

CENTRO DE ESTUDOS GERAIS  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOQUÍMICA AMBIENTAL

**SIMONE RAQUEL CALDEIRA MOREIRA DA SILVA**

**EFEITO DOS INSETICIDAS ORGANOFOSFORADOS EM LATOSSOLO  
VERMELHO ESCURO DE CAMPO NOVO DO PARECIS – MT E A DEGRADAÇÃO  
DOS ORGANOFOSFORADOS POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO**

**Niterói**

**2008**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**SIMONE RAQUEL CALDEIRA MOREIRA DA SILVA**

**EFEITO DOS INSETICIDAS ORGANOFOSFORADOS EM LATOSSOLO  
VERMELHO ESCURO DE CAMPO NOVO DO PARECIS – MT E A DEGRADAÇÃO  
DOS ORGANOFOSFORADOS POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Geoquímica Ambiental da Universidade Federal Fluminense para a obtenção do título de Doutor em Geoquímica Ambiental.

**Orientador: Prof. Dr. Emmanoel Vieira da Silva Filho**

**Co-orientador: Prof. Dr. Wilson Conciani**

**Niterói  
2008**

***“O sentimento religioso do cientista  
adquire a forma de um assombro extasiante  
perante a harmonia da lei natural,  
que revela uma inteligência de tal superioridade  
que todo pensamento e atos sistemáticos  
dos seres humanos, com ela comparados,  
nada mais são senão um reflexo  
absolutamente insignificante.”***

**(Albert Einstein)**

***“Feliz aquele que transfere o que  
sabe e aprende o que ensina”***

**(Cora Coralina)**

***Dedico este trabalho ao Nei.***  
***Companheiro inseparável de todos os momentos.***  
***Sem ele minhas dores seriam maiores e meu dia não teria cor.***

## **AGRADECIMENTOS ESPECIAIS**

À Deus, que acende o sol em todos os dias do meu acordar e me permite acreditar.

A Maria de Nazaré, que “fez mais forte a minha fé e por filha me adotou”.

À mamãe (Creusa), exemplo de humildade e doação aos filhos. Por acreditar em meus sonhos e nunca me deixar desistir.

Ao meu avô (João), pai extremoso, que perdi durante esta jornada.

Ao meu pai (Conceição), que suscitou a curiosidade pelas palavras escritas.

À companheira fiel: Silvinha, minha irmã.

À Beatriz (D<sup>a</sup>. Béa), por manter nossa família unida durante as ausências desta jornada.

Ao João Gabriel, alma gêmea, que faz brilhar o meu olhar e ensinou que acima de qualquer coisa existe Deus a nos guiar.

Ao Eire, cunhado escolhido por Deus para se unir ao nosso elo familiar.

À Elzinha, para quem a distância e o tempo não mudam as grandes amizades.

Ao Conciani, incansável amigo que me ensinou a valorizar mais o saber que o fazer.

À Vanesca, modelo de persistência, na qual tento me espelhar.

À Marisa, que me acolheu, aconselhou e secou lágrimas.

À Sandra e o Pina, amizade conquistada em São Paulo e reconquistada no Rio ao final da jornada. Obrigada por fazer mais suaves meus últimos dias nesta cidade.

Amigos, todos são especiais. Obrigada a todos.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Emmanoel Vieira da Silva Filho, meu orientador que possibilitou a realização deste trabalho.

À Rauda, por continuar uma excelente conselheira.

À pesquisadora doutora Maria Conceição Peres Young Pessoa, que acreditou em meu sonho.

Às pesquisadoras doutoras Vera Lucia Ferracini e Sonia Claudia do Nascimento Queiroz, que tornaram o sonho realidade.

Ao Prof. Dr. Marcos Lanza, que embarcou no sonho sem nem me conhecer.

Ao Prof. Dr. Edson Bidone pela leitura e inestimável auxílio na orientação do texto final;

À Profa. Dra. Cacilda Carvalho pelos conselhos e correção dos desvios do texto, sua cooperação no final do trabalho foi imprescindível;

À Juliane que abriu sua casa e se tornou uma excelente amiga.

Ao André, cuja aula desvendou os mistérios da reação Fenton.

À Profa. Dra. Jussara Borges Regitano que me deixou testar minhas hipóteses.

À Débora, Maria, Márcia Assalim, Geanne, Marley e Márcia Godói do laboratório de Resíduos e Contaminantes da Embrapa Meio Ambiente, quanta paciência. Não posso deixar de lembrar o quanto cada um foi importante para este trabalho.

À Vânia e ao Diogo do laboratório de eletroquímica de Bragança, que me apoiaram e se transformaram em excelentes companheiros de jornada.

À Giuliane, companheira que me abrigou e festejou meu sucesso.

À Louise, Lais, Juliano, Denise, Karen e Felipe, companheiros de jornada no Laboratório de Resíduos e Contaminantes na Embrapa Meio Ambiente.

Conheci muitas pessoas durante esta jornada, amigos de verdade fiz poucos.

Na Geoquímica não posso deixar de lembrar com muito carinho da Nilva, companheira de solidão; Brandina e Patrícia, excelentes conselheiras; Ana

Paula (Aninha) a jovem amiga adulta, sempre pronta para ajudar; Elisamara, corretora oficial das apresentações. Em um mundo cruel e egoísta, elas fizeram a diferença.

No CEFETMT eu tenho que agradecer a muitos, em especial ao Farto, César, Jusélia, Sandra, Albéria e Patrícia, meus companheiros de Projeto Moradia e que sofreram com meu “mau cheiro”.

Ao Ilço, promessa de continuidade dos nossos trabalhos e um amigo fiel do último ano.

Às minhas estagiárias, Liliane e Eliete, pelas madrugadas passadas no Laboratório de Solos.

À Universidade Federal Fluminense – Pós-Graduação em Geoquímica Ambiental, pela viabilização deste trabalho.

Ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Mato Grosso - CEFETMT que acreditou que eu me tornaria uma docente melhor após este trabalho.

À EMBRAPA Meio Ambiente de Jaguariúna – Laboratório de Resíduos e Contaminantes, que deu suporte para a realização das análises químicas.

À Universidade São Francisco de Bragança Paulista – LAPEE - Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica e Eletroanalítica, onde foram realizados os testes de degradação dos agrotóxicos.

À Esalq-Sena onde foi realizado o teste de percolação dos agrotóxicos.

Ao CNPq, pelo financiamento do projeto.

Muitas foram as pessoas que me acompanharam neste percurso, tentei não me esquecer de ninguém, mas se por ventura aconteceu, desculpe-me.

## RESUMO

Os agrotóxicos avaliados são utilizados em larga escala nas culturas de soja e algodão no estado de Mato Grosso. Neste trabalho levou-se em conta os aspectos tecnológicos envolvidos em cada processo e/ou condição operacional dos tratamentos utilizados para a degradação dos organofosforados e a viabilidade de sua aplicação para descontaminação de efluentes agrícolas no campo. Este trabalho realizou testes com o simulador AGROSCRE para conhecer o potencial de percolação no solo do paration metílico, malation, monocrotofós e metamidofós e confrontou estes resultados, para o paration metílico e monocrotofós, com testes em colunas de percolação, pelo método OECD. Após as investigações iniciais, foram realizados ensaios das alterações do solo, logo em seguida da sua contaminação com paration metílico, malation, monocrotofós e metamidofós. Análises de degradação em solução foram realizadas com o paration metílico e malation, por um processo oxidativo avançado - degradação eletroquímica, via oxidação por peróxidos de hidrogênio eletrogerado/eletro-Fenton ( $H_2O_2$  e  $H_2O_2/Fe(II)$ ). Os níveis de degradação dos produtos testados e dos principais metabólitos, foram identificados por cromatografia de alta eficiência. Os resultados obtidos demonstraram que entre os produtos analisados o paration metílico e o malation não percolam no solo, sendo passíveis de contaminar as águas superficiais, enquanto que o monocrotofós e o metamidofós são solúveis em água, percolam no solo e podem contaminar águas subterrâneas. A introdução destes organofosforados no solo, testados em laboratório, demonstrou que eles alteraram as características físicas do solo, causando, inclusive, a alteração da sua textura e comportamento, como verificado na carta de Casagrande. Esta técnica de degradação dos organofosforados foi eficiente para paration metílico e malation, assim como seus metabólitos paraoxon e malaoxon.

Palavras-chave: alteração física, solo, agrotóxico, degradação eletroquímica, efluente agrícola.

## ABSTRACT

The pesticides analyzed are applied largely at soya and cotton cultures in Mato Grosso state. This research takes in consideration the technological factors at each process and the operational conditions of the treatments utilized for the degradation of the organophosphorus and the viability of its application for the descontamination of the agricultural effluents. At the research process, tests were made with AGROSCRE simulator to know the potential soil leach of the methyl parathion, malathion, monocrotophos and metamidophos and the results were compared to the methyl parathion and monocrotophos, with tests in leach columns by OECD. After initial investigations, essays were made about the soil modifications after contaminations with methyl parathion, malathion, monocrotophos and metamidophos. Solution degradation analyzes were made with the methyl parathion, malathion, monocrotophos and metamidophos by an advanced oxidation process.- electrochemical degradation, by oxidation with electrogenerated/electrofenton ( $H_2O_2$  e  $H_2O_2/Fe(II)$ ) hydrogen peroxide. The degradation levels of the tested products and of the principal metabolites were identified by chromatography of high efficiency. The results demonstrated that, among the analyzed products, the methyl parathion and the malathion didn't leach at the soil, with strong possibilities of superficial waters contamination, while monocrotophos and the metamidophos are water soluble and can contaminate the superficial waters. The introduction of the organophosphorus at the soil laboratory tested demonstrated that they changed the physical soil characteristics, modifying its texture and behavior as verified in Casagrande letter. This degradation technical of organophosphorus was efficient to methyl paration and malation as well as to their metabolites paraoxon and malaixon.

Key-words: physical alteration, soil, pesticide, electrochemical degradation, effluent agriculturist.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural do monocrotofós. ....	23
Figura 2 - Fórmula estrutural do paration metílico. ....	25
Figura 3 - Fórmula estrutural do malation ....	27
Figura 4 - Fórmula estrutural do metamidofós. ....	29
Figura 5 – Esquema de reação utilizando sistema de catálise heterogênea através da adição de íons de Fe <sup>2+</sup> . ....	48
Figura 6 – Localização do Município de Campo Novo do Parecis no Estado de Mato Grosso. ....	51
Figura 7 – Fluxograma dos materiais e métodos utilizados no desenvolvimento da pesquisa. ....	57
Figura 8 - Fotografia das colunas de percolação (Fonte: CORRÊA, 2005). ....	60
Figura 9 - Equipamento para testes de degradação dos agrotóxicos. ....	64
Figura 10 I - Eletrodo de difusão gasosa (EDG). II - Esquema ilustrativo das dimensões do EDG ....	65
Figura 11 – Geração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na superfície do eletrodo de grafite ....	65
Figura 12 – Informações digitadas em arquivo e valores obtidos pelo AGROSCRE70	
Figura 13 – Resultados fornecidos pelo simulador AGROSCRE ....	71
Figura 14 – Variação do pH ao longo do tempo de exposição do Latossolo Vermelho distrófico ao paration metílico. ....	80
Figura 15 – Variação do pH ao longo do tempo de exposição do Latossolo Vermelho distrófico ao monocrotofós ....	81
Figura 16 – Variação do pH ao longo do tempo de exposição do Latossolo Vermelho distrófico ao malation ....	82
Figura 17 – Variação do pH ao longo do tempo de exposição do Latossolo Vermelho distrófico ao metamidofós. ....	83
Figura 18 – Alterações no índice de plasticidade no solo após aplicação de malation ....	84
Figura 19 – Alterações no índice de plasticidade no solo após aplicação de metamidofós. ....	85

Figura 20 – Alterações no índice de plasticidade no solo após aplicação de monocrotófos.....	86
Figura 21 – Alterações no índice de plasticidade no solo após aplicação de paration metílico.....	87
Figura 22 – Classificação do solo CNP após a aplicação de 0,3 mL de organofosforados ao longo do tempo de exposição.....	89
Figura 23 – Classificação do solo CNP após a aplicação de 25 mL dos pesticidas analisados ao longo do tempo de exposição.....	90
Figura 24 – Geração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> segundo correntes pré-determinadas.....	95
Figura 25 – Degradação do malation sob reação Fenton em corrente de 1,5 A....	101
Figura 26 – Degradação do paration metílico sob reação Fenton em corrente de 1,50 A para o paration metílico e em corrente de 1,25 A para o paraoxon. ....	102
Figura 27 (A) Cromatograma do paration metílico no início do processo de degradação; (B) Cromatograma do paration metílico após 30 minutos do início do processo de degradação; (C) Cromatograma do paration metílico após 60 minutos do início do processo de degradação.....	103

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Evolução da área plantada no Brasil (mil ha).....	6
Tabela 2 - Produção e área colhida de algodão herbáceo e soja no Brasil e em Mato Grosso no ano de 2005.....	7
Tabela 3 - Classificação dos agrotóxicos conforme sua finalidade. ....	14
Tabela 4 - Classificação dos agrotóxicos conforme sua classe toxicológica.....	16
Tabela 5 - Propriedades físico-químicas dos organofosforados estudados.....	35
Tabela 6 – Tipos de POAs homogêneos e Heterogêneos .....	43
Tabela 7 - Potencial de oxidação de algumas espécies utilizadas nos POAs.....	46
Tabela 9 - Composição do Latossolo Vermelho distrófico (CNP).....	53
Tabela 10 - Características químicas e granulométricas do LVd .....	53
Tabela 8 - Propriedades dos agrotóxicos analisados.....	56
Tabela 11 - Características dos padrões dos agrotóxicos utilizados no trabalho .....	56
Tabela 12 - LQ do instrumento, LQ 1 e LQ 10 para os organofosforados analisados .....	67
Tabela 13 – Gradiente de análise no CLAE .....	68
Tabela 14 – percolação dos agrotóxicos em colunas de solo ao longo do tempo....	73
Tabela 15 - Valores de pH sugeridos pelo fabricante e medidos em laboratório .....	76
Tabela 16 - Variações de pH após a adição de agrotóxicos, ao longo do tempo, no Latossolo Vermelho distrófico de Campo Novo do Parecis.....	78
Tabela 17 - Valores do coeficiente de permeabilidade no Latossolo Vermelho distrófico .....	92
tratados com 1,3 mL de paration metílico .....	92
Tabela 18 - Limites de liquidez (WL) do solo CNP tratado com 1,3 mL de paration metílico .....	93
Tabela 19 – Alterações de pH durante o processo de degradação dos pesticidas. ....	97
Tabela 20 – degradação dos pesticidas via co-geração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e via eletro Fenton no tempo de reação de 60 minutos.....	99

## LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIACÖES

$\cdot\text{OH}$  – Radical Hidroxila;

AF – Fator de atenuação do solo;

AGROSCORE - Software AGROSCORE: apoio à avaliação de tendências de transporte de princípios ativos de agrotóxicos;

$\text{Al}^{2+}$  – Alumínio bivalente;

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária;

BIREME – Biblioteca Virtual em Saúde;

C/N – Relação entre quantidade de carbono e nitrogênio;

$\text{CaCl}_2$  – Cloreto de Cálcio;

CAP – Cimento Asfáltico de Petróleo;

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental;

CH – Argila de alta plasticidade;

CL – Argila inorgânica de baixa plasticidade;

CLAE/HPLC – Cromatografia de Alta Eficiência;

CNP – Campo Novo do Parecis;

$\text{CO}_2$  – Gás Carbnico;

CTC – Capacidade de troca de cátions;

DDT – Dicloro-difenil-tricloro-etano;

$\text{DL}_{50}$  – Dose Letal Mdia;

EDG – Eletrodo de difusão gasosa;

EFED – *Environmental Fate and Effects Division*;

EPA – *Environmental Protection Agency*;

EXTOXNET - *Extension Toxicology Network*;

FAO – *Food and Agriculture Organization* (Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação);

$\text{Fe}^{2+}$  – Ferro bivalente;

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  – Óxido de Ferro;

$\text{FeO}^{2+}$  – Íon ferril;

$\text{FeO}^{3+}$  – Íon férrico;

$\text{FeSO}_4$  – Sulfato de ferro

FUNASA – Fundação Nacional de Saúde;

GOSS – Método de avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais;

GUS – *Groundwater Ubiquity Score: a simple method for assessing pesticide leacheability*;

H<sub>2</sub>O – Água;

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Peróxido de Hidrogênio;

Ha – Hectare;

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis;

IP – Índice de Plasticidade;

JMPR – *Joint Meeting on Pesticide Residues*;

K/Ca – Relação entre quantidade de potássio e cálcio;

K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Sulfato de potássio;

K<sub>d</sub> – Coeficiente de distribuição entre dois meios;

Kgf. (cm<sup>2</sup>)<sup>-1</sup> – Quilo grama força por centímetro ao quadrado;

K<sub>n</sub> – Constante de Henry;

K<sub>oc</sub> – Coeficiente de adsorção no solo;

LD – Limite de detecção;

LQ – Limite de quantificação;

LVd – Latossolo Vermelho distrófico;

MH – Silte de alta plasticidade;

ML – Silte inorgânico de baixa plasticidade;

MO – Matéria orgânica;

MPa – Mega Pascal;

NAPL – Contaminantes da fase líquida não aquosa/Compostos de Fase Líquida não Aquosa;

NBR – Norma Brasileira de Regulação;

NP – Solo não plástico;

O<sub>3</sub> – Ozônio;

OH – Solo orgânico de alta plasticidade;

OL – Solo orgânico de baixa plasticidade;

OMS – Organização Mundial de Saúde;

PAN – *Pesticides Database*

PEAD – Polietileno de Alta Densidade;

POAs – Processos Oxidativos Avançados;

PPB – Partes por bilhão;

PPM – Partes por milhão;

PVC – Poli Cloreto de Vinila;

RF – Fator de retardamento do solo;

SUCEN – Suprerintendência de Controle de Endemias;

$T_{1/2}$  – Tempo de meia vida;

USEPA – *United States Environmental Protection Agency*;

UV – Ultra Violeta;

WL – Limite de Liquidez;

WP – Limite de Plasticidade;

$\mathcal{E}_0$  – Potencial de oxidação;

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS ESPECIAIS.....</b>	<b>V</b>
<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>VI</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>VIII</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>IX</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>X</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>XII</b>
<b>LISTA DE ABREVIACÕES.....</b>	<b>XIII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>I</b>
1.1 JUSTIFICATIVA DO TRABALHO .....	2
<b>2 OBJETIVO GERAL.....</b>	<b>5</b>
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	5
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>6</b>
3.1 AGROTÓXICOS .....	13
3.1.1 Classificação dos Agrotóxicos Conforme sua Finalidade.....	14
3.1.2 Classificação Toxicológica e periculosidade ambiental dos Agrotóxicos .....	15
3.2 INSETICIDAS .....	17
3.2.1 Classificação Química dos Inseticidas/Acaricidas.....	17
3.2.1.1 Organoclorados .....	17
3.2.1.2 Organofosforados .....	18
3.2.1.3 Carbamatos .....	19
3.2.1.4 Piretróides .....	19
3.2.1.5 Formamidinas.....	20
3.2.1.6 Dinitrofenóis.....	20
3.2.1.7 Organitinas .....	21
3.3 CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS ORGANOFOSFORADOS .....	21
3.3.1 Organofosforados estudados.....	23
3.4 COMPORTAMENTO DOS AGROTÓXICOS NO SOLO.....	30
3.5 CRITÉRIOS “SCREENING” PARA AVALIAÇÃO DO RISCO DE CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL .....	38
3.5.1 Critérios EPA.....	38
3.5.2 Método GUS .....	39
3.5.3 Método GOSS.....	39
3.6 PERCOLAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM COLUNAS DE SOLO.....	40
3.7 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA).....	41
3.7.1 Radicais Hidroxila ( $\cdot$ OH).....	45

<b>4</b>	<b>ÁREA DE ESTUDO</b>	<b>50</b>
<b>5</b>	<b>MATERIAIS</b>	<b>55</b>
5.1	ORGANOFOSFORADOS	55
5.2	SOLVENTES, ÁGUA E PADRÕES	56
<b>6</b>	<b>MÉTODOS</b>	<b>57</b>
6.1	Síntese da metodologia	57
6.2	AGROSCRE	59
6.3	AVALIAÇÃO DA PERCOLAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM COLUNAS DE SOLO	60
6.3.1	Procedimento experimental	60
6.4	ENSAIOS FÍSICOS	61
6.5	DEGRADAÇÃO <i>via</i> PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	64
6.6	CONDIÇÕES DE ANÁLISE	66
<b>7</b>	<b>APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b>	<b>69</b>
7.1	AVALIAÇÃO POR SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO POTENCIAL DE PERCOLAÇÃO DOS AGROTÓXICOS	69
7.2	AVALIAÇÃO DA PERCOLAÇÃO DE ORGANOFOSFORADOS EM EXPERIMENTOS DE LABORATÓRIO	72
7.3	AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DOS PESTICIDAS SOBRE AS PROPRIEDADES FÍSICAS E pH DOS SOLOS	75
7.3.1	pH dos agrotóxicos estudados	75
7.3.2	Solos	76
7.3.3	pH	77
7.3.4	Índice de Plasticidade	84
7.3.5	Carta de Plasticidade de Casagrande	89
7.3.6	Permeabilidade	92
7.4	DeSCONTAMINAÇÃO DE EFLUENTE DE LAVAGEM DE EQUIPAMENTOS AGRÍCOLAS	94
7.4.1	Produção eletroquímica de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em eletrodo de difusão gasosa	94
7.4.2	Alterações do pH durante a degradação dos pesticidas	96
7.4.3	Degradação dos pesticidas via co-geração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e via eletro Fenton	98
7.4.4	Análises por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)	100
<b>8</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>105</b>
<b>9</b>	<b>CONTRIBUIÇÃO PRÁTICA E CIENTÍFICA DO TRABALHO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>107</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>108</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Segundo Vargas (1997), existem três grupos principais de organismos contra os quais são usados agrotóxicos:

- ervas daninhas são plantas que crescem entre os grãos recém semeados e concorrem no consumo dos nutrientes contidos no solo. As sementes das ervas daninhas também podem se misturar com os grãos na época da colheita. As substâncias químicas usadas para atacar tais plantas indesejáveis são chamadas de herbicidas;
- fungos parasitas são organismos semelhantes às plantas que vivem dos nutrientes vegetais, podendo causar danos irreparáveis às plantações, eles podem ser controlados por fungicidas;
- os insetos geralmente realizam os ataques mais devastadores, que causam grandes prejuízos para a lavoura, podendo ser controlados por inseticidas.

