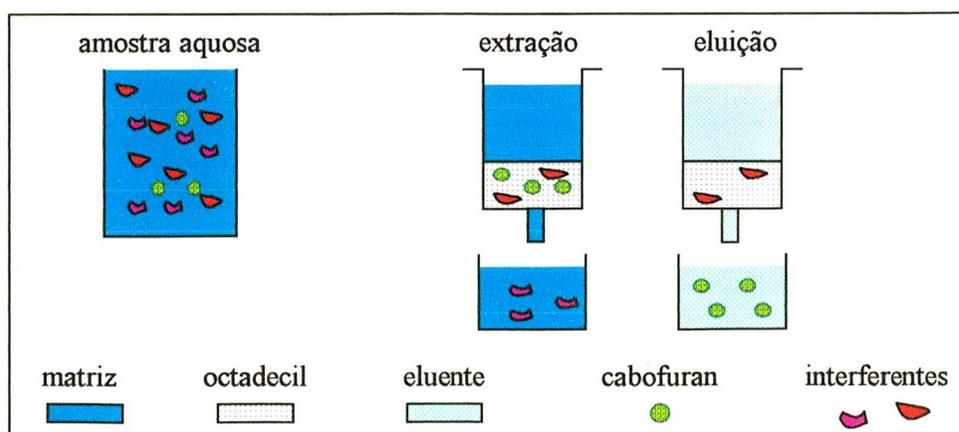


Figura 3.15 – Representação dos processos de extração e purificação de amostra aquosa.

Muitos pesquisadores utilizaram várias técnicas de purificação de carbamatos (KOK et al., 1992, KRAUSE, 1979, MACGARVEY, 1993). O Quadro 3.4 mostra algumas dessas técnicas, nesses os casos, as recuperação ficaram entre 80 e 105%.

**Quadro 3.4 - Métodos para extração, purificação e determinação em HPLC**

Substância	Solvente para extração	Técnica de Purificação
carbofuran, 3H, 3C	Metanol	Lavação com hexano
carbofuran, 7F	Metanol-água (4:1)	Nenhuma
Carbofuran	Metanol-água (2:1)	LLP diclorometano
Carbofuran	Acetona	CC/Sílica
carbofuran, 3H	Acetona	LLP diclorometano e CC/Sílica
Carbofuran	Acetona-diclorometano	CC/Florisil
carbofuran, 3H	Acetona-diclorometano	LLP/diclorometano e CC/florisil
carbofuran	Água	LLP/diclorometano

3H - 3 hidroxicarbofuran; 3C - 3 Cetocarbofuran; 7F -Fenol

LLP - partição líquido-líquido; CC - coluna cromatográfica; SPE - extração sólido-líquido

Fonte: Adaptada de MACGARVEY, 1993.

### 3.5.3. Separação cromatográfica

O êxito na separação de substâncias por HPLC está diretamente relacionado com as características da coluna empregada (Quadro 3.5), tais como: diâmetro interno, comprimento, natureza da fase estacionária e granulometria da fase estacionária (KRAUSE, 1979; HÜSGEN et al., 1994; LOPES et al., 1989; MACGARVEY, 1993).

**Quadro 3.5 - Características de colunas analíticas utilizadas em determinação do carbofuran**

Coluna		Fase Estacionária		Referência
comprimento mm	diâmetro interno mm	partículas $\mu\text{m}$	natureza	
250	4,6	6,0	Zorbax C-8	KRAUSE, 1979
250	4,6	10,0	LiChrosorb RP-18	GROU, et al., 1983
150	4,6	5,0	Nucleosil C <sub>18</sub>	OLEK, et al., 1985
250	4,6	5,0	Octadecil C-18	COLEMAN et al., 1988
250	4,0	4,0	Supersphere RP-8	HIEMSTRA et al., 1992
250	4,6	5,0	LiChrosorb CN-5	BALINOVA, 1993
150	4,6	3,0	HS-3C <sub>18</sub>	SIMON et al., 1993
150	3,9	4,0	Novapak C18	EATON et al., 1992.

Outro aspecto da eficiente separação dos composto, é em virtude das características da fase móvel (Quadro 3.6): natureza dos compostos, gradiente de eluição e fluxo do eluente (COLLINS et al., 1993; HÜSGEN & Schuster, 1994).

**Quadro 3.6 - Características de fases móveis utilizadas na determinação do carbofuran**

Natureza da fase	gradiente de eluição		fluxo ml/min	Referência
	início	final		
acetonitrila : água	12 : 82	70 : 30	1,50	KRAUSE, 1979
metanol : água	40 : 60	60 : 40	1,20	GROU et al., 1983
metanol : ac.acético : água	49,5 : 0,5 : 50		1,30	OLEK et al., 1985
metanol : água	15 : 85	15 : 85	1,00	COLEMAN et al., 1988
acetonitrila : metanol : água*	65:35:0	65:35:0	0,75	HIEMSTRA et al., 1992
metanol : água	20 : 80	20 : 80	1,00	BALINOVA, 1993
água : acetonitrila	5 : 95	65 : 35	1,00	SIMON et al., 1993
metanol : água	10 : 90	80 : 20	1,00	EATON et al., 1992.
água : (metanol+acetonitrila)	10 : 90	10 : 90	1,00	EPA, 1996

\* muitas fases no gradiente ternário durante o processo de separação

### 3.5.4. Derivatização pós-coluna

Segundo MAcGARVEY (1993), a técnica de derivatização pós-coluna foi introduzida por MOYE et al. em 1977, o que causou um grande desenvolvimento para o sistema de análise de carbamatos por cromatografia líquida, pois, este grupo não é naturalmente fluorescente. Assim, ocorre a formação de um derivado com

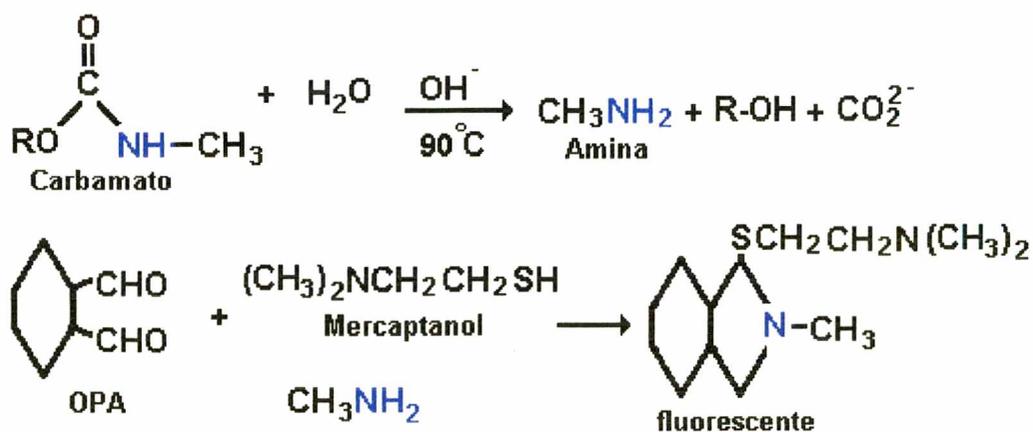


Figura 3.16 – Reação de hidrólise e derivatização (COLEMAN et al., 1988)

características fluorescentes que possibilita a detecção dos carbamatos.

A derivatização consiste basicamente de duas etapas: reação de hidrólise e reação de derivatização propriamente dita. Assim, em função do diferente tempo de retenção de cada substância na coluna analítica, são separados os n-metil-carbamatos e seus respectivos metabólitos.