A ampla utilização de agrotóxicos em plantações traz para a sociedade aspectos positivos e negativos. A principal vantagem é o controle eficaz de pragas (ervas daninhas e insetos, por exemplo), permitindo o aumento da produção de alimentos, suprindo assim grande parte da demanda mundial por comida. Em contrapartida, o uso destes produtos de forma inadequada tem provocado a contaminação de águas, solos e dos produtos de consumo. Este tipo de contaminação é a causa de problemas que comprometem a qualidade de vida, tanto das pessoas que trabalham expostas aos agrotóxicos nas lavouras, como para o consumidor final dos produtos, se estes estiverem contaminados com níveis acima dos aceitáveis.

Apesar do conflito de opiniões entre toxicidade e necessidade da utilização dos agrotóxicos, inclusive na mídia, o emprego de herbicidas, inseticidas, fungicidas e outros, na agricultura brasileira e mundial ainda é de importância vital na estrutura atual de produção de alimentos.

## 1.1 JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

Logo que os agrotóxicos são aplicados no campo, alcançam o solo e/ou os corpos de água, embora algumas vezes eles possam ficar em suspensão na atmosfera. A pulverização, levada pelo vento é cientificamente conhecida por deriva. A deriva causa muitos envenenamentos acidentais em pessoas, inclusive nos próprios agricultores e naqueles que porventura estiverem passando ou possuírem suas residências próximas à área de aplicação. Também são descritos vários casos de danos econômicos causados por displicência na pulverização e que atingiu outras plantações. Um caso bastante conhecido em Mato Grosso é o que ocorreu no ano de 2006 em Lucas do Rio Verde, onde um herbicida dessecante para a cultura da soja, atingiu a cidade após ter sido aplicado em uma lavoura próxima do perímetro urbano (PIGNATI *et al.*, 2007).

Os agrotóxicos podem sofrer reações de transformação que alteram a sua estrutura química, conhecidas por metabolismo e/ou degradação. Sabe-se que estas reações podem atenuar, neutralizar, manter ou aumentar a toxidez de alguns produtos (MONTEIRO, 2001). Dores, (2000), confirmando o que foi descrito acima, diz que no solo os agrotóxicos podem ser totalmente degradados, sendo que os produtos finais encontrados são o dióxido de carbono, água e sais minerais. Contudo, esta mesma autora chama a atenção que algumas vezes a degradação pode levar à produção de substâncias mais persistentes e algumas vezes mais perigosas que a substância parental.

Além da aplicação direta na lavoura, outras atividades antrópicas, tais como áreas de lavagem de equipamentos agrícolas, galpões de reservatórios de resíduos e galpões de recebimento e estocagem de embalagens vazias de agrotóxicos, favorecem a contaminação dos mananciais de água subterrâneos e superficiais (TROVÓ *et al.*, 2005).

Durante o cultivo da soja e do algodão os pesticidas são aplicados cerca de 15 a 20 vezes em cada lavoura. Um cálculo simples pode ser feito para a quantidade de produto aplicado por período em cada lavoura. Por exemplo, a dose sugerida para o metamidofós é de  $300 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}$ , na lavoura de soja. No município de Campo Novo do Parecis, a área plantada deste cultivar é de 380.000 ha. Em uma análise rápida serão 300 Kg em 1.000 ha, em uma área de 380 mil ha serão 114.000 Kg de

metamidofós. Isto porque a análise foi feita para apenas um produto, em apenas uma aplicação. Este cálculo feito para o paration metílico, por exemplo, que tem sua dose sugerida de  $480 \text{ g.ha}^{-1}$  para a cultura de soja, nos leva a resultados ainda maiores.

Estima-se que, cerca de 10% dos agrotóxicos adquiridos para a utilização em lavouras, são perdidos durante a preparação da calda para a aplicação, a estocagem e a lavagem dos equipamentos após a aplicação. O impacto destes produtos no solo é grande e gera riscos ambientais. Estes efluentes gerados são contaminantes potenciais do solo, da água superficial e subterrânea. O aporte contínuo destes contaminantes no solo gera o acúmulo e conseqüente contaminação do solo, e posteriormente de águas superficiais e subterrâneas.

Este estudo observou, em fazendas de agricultura intensiva no Estado de Mato Grosso, que os equipamentos agrícolas utilizados na aplicação dos agrotóxicos são sistematicamente lavados ao final do dia de aplicação, isto ocorrendo principalmente, para evitar a corrosão. O efluente gerado por esta lavagem, em geral, não é captado e corre a céu aberto, podendo atingir águas superficiais por enxurrada e subterrâneas por percolação. Dores (2000), salientando este risco, diz que a aplicação dos agrotóxicos no estado ocorre, justamente, durante o período chuvoso, o que favorece a contaminação de águas superficiais e subterrâneas.

Apesar de o solo ser o primeiro ambiente a sofrer contaminação, estudos comprovam a dificuldade do tratamento desta matriz. Villa *et al.* (2008), por exemplo, realizaram testes de degradação *via* eletro-Fenton, de poluentes orgânicos em solos e concluíram que a diminuição do pH durante o processo de degradação favorece a dissolução de metais presentes no solo, favorecendo a contaminação por estes metais. Outro fator desfavorável relatado por estes autores, foi que a reação utilizada para a descontaminação do solo aumentou a temperatura deste, causando a diminuição da flora microbiana do solo. Uma vez que estes indivíduos são responsáveis por grande parte da degradação de contaminantes no solo, o processo torna-se questionável.

Portanto, o mais viável é a descontaminação do efluente, antes que este atinja o solo. Medidas preventivas devem ser tomadas para a captação deste efluente, seja em áreas de preparação da calda, em áreas de armazenamento dos

produtos e embalagens vazias ou em áreas de lavagem dos equipamentos de aplicação dos produtos. Este efluente, após ser captado poderá ser descontaminado e a água resultante poderá ser reutilizada na própria lavagem dos equipamentos, ou até mesmo ser descartada de forma a não contaminar o solo e as águas superficiais e subterrâneas.

O processo sugerido na pesquisa deste trabalho é uma alternativa para a descontaminação de soluções que contenham contaminantes orgânicos. O método testado poderá ser utilizado na descontaminação de efluentes da lavagem de equipamentos agrícolas, estoques de agrotóxicos com data de validade vencida e efluentes de galpões de armazenamento de produtos e vasilhames agrícolas. A pesquisa em questão favorece a diminuição do impacto causado, levando a menores riscos de contaminação ao meio ambiente e à saúde da população.

## 2 OBJETIVO GERAL

Avaliar, através de testes de laboratório, o potencial de contaminação e alterações físicas do solo, devido à contaminação por organofosforados (Paration metílico, Malation, Monocrotofós e Metamidofós), gerados por perdas durante o preparo da calda de aplicação, efluentes de galpões de estocagem de agrotóxicos e embalagens e de lavagem de equipamentos agrícolas, em lavouras de soja e algodão de Campo Novo do Parecis (MT) e propor técnica de descontaminação destes efluentes.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1 – Avaliar o potencial de percolação dos agrotóxicos estudados no solo escolhido, através de simulação, utilizando modelos matemáticos do tipo *screening* disponibilizados no programa AGROSCORE, segundo metodologia descrita por Pessoa *et al.* (2004);

2 – Avaliar a velocidade de percolação e o percentual de retenção de organofosforados através de lixiviação controlada em colunas de solo no laboratório, segundo metodologia descrita em OECD (2000);

3 – Avaliar os efeitos dos organofosforados sobre os limites de Atterberg, permeabilidade e pH do Latossolo Vermelho distrófico de Campo Novo do Parecis e sua influência na percolação.

4 – Testar, em laboratório, método para descontaminação de solução aquosa contendo organofosforados, por peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) eletrogerado e eletro-Fenton.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O anuário 2005 – Agricultura Brasileira em Números, do Ministério da Agricultura aponta um decréscimo de cerca de 45%, no uso de inseticidas organofosforados nos últimos dez anos. Estes dados entram em contradição ao serem confrontados com o aumento da área plantada de soja e algodão no Estado de Mato Grosso que passaram de 11.682 mil ha em 1990, para 22.273 mil ha em 2007, crescendo em 52,45% a área plantada em 17 anos, como por ser confirmado nos dados apresentados na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1 – Evolução da área plantada no Brasil (mil ha)

	1990	2000	2005	2006	2007
<b>ALGODÃO HERBÁCEO</b>	1939	868	856	1047	1076
<b>SOJA</b>	9743	13970	22229	20581	21197

Fonte: Anuário 2005 – Agricultura Brasileira em números ([www.agricultura.gov.br](http://www.agricultura.gov.br))

A produtividade também sofreu acréscimos de 1990 para 2006, com melhora em 42%. Isto pode ser explicado pelo implemento de novas tecnologias na produção agrícola, com ensaios mais acurados da qualidade do solo, que leva a aplicações mais acertadas de insumos e agrotóxicos e também o uso de maquinaria mais avançada e também a aplicação de técnicas de plantio mais acertadas ao tipo de solo. O Estado de Mato Grosso figura, nestas estatísticas, como o maior produtor e com maior área plantada no Brasil, conforme dados apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Produção e área colhida de algodão herbáceo e soja no Brasil e em Mato Grosso no ano de 2005

2005		PRODUÇÃO (Kg/ha)	%	ÁREA COLHIDA (mil ha)	%	RANKING NACIONAL
<b>ALGODÃO HERBÁCEO</b>	Brasil	3666		1258		Maior produtor, com a maior área plantada
	MT	1683	45,9	482	38,3	
<b>SOJA</b>	Brasil	51182		22949		Maior produtor, com a maior área plantada
	MT	17761	34,7	6107	26,6	

Fonte: Anuário 2005 – Agricultura Brasileira em números ([www.agricultura.gov.br](http://www.agricultura.gov.br))

Os solos da região centro oeste são, reconhecidamente, ácidos, pobres e com altas concentrações de alumínio, características conhecidas dos solos do estado de Mato Grosso. Isto, por si só, seria fator limitante para a instalação de uma indústria agrícola.

Piaia (2003), diz que o clima do estado é estável, com predomínio de dois tipos climáticos: na porção centro-norte do estado encontra-se o clima equatorial úmido, com amplitude térmica em torno de 24 a 27 °C e abundância de chuvas, com pluviosidade na ordem de 2.000 mm/ano. Na região centro-sul e leste do estado encontra-se o clima tropical alternadamente seco e úmido, com médias de temperatura entre 20 e 28 °C e pluviosidade média de 1.500 mm/ano, sendo que esta encontra-se distribuída em apenas um período do ano, considerado verão chuvoso. O inverno seco caracteriza-se por não sofrer precipitações. O relevo nesta região de alta produtividade é plano e suavemente ondulado, o que favorece a mecanização.

Ao constatar que as únicas dificuldades para a produção agrícola eram a acidez e pobreza do solo, o agricultor buscou corretivos e fertilizantes já utilizados em outras regiões brasileiras. Mas, com a retirada da vegetação natural, rica em espécies endêmicas, e a introdução de monocultura, as espécies que realizavam o controle biológico da região foram expulsas e as pragas foram surgindo, mais e mais

fortes, ano a ano. Com isso, além de corretivos e insumos, foi necessário o uso de produtos controladores de pragas como inseticidas, fungicidas e herbicidas.

Tanta manipulação ambiental exigiu medidas governamentais para regulamentá-las. A primeira lei nacional sobre o assunto foi a Lei nº 7.802 de 11 de Julho de 1989. Esta Lei dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins.

Esta Lei também tratou da nomenclatura correta para os produtos agrícolas. Após a instituição desta Lei, a utilização do termo agrotóxico, ao invés de defensivo agrícola, passa a ser utilizado no Brasil, para denominar os venenos agrícolas, após grande mobilização da sociedade civil organizada.

Mais do que uma simples mudança da terminologia, esse termo coloca em evidência a toxicidade desses produtos ao meio ambiente e à saúde humana. São ainda genericamente denominados praguicidas e pesticidas. Depois desta Lei, muitas outras surgiram e em 4 de janeiro de 2002 ela foi regulamentada pelo Decreto nº 4.074.

Esta lei e este decreto, regulamentaram a utilização de corretivos, insumos e agrotóxicos, criando a tríplice lavagem, a obrigatoriedade de devolução de embalagens, instituíram o registro em órgão federal de todas as marcas, deram orientação para o recolhimento, armazenagem, reenvazamento e reciclagem de embalagens, utilização de EPIs pelos empregados, dentre outras regulamentações. Isto, teoricamente, tornaria a atividade agrícola mais segura.

Os agrotóxicos são fontes de poluição dos solos e dos mananciais de água. O solo é o substrato que sustenta todo este material. Em alguns momentos o solo pode atuar como filtro ou meio onde estes produtos são degradados, outra situação comum, é quando o solo funciona como poluidor por estar saturado de contaminantes (MONTEIRO, 2001).

Em Mato Grosso um diagnóstico preliminar da contaminação por agrotóxicos foi realizado por Dores (2000). Neste trabalho foram avaliados os níveis de poluição de lençóis e aquíferos da região algodoeira de Primavera do Leste. O trabalho desta autora procurou mensurar a contaminação das águas consumidas pela população. O estudo concluiu que 73% das amostras de águas subterrâneas analisadas no

início do período chuvoso e 50% das amostras de água subterrâneas coletadas no final do período chuvoso estavam contaminadas por agrotóxicos empregados na lavoura.

Estudos de percolação foram conduzidos por Spadotto *et al.* (2001) que observaram que vários processos físico-químicos e biológicos ocorrem com o pesticida depois que ele entra no solo. A dinâmica deste material é governada por processos de retenção, transformação, transporte e pela interação entre eles. Os mesmos autores, estudando a percolação de agrotóxicos em latossolos de uma região tropical, observaram que os mais solúveis são também os que apresentam os maiores potenciais de lixiviação. Yu e Zhou (2005) realizaram estudo das características da adsorção de dois agrotóxicos em dois tipos de solo. Todos estes estudos tentam modelar o fluxo de poluentes no solo. Há estudos como o de Silva *et al.* (2002) que procuram localizar a pluma de poluição no solo. Estes autores empregaram sondas de TDR cravadas em diversas profundidades do perfil de solo, buscando identificar o gradiente de percolação, a retenção de poluentes metálicos em um aterro sanitário. Os métodos matemáticos também são utilizados como ferramenta para mensurar a contaminação de agrotóxicos em solos. Mattos (1998), utiliza os índices AF (fator de atenuação) e RF (fator de retardamento) como método para avaliar a contaminação por agrotóxicos no solo e na água subterrânea, assim como Spadotto *et al.* (2003). Outro estudo que utilizou métodos matemáticos, foi realizado por Pessoa *et al.* (2005) usando o simulador CMLS-94 para avaliar a movimentação vertical de produtos aplicados em milho e soja em Latossolo Vermelho e Neossolo Quartzarênico da região de Mineiros em Goiás.

Devido às grandes distâncias, as fazendas que praticam a agricultura intensiva possuem infra-estrutura de oficinas mecânicas, postos de abastecimento e lavagem dos equipamentos de aplicação de produtos agrícolas. O grande número de postos de lavagem de maquinário agrícola encontrados em fazendas de Mato Grosso preocupa, principalmente, devido à disposição inadequada dos efluentes e também à exposição dos trabalhadores durante a lavagem do maquinário. Este problema é caracterizado por resíduos de pesticidas que impregnam as máquinas, ou que restaram nos tanques de aplicação e preparo que são lançados no solo pela água de lavagem destas máquinas. Em outras palavras têm-se, potencialmente, produtos danosos ao meio e ao ser humano que são descartados diretamente sobre

o solo e podem alcançar o lençol freático e os cursos d'água superficiais e subterrâneos.

O problema descrito acima foi normatizado para os angares de aeronaves agrícolas, pela Portaria Nº 96 (16/10/1991) do Ministério da Agricultura e Reforma Agrária (Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária). Esta Portaria dispõe sobre o sistema de coleta e tratamento de efluentes que deve ser construído para neutralizar os produtos provenientes da limpeza das aeronaves nos angares de aviação agrícola com a adição de calcário nas caixas de coleta de efluentes. Nesta Portaria são indicados os procedimentos a serem seguidos para a confecção de um posto de disposição dos produtos gerados.