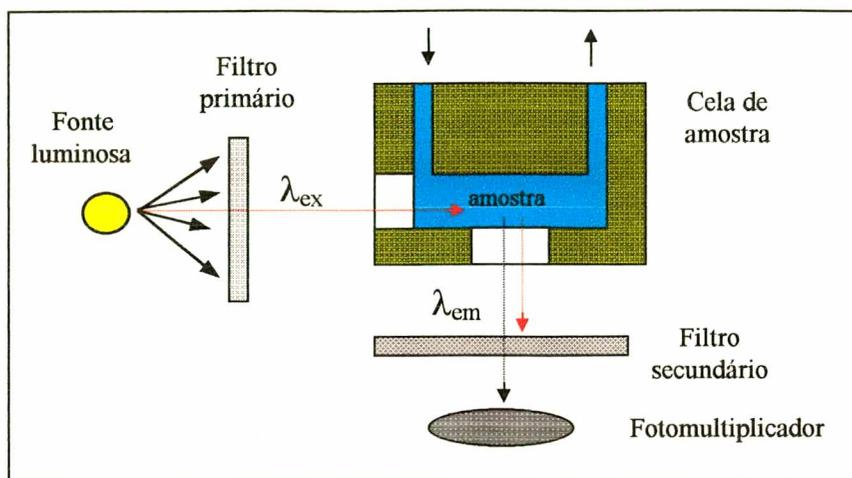
Uma vez separada, cada substância sofre individualmente uma hidrólise em meio alcalino ( $\text{pH} \cong 9,0$ ), tamponada com borato, a uma temperatura de  $90^\circ\text{C}$ , formando conseqüentemente aminas primárias, carbonatos e álcool. Em seguida, essas aminas primárias reagem com uma solução de o-ftaladeído (OPA) e 2-mercaptoetanol, originando então o 1-metil-2-alquiltioisoilidina, que é um derivado fluorescente. A Figura 3.11 mostra simplificadamente essas reações.

De acordo com o com a EPA (1996), devido à natureza específica desta análise, somente compostos n-metil-carbamatos serão derivados a Isoindol, sendo desnecessária a comprovação por um método secundário.

### **3.5.5. Detecção por fluorescência**

A fluorescência é um tipo específico de luminescência, criada quando certas moléculas emitem energia previamente absorvida durante um período de iluminação (HÜSGEN e SCHUSTER, 1994).

A eficiência da transmissão de energia das ondas de excitação para as ondas de emissão é proporcional ao volume iluminado; dessa forma, com um volume de referência (chamado de padrão), pode-se traçar uma curva de calibração e quantificar quaisquer amostras que obviamente tenham concentrações intermediárias aos pontos extremos dessa curva (COLLINS et al., 1993).



**Figura 3.17 - Diagrama de um detector de fluorescência, baseado em introdução à cromatografia gasosa.**

A espectroscopia de fluorescência pode ser usada como um método de detecção específica e muito sensível. Em boas condições de uso, é possível detectar quantidades na ordem de picograma ( $10^{-12}$  g), o que é comparável ao detector de captura de elétrons em cromatografia gasosa (COLLINS et al.; SIMON et al., 1993).

A fase móvel empregada nos detectores de fluorescência deve ser cuidadosamente selecionada, pois, a intensidade da emissão depende do meio em que se encontra a amostra. Assim, jamais deve ser utilizada uma fase móvel que, por exemplo, absorva as ondas de excitação do derivado fluorescente.

### 3.5.6. Interferentes

Compostos naturalmente fluorescentes, alquil-aminas e outros compostos que possam ter alquil-aminas são fontes potenciais para que ocorra uma interferência positiva, que causará um erro de superestimação da quantidade de carbamato no meio. Já a co-eluição de compostos que causam “quenchers”<sup>3</sup> na

<sup>3</sup> Ocorre o efeito “quenchers” quando um interferente presente na reação, absorve parte da fluorescência emitida pela substância analisada (carbamato), diminuindo, assim, a quantidade ondas captadas pelo detector (HÜSGEN e Shuster, 1994).

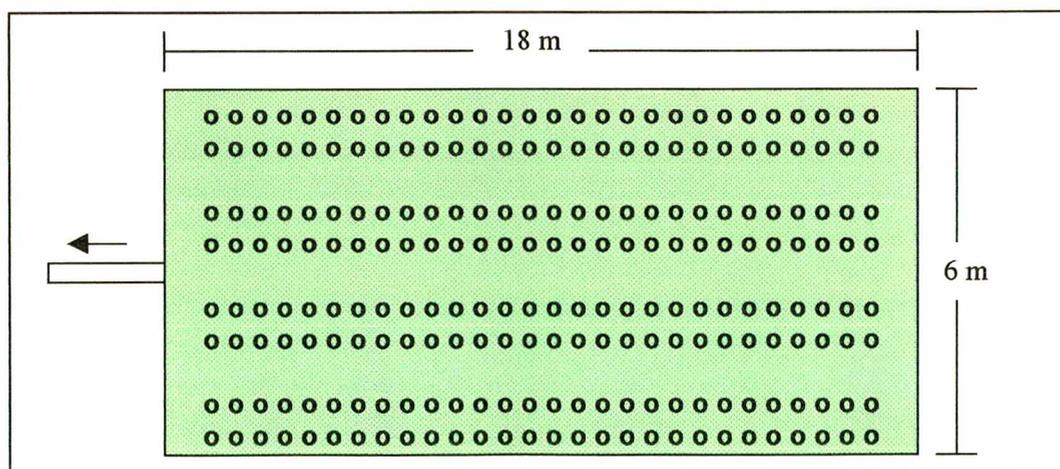
fluorescência pode agir negativamente na detecção da fluorescência. Para verificar esse tipo de problema, a fluorescência ocorrida na reação pós-coluna deve ser confirmada pela substituição das soluções de NaOH e do o-ftalaldeído por água livre de carbono orgânico (ultra-pura). Caso ocorra esse tipo de problema, cada amostra deve ser analisada novamente.

Uma forma de reduzir as interferências tanto positivas como negativas é a remoção das impurezas, a começar pelos reagentes, mesmo sendo grau HPLC ou grau pesticida. Essa remoção deve ser feita com o uso de membranas de filtração com porosidade de  $0,45\mu\text{m}$ . As mais comuns para solução aquosa são as de acetato de celulose e, para solventes orgânicos, as de teflon.

A água utilizada deve ser preferencialmente bi-destilada e posteriormente deionizada até que atinja uma resistividade de  $18,3\Omega\text{ohm.cm}^{-1}$ . Água desta qualidade deve ser aplicada para preparar todos os tipos de soluções e diluições aquosas utilizadas em análise de resíduos, bem como para finalizar o processo de limpeza da vidraria ou de qualquer outro material utilizado.

## 4. METODOLOGIA

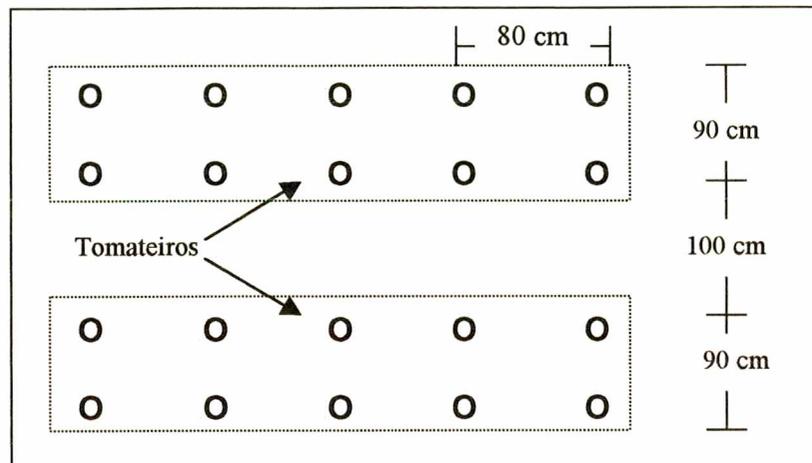
Para o estudo do movimento do carbofuran ao longo do perfil do solo, foi montada uma estação experimental de  $108\text{m}^2$  ( $6 \times 18\text{m}$ ) na localidade Sul do Rio, pertencente ao município de Santo Amaro da Imperatriz, a qual, tem um histórico de 30 anos em plantio de tomates (Figura 4.1). Esta área foi selecionada devido as seguintes características: proximidade com a estação de captação e tratamento de água da região ( $\pm 2.000\text{ m}$ ); proximidade com o rio Cubatão-sul ( $\pm 500\text{m}$  em linha reta); relevo plano, com menos de 2% de declividade e também, por ser uma localidade típica de produção olerícola, destacando-se o tomate.