A Instrução Normativa nº 2 de 03 de janeiro de 2008, revoga a portaria citada acima e modifica os padrões técnico operacionais e de segurança para aeronaves agrícolas. Estas alterações trouxeram melhoras na qualidade das áreas de recolhimento e descontaminação dos efluentes, como pode ser constatado pelo descrito abaixo:

“Art. 7º A empresa de aviação agrícola, pessoa física ou jurídica, deverá possuir pátio de descontaminação de acordo com o modelo constante do Anexo IV, obedecendo às seguintes regras:

I - o pátio de descontaminação das aeronaves agrícolas deverá ser construído sob orientação de técnico habilitado, em local seguro, quanto à operação aeronáutica e à contaminação ambiental;

II - deverá ser feita sondagem no local da construção, para determinação do nível do lençol freático, que não deve estar a menos de um metro e meio da superfície;

III - o piso do pátio de descontaminação das aeronaves agrícolas deverá obedecer às seguintes especificações:

a) o tamanho do pátio de descontaminação será de acordo com as dimensões da aeronave, devendo ser acrescidos dois metros em relação à envergadura e dois metros em relação ao comprimento da aeronave, sendo que, no caso de uso de aeronaves de diferentes envergaduras, o pátio deverá estar dimensionado para a de maior tamanho; e

b) a pavimentação em concreto, do piso, banquetas, valetas e tampas, deverá seguir as seguintes especificações:

1. deverão ser construídos de tal forma que suportem o peso de uma aeronave, recomenda-se o uso de concreto usina do preparado na proporção de duas partes de brita média, duas partes de areia fina e uma parte de cimento; o concreto utilizado deverá ter resistência à Força de compressão ( $F_{ck}$ ) igual ou superior a vinte e cinco Mega Pascal (MPa), ou duzentos e cinquenta quilograma força por centímetro quadrado ( $Kgf/cm^2$ ), na proporção de quatrocentos e cinquenta quilos de cimento por metro cúbico de concreto, com o objetivo de diminuir a porosidade do piso;

2. para o piso, utilizar armação de ferro com bitola de seis milímetros formando uma trama de dez por dez centímetros, evitando fissuras causadas pela dilatação;
3. a espessura do piso recomendada é de pelo menos dez centímetros, cuja finalidade principal é impedir a infiltração, sendo também suficiente para suportar carga e evitar rachaduras no pátio;
4. a superfície deverá ser polida para reduzir a porosidade superficial, evitando a infiltração de calda remanescente;
5. a declividade do piso do pátio deve ser de três por cento;e
6. as juntas de dilatação devem ser preenchidas com Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP), viscosidade e penetração 50-60; IV - o sistema coletor do pátio de descontaminação da água de lavagem das aeronaves agrícolas deverá:

- a) ser situado no meio do pátio, preferencialmente na projeção do *hopper*, reservatório da aeronave agrícola, onde são colocados os produtos a serem utilizados na operação aérea;
- b) o produto proveniente da limpeza deverá ser conduzido através de canaleta ou de caixa coletora por tubulação para o reservatório de decantação, passando pela caixa de inspeção; e
- c) a tubulação para o reservatório de decantação dispor de sistema de derivação da água das chuvas;

V - o reservatório de decantação para recepção da água de lavagem proveniente da canaleta ou da caixa coletora deverá ser construído com dois tubos de concreto armado, com diâmetro de um metro e profundidade de dois metros, sendo que a base do poço será fechada com camada de concreto armado com espessura de dez centímetros e o cimento utilizado deverá ser padrão Fck vinte e cinco MPa ou superior, na proporção de quatrocentos e cinquenta quilos de cimento por metro cúbico de concreto, perfeitamente alisado e recoberto com manta impermeabilizante e deve ser fechado com tampa de concreto;

VI - o sistema de oxidação de agrotóxicos da água de lavagem das aeronaves agrícolas deverá conter:

- a) sistema de bombeamento, para a retirada da água de lavagem das aeronaves do reservatório de decantação e enviada ao reservatório de oxidação;
- b) ozonizador com capacidade mínima de produzir um grama de ozônio por hora;
- c) reservatório para oxidação que deverá ter capacidade mínima de quinhentos litros, ser em Poli Cloreto de Vinila (PVC), para que não ocorra reação com o ozônio, ser redonda para facilitar a circulação da água de lavagem, com tampa para evitar contato com a água de lavagem; e
- d) as canalizações deverão ser em tubo PVC, para que não ocorra reação com o ozônio, e com diâmetro de cinquenta milímetros;

VII - o ozonizador previsto na alínea b, do inciso anterior, deverá funcionar por um período mínimo de seis horas, para cada carga de quatrocentos e cinquenta litros de restos e sobras de agrotóxicos remanescentes da lavagem e limpeza das aeronaves e equipamentos;

VIII - dentro do reservatório de oxidação, deverá ser instalada a saída do ozonizador, na sua parte inferior, para favorecer a circulação total e permanente da água de lavagem e com dreno de saída na parte superior do reservatório de oxidação;

IX - o reservatório de retenção, solarização e de evaporação da água de lavagem das aeronaves agrícolas deverá ser:

- a) devidamente impermeabilizado com gel-membrana, Polietileno de Alta Densidade (PEAD) de um milímetro de espessura, cercado, sinalizado e

situado preferencialmente em local com distância mínima de duzentos e cinquenta metros de mananciais hídricos, e distantes de árvores para facilitar a solarização, gerando um aumento da degradação via fotólise do material que tenha ficado retido no fundo do tanque;

b) aberto ou com cobertura, e deverá possuir as dimensões, em função do número de aeronaves, especificadas na tabela constante do Anexo VI.

X - na escolha de tipo coberto, cuja função é evitar o acúmulo de água das chuvas, a estrutura do telhado será com pé-direito de um metro e a cobertura terá sua parte externa pintada da cor preta, com objetivo de aumentar as temperaturas internas do tanque e do efluente ali retido, potencializando sua evaporação;

XI - fica vedada a utilização de telhas de amianto;

XII - ao redor do reservatório de retenção, deverá ser construída uma proteção para evitar entrada de água por escoamento superficial; e

XIII - o sistema de segurança do reservatório de retenção e evaporação deverá conter obrigatoriamente placas indicativas, em locais visíveis, com o símbolo internacional que represente produtos tóxicos e perigo.”

Em complementação à Instrução Normativa descrita acima, o Decreto Estadual 7007 (2006) da Secretaria Estadual do Meio Ambiente do Estado de Mato Grosso, regulamenta o § 1º do art. 1º da Lei nº 8.418, de 28 de dezembro de 2005. Este Decreto considera a necessidade de relacionar as atividades e empreendimentos passíveis de licenciamento ambiental, indicando o nível de poluição e degradação correspondente. Em seu Anexo Único, este Decreto classifica os serviços de pulverização da lavoura, como causador de um alto grau de poluição.

Em toda a bibliografia consultada não foram encontradas citações específicas para a construção de postos de recolhimento e reuso da água de lavagem de equipamentos agrícolas para fazendas de produção agrícola. A Orientação do Ministério da Agricultura e Reforma Agrária (Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária), para angares de aeronaves utilizadas na aplicação de agrotóxicos, é, ainda, a única orientação para esta atividade, mas que, se seguida corretamente possibilitará a diminuição da contaminação de solos, águas superficiais e subterrâneas no entorno de áreas de lavagem de equipamentos agrícolas. Embora esta normativa indique apenas a utilização de ozonizadores, o que demanda altos gastos com energia elétrica.

### 3.1 AGROTÓXICOS

Segundo o Decreto Nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002, Artigo 1º, Inciso IV:

“agrotóxicos e afins são produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento”.

A utilização de agrotóxicos de origem natural é descrita desde antes de Cristo (A.C.). Até a década de 50 o homem possuía pouco acesso a defensivos agrícolas. Segundo Baird (2002), antes do DDT, que foi descoberto por Paul Müller em 1939, os únicos inseticidas disponíveis eram derivados do arsênico, altamente tóxicos e persistentes. Com o acesso aos defensivos agrícolas os produtores aumentaram suas colheitas e passaram a fazer uso mais intensivo do solo. Se por um lado isto levou ao aumento da produtividade, levou também ao desaparecimento de algumas espécies nativas. Este mesmo autor afirma que este foi o caso do DDT que introduziu alterações genéticas na cadeia alimentar de peixes e aves, sendo encontrado, inclusive nos seres humanos.

Os pesticidas têm sido utilizados de forma indiscriminada nas lavouras. O uso destas substâncias possui um efeito deletério considerável para o ambiente. Da dose total aplicada apenas uma pequena parte da substância será realmente utilizada para a melhoria da produtividade da lavoura, o restante é percolado pelo solo e alcança as águas superficiais e subterrâneas (CORSON, 2002).

Os inseticidas/acaricidas são descritos por Midio e Silva (1995), como os produtos químicos que compõem a grande maioria das formulações dos agrotóxicos registrados.

### 3.1.1 Classificação dos Agrotóxicos Conforme sua Finalidade

O uso de agrotóxicos age sobre a composição dos vegetais, e sobre sua vida, modificando a relação C/N (herbicidas), no índice K/Ca (inseticidas) ou no conteúdo de aminoácidos (fungicidas).

Na Tabela 3 é possível observar a classificação dos agrotóxicos conforme sua finalidade.

Tabela 3 - Classificação dos agrotóxicos conforme sua finalidade.

<b>PESTICIDA</b>	<b>ORGANISMO ALVO</b>
Acaricida	Ácaros
Algicida	Algas
Avicida	Pássaros
Bactericida	Bactérias
Desinfetante	Microorganismos
Fungicida	Fungos
Herbicida	Plantas
Inseticida	Insetos
Larvicida	Larvas de insetos
Moluscicida	Moluscos (lesmas e caracóis)
Nematicida	Nematóides
Piscicida	Peixes
Raticida	Ratos

FONTE: BAIRD (2002)

### **3.1.2 Classificação Toxicológica e periculosidade ambiental dos Agrotóxicos**

A classificação toxicológica é baseada na identificação de um componente de risco referente a uma substância química e diferencia a toxicidade dos agrotóxicos com base no ingrediente ativo e sua formulação.

A classe toxicológica de um produto é calculada a partir de sua dose letal ( $DL_{50}$ ). Estas classes estão descritas nos rótulos dos produtos para o conhecimento dos usuários e são as seguintes:

- Classe toxicológica I (Rótulo Vermelho) - produto no qual se encontram substâncias ou compostos químicos considerados "altamente tóxicos" para o ser humano (organofosforados);
- Classe toxicológica II (Rótulo Amarelo): produto considerado medianamente tóxico para o ser humano (agrotóxicos que contenham carbamatos ou organofosforados);
- Classe toxicológica III (Rótulo Azul): produto considerado pouco tóxico ao ser humano (piretróides);
- Classe toxicológica IV (Rótulo Verde): produto considerado praticamente "não-tóxico" para o ser humano.

Na Tabela 4 são apresentados os critérios para a classificação toxicológica indicados pela OMS.

Tabela 4 – Classificação dos agrotóxicos conforme sua classe toxicológica.

CLASSE	CATEGORIA	Dose letal (DL 50) (mg/Kg)			
		ORAL		DÉRMICA	
		FORMULAÇÕES		FORMULAÇÕES	
		SÓLIDAS	LÍQUIDAS	SÓLIDAS	LÍQUIDAS
IA	Extremamente tóxico (tarja vermelha)	<5	<20	<10	<40
IB	Altamente tóxico (tarja amarela)	5 a 50	20 a 200	10 a 100	40 a 400
II	Moderadamente tóxico (tarja azul)	50 a 500	200 a 2000	100 a 1000	400 a 4000
III	Levemente tóxico (tarja verde)	>500	>2000	>1000	>4000

Fonte: Organização Mundial de Saúde (OMS)

Segundo a SUCEN os organofosforados podem ser absorvidos por via dérmica, respiratória e oral. A absorção dérmica é a via principal de penetração nos envenenamentos ocupacionais, sendo tão tóxica como a via oral. Devido a isso a OMS utiliza esta via para classificar os pesticidas quanto à periculosidade aos animais e humanos.

Segundo a Portaria 84/96 do IBAMA, a classificação quanto ao potencial de periculosidade ambiental baseia-se nos parâmetros de bioacumulação, persistência, transporte, toxicidade a diversos organismos, potencial mutagênico, teratogênico, carcinogênico, obedecendo à seguinte graduação: Classe I – Produto altamente perigoso; Classe II – Produto muito perigoso; Classe III – Produto perigoso; Classe IV – Produto pouco perigoso.

## 3.2 INSETICIDAS

Os inseticidas são substâncias químicas extremamente perigosas, muitas das quais são persistentes. Neste item serão descritos os principais inseticidas/acaricidas utilizados na produção agrícola e controle fitossanitário.

### 3.2.1 Classificação Química dos Inseticidas/Acaricidas

As classes de inseticidas/acaricidas geralmente utilizadas, são constituídas de diferentes tipos de substâncias químicas. Os mais utilizados são os organoclorados, os organofosforados, os carbamatos e os piretróides. Além destes, outros, menos conhecidos são as formamidinas, os dinitrofenóis e as organitinas (MIDIO e SILVA, 1995; BAIRD, 2002; ANVISA, 2005).

#### 3.2.1.1 Organoclorados

Os inseticidas organoclorados, muito utilizados nos anos 1940 e 1950 possuíam ingredientes ativos de propriedades que foram enumeradas por Baird (2002), como:

- estabilidade contra a decomposição ou degradação ambiental;
- solubilidade muito baixa em água;
- alta solubilidade em hidrocarbonetos, o que favorece a solubilidade em matéria gordurosa da matéria viva;
- toxicidade relativamente alta para insetos e baixa para seres humanos.

Estas propriedades, principalmente a persistência, tornaram os organoclorados produtos ideais, pois uma pulverização oferecia proteção contra os insetos que variava de semanas até anos.

Estes organoclorados são produzidos sinteticamente pela ação de cloro elementar sobre hidrocarbonetos derivados do petróleo. A ligação carbono-cloro caracteriza-se por sua alta estabilidade química. A presença do cloro reduz a reatividade de outras ligações das moléculas orgânicas, o que para o ambiente significa que estes produtos degradam-se lentamente e tendem a se acumular nos tecidos animais.

Na água, os organoclorados têm uma probabilidade muito maior de estar ligados à superfície do material orgânico particulado que está em suspensão e aos sedimentos nas regiões mais profundas do que dissolvidos na água.

Assim, são introduzidos nos organismos vivos a partir da ingestão, que inicialmente se dá por herbívoros. Desta forma, a concentração encontrada nos peixes carnívoros é muitas vezes maior que a concentração encontrada dissolvida na água, este processo é conhecido como biomagnificação.

Atualmente, este grupo está proibido em todos os países do mundo, tendo seu uso permitido apenas em campanhas de saúde pública. Segundo Baird (2002), a proibição ocorreu devido às suas propriedades toxicológicas, tais como a alta estabilidade contra a decomposição ou degradação ambiental, solubilidade muito baixa em água e alta solubilidade em meios semelhantes a hidrocarbonetos (tal como o material gorduroso da matéria viva). A falta de uma via eficiente para a degradação destes compostos leva ao seu acúmulo em organismos vivos.

### 3.2.1.2 Organofosforados

Este grupo tem sua classificação por possuírem um átomo central de fósforo pentavalente ao qual estão ligados:

1. Fosfatos - um átomo de oxigênio ou enxofre, unido ao átomo de fósforo por uma dupla ligação;
2. Fosforotioatos - dois grupos metoxi ( $-\text{OCH}_3$ ) ou etoxi ( $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) unidos ao átomo de fósforo por uma ligação simples;
3. Fosforoditioatos - um grupo R mais longo e mais complexo, ligado ao átomo de fósforo.

Os organofosforados são tóxicos, pois inibem enzimas do sistema nervoso. Estes produtos interrompem a comunicação entre as células, que é efetuada pela enzima acetilcolinesterase. Esta transmissão de célula para célula não pode operar adequadamente, a menos que a acetilcolina seja destruída após ter executado sua função. Os organofosforados ligam-se às enzimas que são responsáveis por destruir a acetilcolina tornando-a inativa. O inseticida, então, tem o efeito de inibir a colinesterase por meio dos compostos fosforados provoca o acúmulo de *acetilcolina*, e o organismo passa a apresentar efeitos muscarínicos, nicotínicos e centrais, causando o aumento dos impulsos nervosos (FUNASA, 2001). Estes impulsos são

essenciais para a coordenação dos processos vitais dos organismos, podendo levar à morte (MIDIO e SILVA, 1995; BAIRD, 2002).

Os organofosforados respondem por aproximadamente metade dos inseticidas utilizados no Brasil, são extensamente utilizados em casas e jardins.

### 3.2.1.3 Carbamatos

Derivados do ácido carbâmico ( $H_2NCOOH$ ) são altamente eficientes como inseticidas. Um dos hidrogênios ligado ao nitrogênio encontra-se substituído por um grupo alquila e o hidrogênio ligado ao oxigênio está substituído por um grupo orgânico mais longo e complexo.

Os compostos deste grupo apresentam as seguintes características:

- alta atividade inseticida;
- baixa ação residual, devido à instabilidade química das moléculas;
- baixa toxicidade a longo prazo, quando comparada com os derivados fosforados.

O modo de ação destes inseticidas é similar ao dos organofosforados, sendo, no entanto, o átomo de carbono responsável pelo ataque à enzima destruidora da acetilcolina.

Estes agrotóxicos têm vida curta no ambiente. Reagem com a água decompondo-se em produtos simples não tóxicos. Possuem toxicidade dérmica baixa.

Os efeitos dos carbamatos são prontamente reversíveis e de duração mais curta.

### 3.2.1.4 Piretróides

Grupo de agrotóxicos naturais que têm sido utilizadas há séculos. Os compostos originais foram obtidos das flores de algumas espécies de crisântemos. Os piretróides naturais são quimicamente instáveis em presença de luz solar, devido a isso atualmente são mais utilizados os sintéticos que apresentam estruturas semelhantes à piretrina, substância existente nas flores do crisântemo. Assim puderam ser utilizados em aplicações agrícolas. As vias de absorção são a oral, respiratória e dérmica. Agem excitando intensamente o sistema nervoso central.

Doses altas acarretam hipersensibilidade aos estímulos excitatórios em nervos periféricos.

Os piretróides são geralmente usados como ingredientes em xampus de anti-piolhos e como tratamento tópico para sarna, como repelentes são usados em concentrações variadas para reduzir o risco de picadas de insetos e doenças transmitidas por insetos como malária, tifo e febre amarela. (WEISS *et al.*, 2004).

#### 3.2.1.5 Formamidinas

Pequeno grupo de inseticida/acaricidas que são utilizados contra pragas resistentes a organofosforados e carbamatos.

Segundo Duarte *et al.* (2003) e Andrade *et al.* (2007), o amitraz é um pesticida do grupo das formamidinas sintetizado na Inglaterra em 1969, utilizado na agricultura de outros países como acaricida de frutas e vegetais. Tem sido muito utilizado no Brasil em medicina veterinária, como carrapaticida e acaricida de grandes e pequenos animais (SAKATE *et al.*, 1992). Gomes (1998) relata que este grupo pode ser utilizado no controle do carrapato *Boophilus microplus*, praga que atinge a criação de bovinos. O produto comercial mais conhecido deste princípio ativo é o Amitraz, que também é utilizado no controle de ectoparasitoses em várias espécies de animais domésticos como caninos e suínos.

Segundo instrução no frasco de um produto comercial:

“este é um grupo novo e pequeno, muito útil no caso de resistência dos vetores aos carbamatos e organofosforados, pois provoca a inibição da monoamina oxidase, acarretando o acúmulo de aminas biogênicas que têm a ação semelhante à da acetilcolina”.

#### 3.2.1.6 Dinitrofenóis

Segundo a BIREME, os dinitrofenóis são compostos orgânicos que contêm dois nitro grupos anexados à um fenol, o nome comercial mais comum é o 2,4-D. Esta classe pode atuar como inseticidas, acaricidas, herbicidas e fungicidas. As vias de absorção são a oral, respiratória e dérmica. Aumentam a atividade metabólica. O efeito toxicológico é o aumento da temperatura corpórea. São cumulativos.

### 3.2.1.7 Organitinas

As organitinas são compostos que apresentam um átomo de estanho na molécula. O mecanismo de ação tóxica é a inibição da fosforilação oxidativa. Compostos orgânicos de estanho podem ser altamente tóxicos. Alguns compostos orgânicos de estanho encontram aplicação como fungicidas e insecticidas para a agricultura e ainda como preservantes de madeira, têxteis e papel.

## 3.3 CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS ORGANOFOSFORADOS

O termo organofosforado é utilizado para denominar todos os inseticidas obtidos a partir de reações de diferentes álcoois com o ácido fosfórico e seus homólogos. Todos os produtos adquiridos a partir destas reações são inseticidas/acaricidas.

Organofosforado é o grupo químico formado apenas por ésteres de ácido fosfórico e outros ácidos à base de fósforo. Em relação aos agrotóxicos clorados e carbamatos, os organofosforados são mais tóxicos (em termos de toxicidade aguda), mas se degradam rapidamente no ambiente e não se acumulam nos tecidos gordurosos (BAIRD, 2002).

Os organofosforados registrados no país podem ser divididos em 5 classes:

- Derivados do ácido fosfórico – diclorvos, fosfamidon, mevinfós, monocrotófós e naled;
- Derivados do ácido tiofosfórico – clorpirifós, demeton-S-metílico, diazinon, fenitrothion, tention, ometoato, paration metílico, primifós metílico, profenós, triazofós e vamidotion;
- Derivados do ácido ditiofosfórico – azinfós etílico, dimetoato, dissulfoton, etion, etoprofós, fentoato, forato, fosmet, malation, metidation e tiometon;
- Derivados do ácido fosfônico – triclorfon;
- Outros – acefato, fenamifós e metamidofós.