**Figura 4.1 – Diagrama, em planta baixa do experimento em lavouras de tomate**

A área experimental foi isolada por meio uma de placa metálica de  $48\text{m}$  de comprimento e  $50\text{cm}$  de largura, dos quais  $30\text{cm}$  ficaram enterrados no solo, evitando, assim, o escoamento superficial das águas entre a área experimental e as

áreas adjacentes e vice-versa. Havia, entretanto, um ponto para a saída da água de escoamento superficial. O plantio de tomateiros foi realizado em filas duplas (Figura 4.2.), cujos espaçamentos foram: 80cm entre plantas, 90cm entre linhas e 100cm. As áreas adjacentes à laoura, estavam plantadas com gramíneas (sorgo e milho), servindo inclusive como barreira de proteção.



**Figura 4.2 – Diagrama do espaçamento das plantas em lavouras de tomates.**

As Figuras 4.3 e 4.4 mostram fotos da estação experimental.



**Figura 4.3 - Vista Geral da área experimental (antes do plantio)**



**Figura 4.4 – Vista Parcial da lavoura de tomateiros (início da fase experimental)**

## **4.1. Estudo do Movimento do Carbofuran no Solo**

### **4.1.1. Coleta e armazenamento das amostras**

A coleta de solo foi realizada semanalmente durante 42 dias, com o emprego de anéis metálicos com 5cm de altura e 2,5cm de diâmetro, o que permitiu uma padronização do volume de cada amostra. Desse modo, foram coletadas amostras nas seguintes faixas de profundidades: 0-5; 5-10; 10-15; 15-20; 20-25 e 25-30cm, sempre no espaço das entre-linhas da lavoura. Para cada faixa de profundidade foram coletadas quatro sub-amostras, as quais eram homogeneizadas e formavam uma amostra composta; desta última, retirava-se uma amostra de trabalho.

Imediatamente após a coleta, o solo era colocado em sacos de polietileno (pode-se usar papel alumínio grosso) e armazenado em caixa de isopor a baixa temperatura, cerca de 5°C. Ao chegar no laboratório, retirava-se uma amostra de trabalho e o restante do solo ficava armazenado em freezer a 0°C para análises complementares quando necessário.

### **4.1.2. Extração do solo**

Cada amostra de trabalho contendo 20g ( $\pm 0,001$ g) de solo era previamente seca em estufa a 65°C por 24 horas e depois colocada em erlenmeyers de 250ml (com tampa de borracha revestida por papel alumínio). Posteriormente adicionavam-se 50ml de acetonitrila (grau pesticida) e o frasco tampado era agitado mecanicamente por 2 horas em temperatura constante de 30°C. Concluído o tempo de agitação, a solução ficava em repouso por aproximadamente 10min para decantação

do solo e, em seguida, retirava-se o sobrenadante, o qual era transferido para um balão volumétrico de 100ml. No frasco com o solo remanescente, o processo de extração era repetido mais duas vezes, porém, com volumes de 25ml de acetonitrila e uma hora de agitação na mesma temperatura. Os sobrenadantes eram combinados em balão volumétrico, normalmente o volume total ficava entre 90 a 95ml devido à perdas de acetonitrila por evaporação. O volume final é completado com acetonitrila grau pesticida.

Após a extração, retirava-se uma alíquota de 5ml da solução de acetonitrila, a qual era transferida para um balão volumétrico de 50ml, quando, então, o volume era completado com água ultra-pura, obtendo-se, assim, uma solução aquosa. Em seguida fazia-se uma purificação desta solução de acordo com o item 4.1.3 (Extração e purificação da amostra aquosa).

Paralelamente ao trabalho de extração, era determinada a porcentagem de umidade de cada amostra de solo. Para tanto, pesavam-se amostras com aproximadamente 10g de solo úmido, as quais eram colocadas em estufa a 105°C por 24h. Após resfriarem em dessecador, determinava-se o peso seco de cada amostra. A porcentagem de umidade dada em base seca, foi calculada pela seguinte fórmula:

$$Um\% = \frac{PU - PS}{PS} \cdot 100 \quad (4.1)$$

onde:

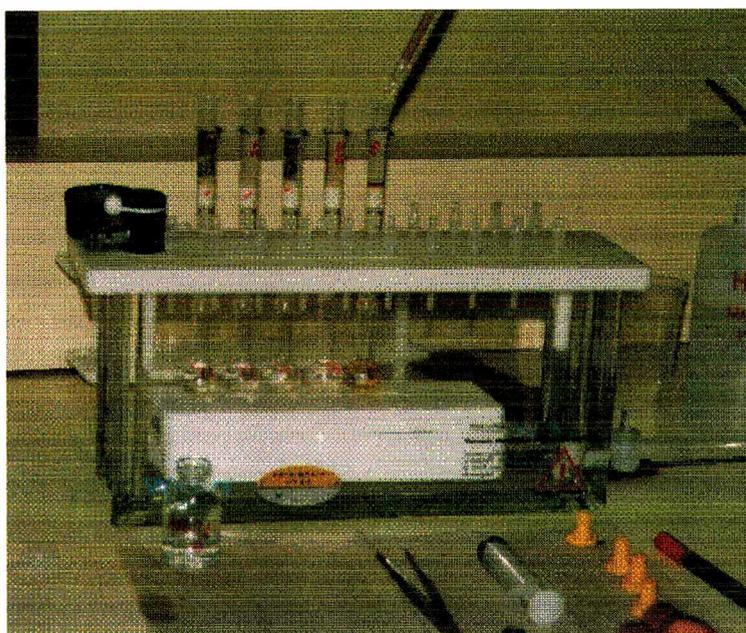
Um% é a umidade em % na base seca;

PU peso da amostra úmida;

PS peso da amostra seca.

### 4.1.3. Extração e purificação da amostra aquosa.

A extração e purificação da amostra aquosa ocorrem conjuntamente (Figura 4.5). Assim, para extrair os carbamatos da solução aquosa, utilizou-se a metodologia da EPA 8318 modificada, ou seja, em vez de extração líquido-líquido, utilizou-se extração sólido-líquido, também conhecida como extração em fase sólida (“Solid Phase Extraction - SPE”).



**Figura 4.5 – Sistema (manifold) para extração e purificação de amostra aquosa**

A extração consiste em passar a amostra aquosa numa microcoluna de 3ml contendo 500mg de octadecil-C18, previamente ativado com 5ml de metanol (grau pesticida) e 5ml de água ultra-pura. Esta microcoluna era conectada a uma câmara ou “manifold” ligada a uma bomba de vácuo (Figura 4.5). Esta, por sua vez, era ajustada para proporcionar uma vazão de 2ml/min da solução aquosa. Após a passagem da amostra na microcoluna era seca com o próprio vácuo por 30 a 60s.

A etapa seguinte era a eluição do resíduo, ou seja, a sua remoção da fase sólida (octadecil), que era feita passando-se 2,5ml de metanol e 2,5ml de água ultra-

pura pela microcoluna e coletando-se o eluente e o eluato em balão volumétrico de 5ml. Quando necessário, o volume final era ajustado, ou seja, evaporado com o auxílio de N<sub>2</sub>.

#### 4.1.4. Determinação dos carbamatos

Para a determinação do carbofuran e do 3-hidroxi-carbofuran foi utilizado um cromatógrafo de fase líquida de alta eficiência - HPLC da Hawlet Packard<sup>®</sup>-HP, modelo 1050. Para a separação, foi empregada uma coluna analítica de 25cm de comprimento, recheada com octadecil-C18 (partículas de 5µm de diâmetro).

A programação de gradiente linear foi feita com metanol (grau HPLC) e água ultra-pura, conforme demonstra a Tabela 4.1.

**Tabela 4.1 - Programação do gradiente linear**

tempo em minutos			proporções em volumes	
inicial	final	duração	água	metanol
0	0	0	82	18
0	0.05	0.05	82	18
0.5	29	28.5	30	70
29	29.01	0.01	0	100
29.01	31	2	0	100
31	35	4	82	18

Para a reação de derivatização utilizou-se o “PCX Post-Column Derivatization” da Pickering<sup>®</sup>, com as seguintes características operacionais: pressão de entrada do nitrogênio - 525psi; volume do reator (coil) - 500µl; temperatura da hidrólise - 100°C; temperatura da derivatização - 42°C; pH da hidrólise - 9,1.

A hidrólise foi feita com uma solução de hidróxido de sódio 1N, pH 9,1 tamponada com borato, em temperatura de 100°C. A derivatização foi feita em solução de o-Ftaldeído e mercaptoetanol ou 2-thiofluor, a uma temperatura de 42°C.

Para a detecção foi empregado um detector de fluorescência da Pickering<sup>®</sup> com as seguintes características: volume da célula - 5µl; comprimento da onda de excitação - 340nm; comprimento da onda de emissão - 418nm; “Cutt-off” (filtro) - 280nm; e tempo de resposta - 4000mseg.

## **4.2. Teste para Avaliação da Adsorção**

O teste de adsorção foi baseado nos princípios empregados para a isoterma de Freudlich (equação 6.4), cuja técnica é recomendada para o registro de agrotóxicos no Brasil.

### **4.2.1. Coleta e armazenamento de solo**

Num local próximo à área experimental e com o mesmo tipo de solo, mas sem a utilização de carbofuran, foram coletadas amostras de solos nas profundidades: 0-10; 10-20 e 20-30cm com auxílio de cilindros metálicos de 2,5cm de diâmetro. Após as coletas, as amostras de solo foram colocadas em estufa de aeração forçada por 24 horas a 65°C. Posteriormente o solo foi fragmentado, peneirado em malha de 2mm e armazenado à temperatura ambiente.

### **4.2.2. Ensaio de adsorção**

Para determinar a quantidade de carbofuran adsorvido pelo solo, foram preparadas soluções de carbofuran nas concentrações de 0,1, 1, 5, 10 e 20µg/ml, feitas em solução de CaCl 0,01mol/dm<sup>3</sup> para facilitar o processo de centrifugação ou decantação. O efeito da biodegradação do carbofuran foi inibido

pela adição 2mg de azida de sódio por grama de solo. Para cada profundidade, foram feitos ensaios com três repetições. O processo foi o mesmo para as três faixas de profundidades estudadas.

Em frascos de boca larga com tampa de borracha e capacidade de 100ml, foi colocado 1g ( $\pm 0,001$ g) de solo seco e 10ml das soluções anteriormente citadas, nas respectivas concentrações de 1, 5, 10 e 20 $\mu$ g/ml. O sistema foi agitado mecanicamente por 24 horas, a 20°C. Para cada concentração foram feitas três repetições.

Após a agitação, o sistema ficou em repouso por 12h para decantar as partículas de solo. Posteriormente, de cada frasco, foi retirada uma alíquota do sobrenadante, a qual foi filtrada em membrana de 0,45 $\mu$ m (do tipo durapore<sup>®</sup>) para a determinação da concentração remanescente da solução em cromatografia líquida nas mesmas condições de trabalho utilizadas para analisar os resíduos do solo.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As análises das propriedades físico-químicas dos solos foram realizadas pela Companhia de Abastecimento de Santa Catarina - CIDASC (Tabela 5.1 e 5.2) e pelo Laboratório de Solos do Departamento de Engenharia Rural do Centro de Ciências Agrárias da UFSC (Tabela 5.3) e de acordo a classificação da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, baseada na proporção areia : silte : argila, trata-se de um solo franco-siltoso.

**Tabela 5.1 - Características físico-químicas do solo**

Profundidade do solo - cm	Parâmetros				
	pH	M.O. %	Areia %	Silte %	Argila %
10-20	6.9	2.2	11	62	22
30	-	0.3	23	54	23
50	-	0.3	16	58	26
70	-	0.1	12	58	30
90	-	0.7	4	64	32
110	-	0.1	6	56	38

\* Análise realizada na CIDASC, 1997.

**Tabela 5.2 - Análise química do solo na camada de 0 - 20cm.**

Parâmetros	valor	unidade
pH - água	7.1	-
pH - SMP	6.7	-
Fósforo	50	ppm
Potássio	147	ppm
Nitrogênio	0.13	% M.O.
Matéria orgânica	2.2	%

\* Análise realizada pela CIDASC, 1997.

**Tabela 5.3 - Teor de matéria orgânica e argila do solo utilizado no ensaio de adsorção**

Profundidade do solo - cm	M.O. %	argila%	Obs.:
0-10	1,4	22	secagem em estufa – 65 °C
10-20	1,3	22	secagem em estufa – 65 °C
20-30	0,4	23	secagem em estufa – 65 °C

\* Análise realizada pelo Laboratório de solos do Departamento de Engenharia Rural, 1997

Através da estação meteorológica do CLIMERH, à 20 Km da área experimental, foram medidos os índices de precipitações pluviométricas durante todo o período experimental; os valores são apresentados na Tabela 5.4. O período de três meses que antecedeu o início do experimento foi caracterizado por longas secas e por precipitações mensais que não ultrapassaram 75mm.

**Tabela 5.4 - Índices pluviométricos durante o período experimental**

Data	Coleta	Precipitação (mm) no intervalo entre coletas
18/08	aplicação	
25/08	7 dias	22,3
01/10	14 dias	0
08/10	21 dias	15,2
15/10	28 dias	88,4
22/10	35 dias	11,9
29/10	42 dias	26,6
total	45 dias	164,4

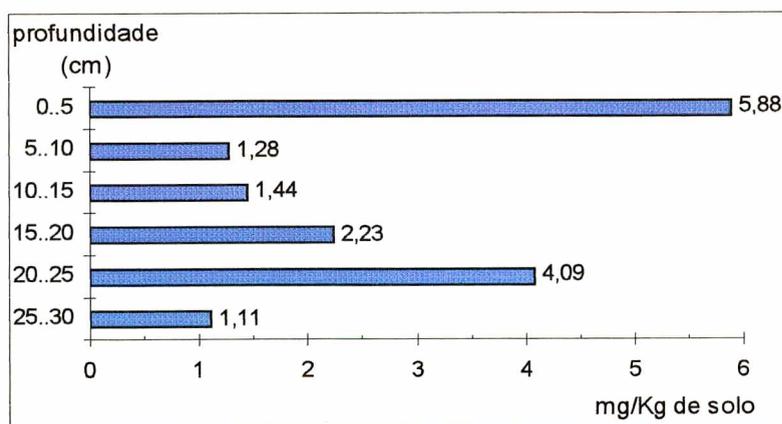
\* precipitações fornecidas pelo CLIMERH