Os organofosforados são biodegradáveis, sendo, portanto de persistência curta nos solos (<1 a 3 meses). O principal mecanismo de degradação destes agrotóxicos no ambiente é por hidrólise. Muitos inseticidas organofosforados são instáveis em pH menor que 2. A maioria é mais estável na faixa de pH do ambiente (pH 3-6). Estes compostos são estáveis em pH neutro, por causa de suas

formulações em óleos concentrados, solventes miscíveis em água, grânulos inertes, para aplicação direta ou após dispersão em água. Em algumas circunstâncias do processo de oxidação de fosforotioatos, por serem mais voláteis e tóxicos, podem transformar-se em fosfatos, resultando em compostos potencialmente mais perigosos que o produto de origem. Isto pode ocorrer quando estes produtos são armazenados em condições de altas temperaturas.

Uma vez que estes compostos são aplicados na lavoura, alcançam o solo e/ou corpos de água. Por outro lado, por vezes, eles podem ficar em suspensão na atmosfera. Em quaisquer casos os compostos sofrem reações de transformação que alteram a sua fórmula e estrutura química (MONTEIRO, 2001).

Para Gusmão (2002), as principais reações de transformação que ocorrem nos compostos orgânicos são: substituição, dehidrohalogenação, oxidação, redução e biotransformação. Estas reações podem quebrar a cadeia de um composto reduzindo-a ou substituindo alguns íons. De qualquer modo, é importante conhecer em que condições estas reações acontecem e quais os novos compostos formados. Estes novos compostos poderão diminuir a toxidez do poluente ou formar um novo composto ainda mais tóxico que o primeiro. O metamidofós é um bom exemplo deste processo. Este pesticida é um inseticida/acaricida organofosforado metabolizado a partir do acefato (TOMLIN, 1997) e é muito mais tóxico que o produto que o origina.

Os organofosforados, paration metílico, malation, monocrotofós e metamidofós, foram escolhidos para este estudo devido a serem citados pelos revendedores de produtos agrícolas como os mais utilizados na região de estudo. No item seguinte serão descritos as classes dos organofosforados estudados nesta pesquisa.

### 3.3.1 Organofosforados estudados

- **Monocrotofós**

Os inseticidas/acaricidas desta subclasse são solúveis em água, acetona, álcool e pouco solúveis em óleo mineral e solventes de gorduras. Solubilidade em água a 20<sup>o</sup> C é de 1 Kg.L<sup>-1</sup>. (MIDIO e SILVA, 1995). Estas características dificultam sua adsorção nas camadas superficiais do solo e facilitam sua percolação, favorecendo a contaminação de lençóis freáticos.

Solubilidade: solúvel em água, acetona e álcool, pouco solúvel em

Conforme descrito por Nakano *et al.* (1977) a fórmula estrutural desta classe é C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>5</sub>P e a denominação química é dimetil 3-hidroxi-N-metil-cis-crotanamida fosfato.

A Figura 1 apresenta a fórmula estrutural do monocrotofós onde é possível observar a ligação P=O do grupo dos organofosforados fosfatados.

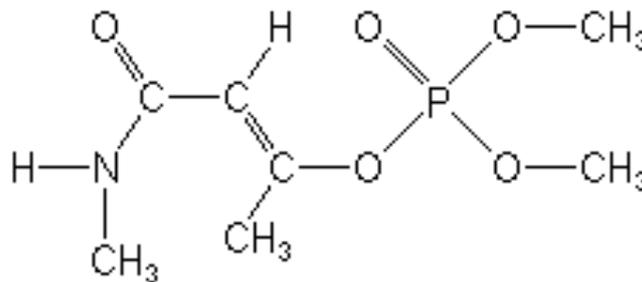


Figura 1 - Fórmula estrutural do monocrotofós.

Segundo JMPR (1972) e OMS (1993), as propriedades físico-químicas do monocrotofós são:

No estado puro este produto tem a forma de cristais incolores, em grau técnico e a 25-30<sup>o</sup> C, forma uma mistura marrom avermelhada. Este produto é fracamente resistente à hidrólise.

Odor moderado de éster.

Massa molecular: 223,2 g.mol<sup>-1</sup>

Ponto de fusão: 25-30<sup>o</sup> C (grau técnico); 54-55<sup>o</sup> C (produto puro)

Pressão de vapor: 7X10<sup>-5</sup> mmHg (a 20<sup>o</sup> C)

Estabilidade: estável quando estocado em frascos de vidro e *containers* de polietileno. Em grau técnico o tempo de meia vida é de 2500 dias a 38<sup>o</sup> C. A taxa de

hidrólise em solução é baixa. O tempo de vida na solução ( $2 \text{ mg.L}^{-1}$ ) em pH 7,0 e a  $38^\circ\text{C}$  é de 23 dias; em pH 4,6 e  $100^\circ\text{C}$ , o tempo de meia vida é de 80 minutos, pois hidrolisa em pH ácido sob temperaturas altas, como confirmado por Mol *et al.* (2003) que descrevem este produto como possuindo baixa massa molecular, polaridade alta e ser termolábil (tende a se decompor em presença de calor).

Segundo agências internacionais como a FAO, EXTNET e OMS, dentre outras, no ambiente o monocrotofós é rapidamente degradado, pois o tempo de vida deste produto no solo é de 1-7 dias, embora a hidrólise em solução tem menor taxa quanto maior o pH.

No ano de 2003 a ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária, reavaliou o ingrediente ativo monocrotofós e apresentou documentos encaminhados pelas empresas produtoras do produto demonstrando o estoque nacional. A partir destes dados os estoques foram calculados e estimou-se sua manutenção no mercado brasileiro até a safra de 2007. A partir desta safra, ficou proibido a comercialização deste produto em território nacional, devido, principalmente ao potencial neurotóxico do ingrediente ativo, a elevada toxicidade aguda do produto e a inclusão do ingrediente ativo no anexo III da Convenção de Roterdã, que prevê o controle internacional de agrotóxicos altamente perigosos.

- **Paration metílico**

Os inseticidas/acaricidas desta subclasse apresentam-se na forma de um sólido branco e cristalino, pressão de vapor de  $0,97 \times 10^{-5}$  a  $20^\circ\text{C}$ . São solúveis na maioria dos solventes orgânicos, tais como o etanol, clorofórmio e solventes alifáticos e pouco solúveis em água. Em temperaturas acima de  $140^\circ\text{C}$  transformam-se em seus isômeros (MIDIO e SILVA, 1995). Estas características facilitam sua adsorção nas camadas superficiais do solo e dificultam sua percolação até os lençóis freáticos, no entanto ele é passível de contaminar as águas superficiais. Uma vez adsorvido aos grãos de solo, este produto pode ser levado por enxurradas e até por vento para regiões distantes de onde foi aplicado.

Conforme descrito por Nakano *et al.* (1977) a fórmula estrutural desta classe é  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_5\text{PSN}$  e a denominação química é O, O-dimetil O-p-nitrofenil tiofosfato.

A Figura 2 apresenta a fórmula estrutural do paration metílico onde é possível observar a ligação  $\text{P}=\text{S}$  do grupo dos organofosforados tiofosfatados.

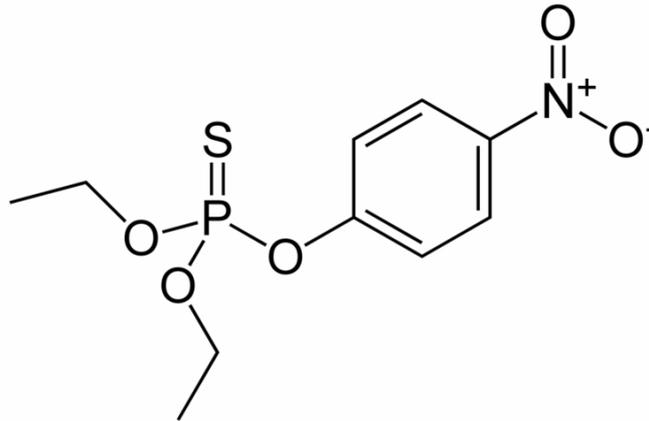


Figura 2 - Fórmula estrutural do paration metílico.

Segundo JMPR (1972), OMS (1993) e EXTOXNET, as propriedades físico-químicas do paration metílico são:

Estado físico: no estado puro este produto é pó ou cristal sólido branco e tem a cor amarelo pálido, em grau técnico é um líquido marrom amarelado.

Odor de ovo podre ou alho.

Peso molecular: 291,3 g.mol<sup>-1</sup>

Ponto de fusão: 35-38 °C;

Pressão de vapor: 1,3 mPa (a 20 °C)

Este produto hidrolisa e isomeriza facilmente.

O tempo de meia vida em solução aquosa a 20 °C e em pH 1-5 é de 175 dias.

Adicionado às partículas de solo pode ser degradado por processos químicos e biológicos em algumas semanas. A degradação é mais rápida em solos inundados. A foto-degradação pode ocorrer na superfície do solo. A luz solar pode converter o paration em seu metabólito paraoxon que é mais tóxico que o produto parental. A degradação do paration no solo ou na água aumenta com o aumento do pH.

Estes produtos são considerados não fitotóxicos quando utilizados nas dosagens recomendadas. São classificados pela ANVISA, como altamente tóxicos (Classe IB) para os animais e muito perigoso (Classe II) para o meio ambiente. Esta mesma agência, descreve este produto como altamente tóxico para micro

crustáceos, aves, abelhas, podendo afetar outros insetos benéficos. Este produto é altamente tóxico quando inalado por mamíferos.

A toxicidade do paration metílico é o resultado da conversão metabólica que ocorre no retículo endoplasmático dos hepatócitos, onde o grupo P=S é transformado em P=O. Estes processos afetam diretamente a morfologia do hepatócito (SILVA *et al.*, 1993). O composto resultante, paraoxon, é responsável pela inibição de diversos sistemas enzimáticos (colinesterase, carboxilase e fosforilase oxidativa mitocondrial).

- **Malation**

Os produtos desta classe são miscíveis na maioria dos solventes orgânicos, com exceção dos hidrocarbonetos saturados; praticamente imiscíveis em água e instáveis sob condições ácidas e alcalinas. Isomerizam-se a 150 °C (MIDIO e SILVA, 1995). Assim como ocorre com o paration metílico, estas características facilitam sua adsorção nas camadas superficiais do solo e dificultam sua percolação até os lençóis freáticos, no entanto ele é passível de contaminar as águas superficiais. Uma vez adsorvido aos grãos de solo, este produto pode ser levado por enxurradas e até por vento para regiões distantes de onde foi aplicado.

Conforme descrito por Nakano *et al.* (1977) a fórmula estrutural desta classe é  $C_8H_{10}NO_5PS$  e a denominação química é Ditiósfato de O,O-dimetil-S-(1,2,dicarboetoxietila).

A Figura 3 apresenta a fórmula estrutural do malation, onde é possível observar a ligação P=S do grupo dos organofosforados tiofosfatados.

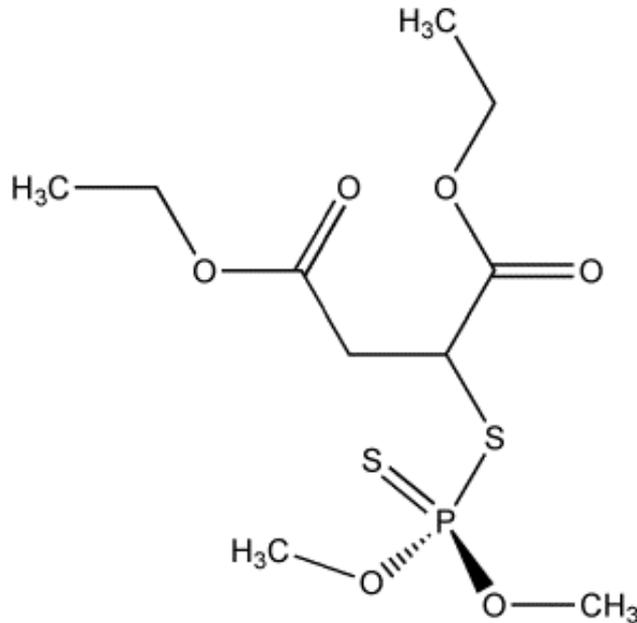


Figura 3 - Fórmula estrutural do malation

Segundo JMPR (1972), OMS, (1993) e EXTTOXNET, as propriedades físico-químicas do paration metílico são:

Estado físico: em grau técnico é um líquido âmbar.

Odor de ovo podre ou alho.

Peso molecular: 330,36 g.mol<sup>-1</sup>

Ponto de fusão: 2,85 °C

Pressão de vapor: 5,3 mPa (a 30 °C)

Os diversos impactos do malation no ambiente são mitigados por diversos fatores, tais como, degradação rápida em presença de atividade microbiana do solo, que varia com o tipo de solo; e em pH maior que 7,0. Segundo dados descritos por EFED, a rota primária de dissipação do malation na superfície do solo é mediado pelo metabolismo microbiano do solo e hidrólise. Outras rotas importantes de dissipação no solo são a percolação, absorção pela planta e escoamento superficial. Sob condições de pH alcalino, a hidrólise é uma importante rota de dissipação deste produto.

Durante a rota de degradação do malation e sua transformação em malaaxon, ocorre o aumento da polaridade do malaaxon devido à substituição do oxigênio pelo enxofre (desulfuração oxidativa), o que aumenta o potencial de mobilidade deste produto no solo, com relação ao seu produto originário, o malation.

A baixa persistência do malation no solo reduz o risco de percolação até o lençol freático. A detecção do malation na água superficial é mais comum e em níveis mais altos, em áreas urbanas que em áreas rurais, devido aos materiais antropogênicos comuns nestas áreas e pela diminuição de áreas de solo expostos que favorecem a decomposição deste produto pela microbiota.

O malation, quando disperso na atmosfera é quebrado rapidamente na presença da luz solar. Segundo a EFED, este produto é potencialmente perigoso para o sucesso reprodutivo de certas espécies de aves e mamíferos. Além disso, o malation possui efeitos sub-letais para organismos terrestres e aquáticos, através da inibição neurológica, com muitos impactos adversos em sua sobrevivência no ambiente natural. Estas alterações neurológicas são resultantes da redução dos níveis de acetilcolinesterase em indivíduos expostos ao produto. Ele é altamente tóxico para insetos benéficos, tais como as abelhas que entram em contato direto durante a aplicação, com resíduos em folhas, ou com resíduos transportados por pólen. Este produto é altamente tóxico (Classe IB), para larvas de insetos aquáticos e terrestres.

- **Metamidofós**

Este produto tem ação sistêmica de contato e ingestão, apresenta-se na forma de um sólido branco, de odor pungente. Pressão de vapor de  $3,0 \times 10^{-4}$  a  $30^{\circ}\text{C}$ , é solúvel em água e etanol. A solubilidade em água é  $>200 \text{ g.L}^{-1}$  a  $20^{\circ}\text{C}$ , é facilmente solúvel em álcool, acetona e hidrocarboneto clorinado alifático, pouco solúvel em éter e praticamente insolúvel em petróleo, também é muito polar. É estável à temperatura ambiente. Segundo Mol *et al.* (2003) este produto possui baixa massa molecular e é termolábil (tende a se decompor em presença de calor).

Possui meia vida de 120 h em pH 9 e  $37^{\circ}\text{C}$  e de 140h em pH 2 e  $40^{\circ}\text{C}$  (ANDREI, 1999; MIDIO e SILVA, 1995).

Conforme descrito por Nakano *et al.* (1977) a fórmula estrutural desta classe é  $\text{C}_2\text{H}_8\text{NO}_2\text{PS}$ , a denominação química é O,S-dimetil fosforamidotoato.

A Figura 4 apresenta a fórmula estrutural do metamidofós onde é possível observar a ligação P=O do grupo dos organofosforados fosfatados.

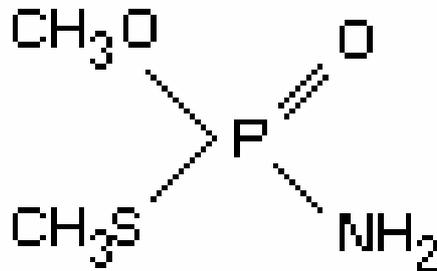


Figura 4 - Fórmula estrutural do metamidofós

Segundo Mol *et al.* (2003) este produto possui baixa massa molecular, é muito polar e termolábil (tende a se decompor em presença de calor).

Segundo JMPR (1972), OMS (1993) e EXTOXNET, as propriedades físico-químicas do metamidofós são:

Estado físico: o produto puro é um sólido cristalino incolor.

Peso molecular: 141,1 g.mol<sup>-1</sup>

Ponto de fusão: 44,5 °C para o produto puro e 37-39 °C para o produto em grau técnico.

Pressão de vapor: 40 mPa (a 30 °C)

O malation degrada-se rapidamente sob a atividade microbiana do solo. Na água sua degradação é maior sob condições de pH 7,0.

### 3.4 COMPORTAMENTO DOS AGROTÓXICOS NO SOLO

Quando um determinado agrotóxico é aplicado no meio ambiente, independentemente da forma com que foi realizada a aplicação, ele acaba por atingir o solo.

Uma vez no solo, a molécula pode seguir rotas distintas. Pode ser adsorvida pelos colóides minerais e orgânicos e passar para formas indisponíveis, ou ser liberada para a solução do solo (desorção). O termo sorção é utilizado para descrever o processo de retenção de moléculas orgânicas, pelo fato de não se saber se está ocorrendo adsorção, absorção, precipitação ou partição hidrofóbica. Sorção, então, significa a apreensão de um soluto pelo solo (ou constituintes do solo), sem, no entanto, indicar o mecanismo envolvido. Depois de sorvida, uma fração das moléculas pode retornar à solução do solo, sendo este processo conhecido como desorção. Neste caso, a concentração do pesticida sorvido, encontra-se em equilíbrio com a concentração dele na solução do solo (SILVA, 2004).

A natureza da sorção faz com que seu coeficiente dependa da área superficial específica do solo, da concentração de substâncias neutras ou carregadas, da matéria orgânica, da polaridade e dos materiais do solo.

Se a molécula se encontra na solução do solo, ela pode ser absorvida pelas raízes das plantas, ou ser lixiviada para camadas inferiores do solo atingindo lençóis freáticos. Nas camadas mais superficiais do solo, as moléculas de agrotóxicos podem sofrer escoamento superficial ou volatilização.

Segundo Lavorenti (1996 e 1997), as reações que ocorrem com os agrotóxicos no solo dependem das propriedades físico-químicas do agrotóxico, das propriedades químicas, físicas e biológicas do solo e das condições meteorológicas. Segundo Spadotto (2003), este é um fator importante a ser considerado, pois o volume, a intensidade e a frequência das chuvas podem influenciar no transporte e na perda destes produtos através do escoamento superficial e da percolação da água no solo.

Lavorenti (1997), diz que ocorrem numerosas interações entre as fases sólidas, líquidas e gasosas do solo e os agrotóxicos. Devido a isso, o comportamento dos agrotóxicos no solo é de extrema complexidade.

As moléculas dos agrotóxicos podem encontrar-se no solo na forma disponível e não disponível, isto é, dependente da energia da ligação de sorção da molécula ao solo. Se a molécula encontrar-se fortemente ligada ao solo, em não equilíbrio com a solução do solo, ela torna-se não disponível. Isto ocorre com a fração não-lábil do P inorgânico no solo. Em condições de alterações físico-químicas do solo, como mudança de pH, parte da fração ligada da molécula do agrotóxico pode retornar à solução. Este processo é conhecido como remobilização (LAVORENTI, 1997).

A energia de ligação entre os pesticidas e os colóides do solo (entalpia), pode variar. Dependendo da energia, os pesticidas podem ser atraídos e sorvidos com diferentes intensidades, dependendo do mecanismo de ligação envolvido. A formação de resíduo ligado é importante na retenção de pesticidas no ambiente, pois na grande maioria dos casos, essas moléculas ficam indisponíveis no solo. Segundo Kawamoto e Urano (1989), este mecanismo de ligação também influencia na biotransformação do agrotóxico no solo, diminuindo a disponibilidade da molécula aos microorganismos responsáveis pela biodegradação.

Segundo descrição de Spadotto *et al.* (2003), o destino dos agrotóxicos no ambiente é governado por processos de retenção (sorção, absorção), transformação (degradação química e biológica) e de transporte (deriva, volatilização, lixiviação e carregamento superficial) e também pela interação destes processos. Além da variedade de processos envolvidos no destino ambiental dos agrotóxicos, diferenças nas estruturas e propriedades das substâncias químicas e nas características e condições ambientais podem afetar estes processos.

Corrêa (2005) sugere a relevância da avaliação dos processos de retenção, transporte e transformação dos agrotóxicos no ambiente para conhecer a persistência destes no ambiente. Adiciona também, que o estudo da transformação de carbono e nitrogênio e lixiviação de agrotóxicos no solo fornecem taxas de mineralização, através da conversão de um elemento de uma forma orgânica para uma inorgânica e da distribuição destes produtos no ambiente, conseqüentemente, o potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas.

A hidrofobicidade de uma molécula, também conhecida como partição hidrofóbica, é definida como a afinidade de uma molécula orgânica pela fração orgânica do solo, devido a sua baixa afinidade pela água (solução do solo). Este é o

caso do paration metílico e malation estudados neste trabalho. Devido à alta hidrofobicidade destes organofosforados, eles possuem uma grande afinidade com a fração orgânica do solo.

Lavorenti *et al.* (2003), dizem que a transformação química é a principal via de transformação abiótica no solo. Os dois principais mecanismos de reações químicas no solo são a hidrólise as reações de oxirredução.

A hidrólise é influenciada pelo pH, pela temperatura e pela sorção da molécula no solo. A hidrólise é um processo de transformação em que a molécula orgânica (RX), reage com a água formando uma nova ligação carbono-oxigênio e rompendo uma ligação carbono-X na molécula original (WOLFE *et al.* 1990).

Segundo Silva (2004), os agrotóxicos podem se movimentar no ambiente, sendo transportados verticalmente no solo (percolação e/ou lixiviação), ou escoar superficialmente (*runoff*). Lavorenti *et al.* (2003), dizem que a lixiviação é a principal forma de transporte das moléculas não voláteis e solúveis em água. As moléculas caminham no perfil do solo, acompanhando o fluxo da água, que é controlado pela diferença de potencial da água entre dois pontos. Quando uma molécula é percolada e/ou lixiviada, pode atingir zonas subsuperficiais do perfil e até o lençol freático, causando a contaminação deste.

O escoamento superficial ocorre na superfície do solo, junto da água da chuva, ou até mesmo pela ação do vento, alcançando as águas superficiais e terrenos de menor declividade. A quantidade e a distância do produto escoado pelo transporte de massa são influenciados pela taxa de aplicação do produto, propriedades físico-químicas do solo e do produto aplicado, o tempo anterior à ocorrência da erosão, o volume da precipitação pela taxa de infiltração, o relevo do terreno e o tipo de cobertura vegetal presente (LAVORENTI, 1996).

Segundo Silva (2004), o resultado final do transporte de massa superficial é influenciado pela velocidade da força carregadora (água ou vento) e o tamanho da partícula no qual o agrotóxico está adsorvida. Comenta ainda que o transporte por escoamento superficial de um agrotóxico, não é previsível como a percolação e/ou lixiviação, que tem como base as propriedades físico-químicas do agrotóxico. O *runoff* é dependente dos padrões de uso, das condições climáticas e da geografia do local de aplicação, não importando as características do produto aplicado, pois ele

pode ser transportado sorvido às partículas do solo (resíduo ligado), ou como produto livre na solução do solo).

As principais reações de transformação que ocorrem nos compostos orgânicos são: substituição, dehidrohalogenação, oxidação, redução e biotransformação. Estas reações podem quebrar a cadeia de um composto reduzindo-a ou substituindo alguns íons (GUSMÃO, 2002),

As reações de substituição ocorrem, preferencialmente após a hidrólise do composto. A reação de dehidroalogenação se caracteriza pela remoção de um halogênio de um átomo de carbono de forma simultânea à remoção de um hidrogênio. Desta forma, não há alteração no estado de oxidação do composto. Há uma tendência de que as reações de dehidroalogenação cresçam na medida em que o número de íons halogênicos cresce no composto. Isto é, trata-se de uma situação inversa à das reações de substituição.

Nos compostos halogênicos alifáticos, devido à presença dos halogênios, existe a tendência a se reduzir perdendo íons. As reações de redução ocorrem com intensidade na presença de metais de transição (Fe, Cr, Ni, Co, etc.), como ocorre na degradação do paration metílico em presença de  $\text{Fe}^{2+}$  na reação Fenton que será descrita no capítulo de resultados deste trabalho.

Para que ocorram reações de oxidação e de redução de uma substância é necessário a presença, no meio reacional, de substâncias ou compostos que estejam disponíveis para receber (redução) ou doar (oxidação) íons. Desta forma, estas reações dependem da presença de outros compostos ou das condições ambientais para que possam ocorrer.

Segundo Pessoa *et al.* (2004), a estrutura química do agrotóxico governa a sua dinâmica no ambiente. As características físico-químicas dos agrotóxicos têm grande influência sobre seu destino no ambiente. Características como o  $K_{oc}$  ( $\text{mL.g}^{-1}$ ), que indica o coeficiente de adsorção do produto ao solo, interferem na sua capacidade de contaminar os lençóis freáticos ou as águas subterrâneas. Se um produto tem alta adsorção aos grãos do solo [alto  $K_{oc}$  ( $\text{mL.g}^{-1}$ )], ele ficará retido à camada superior do solo e não percolará. Se, no entanto, um produto tem baixa adsorção aos grãos do solo [baixo  $K_{oc}$  ( $\text{mL.g}^{-1}$ )], ele percolará alcançando o lençol freático. O mesmo ocorrerá com a solubilidade do produto em água, quanto mais solúvel, mais fácil a percolação. A meia vida do produto em solo e água irá interferir

no tempo que este produto estará disponível. Os compostos que têm meia vida curta no solo, degradam-se antes de atingir o lençol freático.

Os critérios mais utilizados para avaliar a percolação de contaminantes em solos são assim descritos:

- **$K_{oc}$  – Coeficiente de adsorção**

Em definição da PAN - Pesticides Database da Califórnia, o coeficiente de adsorção é a medida de quão fortemente uma substância adere ao solo e sua tendência em permanecer dissolvida na água. Em termos gerais, este parâmetro é frequentemente chamado  $K_d$ , um coeficiente de distribuição que dá uma medida de quanto uma substância está distribuída entre dois meios: ar/água, água/solo ou dois diferentes solventes imiscíveis. O  $K_{oc}$  é definido como a taxa de massa do pesticida adsorvido por unidade de massa do solo, pela massa do pesticida que sobra dissolvida na solução. O valor de  $K_{oc}$  é dependente do tipo e do pH do solo. Agrotóxicos com altos valores de  $K_{oc}$  são pouco solúveis em água. Isto significa que, agrotóxicos desta classe são improváveis de serem levados por enxurradas como substâncias dissolvidas, entretanto elas são transportadas pelas partículas do sedimento. Devido a isso, o Departamento de Regulação de agrotóxicos da Califórnia determina que pesticidas com  $K_{oc}$  menor que 1.900 tem potencial para contaminar o lençol freático.

- **Solubilidade em água**

Em definição da PAN (Base de dados de pesticidas da Califórnia), a solubilidade de um pesticida é a medida de quão facilmente um produto químico dissolve na água. Este parâmetro é expressado como a quantidade máxima de pesticida que dissolve em um litro de água. A concentração unitária é o  $\text{mg.L}^{-1}$  (miligrama por litro), que é aproximadamente igual a ppm (parte por milhão), ou  $\mu\text{g.L}^{-1}$  (microgramas por L), que é aproximadamente igual a ppb (partes por bilhão). O Departamento de Regulação de Pesticidas da Califórnia determina que pesticidas com uma solubilidade maior que  $3 \text{ mg.L}^{-1}$  podem percolar até o lençol freático.

- **Tempo de meia vida**

Em definição da PAN - Pesticides Database da Califórnia, o tempo de meivida ( $t_{1/2}$  vida) é definido como o tempo (dias, semanas ou anos) requerido para

que metade do pesticida presente depois de uma aplicação seja degradado em um determinado segmento ambiental. Este tempo é frequentemente expresso em período de tempo (por exemplo, 1-3 dias, 2-4 anos) porque a taxa de degradação do pesticida depende de vários fatores, incluindo a temperatura, pH do ambiente, microbiota do solo e quanto do pesticida é exposto à luz, água ou oxigênio. Vale ressaltar que, muitos dos produtos de degradação são mais tóxicos e tem maior meia vida que os produtos parentais. Existem diversos tipos de tempo de meia-vida:

- **t<sup>1/2</sup> vida no solo** - tempo requerido para que metade do pesticida aplicado degrade no solo. Isto dependerá do tipo de solo (proporção de areia, argila, silte), organismos presentes que podem auxiliar na degradação, quantidade de matéria orgânica, pH, temperatura e a união de todos estes fatores.
- **Fotólise** – quantidade de tempo necessária para que o pesticida degrade exposto à luz.
- **Hidrólise** – quantidade de tempo necessária para que o pesticida reaja com a água, sofrendo degradação.
- **Constante de Henry** – coeficiente de partição água-ar, demonstra a tendência à volatilidade do pesticida.

A Tabela 5 apresenta as propriedades dos produtos utilizados neste trabalho.

Tabela 5 - Propriedades físico-químicas dos organofosforados estudados

PRINCÍPIO ATIVO	K <sub>oc</sub> (ml.g <sup>-1</sup> )	t <sup>1/2</sup> (dias-SOLO)	t <sup>1/2</sup> (dias-ÁGUA)	Solubidade em água (mg.L <sup>-1</sup> )
PARATION METÍLICO	240 [1]; 476[4]; 5100 [3]	10 [1]; 12[10]; 5[3]	1-10 [1]; 45[4]	55 [1]; 60[3]; 70[4]
MALATION	1800[2]; 291[4]	1-25[2]; 2[4]	< 7dias[2]; 6[4]	130[2]; 143[3]; 125[4]
METAMIDOFÓS	5 [1;3;5]; 8[4]	6 [1;3;5]; 0,58[4]	28(PH 7) [1]; 21[4]; 27 (pH 7)[2]	10X10 <sup>5</sup> [1;3;5]; 1,2 X10 <sup>6</sup> [4]
MONOCROTOFÓS	1 [1;3]	30 [1;3]	66(PH 7) [1]	10 X10 <sup>5</sup> [1;3]

K<sub>oc</sub> - parâmetro que possibilita afirmar quando o produto é passível de ser adsorvido pela superfície do solo; **solubilidade em água** - indica a facilidade de percolação do produto no solo ; **t<sup>1/2</sup> vida** - mostra a persistência relativa do produto no ambiente.

Fonte: [1] Souza, V. *et al.* apud Tomlim (1997) [2] Exttoxnet (2004). [3] SYRRES DATABASE [4] PAN Database [5] OSU database

As propriedades descritas na Tabela 5 são importantes para conhecer os produtos testados. No caso do paration metílico e do malation, que possuem alta

afinidade aos grãos do solo ( $K_{oc}$ ) e baixa solubilidade em água, estas características podem demonstrar sua alta capacidade para contaminar águas subterrâneas, ao serem transportados, junto ao solo, por enxurradas. O contrário ocorre com o metamidofós e o monocrotofós por serem altamente solúveis em água e possuírem baixa capacidade de se adsorverem aos grãos do solo ( $K_{oc}$ ), são passíveis de percolar no solo e atingir lençóis freáticos.

Segundo Monteiro (1998), existem fatores importantes que podem influenciar na transformação dos produtos comerciais de agrotóxicos no solo, dentre eles estão o tipo de formulação, os solventes utilizados e os surfactantes. Os mais persistentes no solo são aqueles em formulações granuladas. Enquanto que os emulsionáveis são menos persistentes. Os solventes, emulsificantes, estabilizantes, espalhantes e algumas impurezas da síntese do ingrediente ativo são capazes de afetar a microbiota do solo, interferindo na degradação do produto. Ainda com relação a isso, Corrêa (2005), diz que altas concentrações podem aumentar a mobilidade dos pesticidas.

Poucos são os trabalhos sobre os indicadores de riscos de agrotóxicos no solo. Um procedimento de avaliação de contaminação em solos foi desenvolvido nos Estados Unidos. Trata-se de uma metodologia utilizada para calcular níveis de contaminação no solo da área em estudo, abaixo dos quais não há necessidade de maiores investigações. Na Holanda foi proposto o desenvolvimento e a adoção de valores orientadores de acordo com o princípio da multi-funcionalidade do solo com inclusão da avaliação de risco e consideração de dados de solo como teor de matéria orgânica e percentual de argila. Estes valores foram denominados de valor de valor de referência, valor de alerta e valor de interferência. A Alemanha estabeleceu três valores de orientação genéricos para solos. A Inglaterra, França e Canadá possuem valores orientadores, com níveis de acordo com o tipo de atividade (SPADOTTO, 2004).

No Brasil, a CETESB (2001), propôs valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. Mas este trabalho refere-se apenas a alguns organoclorados, não citando os organofosforados.

No caso específico dos agrotóxicos utilizados neste estudo, o paration metílico e o malation, ao sofrerem decomposição da molécula por substituição do S pelo O (desulfuração oxidativa), formam o paraoxon e o malaixon. Estes

metabólitos são muito mais solúveis em água e possuem maior tendência a contaminar os lençóis freáticos que seus produtos parentais.

### 3.5 CRITÉRIOS “SCREENING” PARA AVALIAÇÃO DO RISCO DE CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL

Os métodos de *screening* (rastreamento, reconhecimento, varredura) são levantamentos que têm a função de confirmar ou não a suspeita de contaminação de uma determinada área de interesse, através de técnicas que economizem tempo e investimentos (CETESB, 1999).

Existem alguns modelos matemáticos que são utilizados para simular o potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas, dentre os mais conhecidos e utilizados estão o índice de GUS, os critérios da EPA – *Environmental Protection Agency* e o método de GOSS (1992), apresentados abaixo.

#### 3.5.1 Critérios EPA

Os critérios “*screening*” sugeridos pela EPA para a análise de riscos de contaminação de águas subterrâneas por agrotóxicos são os seguintes:

- Solubilidade em água  $> 30\text{mg.L}^{-1}$ ;
- Coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo -  $K_{OC} < 300-500$ ;
- Constante de Henry –  $K_H < 10^{-2} \text{ Pa m}^3.\text{mol}^{-1}$ ;
- Especiação: negativamente carregado a pH normal do ambiente (5-8);
- Meia-vida no solo  $> 2/3$  semanas;
- Meia-vida na água  $> 25$  semanas;
- Condições de campo que favorecem a percolação no solo
  - Pluviosidade anual  $> 250$  mm;
  - Aquífero não confinado;
  - Solo poroso.

### 3.5.2 Método GUS

O método GUS – *Groundwater Ubiquity Score*, desenvolvido por Gustafson (1989), indica o índice de vulnerabilidade das águas subterrâneas em sofrer contaminação. O cálculo é feito utilizando a equação matemática descrita a seguir:

$$\text{GUS} = \log \text{DT}_{50} (4 - \log K_{oc}) \quad (1)$$

Os parâmetros empregados são o  $\text{DT}_{50}$  – meia vida do composto no solo e  $K_{oc}$  – coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo.

Após o cálculo do índice GUS, os resultados são classificados segundo os seguintes critérios:

- $\text{GUS} < 1,8$  – não sofre lixiviação;
- $1,8 < \text{GUS} < 2,8$  – faixa de transição;
- $\text{GUS} > 2,8$  – provável lixiviação.

### 3.5.3 Método GOSS

Este método é utilizado para avaliar o risco de contaminação de águas superficiais, que classifica o potencial de contaminação como alto, médio e baixo em função do transporte do composto associado a sedimentos e dissolvido em água. Utiliza os mesmos parâmetros do método GUS e da solubilidade do produto em água. Após análise o produto é classificado em alto, médio e baixo potencial de transporte em água, dissolvido ou associado em água (PESSOA *et al.*, 2007).

Estes mesmos autores descrevem as regras para a classificação do potencial de transporte do princípio ativo associado a sedimento da seguinte forma:

A) Alto potencial:

Regra 1: Cláusula 1:  $t_{1/2} \text{ solo} \geq 40$  dias

Cláusula 2:  $K_{oc} \geq 1000 \text{ mL.g}^{-1}$

Regra 2: Cláusula 1:  $t_{1/2} \text{ solo} \geq 40$  dias

Cláusula 2:  $K_{oc} \geq 500 \text{ mL.g}^{-1}$

Cláusula 3: Solubilidade em água  $\leq 0,5 \text{ mg.L}^{-1}$

B) Baixo potencial:

Regra 1: Cláusula única:  $t_{1/2} \text{ solo} \leq 1$  dias

Regra 2: Cláusula 1:  $t_{1/2} \text{ solo} \leq 2$  dias

Cláusula 2:  $K_{OC} \leq 500 \text{ mL.g}^{-1}$

Regra 3: Cláusula 1:  $t_{1/2 \text{ solo}} \leq 4 \text{ dias}$

Cláusula 2:  $K_{OC} \leq 900 \text{ mL.g}^{-1}$

Cláusula 3: Solubilidade em água  $\geq 0,5 \text{ mg.L}^{-1}$

Regra 4: Cláusula 1:  $t_{1/2 \text{ solo}} \leq 40 \text{ dias}$

Cláusula 2:  $K_{OC} \leq 500 \text{ mL.g}^{-1}$

Cláusula 3: Solubilidade em água  $\geq 0,5 \text{ mg.L}^{-1}$

Regra 3: Cláusula 1:  $t_{1/2 \text{ solo}} \leq 40 \text{ dias}$

Cláusula 2:  $K_{OC} \leq 500 \text{ mL.g}^{-1}$

Cláusula 3: Solubilidade em água  $\geq 0,5 \text{ mg.L}^{-1}$

C) Médio potencial:

Caso não atenda a nenhuma das regras acima enunciadas de alto potencial e médio potencial, o produto é considerado de médio potencial.

### 3.6 PERCOLAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM COLUNAS DE SOLO

O método de percolação em coluna de solo baseia-se na capacidade de um agrotóxico movimentar-se no solo sob fluxo descendente de água, devendo a substância-teste ser aplicada na maior dosagem de princípio ativo recomendada na boa prática agrícola, ou, conforme o caso, em doses maiores.

Spadotto *et al.* (1996), estudando os impactos de agrotóxicos no ambiente observaram que a sorção dos agrotóxicos no solo reduz sua mobilidade e que a extensão desta redução depende das propriedades físico-químicas do solo, assim como das características do pesticida. Ainda sobre a percolação do pesticida no solo Rajj (1986 e 1991) diz que a permeabilidade, a sorção, a umidade, a porosidade do solo e a persistência da substância introduzida são condicionantes importantes para a percolação.

Mc Bride (1994), falando sobre a adsorção das moléculas orgânicas no solo diz que este processo pode explicar a imediata perda da atividade do pesticida em contato com o solo. Diz ainda que o potencial de percolação do pesticida até o lençol freático deve ser extremamente baixo se o solo contiver argilo-silicatos e razoáveis níveis de matéria orgânica. Inferindo que o processo de adsorção nestes casos diminuiria o risco do pesticida em percolar até o lençol freático. Em contrapartida,

esta adsorção do cátion orgânico nas intercamadas dos argilo-silicatos e do ácido húmico poderia protegê-lo do ataque da microbiota do solo, aumentando assim seu tempo de vida.

A utilização de pesticidas em solos para a avaliação do comportamento sortivo e pesticidas em condições de não-equilíbrio é uma técnica bastante útil e possibilitam a obtenção de dados em laboratório com grande aplicabilidade em campo, uma vez que as colunas são preenchidas como as camadas de solo o mais próximo possível da condição original em campo (densidade e umidade semelhantes), propiciando a percolação de pesticidas a partir da aplicação de quantidade de água semelhantes às aquelas decorrentes de chuvas naturais (BOEIRA e SOUZA, 2005).