Para que uma análise de resíduo tenha validade, as metodologias existentes recomendam que os níveis de recuperações sejam superiores a 80% (EPA, 1996; EATON et al., 1992). No estudo de técnicas de extração e purificação dos resíduos nos solos, e determinação em HPLC com derivatização pós-coluna, obteve-se, em ensaios com três repetições, uma recuperação média de 97,5%, que é valor bastante alto se comparado com a metodologia 8318 da EPA, cujo valor é de 79%. O

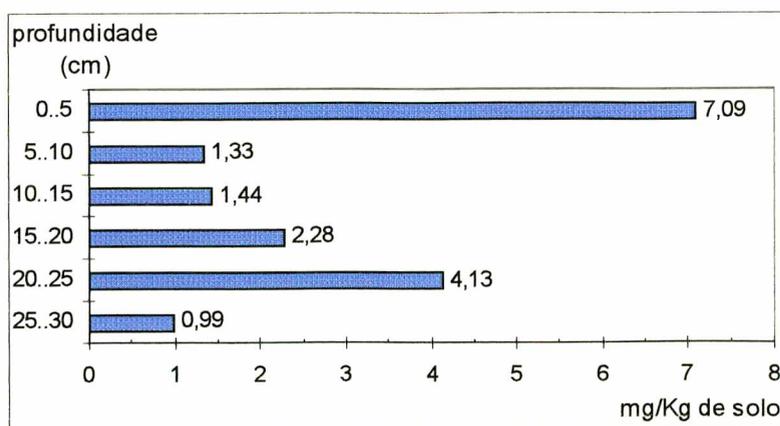
valor encontrado estava também de acordo com os resultados apresentados por MACGARVEY (1993), BENGTONSON (1995), EPA (1996) e EATON et al. (1994).

A mudança de polaridade do solvente, diluindo-se a solução de acetonitrila em água, possibilitou o uso da microcoluna de octadecil para purificação, tornando assim, o trabalho mais rápido, além, de permitir a determinação do carbofuran ao nível de ppb.

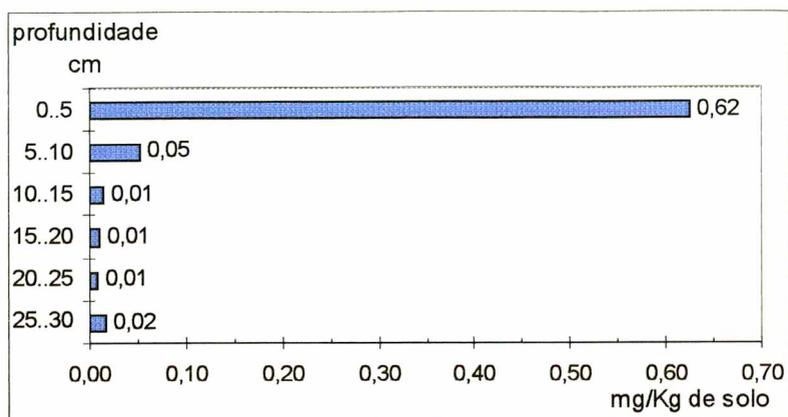
As Figuras 5.1 a 5.6 apresentam as concentrações do carbofuran nas diferentes camadas de solos, amostradas do período do ensaio.



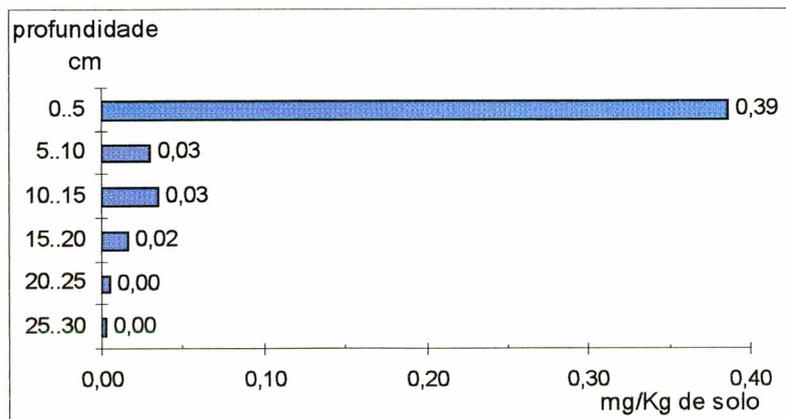
**Figura 5.1 - Concentração do carbofuran no solo 7 dias após a aplicação (dose 50 kg/ha)**



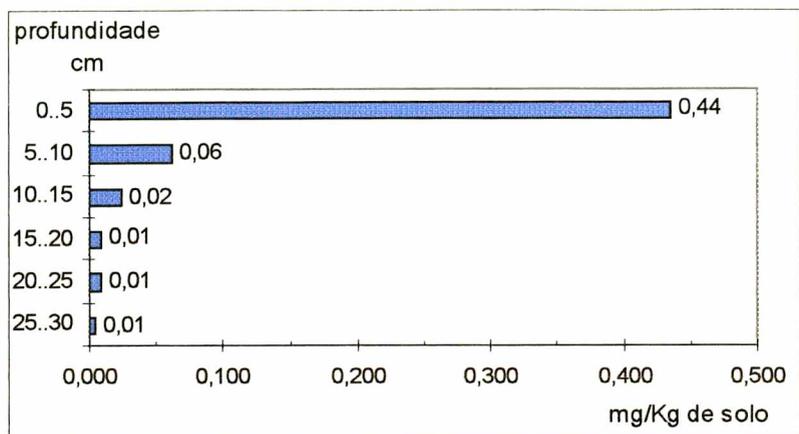
**Figura 5.2 - Concentração do carbofuran no solo 14 dias após a aplicação (dose 50 kg/ha)**



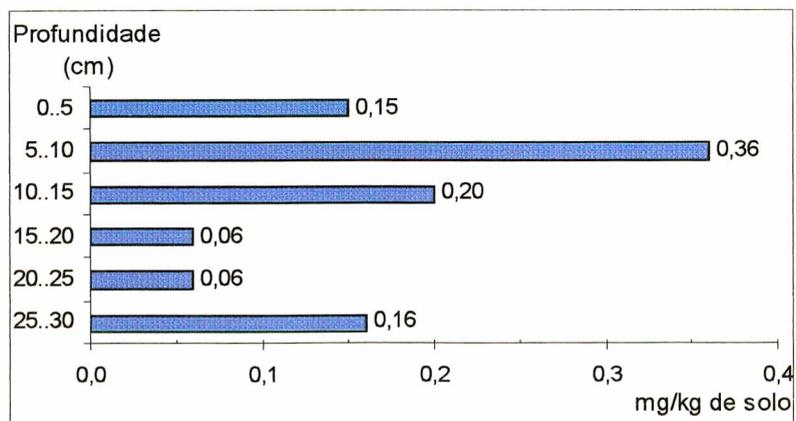
**Figura 5.3 - Concentração do carbofuran no solo  
21 dias após a aplicação (dose 50 kg/ha)**



**Figura 5.4 - Concentração do carbofuran no solo  
28 dias após a aplicação (dose 50 kg/ha)**



**Figura 5.5 - Concentração do carbofuran no solo  
35 dias após a aplicação (dose 50 kg/ha)**



**Figura 5.6 - Concentração do carbofuran no solo  
42 dias após a aplicação (dose 50 kg/ha)**

Observou-se que, no sétimo dia após a aplicação do carbofuran, já havia resíduos de carbofuran na camada de 25-30cm (Figura 5.1), apesar do baixo índice pluviométrico (22,3mm). Esta quantidade de resíduo já estaria fora da área de intensa biodegradação do carbofuran (TORTENSON, 1980; MUSUMECI, 1992). Este deslocamento pode ter sido influenciado pelas fissuras no solo, causadas provavelmente por argilas do tipo 2:1 expansível. Desse modo, alguns grânulos da formulação do carbofuran podem ter sido arrastados para camadas mais inferiores do solo.

Na camada de 0-5cm de profundidade (Figura 5.2), houve, em 14 dias, um aumento da concentração de carbofuran no solo. Este acréscimo provavelmente trata-se de um erro de amostragem, pois, não seria comum ocorrer esse tipo de comportamento nessa camada do solo, principalmente após uma precipitação de 22mm, sobretudo num solo com fissuras.

A partir do 21º dia da aplicação do carbofuran no solo, em todas as profundidades, as concentrações de carbofuran foram inferiores a 1,0mg/kg de solo, conforme mostram as Figuras 5.3 a 5.6., representando uma redução muito significativa na camada arável, o que pode inclusive comprometer a função inseticida do carbofuran.

A primeira camada (0-5cm) permanece com as maiores concentrações residuais de carbofuran durante os primeiros 35 dias após a aplicação do produto. Estas concentrações são elevadas até o 14º (7,09 mg/kg de solo), reduzindo-se para a faixa de 0,62-0,16 mg/kg de solo nos dias subsequentes até o 42º dia. As observações feitas para o 42º dia mostram que a camada de 5-10cm é aquela que mais retém o produto (0,36mg/kg de solo).

A profundidade de 20-25cm representa o limiar da camada arável, na qual, segundo BRADY et al (1980) e LOPES e GUIDOLIN (1989), em solo nos quais predominam argilas ou silte, o uso frequentemente do arado pode causar uma compactação numa faixa imediatamente abaixo da camada de aradura, conhecida

agronomicamente como “pé-de-arado”, esta compactação, modifica a permeabilidade do solo e conseqüentemente reduz a lixiviação independentemente da capacidade de adsorção do solo.

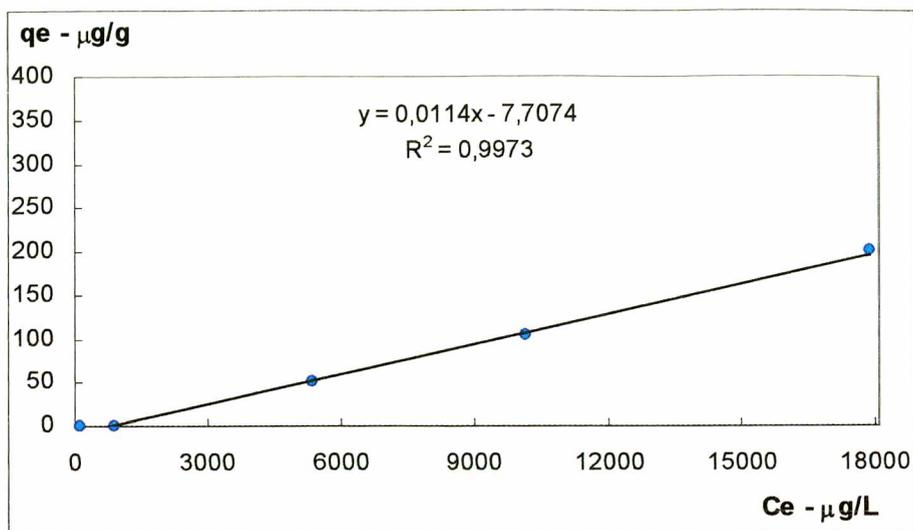
A Tabela 5.5 mostra os resultados do percentual de redução da concentração residual de carbofuran entre o 7º e 42º dia após a sua aplicação.

**Tabela 5.5 – Redução do carbofuran no 42º dia (em relação ao 7º dia após a aplicação)**

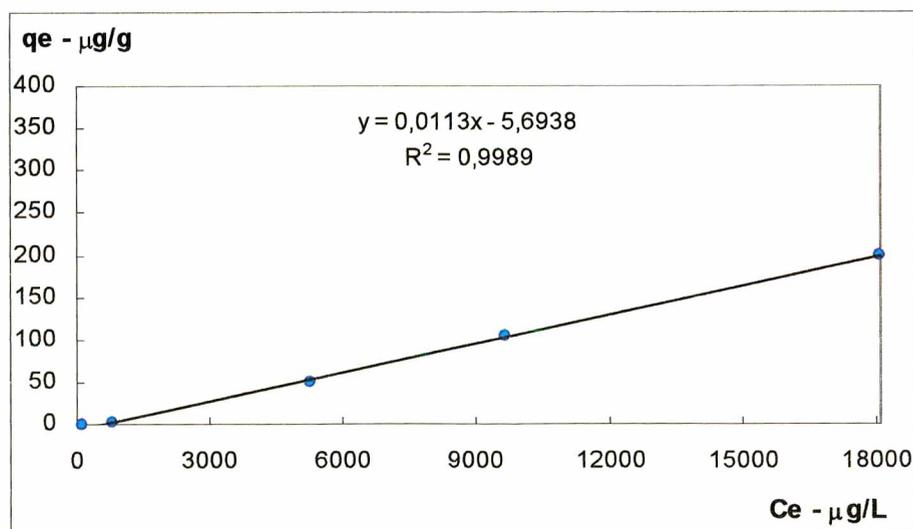
Profundidade (cm)	Redução ( %)
0-5	91,19
5-10	96,05
10-15	99,04
15-20	99,57
20-25	99,78
25-30	98,32
média da redução	97,33

Para todas as profundidades abaixo de 5 cm de profundidade, houve redução de carbofuran superior a 95% no 42º dia após a aplicação, comparando-se aos valores encontrado no sétimo dia. Isto mostra que esta redução é independente da profundidade em que se encontra o inseticida. Provavelmente o fator mais importante seja a precipitação pluviométrica total de 164,4mm, que ocorreu durante todo o experimento, levando o carbofuran até as camadas mais profundas.

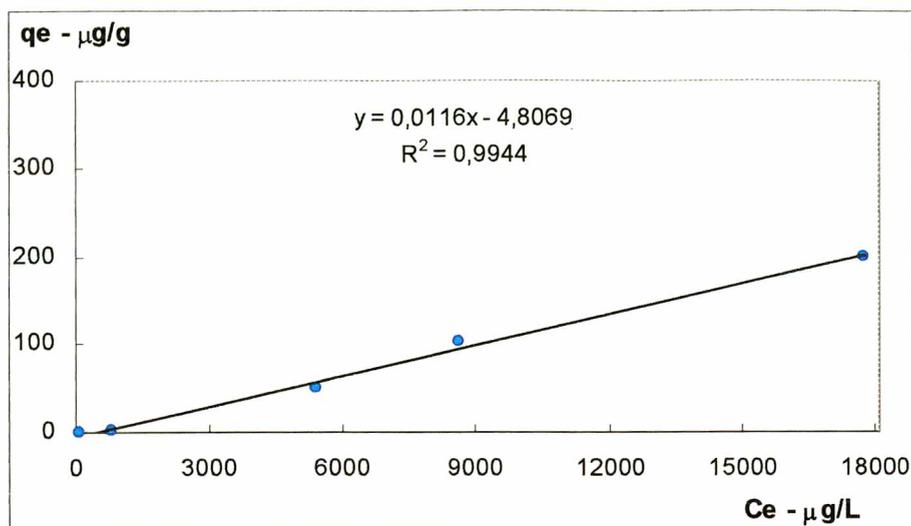
Os resultados obtidos no teste de adsorção são apresentados nas Figuras 5.7 a 5.9