### 3.7 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

Nos últimos anos, os processos oxidativos avançados (POAs) estão sendo utilizados como uma excelente alternativa para a remediação de efluentes contaminados, principalmente em razão da sua elevada eficiência de degradação frente a substratos resistentes. Eles têm se mostrado como uma alternativa no tratamento de águas superficiais e subterrâneas, e também de efluentes e solos contaminados.

Os métodos oxidativos convencionais, como por exemplo, a incineração e o tratamento biológico, fazem a mineralização dos poluentes por métodos físicos, biológicos e/ou químicos. Os agrotóxicos, hidrocarbonetos alifáticos e/ou aromáticos, solventes orgânicos, tensoativos, olefinas e hidrocarbonetos clorados podem ser oxidados por dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio e/ou hipoclorito de sódio que transformam estes contaminantes orgânicos em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (NAKANO *et al.*, 2005).

Segundo Teixeira e Jardim (2004), as principais vantagens dos POAs são a transformação de produtos refratários em biodegradáveis e podem ser utilizados associados a outros processos. Os produtos são mineralizados e não apenas transferidos de fase (como ocorre com o tratamento por carvão ativado, por exemplo), mineralizam o contaminante não formando subprodutos e possibilitam o tratamento *in situ*.

Embora os processos oxidativos sejam os preferidos para a proteção ambiental, vários estudos têm demonstrado que eles podem produzir substâncias mais tóxicas que as substâncias parentais. Um exemplo disto é o uso do cloro como oxidante este produto pode converter contaminantes hidrocarbonetos em derivados mais prejudiciais como os organoclorados.

A vantagem de utilizar a ozonização e o  $H_2O_2$  durante a oxidação dos compostos orgânicos é que eles não geram compostos organoclorados como subprodutos.

Os POAs dividem-se em dois tipos, os homogêneos e os heterogêneos. Os POAs homogêneos não utilizam catalisadores, e os que os utilizam são chamados heterogêneos.

Na Tabela 6 são apresentados os tipos de POAs homogêneos e heterogêneos.

Tabela 6 – Tipos de POAs homogêneos e Heterogêneos

	<b>IRRADIADOS</b>
	O <sub>3</sub> /UV
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
	Feixe de elétrons
	Ultra Som
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Ultra Som
<b>HOMOGÊNEOS</b>	UV/Ultra Som
	<b>NÃO</b>
	<b>IRRADIADOS</b>
	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>
	(Fenton)
	<b>IRRADIADO</b>
	TiO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /UV
<b>HETEROGÊNEOS</b>	TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
	<b>NÃO</b>
	<b>IRRADIADO</b>
	Eletro-Fenton

Modificado de Huang & Dong, (1993)

Nos sistemas homogêneos, os poluentes orgânicos podem ser degradados através de dois mecanismos distintos, que são a fotólise direta com UV, onde a luz é a única fonte de degradação e pela geração do radical hidroxila (<sup>•</sup>OH), sendo este o responsável pela oxidação dos compostos orgânicos.

Nos sistemas heterogêneos são utilizados catalisadores semi-condutores, que são substâncias que aumentam a velocidade da reação, atingindo o equilíbrio

químico, sem alteração química. Estas reações são conhecidas com reações catalíticas.

O uso de oxidantes fortes utilizados no tratamento da água é antigo. De Meritens publicou o primeiro trabalho descrevendo a utilização do ozônio como desinfetante em 1886. Em 1973, a terminologia “Tecnologias de oxidação Avançada” foi utilizada pela primeira vez. Este trabalho utilizava a combinação entre ozônio e radiação ultravioleta para oxidar complexos de cianeto. O primeiro trabalho publicado utilizando fotocatalise heterogênea na degradação de contaminantes, tanto em fase aquosa quanto gasosa foi realizado em 1976 (GÁLVEZ *et al.*, 2004).

Estes mesmos autores descrevem estes trabalhos como os responsáveis pela difusão destas tecnologias no meio científico. A partir deles, 4 fases podem ser descritas:

1ª Fase – (1976-1985): nesta fase poucos trabalhos científicos são encontrados e não há aplicação concreta dos processos;

2ª Fase – (1985-início da década de 90): a comunidade científica internacional demonstra uma preocupação crescente com assuntos relacionados ao meio ambiente e a partir das primeiras experiências bem sucedidas, um grande número de pesquisadores descrevem esses processos como um método universal para a degradação de contaminantes orgânicos.

3ª Fase – (meio e final da década de 90): ocorre à divulgação de um grande número de resultados contraditórios, o que gera debates sobre suas aplicações, com maior ênfase para suas limitações e inconvenientes.

4ª Fase – (atual): demonstra uma visão mais realista das possibilidades desta tecnologia, demonstrando que o processo, se desenvolvido adequadamente, pode resultar em uma aplicação viável e competitiva.

A publicação do Handbook of Advanced Oxidation Processes pela United States Environmental Protection Agency (USEPA) em 1998, alavancou o desenvolvimento desta área.

No Brasil, vários grupos de pesquisa encontram-se de dois em dois anos no Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados – EPOA, tendo o primeiro sido realizado em 2001 em São José dos Campos e o último tendo sido realizado em Cubatão em 2007. Esta frequência e o número de trabalhos apresentados demonstra a importância do tema para o país.

### 3.7.1 Radicais Hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ )

Como já dito anteriormente os POAs são processos que se fundamentam na geração do radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), fortemente oxidante, não seletivo e permite a rápida e indiscriminada degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos, muitas vezes permitindo a sua completa mineralização (FENG *et al.*, 2003).

Segundo Tiburtius *et al.* (2005), estas espécies ativas reagem com as moléculas orgânicas rápida e indiscriminadamente, seja por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas. Completando, Nogueira *et al.* (2007), explicam que após a adição de oxigênio molecular, ocorre a formação de radicais peróxidos. Intermediários que iniciam reações térmicas em cadeia, levam à degradação das moléculas orgânicas até  $\text{CO}_2$ , água e sais inorgânicos.

O radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) é uma espécie de elevado poder oxidativo ( $E_0 = 2,8$  V), tem vida curta e é responsável pela oxidação dos compostos orgânicos. Estas espécies são ativas graças ao seu alto potencial de redução em meio ácido e permitem a completa mineralização de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental, em tempos relativamente curtos (RAJESHWAR *et al.*, 1997; MININNI *et al.*, 2004).

A Tabela 7 abaixo apresenta o potencial de oxidação de algumas espécies utilizadas nos POAs.

Tabela 7 - Potencial de oxidação de algumas espécies utilizadas nos POAs

<b>AGENTE OXIDANTE</b>	<b>POTENCIAL DE OXIDAÇÃO [V]</b>
Flúor	3,06
Radical Hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ )	2,80
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,77
Dióxido de Cloro	1,57
Gás Cloro	1,36
Oxigênio	1,23
Hipoclorito	0,94
Iodo	0,54

Modificado de Huang e Dong, (1993)

O  $\cdot\text{OH}$  pode ser gerado a partir de processos de transferência de elétrons em meio aquoso. A sua geração pode ocorrer devido à presença de oxidantes fortes, como o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e o  $\text{O}_3$ . Pode-se utilizar a luz como catalisador do processo, assim como alguns metais, como o  $\text{Fe}^{2+}$ , por exemplo. Estes radicais também podem ser gerados pela oxidação eletroquímica, ultra-som, plasma, feixe de elétrons e radiólise (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Por ser bastante versátil, o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) é utilizado para as mais variadas finalidades. A razão para sua vasta aplicação deve-se ao fato de apresentar seletividade quando tratado sob determinadas condições experimentais. Assim, controlando-se a temperatura, concentração, tempo de reação, adição ou não de catalisadores, entre outros.

O  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode ser utilizado para oxidar um determinado poluente mesmo na presença de outro, ou ainda originar diferentes produtos de oxidação para uma mesma espécie oxidável.

Forti *et al.* (2007) consideram que o peróxido de hidrogênio é um dos mais populares reagentes oxidantes não seletivos de poluentes orgânicos. O peróxido de hidrogênio como agente redutor tem um número de propriedades únicas na oxidação eletroquímica indireta, que o coloca em primeiro lugar dentre os reagentes similares. Além disto, existe o componente ecológico, uma vez que a utilização do

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produz apenas H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub>. A alta solubilidade em soluções aquosas, por exemplo, evita a restrição do transporte (transferência) de massa.

Outra maneira de produzir radicais hidroxilas é a partir de uma mistura de peróxido de hidrogênio com Fe<sup>2+</sup>, conhecida como “reagente de Fenton”. O ferro age como agente redutor, oxidando o peróxido de acordo com a equação 2 (HIRVONEN *et al.*, 1996):



Este processo só é efetivo em valores de pH ácido (entre 2 e 4). Tais limitações de pH dificultam a aplicação da técnica, além de requerem um processo adicional para separar precipitados coloidais de hidróxido férrico como o que envolve a sedimentação e filtração. A desvantagem deste tipo de tratamento é a grande quantidade de produtos químicos oxidantes a serem adicionados ao efluente, possibilitando a geração de outros organofosforados, tempo de decomposição muito longo e, em consequência, a necessidade de uma grande área física para atender à demanda de tratamento (LIN *et al.*, 1996).

Há um grande número de trabalhos que demonstram a aplicabilidade do sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e sais ferrosos para a degradação de diferentes compostos orgânicos. Apesar de tradicionalmente aceito que o radical hidroxila é a espécie que inicia a oxidação de compostos orgânicos na reação de Fenton, alguns estudos têm sugerido outras espécies oxidantes como intermediários de ferro de alta valência como FeO<sup>3+</sup> (Fe(V)) e o íon ferril, FeO<sup>2+</sup> (Fe(IV)) (ESSER *et al.*, 1985).

Na Figura 5, observa-se o esquema de um sistema de catálise através da adição de íons Fe<sup>2+</sup>. A Figura mostra a potencialidade reacional do catalisador, quando apenas o peróxido de hidrogênio não é eficiente em uma reação de oxidação. Ele pode promover uma reação de forma parcial gerando subprodutos ou uma reação total dos compostos, convertendo toda a matéria orgânica em CO<sub>2</sub> (CHIRON *et al.*, 2000).

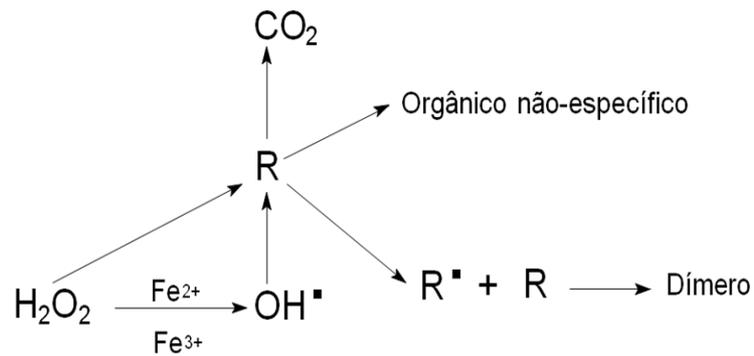
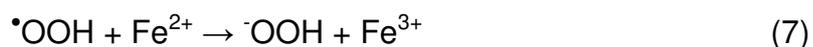
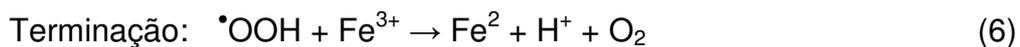
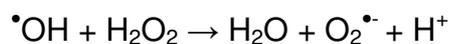
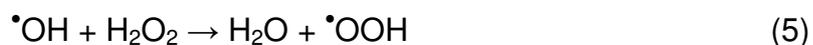
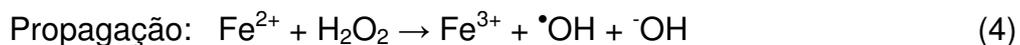
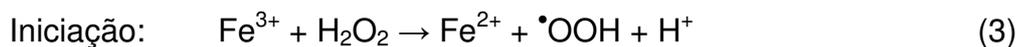


Figura 5 – Esquema de reação utilizando sistema de catálise heterogênea através da adição de íons de  $\text{Fe}^{2+}$

A utilização do reagente de Fenton envolve a presença de  $\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$ , na geração de radicais livres a partir de um processo químico. Dentre os POAs, a reação de Fenton é uma das técnicas oxidativas mais aplicadas na remediação de solos e águas contaminadas, uma vez que os reagentes são facilmente encontrados e apresentam baixo custo.

De uma maneira geral, a reação de oxidação envolve três etapas principais: iniciação, propagação e terminação, tendo como produto principal o radical  $\bullet\text{OH}$ .



A etapa de iniciação (3) ocorre na presença de Fe(III), mas se somente Fe(II) encontra-se no meio reacional a reação é iniciada pela etapa de propagação (4). Posteriormente, os radicais  $\cdot\text{OH}$  gerados oxidam o Fe(II) a Fe(III), regenerando o Fe(II) na etapa de terminação.

As principais variáveis que controlam a eficiência da reação de Fenton são: pH, temperatura, concentração de peróxido de hidrogênio e Fe(II), e a concentração do substrato, porém neste trabalho foram obtidos os resultados de degradação somente alternando-se a utilização de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e Fenton, com controle da temperatura ( $20\text{ }^\circ\text{C}$ ) e sem controle de pH.

Nogueira *et al.* (2007) descrevendo os fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton, explicam que dependendo da estrutura do contaminante orgânico podem ocorrer reações do tipo abstração do átomo de hidrogênio (malation, malaoxon e monocrotófos – hidrocarboneto alifático insaturado), adição eletrofílica (paration metílico e paraoxon – hidrocarboneto aromático), transferência eletrônica e reações radical-radical.

Neste trabalho foi utilizada a geração de radicais hidroxilas ( $\cdot\text{OH}$ ) pela oxidação eletroquímica, onde uma corrente elétrica é aplicada em solução aquosa entre dois eletrodos. No processo eletro-Fenton, utilizou-se a adição do ânodo  $\text{Fe}^{+2}$  para aumentar a eficiência do processo.

#### 4 ÁREA DE ESTUDO

O estado de Mato Grosso é bastante diversificado quanto à natureza dos solos, conforme constatado em estudos realizados pela EMBRAPA, RADAMBRASIL e, mais recentemente, pela secretaria de estado de planejamento e coordenação geral de Mato Grosso [(SEPLAN-MT; SANTOS *et al.* 2006)].

O município de Campo Novo do Parecis está localizado no médio norte matogrossense e foi criado pela Lei nº. 5.315/98. Este município faz divisas ao norte com Brasnorte e Nova Maringá, ao sul com Tangará da Serra e Nova Marilândia, ao leste com Diamantino e a oeste com Sapezal. Segundo o Censo 2005 (IBGE), a população é de 25.202 habitantes, área geográfica de 10.796,10 Km<sup>2</sup> e uma altitude de 570 m. Está localizado no Chapadão do Parecis, possui relevo plano a suavemente ondulado, com vegetação de cerrado, campo cerrado e matas. Os solos predominantes no município são o Latossolo Vermelho distrófico e o Latossolo Amarelo distrófico. O clima é equatorial e tropical quente e úmido, com temperatura média de 24 °C. A precipitação pluviométrica varia de 1.900 a 2.400 mm ao ano. Os rios Sucuriúna, de Sangue, Membeca, Verde, Sacre, Cravari e Papagaio são contribuintes de Bacia Amazônica. A base econômica do município é a agricultura com aproximadamente 500 imóveis rurais, onde a soja ocupa 380.000 ha e o algodão 15.000 ha. O PIB municipal é de R\$ 811.096.778,00, onde o setor primário é o maior contribuinte com 51%.

A Figura 6 mostra a localização do município de Campo Novo do Parecis no médio norte matogrossense.

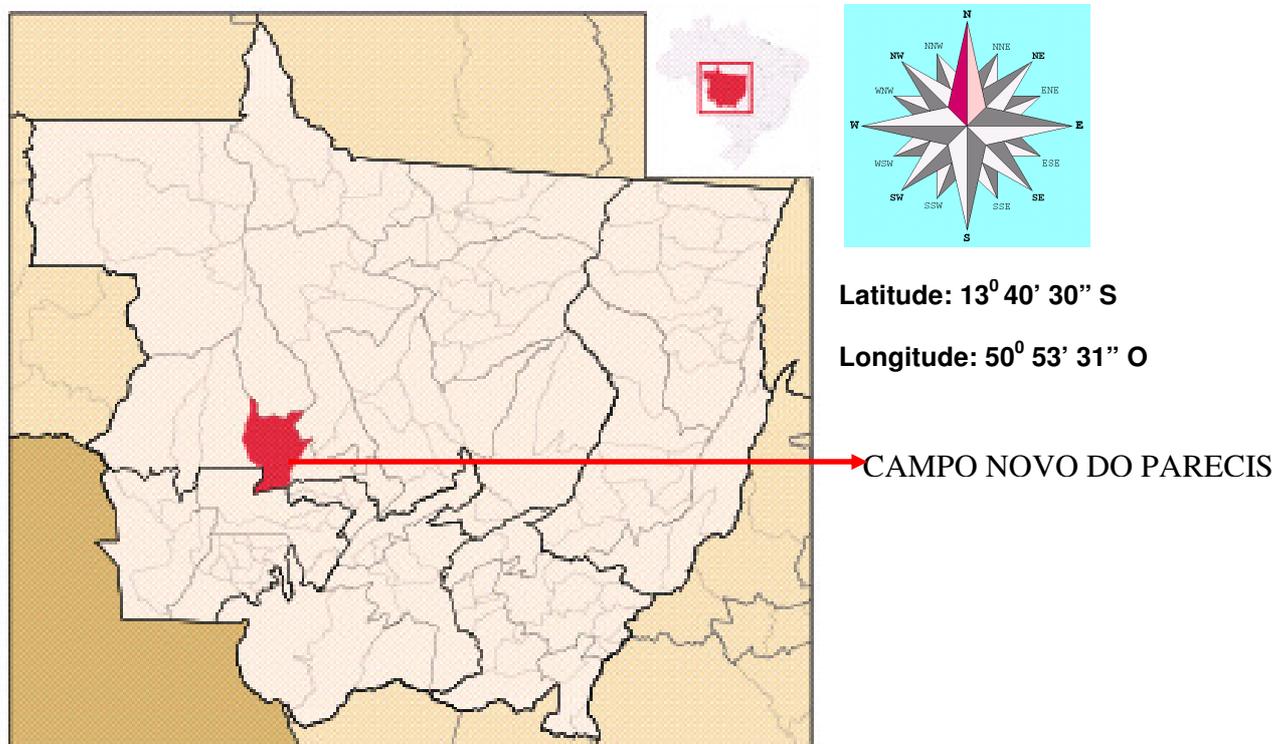


Figura 6 – Localização do Município de Campo Novo do Parecis no Estado de Mato Grosso

O Estado de Mato Grosso é o maior produtor de soja do Brasil e vem se destacando na produção de algodão. O período de plantio no estado inicia em setembro, logo após o vazio sanitário, com o início da plantação de soja. O vazio sanitário é um período em que é proibida a plantação de soja, manejo necessário para a diminuição de pragas desta lavoura. Este ano, o vazio sanitário foi estabelecido de 15 de junho a 15 de setembro. A partir de setembro iniciam-se as chuvas na região, estendendo-se até abril.

No município de Campo Novo do Parecis, a área plantada de soja é de 380.000 ha. Durante o cultivo da soja e do algodão os pesticidas são aplicados cerca de 15 a 20 vezes em cada lavoura. A primeira aplicação de agrotóxicos ocorre aproximadamente 45 dias após o plantio. Deve-se salientar também que é comum a associação de produtos durante a aplicação, o que demonstra o risco destes produtos de alcançar o solo, águas superficiais e subterrâneas, pois são aplicados exatamente no período chuvoso.

O solo estudado neste trabalho foi o Latossolo Vermelho distrófico (silte argiloso vermelho residual/autóctone) da região de Campo Novo do Parecis - (CNP) – Estado de Mato Grosso.