**Figura 5.7 - Isoterma de Freundlich para o carbofuran aplicado no solo (faixa de 0 - 10 cm de profundidade)**



**Figura 5.8 - Isoterma de Freundlich para o carbofuran aplicado no solo (faixa de 10 - 20 cm de profundidade)**



**Figura 5.9 - Isoterma de Freundlich para o carbofuran aplicado no solo (faixa de 20 - 30 cm de profundidade)**

Para o teste de adsorção realizado em laboratório, todas as três faixas de profundidades estudadas tiveram um coeficiente de adsorção  $k_f$ , muito baixo. Não houve diferença significativa para teste F com  $\alpha$  0,05 para nenhuma profundidade (Figuras 5.7 a 5.9), mostrando que, para as condições experimentais, nem o teor de argila nem o de matéria orgânica causou alterações significativas nos níveis de adsorção. O comportamento observado do carbofuran pode ser atribuído à sua pouca afinidade pelo solo, além do que, a secagem do solo na estufa pode ter volatilizado uma boa parte da matéria orgânica, ficando a argila como o principal meio adsorvente.

Na situação de campo, o solo apresentou um potencial maior de retenção do que no experimento de laboratório, o que pode ser visualizado pelo valor de  $K_f$  da isoterma de adsorção (Figuras 5.7 a 5.9). Esta diferença pode ser atribuída a pelo menos dois fatores: o primeiro é que o solo da esração experimental estava muito seco no momento da aplicação do carbofuran, havendo, assim, após o início das chuvas, uma forte atração da água e dos solutos pelos minerais de argila e matéria orgânica; e o segundo é que as proporções de solo e água, que no teste de adsorção

foram de 1:10, foram bem diferentes das condições de campo, cuja umidade inicial era de apenas 30% em base seca, resultando em uma proporção de 10:3 de solo e água.

## 6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Neste trabalho foi investigada a mobilidade do carbofuran ao longo do perfil do solo agrícola. Os estudos foram conduzidos em um experimento em lavoura de tomate durante um período de 42 dias e, em paralelo, foram efetuados estudos de adsorção do carbofuran pelo solo. Os resultados para as condições experimentais permitem concluir:

*Para o experimento de campo:*

- os resíduos de carbofuran permanecem em maiores concentrações na camada inicial do solo (0-5cm) até o 21<sup>º</sup> da aplicação do produto;
- as concentrações de carbofuran são inferiores a 1,0mg/kg de solo, a partir do 21<sup>º</sup> da aplicação do carbofuran no solo, em todas as camadas estudadas;
- há um deslocamento progressivo dos resíduos para a camada de 20-25cm influenciado por fissuras no solo, evidenciando um provável arraste do produto da camada arável para camada mais profundas.

*Para o experimento em laboratório:*

- o coeficiente de adsorção  $k_f$  foi muito baixo, sem diferenças significativas para as profundidades estudadas, mostrando que a adsorção não é alterada pelo teor de argila ou de matéria orgânica presentes nas condições ambientais.

De modo geral, a adsorção do carbofuran pelo solo foi maior no experimento de campo do que em laboratório, embora a área superficial específica exposta pelos colóides de argilas e matérias orgânicas tenha sido bem maior em laboratório em virtude da agitação e completa homogeneização do sistema.

O trabalho de campo não oferece uma boa reprodutibilidade de resultados, uma vez que o experimento está associado a uma série de condições ambientais não controladas como precipitações pluviométricas, temperatura do solo e do ar, umidade do ar, não permitindo o conhecimento isolado de cada fator sobre o movimento do agrotóxico, como a lixiviação, adsorção/dessorção, degradação, volatilização, além do que, é difícil uma aplicação homogênea do produto.

Os ensaios em laboratório, por sua vez, feitos com amostras deformadas, não apresentam os efeitos dos fenômenos de compactação do solo, assim como as fissuras nos solos, com argilas do tipo 2:1 expansíveis.

Para o processo de extração de resíduos do solo, as alterações na metodologia original 8318 da EPA, como no caso da diluição da solução de acetonitrila em solução aquosa, diminuíram algumas etapas do processo original e mantiveram uma boa reprodutibilidade (geralmente acima de 90%) em três injeções de cada amostra. Além do que, representou um menor gasto em reagentes. Do mesmo modo, a substituição do processo de extração líquido-líquido (diclorometano) por extração sólido-líquido (octadecil C-18) permitiu que se trabalhasse com de diversas amostras simultaneamente, significando uma otimização do tempo gasto nessa etapa e menor consumo de reagente grau pesticida, que em geral são caros.

No entanto, as metodologias para determinação a campo do movimento de agrotóxicos no solo necessitam de protocolos para a uniformização desses estudos em qualquer ambiente, independente do tipo de solo, clima ou cultura agrícola do local. Uma vez definido esse protocolo, pode-se efetuar comparações de resultados. Esse serve, então, como uma nova ferramenta para monitoramento e para a determinação da qualidade ambiental, podendo-se até chegar em padrões de qualidade do solo, para os quais, até o presente momento, a legislação brasileira é totalmente omissa.

### *Recomendações*

Recomenda-se a continuação dos estudos através de:

- pesquisas em águas subterrâneas, lençol freático ou aquíferos importantes para o abastecimento público;
- pesquisas com o solo pertencente ao lençol freático;
- trabalhos de divulgação dos resultados para a comunidade, visando minimizar os impactos negativos causados pelos agrotóxicos ao ambiente;
- estudos de degradação com pesticida C14, em todas as profundidades analisadas e;
- análise de resíduos após 42 dias em camadas mais profundas.

## 7. BIBLIOGRAFIA

BAKER, D. B. The Lake Eri Agroecosistem Program: water quality assessments. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 46, p. 197-215, 1993.

BELKSSAN, L. S. Comportament Physic-Chimique du Chlorophenols Etude des Interaction avec un Sol de Culture. Rennes France, 1995. Tese (Doutorado em Química ) Universidade de Rennes.

BENGTSSON, S. & Ramberg, A. Solid-phase extraction of pesticides from surface water using bulk sorbents. **Journal of Chromatografic Science**, v. 33, n. 10, p. 554-56, oct. 1995.

BLACK, C. A. **Relaciones Suelo-Planta**. traduzido por A. RABUFFETI, Buenos Aires.: Hemisferio Sur, 1975, v.1, 440 p. Tradução de: Soil-Plant Relationships 2 ed.

BLANCO, H. G. Destino, comportamento e resíduos de herbicidas no solo. **O Biológico**, São Paulo, v. 45, p. 225-248. nov/dez. 1979.

BOLAG, J. M. **Workshop sobre biodegradação**. 1996, Campinas. Bioremediation of contaminated environmental sites. Jaguariúna: EMBRAPA, 1996. p. 81-115.

BRADY, N. C. Coloides do solo: sua natureza e significação prática in: \_\_\_\_\_. **Natureza e Propriedades dos Solos**. Traduzido por A. B. N. FIGUEIREDO; Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 7. ed. 1989, 162-212 p. Tradução de The Nature and Properties of Soils. 9 ed.

BRADY, N. C. Matéria orgânica dos solos minerais in: \_\_\_\_\_. **Natureza e Propriedades dos Solos**. Traduzido por A. B. N. FIGUEIREDO; Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 7. ed. 1989, 290-322 p. Tradução de The Nature and Properties of Soils. 9 ed.