Santos *et al.* (2006), descrevem os Latossolos Vermelhos distróficos (LVd), como solos minerais com teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entre 8% e 18%, nos solos argilosos ou muito argilosos, e normalmente inferiores a 8% nos solos de textura média. São muito profundos, bem drenados, friáveis ou muito friáveis, de textura argilosa ou muito argilosa a média. Os solos mais oxidicos, de textura argilosa ou muito argilosa, possuem baixa densidade aparente, de 0,84 g a  $1,03 \text{ g} \cdot (\text{cm}^3)^{-1}$ , e porosidade muito alta ou alta.

Em estudo realizado por Resende *et al.* (1995), com Latossolos, estes autores dizem que estes solos são os mais empregados na agricultura brasileira. São relativamente menos erodíveis, armazenam maior quantidade de água e apresentam lençol freático mais profundo, como o caso do LVd de Campo Novo do Parecis que possui lençol freático a aproximadamente 200 m da superfície. Este fato, segundo os autores, pode minimizar o problema de contaminação ambiental causado pelo uso de agrotóxicos.

Foram coletadas amostras deformadas do Latossolo Vermelho distrófico a uma profundidade de até 30 cm em um bairro recém formado dentro da cidade de Campo Novo do Parecis. A área encontra-se distante cerca de 2 Km de qualquer área cultivada, considerada área não sujeita à contaminação por agrotóxicos. O solo encontrava-se sem a presença de vegetação original, embora não escavado.

Amostras do Latossolo Vermelho distrófico de Campo Novo do Parecis foram analisadas em laboratório e os resultados são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Composição do Latossolo Vermelho distrófico (CNP)

PROPRIEDADES	
Areia (g.Kg-1)	190
Silte (g.Kg-1)	90
Argila (g.Kg-1)	720
M.O. (g.dm3)	21
K (%)	0,6
Ca (%)	18,1
Mg (%)	8,3

Fonte: Silva, S. R. C. M da

O Latossolo Vermelho distrófico analisado é argiloso, com 70% de argila, como demonstrado na Tabela 9.

Em estudo com um LVd, Barizon (2004), este autor descreveu as características químicas e granulométricas descritas na Tabela 10.

Tabela 10 - Características químicas e granulométricas do LVd

	pH	C <sub>org</sub>	Areia	Silte	Argila	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Minerais
LVd	(H <sub>2</sub> O)	(g.Kg <sup>-1</sup> )		(g.Kg-1)		(%)		de argila
	5,5	15	180	120	700	21,9	21,56	C:Q;Gb;M

Fonte: Barizon (2004)/Caulinita; Quartzo; Gibsita; Muscovita

Estes resultados demonstram que o solo estudado por este autor é argilo-areno-siltoso, resultado compatível com o encontrado no LVd de Campo Novo do Parecis, apresentado na Tabela 9. O pH também ficou próximo ao medido no LVd de CNP, que foi 5,0. Em ensaios realizados por Conciani (1997), também foram

encontrados caulinita, quartzo e gibsita no solo estudado, assim como no estudo acima.

Os Latossolos Vermelhos distróficos possuem excelentes condições físicas, as quais, aliadas ao relevo plano ou suavemente ondulado onde ocorrem, favorecem sua utilização com as mais diversas culturas climaticamente adaptadas à região. Esses solos, por serem ácidos e distróficos requerem correção de acidez e adubação.

Conciani (1997), em estudo realizado com o solo de Campo Novo do Parecis descreve a região como pertencente à Formação Parecis. Segundo a descrição deste autor, a rocha que deu origem a este material é, provavelmente, um arenito que pode ser encontrado nas áreas rochosas do município. Do ponto de vista pedológico trata-se de um latossolo vermelho escuro. A análise difratométrica realizada por este autor demonstra que os minerais que compõem o solo de Campo Novo do Parecis são a caulinita, a gibsita e o quartzo. Neste estudo observou-se que os solos apresentaram a caulinita como argilomineral predominante. A caulinita é um mineral do tipo 1:1, característico de solos intemperizados.

## 5 MATERIAIS

Este capítulo trata dos materiais utilizados para o desenvolvimento da pesquisa. O diferencial deste estudo é que trabalhou com agrotóxicos em sua forma comercial e não com os princípios ativos.

A escolha dos agrotóxicos deveu-se, inicialmente, a um levantamento realizado com revendedores de agrotóxicos a respeito dos produtos mais utilizados nas lavouras de algodão e soja no Estado de Mato Grosso. As entrevistas não possuíam perguntas escritas e transcorreram de forma livre. Dos nomes relacionados utilizou-se os que foram citados pelo maior número de revendedores e/ou que representaram o maior volume de vendas. Após esta análise, optou-se por um grupo, os organofosforados e então, escolheu-se um produto comercial de cada uma das subclasses conforme descrição em Midio e Silva (1995).

Os critérios de inclusão utilizados para selecionar os agrotóxicos a serem avaliados foram:

- Ser aplicados tanto na cultura de algodão quanto na de soja;
- Estar na classe dos organofosforados;
- Pertencer a uma subclasse de cada uma das classes dos organofosforados;
- Ser de fácil aquisição comercial e que tivesse sido citado por revendedores agrícolas na região estudada.

### 5.1 ORGANOFOSFORADOS

Partindo dos critérios de inclusão adotados, foram escolhidas os seguintes agrotóxicos: malation (Ditiofosfato de O, O-dimetil-S-(1,2, dicarboetoxietila), paration metílico (Tiofosfato de O, O-dimetil-o-(p-nitrofenila), monocrotofós (Fosfato de cis-(2-metilcarbamoil-1-metil-vinil) dimetila) e metamidofós (OS-dimethyl phosphoramidothioate). Foram utilizados os produtos comerciais em suspensão para a realização dos experimentos, para se aproximar mais da condição de campo.

A Tabela 8 apresenta as principais características dos agrotóxicos utilizados neste trabalho. Estas características auxiliam na compreensão das reações sofridas por estes produtos ao entrar em contato com os solos estudados.

Tabela 8 - Propriedades dos agrotóxicos analisados

PESTICIDA	$K_{oc}$ (mL.g <sup>-1</sup> )	SOLUBILIDADE (em água mg.L <sup>-1</sup> )	$\frac{1}{2}$ VIDA NO SOLO (DIAS)	CLASSE TOXICOLÓGICA	PERICULOSIDADE AMBIENTAL
PARATION METÍLICO	5100	55-60	1 a 30	I	I
MALATION	1800	130	1 a 25	I	I
MONOCROTOFÓS	1	10X10 <sup>5</sup>	7	I	I
METAMIDOFÓS	5	90X10 <sup>3</sup>	2 a 12	I	I

$K_{oc}$  - parâmetro que possibilita afirmar quando o produto é passível de ser adsorvido pela superfície do solo; **solubilidade em água** - indica a facilidade de percolação do produto no solo ; **t $\frac{1}{2}$  vida** - mostra a persistência relativa do produto no ambiente.

**Fonte:** Souza, V. *et al.* apud Tomlim (1997); Exttoxnet (2004); SYRRES DATABASE; PAN Database; OSU database.

## 5.2 SOLVENTES, ÁGUA E PADRÕES

O solvente utilizado, acetonitrila, é de grau técnico HPLC.

Para todos os procedimentos utilizou-se água Mili-Q Academic da Millipore.

Os padrões dos agrotóxicos utilizados são certificados e possuem grau de pureza próximo de 100%, conforme descrito na Tabela 11.

Tabela 11 - Características dos padrões dos agrotóxicos utilizados no trabalho

PADRÃO	GRAU DE PUREZA	EMPRESA
MONOCROTOFÓS	99,5%	Chem Service
PARATION METÍLICO	99,5%	Chem Service
PARAOXON	98,5%	Dr. Ehren
MALATION	99,4%	Chem Service
MALAOXON	98,0%	Dr. Ehren
METAMIDOFÓS	98,9%	Chem Service

## 6 MÉTODOS

### 6.1 SÍNTESE DA METODOLOGIA

O Fluxograma apresentado pela Figura 7 mostra a seqüência dos experimentos utilizados neste trabalho e tem o objetivo de auxiliar na compreensão da metodologia utilizada.

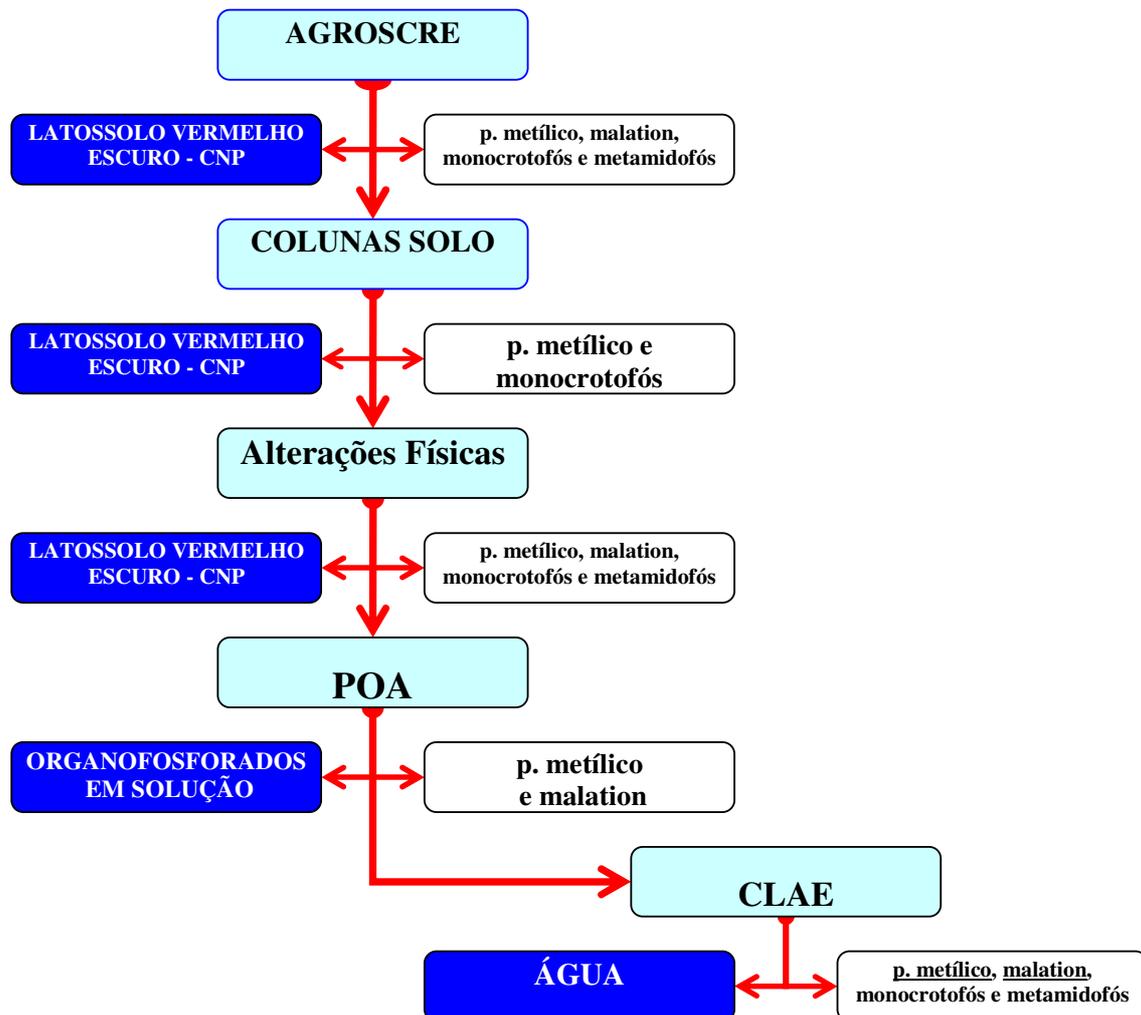


Figura 7 – Fluxograma dos materiais e métodos utilizados no desenvolvimento da pesquisa

O trabalho teve início com a utilização de um simulador matemático – AGROSCRE, que utiliza os dados médios da literatura das características dos organofosforados para classificar o potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas do paration metílico, malation, monocrotofós e metamidofós no Latossolo Vermelho distrófico de Campo Novo do Parecis.

Após esta etapa, realizou-se ensaios de percolação no Latossolo Vermelho distrófico de Campo Novo do Parecis, para calibrar os resultados do simulador AGROSCRE. Nesta etapa do trabalho foram testados apenas os agrotóxicos apresentados pelo simulador com alto e baixo potencial de percolação. Utilizou-se produtos comerciais de paration metílico e monocrotofós.

Na próxima etapa, realizou-se testes de contaminação direta sobre amostras de 100g do Latossolo Vermelho distrófico de Campo Novo do Parecis. Estes ensaios foram feitos com os produtos comerciais de paration metílico, malation, monocrotofós e metamidofós. Foram realizados ensaios de Índice de Atterberg (limites de plasticidade e liquidez), pH e permeabilidade, após a contaminação com doses conhecidas dos produtos (0,3; 1,3; 2,5; 12,5 e 25 mL). Testou-se, também, a influência do tempo sobre as alterações no solo. Realizou-se ensaios imediatamente, 2 e 10 dias após a introdução dos pesticidas no solo. Os ensaios foram realizados separadamente para cada agrotóxico testado.

Os ensaios de degradação por processo oxidativo avançado foram realizados com solução de 400 mL de 0,1 M de sulfato de potássio com a adição de 50  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  dos produtos comerciais de paration metílico e malation, separadamente. O tempo total da reação foi de 60 min. Amostras foram coletadas nos tempos 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos de reação. Foram realizados ensaios de degradação *via* peróxido de hidrogênio eletrogerado ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e eletro-Fenton.

As amostras coletadas durante a degradação foram analisadas em cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE). A adequação do método foi necessária para analisar produtos comerciais. O método foi desenvolvido para a análise de multiresíduos dos produtos paration metílico, malation, monocrotofós e metamidofós.

Na continuidade deste trabalho são detalhados os procedimentos utilizados

## 6.2 AGROSCORE

O simulador AGROSCORE é um programa computacional desenvolvido por pesquisadores da Embrapa Meio Ambiente (PESSOA *et al.*, 2004), que possibilita avaliar o potencial de contaminação ambiental de agrotóxicos e foi utilizado para conhecer o comportamento dos organofosforados estudados no Latossolo Vermelho distrófico de Campo Novo do Parecis (CNP) - MT.

Este programa utiliza características dos agrotóxicos, usando os critérios de *screening* da *Environmental Protection Agency* (EPA) (COHEN *et al.*, 1985) e o índice de GUS (*Groundwater Ubiquity Score*) (FUNARI *et al.*, 1991) para analisar o potencial de contaminação das águas subterrâneas. Para o potencial de contaminação das águas superficiais utilizam-se os critérios propostos por Goss (1992) e Gustafson (1989). Estes critérios classificam o risco de contaminação em alto, médio e baixo em função do transporte de agrotóxicos em sedimentos e dissolvidos em água.

Para a geração dos resultados foram introduzidos dados médios da literatura dos organofosforados utilizados no trabalho (paration metílico, malation, monocrotofós e metamidofós).

O que torna este programa interessante é a facilidade do seu uso e o fato de ser gratuito. Além disto, todas as informações necessárias estão disponibilizadas em bases de dados nacionais e internacionais sobre agrotóxicos, como por exemplo: Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), *Extension Toxicology Network* (EXTOXNET), Organização Mundial de Saúde (OMS), *Environmental Protection Agency* (EPA), *Pesticide Database* (PAN).

### 6.3 AVALIAÇÃO DA PERCOLAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM COLUNAS DE SOLO

Este método consiste na determinação da quantidade sorvida por meio da diferença entre a concentração de uma solução inicial do agrotóxico e a concentração da mesma solução após um período de equilíbrio desta solução com o solo.

#### 6.3.1 Procedimento experimental

O experimento foi realizado em triplicata, sendo os tratamentos constituídos de amostras deformadas do solo de Campo Novo do Parecis. O estudo foi conduzido conforme a norma 106 da OECD (2000).

Triplicatas das colunas com 5 cm de diâmetro e 20 cm de altura foram preenchidas com as amostras de solo em uma densidade uniforme controlada por meio de vibração constante, totalizando 6 colunas. A ponta da coluna foi fechada com lã de vidro, a parte cônica foi preenchida com areia lavada e a coluna empacotada com o Latossolo Vermelho distrófico de Campo Novo do Parecis, conforme demonstrado na Figura 8.



Figura 8 - Fotografia das colunas de percolação (Fonte: CORRÊA, 2005)

Após o empacotamento o solo foi umedecido lentamente por fluxo ascendente com solução de  $\text{CaCl}_2$   $5 \text{ mmol.L}^{-1}$ , permanecendo inundado por uma noite. No dia seguinte a coluna foi instalada no suporte. A água foi drenada por 2 horas, coletando-se o branco. O experimento foi realizado em triplicatas para cada um dos agrotóxicos.

Foram preparadas soluções estoque de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  dos produtos comerciais de paration metílico e monocrotofós, que posteriormente foram aplicados diretamente sobre o solo úmido. Após a aplicação das soluções dos organofosforados nas colunas, foi acondicionada uma camada de lã de vidro sobre as colunas para impedir a formação de solo superficial devido ao impacto da gota d'água sobre o solo e homogeneizar o molhamento. Sobre a lã de vidro foi acondicionado um funil invertido onde se conectou a mangueira de água para a simulação de chuva. Aferiu-se o fluxo para uma passagem de  $8 \text{ mL.h}^{-1}$ , simulando uma chuva de 200 mm por dia, durante 48 horas. Para a execução desta etapa do experimento utilizou-se uma bomba peristáltica de vazão previamente calibrada.

As coletas de amostras do percolado foram realizadas a cada 12 horas até as 48 horas, totalizando 4 amostras por coluna. As amostras foram analisadas em Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (CLAE) para verificar a percolação dos produtos no solo.

#### 6.4 ENSAIOS FÍSICOS

O tratamento do solo consistiu na adição de diferentes doses de agrotóxicos, esta adição foi medida por dosagem em pipeta volumétrica graduada e adicionada diretamente sobre o solo seco ao ar e misturado vigorosamente por 10 minutos antes de iniciar as análises. Após a adição foram avaliadas as propriedades do solo ao longo do tempo. Nenhum procedimento foi feito para reduzir as reações microbiológicas dos solos.

Os tempos ensaiados foram definidos pelo tempo de degradação do produto no solo. O primeiro ensaio foi realizado imediatamente após a aplicação do produto no solo. O tempo máximo de 10 dias foi escolhido considerando as informações das agências internacionais, EPA, EXTTOXNET, OMS e PAN, que especificam a  $\frac{1}{2}$  vida no solo para cada pesticida, que para o paration metílico e o malation foi suficiente

para uma boa interação com o solo e para o monocrotofós e o metamidofós atingiu o tempo de degradação.

Para cada organofosforado, utilizou-se 5 amostras de 100 g de solo, sendo adicionados 0,3; 1,3; 2,5; 12,5 e 25 mL do produto em cada uma delas. A menor dose utilizada (0,3 mL), corresponde a aproximadamente 1000 vezes a dose sugerida para o campo. Os ensaios foram realizados sob três situações: imediatamente após a adição, 2 dias após a adição e 10 dias após a adição de cada uma das doses. As doses testadas correspondem às doses em situações de excesso descartado no ambiente, como, por exemplo, locais de lavagem de equipamentos agrícolas, áreas de reservatório de agrotóxicos e preparação dos produtos para aplicação. Não foram consideradas as doses de aplicação no campo.

O solo foi seco ao ar, destorroado e peneirado em peneira de 2 mm e tomou-se 100 g para formar cada uma das amostras. Após adição das doses, as amostras foram armazenadas em sala escura à temperatura média de 30°C graus.

Foram realizadas medidas de pH em água, pelo procedimento modificado de Tomé Junior (1997), onde adiciona-se volume conhecido de água no solo, e este é agitado por período conhecido, para que ocorra a homogeneização dos grãos do solo e então é medido seu pH. Para este ensaio foram medidos o pH no solo original e após a adição de doses seqüenciais de agrotóxicos.

Os ensaios realizados foram de limite de liquidez (NBR 6459), que mede a quantidade líquida suportada pelo solo até tornar-se líquido, com medidas de água acrescentadas em volume conhecido; limite de plasticidade (NBR 7180), que é a quantidade líquida acrescentada no solo que o transforma em não plástico e permeabilidade (NBR 13292), que demonstra a capacidade de percolação de líquidos no solo. O ensaio de permeabilidade foi realizado com a adição de 1,3 mL.100g<sup>-1</sup> do pesticida paration metílico no solo de Campo Novo do Parecis.