BRADY, N. C. Solos e Poluição Química in: \_\_\_\_\_. **Natureza e Propriedades dos Solos**. Traduzido por A. B. N. FIGUEIREDO; Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 7. ed. 1989, 750-789 p. Tradução de The Nature and Properties of Soils. 9 ed.

CALVET <sup>a</sup>, R.; TRECÉ, M. & ARVIEU, J. C. I - Description du phénomène d'adsorption. L'Adsorption des Pesticides par les Sols. **Revis. Ann. Agron.**, local v. 31, n. 4, p. 413-427, 1980.

CALVET <sup>b</sup>, R.; TRECÉ, M. & ARVIEU, J. C. II - Les Facteur de l'Adsorption. L'Adsorption des Pesticides par les Sols. **Revis. Ann. Agron.**, v. 31, n. 4, p. 125-165, 1980.

CALVET °, R.; TRECÉ, M. & ARVIEU, J. C. III - Caracteristiques Générales de l'Adsorption. l'Adsorption des Pesticides par les Sols. **Revis. Ann. Agron.**, v. 31, n. 4, p. 413-427, 1980.

CALVET °, R.; TRECÉ, M. & ARVIEU, J. C. V - Les Méthodes d'Etude de l'Adsorption. l'Adsorption des Pesticides par les Sols. **Revis. Ann. Agron.**, v. 31, n. 4, p. 413-427, 1980.

CALVET °, R. Adsorption-Desorption Phenomena in: HANCE et al. Interaction Between Herbicides and the Soil. New York: Academic Press. 1980, p. 1-30.

CHESAPEAKE BAY PROGRAM. Data base of the occurrence and distribution of pesticides in Chesapeake Bay. <http://wafle.nal.usda.gov/cbp/dbdesc.htm#mc>, março de 1997.

COLEMAN, D. M.; WOODWARD, C. D. Determination of n-methyl carbamates by post-column fluorometric detection. HPLC application note, Avondale: Hewlett Packard®, 1988, (88-4) p 1-6.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BOONATO, P. S. Princípios da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência in: Introdução a Métodos Cromatográficos. 5 ed. Campinas: UNICAMP, 1993. p. 185-238.

EATON, D. E. et al. Standard Methods: for examination of water and wastewater - 6610 Carbamate Pesticides. 18 ed. Washington, 1992.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA - Method 8318: N-Methyl Carbamates by High Performance Liquid Chromatography (HPLC): EPA. 1996. (8318) 01-18 p.

FERRARI, A.; Agrotóxicos: a praga da dominação. Porto Alegre: Mercado Aberto, 1985, 88 p.

FMC Furadan\* 5G FMC inseticida nematicida sistêmico. Boletim Técnico FMC, 1990, 2 p.

FREEDMAN, B. Pesticides in: \_\_\_\_. Environmental Ecology: The Ecological Effect of Pollution, Disturbance, and Other Stresses. San Diego: Academic Press. p. 213-277, 1980.

GALLO et al. Método de Controle de Pragas: métodos químicos in: Manual de Entomologia Agrícola, 2. ed. São Paulo, Ceres, p. 226-273. 1988.

GREEN, M. B.; HARTLEY, G. S.; WEST, T. F.; Synthetic Insecticides: Organophosphates, Carbamates and Formamidines in: Chemical for Crop Improvement and Pest Management. 3. ed. Oxford: Pergamon Press, p. 84-104 ano. 1986.

GROU, E.; RADUSLESCU, V; CSUMA, A. Direct determination of some carbamate pesticides in water and soil by direct high performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography**, Amsterdam, n. 260, p. 502-6, 1983.

HAWK, R. E. & KHAN, A. R. Carbofuran Data Summary: Furandán<sup>®</sup> Insecticide - Nematicide. FMC Corporation, 1976, 93 p. Springer, 90-151.

HERMES, L. C. Adsorção e mobilidade dos herbicidas 2,4-D e Ametrina em solos do sestado de São Paulo. Piracicaba: Dissertação (Mestrado em Energia Nuclear na Agricultura) Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiróz", 1991. 79 p.

HIGASHI, K. Projeto Impacto Ambiental - Sub-projeto: análise de substâncias tóxicas (carbamatos). Cooperação Técnica Brasil-Alemanha, 1985. 117-123

HOGENDOORN, E A. et al. General strategy for multiresidue analysis of polar pesticides in Ground water using coupled-column reversed-phase LC and step-gradient elution. **Journal of Chromatographic Science**, v. 31, n. 10, p. 433-39, oct. 1993.

HOWARD, P.H. et al. Carbofuran in: Handbook of Environmental Fate Exposure data for Organic Chemical. V.3 Pesticides. Michigan: Lewis, 1989. 73-83.

HÜSGEN, G. & SCHUSTER, R. HPLC for Environmental Analysis. France, Hewlett Packard<sup>®</sup>, 1994, 112 p.

INTITUTO BRASILEIRO DE MEIO AMBIENTE E RECURSOS NATURAIS -  
IBAMA. Teste para Avaliação da Adsorção/dessorção. Manual para Teste de  
para registro de Agrotóxicos no Brasil, 1990. E.3 01.04 p.

KOK, A.; HIESTRA, M. & BRINKMAN, U. A. Th. Low ng/l level determination of  
twenty n-methyl carbamate pesticides and twelve of their polar metabolites in  
surface water via off-line solid-phase extraction and high performance liquid  
chromatography with post-column reaction and fluorescence detection. **Journal  
of Chromatography**, Amsterdam, n. 623, p. 265-76, 1992.

KOLPIN, D. W.; THURMAN, E. M. & GOOLSBY D. A. Occurrence of selected  
pesticides and their metabolites in near-surface aquifers of the midwestern  
united states. **Environmental Science & Technology**, v. 30, n. 1, p. 335-40,  
Jan. 1996.

KRAUSE, R. T. Resolution, sensitivity and selectivity of high performance liquid  
chromatographic post-column fluorometric labeling technique for  
determination of carbamate insecticides. Review, **Journal of Chromatography**  
p. 615-24, jan. 1979.

LARSON, R. A. & WEBER, E. J. Hidrolysis in: \_\_\_\_\_. Reaction Mechanism in  
Environmental Organic Chemistry. Boca Raton: CRC Press.1994. p. 103-67.

LARSON, R. A. & WEBER, E. J. Organic Chemical in the Environment in: \_\_\_\_.  
Reaction Mechanism in Environmental Organic Chemistry. Boca Raton: CRC  
Press.1994. 1-101.

LAVORENTI, A. Workshop sobre biodegradação. 1996, Campinas. Comportamento  
dos herbicidas no meio ambiente. Jaguariúna: EMBRAPA, 1996. P. 81-115.

LIESTRA, M. Transport in Solution in: HANCE et al. Interaction Between  
Herbicides and the Soil. New York: Academic Press. 1980, p. 31-57.

LOPES, A. S. & GUIDOLIN, J. A. Interpretação e Análise do Solo: conceitos e  
aplicações. 2 ed. São Paulo: NAGY, 1989, 50 P.

MACGARVEY, B. D. High performance liquid chromatographic - HPLC methods for  
the determination of N-methylcarbamate pesticides in water, soil, plants and air.  
review, **Journal of Chromatography**, Amsterdam, n. 642 , p. 89-105, 1993.

MACNAIR H. M. & ESQUIVEL, B. H. Cromatografia Líquida de Alta Presión.  
Santiago: Eva Chesneau, 1973, 57 p.

MUSUMECI, M. R. Defensivo Agrícola e sua Interação com a Microbiota do Solo  
in: Cardoso et al. Microbiologia do Solo. Campinas, SBCS, 1992. p. 341-60.