Após estes ensaios, os resultados foram plotados na Carta de Plasticidade de Casagrande. Vargas (1985), conceitua solos tropicais não simplesmente por ocorrem nos trópicos, mas sim por além de ocorrerem nos trópicos, possuírem comportamento particular do ponto de vista da engenharia. Este comportamento particular muitas vezes é definido pelo perfil de intemperismo deste tipo de solo. Quando a fração fina do solo é predominante, ele será classificado como silte (M), argila (C) ou solo orgânico (O).

A carta de plasticidade proposta por Casagrande, não classifica o solo em função da porcentagem granulométrica de finos, mas sim o comportamento argiloso do solo. O comportamento argiloso do solo é determinado pela fração granulométrica e sua atividade.

Pinto (2002) referencia que Casagrande notou que, colocando o IP do solo em função do WL, os solos de comportamento argiloso se faziam representar por um ponto acima de uma reta inclinada, denominada Linha A. Solos Orgânicos, ainda que argilosos, e solos siltsos são representados por pontos localizados abaixo da linha A.

A Linha A tem como equação:

$$IP = 0,73.(WL-20) \quad (9)$$

No seu trecho inicial a linha A é substituída por uma faixa horizontal correspondente a IP de 4 a 7.

Para a classificação dos solos finos basta a localização do ponto correspondente ao par de valores de IP e WL na Carta de Plasticidade.

Como característica complementar dos solos finos, é indicada sua compressibilidade. Segundo Pinto (2002) os solos costumam ser tanto mais compressíveis quanto maior seu Limite de Liquidez. Assim o sistema adjetiva secundariamente como de alta compressibilidade (H) ou de baixa compressibilidade (L) os solos M, C ou O, em função do WL ser superior ou inferior a 50, respectivamente, definindo assim a Linha B.

Quando os índices indicam uma posição muito próxima às linhas A ou B (ou sobre as faixas de IP 4 a 7), é considerado um caso intermediário e as duas classificações são apresentadas, como por exemplo: CL-CH.

## 6.5 DEGRADAÇÃO VIA PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Realizou-se testes de degradação dos agrotóxicos (malation e paration metílico) separadamente, pela técnica de degradação via peróxidos de hidrogênio eletrogerado/eletro-Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ ).

A solução de sulfato de potássio ( $\text{K}_2\text{SO}_4$  - 0,1 M) foi utilizada como eletrólito suporte (400 mL), onde foram adicionados  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  de cada substância testada. Para realizar a degradação *via* eletro-Fenton adicionou-se ao eletrólito suporte 10 mM de  $\text{FeSO}_4$ , como pode ser observado no equipamento utilizado para testar a degradação dos agrotóxicos da Figura 9.

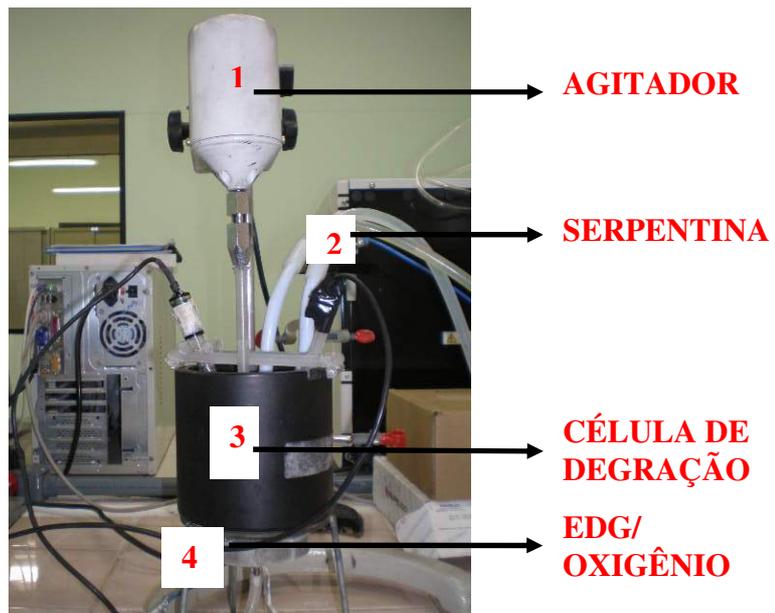


Figura 9 - Equipamento para testes de degradação dos agrotóxicos.

Na Figura 9 o número 1 mostra o aparelho agitador que facilita o revolvimento e contato entre as partículas do produto com o peróxido de hidrogênio (transferência de massa) que está sendo gerado durante a passagem do  $\text{O}_2$  pelo eletrodo mostrado na Figura 10 (I e II). O número 2, da Figura 9, mostra a serpentina que conserva a temperatura do meio em  $20^\circ\text{C}$ , pois conforme descrito por Arapoglou *et al.* (2003), parte da energia elétrica aplicada durante a oxidação é convertida em

calor. O número 3 é a célula de ferro, onde ocorre a degradação dos agrotóxicos. O número 4 apresenta o local de instalação do eletrodo de difusão gasosa e a entrada de oxigênio.

As amostras (10 mL) foram retiradas nos intervalos de 0; 5; 10; 20; 30; 40; 50 e 60 minutos.

A Figura 10 I apresenta o eletrodo de difusão gasosa e a Figura 10 II mostra o esquema estrutural deste eletrodo e a Figura 11 demonstra a produção do peróxido de hidrogênio no EDG.

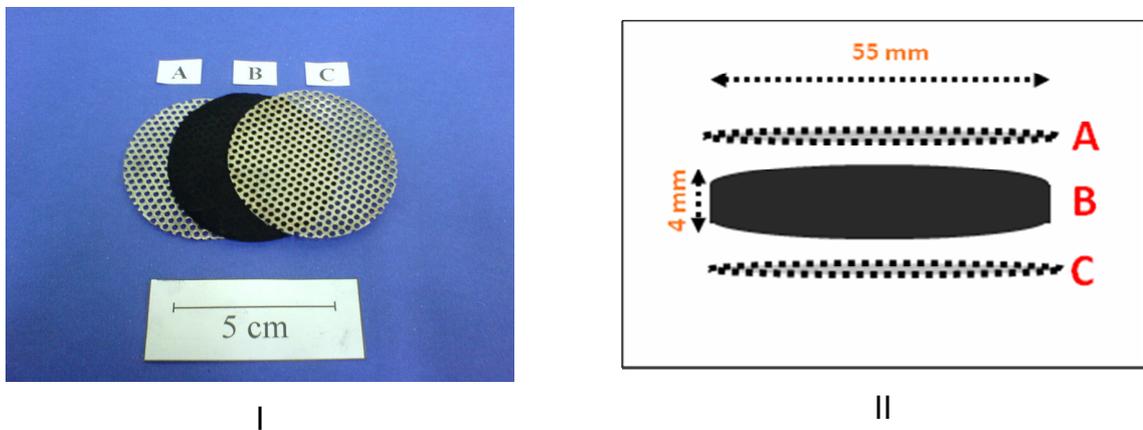


Figura 10 I - Eletrodo de difusão gasosa (EDG). II - Esquema ilustrativo das dimensões do EDG

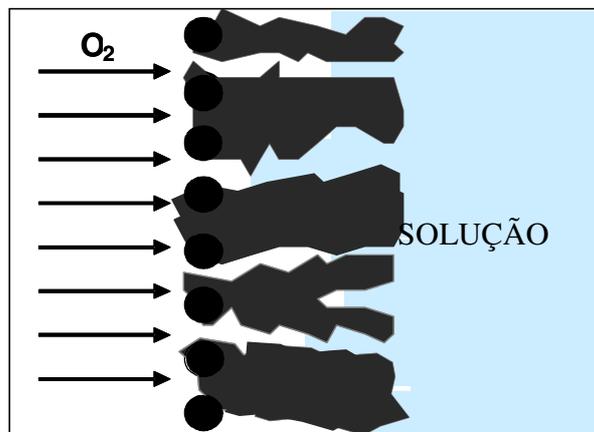


Figura 11 – Geração de  $H_2O_2$  na superfície do eletrodo de grafite

Nas figuras 10 I e II, observa-se que existem duas placas coletoras (A e C) de corrente e uma lâmina de grafite prensada (B). A Figura 11 mostra como ocorre a geração do peróxido de hidrogênio na superfície de eletrodos de grafite no processo de redução eletroquímica do oxigênio em meio alcalino, sob pressão constante de O<sub>2</sub>.

Devido à sua alta hidrofobicidade o eletrodo de grafite permite o fluxo do O<sub>2</sub> (difusão gasosa) e impede o retorno da solução, possibilitando a geração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## 6.6 CONDIÇÕES DE ANÁLISE

Para testar a eficiência da descontaminação foi necessário adaptar métodos de análises para os produtos comerciais dos organofosforados testados em solução por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os produtos testados foram o paration metílico, malation, monocrotofós e metamidofós.

A metodologia foi testada para a mistura dos pesticidas, tanto para seus princípios ativos quanto para os produtos comerciais. Infelizmente não foi possível observar o metamidofós na mistura. Alguns autores (MOL *et al.*, 2003; LIMA *et al.*, 2003; PEREZ-RUIZ *et al.*, 2005), citam a dificuldade em observar este produto, tanto em CG (Cromatógrafo a Gás) quanto em CLAE. Esta dificuldade pode ser devida a este pesticida ser muito polar e sair junto da fase móvel, podendo ser confundido com esta. O monocrotofós, apesar de possuir a mesma característica, teve seu tempo de retenção em 6 min, o paration metílico em 17 min e o malation em 18,5 min.

A partir do volume e da concentração do ingrediente ativo no produto comercial, calculou-se a quantidade de pesticida a ser aplicado nos testes com o produto comercial.

Após a injeção de curvas de calibração no CLAE, foram calculados o LD (Limite de Detecção) e o LQ (Limite de Quantificação) de cada produto e do instrumento segundo metodologia descrita por Ribani *et al.* (2004). A Tabela 6 abaixo apresenta o LQ do instrumento e o LQ 1 e LQ 10 dos produtos comerciais utilizados.

Na Tabela 12 são apresentados os valores encontrados para o LQ do instrumento (menor concentração que o instrumento pode detectar da substância), o LQ1 (Utiliza-se o valor encontrado para a detecção da substância no instrumento e os dados do método) e o LQ10 (10 vezes o valor encontrado de LQ do Método).

Tabela 12 - LQ do instrumento, LQ 1 e LQ 10 para os organofosforados analisados

<b>PADRÃO</b>	<b>LQ INSTRUMENTO</b>	<b>LQ MÉTODO</b>	<b>LQ 10 MÉTODO</b>
<b>Monocrotófos</b>	0,062	0,125	1,25
<b>Malation</b>	0,384	0,768	7,68
<b>Malaoxon</b>	0,227	0,454	4,54
<b>P. metílico</b>	0,083	0,166	1,66
<b>Paraoxon</b>	0,087	0,174	1,74

Fonte: Silva, S. R. C. M da

Para o acompanhamento da degradação utilizou-se um cromatógrafo líquido marca Shimadzu, modelo SPD-10 AV com detector ultravioleta/visível operando com comprimento de onda de 215 nm.

As condições cromatográficas utilizadas para análise do paration metílico e malation foram as seguintes: coluna C18 Phenomenex 250 x 4,6mm, fase móvel – acetonitrila/água, e fluxo de 1 mL/min. O modo de eluição empregou o seguinte programa de gradiente: 20% de acetonitrila no tempo 0 minuto, aumentando para 40% em 5 minutos, depois para 80% em 10 minutos, atinge 100% em 15 minutos, em seguida retornando para 20% mantendo a composição constante até 25 minutos, conforme apresentado na Tabela 13.

Tabela 13 – Gradiente de análise no CLAE

<b>Tempo de eluição (min)</b>	<b>Fase móvel (acetonitrila/água - %)</b>
0	20
5	40
10	80
15	100
20	20
25	20

Fonte: Silva, S. R. C. M da

Para determinação das concentrações fez-se curvas de calibração utilizando soluções padrões nas concentrações de 0,05 mg.L<sup>-1</sup>, 1 mg.L<sup>-1</sup>, 5 mg.L<sup>-1</sup>, 10 mg.L<sup>-1</sup>, 25 mg.L<sup>-1</sup> e 50 mg.L<sup>-1</sup>.

As amostras foram filtradas em filtros Milipore e alíquotas de 1 mL foram injetadas diretamente no cromatógrafo.

As concentrações de peróxido de hidrogênio obtidos foram medidas após a reação das amostras coletadas com (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>. 4H<sub>2</sub>O 2,4 mM em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M. A concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi determinada por espectrofotometria em aparelho UV-mini-1240 (UV-vis Spectrophotometer, SHIMADZU). A absorvância foi determinada em 350 nm e o resultado foi calculado pela curva de calibração relacionando absorvância e concentração na faixa linear de acordo com a Lei de Lambert-Beer.

Para a quantificação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram adicionados alíquotas das amostras (1,00 mL) em tubos de ensaio contendo 8,00 mL de solução reagente [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O 2,4.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup>]. Em seguida a solução foi analisada no espectro UV/Vis na faixa 200 a 500 nm. O comprimento de onda utilizado para calcular o teor de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi 350 nm.

## 7 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 7.1 AVALIAÇÃO POR SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO POTENCIAL DE PERCOLAÇÃO DOS AGROTÓXICOS

O transporte dos agrotóxicos no solo foi simulado numericamente com o AGROSCRE. Modelos de transporte podem simular o carreamento superficial e a percolação de agrotóxicos para a água superficial e subterrânea. Estes modelos, normalmente, exigem menor número de dados e podem ser utilizados para identificar problemas futuros. Estes testes de simulação são importantes para indicar a matriz onde os agrotóxicos apresentam o maior potencial de estarem presentes.

Neste trabalho, foi utilizado o modelo AGROSCRE para identificar os agrotóxicos com potencial para percolar e/ou adsorver às primeiras camadas do solo e serem transportados por escoamento superficial ou percolados no solo, podendo alcançar mananciais de água subterrânea. O modelo utilizado neste trabalho, calcula o transporte dos agrotóxicos através da associação de 3 simuladores (GUS, GOSS e EPA). Os valores de  $K_{oc}$ ,  $t_{1/2}$  vida dos produtos no solo e na água e  $K_H$ , utilizados para esta simulação, são dados de literatura, dada a inexistência destes dados para a região em estudo. Também foram utilizados dados do Latossolo Vermelho distrófico (permeabilidade do solo) e quantidade anual de chuva da região para simular as condições do agrotóxico no campo.

O Departamento de Regulação de agrotóxicos da Califórnia estabelece que pesticidas com  $K_{oc}$  menor que 1.800 têm potencial para contaminar o lençol freático. O monocrotofós e o metamidofós estão dentro deste contexto, uma vez que possuem  $K_{oc}$  de 1 e 5, respectivamente. O contrário ocorre com o paration metílico e o malation que possuem  $K_{oc}$  de 5100 e 1800, respectivamente.

Os dados inseridos no simulador são apresentados na Figura 12, que mostra a solubilidade,  $K_{oc}$ ,  $K_H$ ,  $t_{1/2}$  vida no solo e na água dos agrotóxicos analisados. Observa-se, nesta Figura, os dados introduzidos inseridos no programa, para o monocrotofós, paration metílico, malation e metamidofós.

A partir das informações inseridas no simulador e disponibilizadas na Figura 13, têm-se a avaliação de tendências de movimentação dos produtos no perfil vertical dos solos.



```

C:\DOCUME~1\ADMINI~1\CONFIG~1\Temp\Rar$EX00.547\AGROSCRE.exe
*****
* EMBRAPA MEIO AMBIENTE -          A G R O S C R E          *
*****

AVALIACAO DE RISCO DE PRINCIPIOS ATIVOS DE AGROTOXICOS
POR MODELOS MATEMATICOS DO TIPO SCREENING

INFORMACOES DIGITADAS PELO USUARIO:

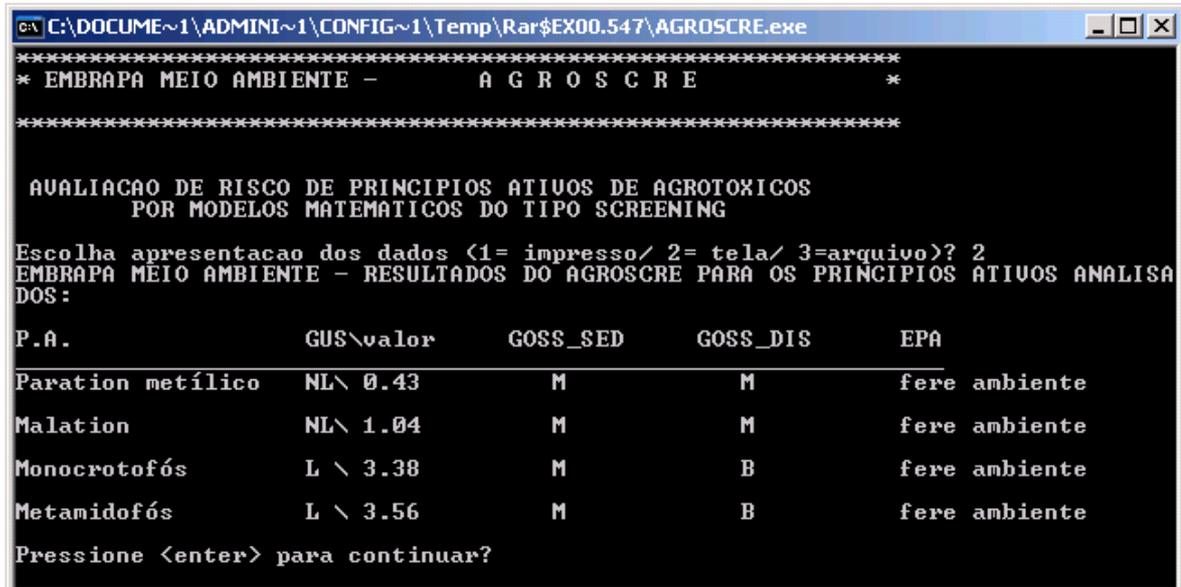
P.A.           SOLUB.    KOC       H         T1/2solo   T1/2agua
-----
Paration metílico  60       5100     .00857    30         45
Malation         130      1800     .000496   25         7
Monocrotofós     .000001  1        2.07E-07  7          66
Metamidofós      .00009   5        .000014   12         28

Pressione <enter> para continuar? _

```

**Solubilidade** - indica a facilidade de percolação do produto no solo;  **$t_{1/2}$  vida** - persistência relativa do produto no ambiente;  **$K_{oc}$**  - possibilita afirmar quando o produto é passível de ser adsorvido pela superfície do solo; **Constante de Henry (H)** - indica a tendência à volatilidade do pesticida.

Figura 12 – Informações digitadas em arquivo e valores obtidos pelo AGROSCRE



```

C:\DOCUME~1\ADMINI~1\CONFIG~1\Temp\Rar$EX00.547\AGROSCRE.exe
*****
* EMBRAPA MEIO AMBIENTE -          A G R O S C R E          *
*****

AVALIACAO DE RISCO DE PRINCIPIOS ATIVOS DE AGROTOXICOS
POR MODELOS MATEMATICOS DO TIPO SCREENING

Escolha apresentacao dos dados (<1= impresso/ 2= tela/ 3=arquivo)? 2
EMBRAPA MEIO AMBIENTE - RESULTADOS DO AGROSCRE PARA OS PRINCIPIOS ATIVOS ANALISA
DOS:

P.A.                GUS\valor          GOSS_SED           GOSS_DIS           EPA
-----
Paration metílico   NL\ 0.43           M                  M                  fere ambiente
Malation            NL\ 1.04           M                  M                  fere ambiente
Monocrotofós        L \ 3.38           M                  B                  fere ambiente
Metamidofós         L \ 3.56           M                  B                  fere ambiente

Pressione <enter> para continuar?

```

Resultados segundo os métodos de **GUS**, **GOSS** (para sedimento e dissolvido em água) e **EPA**, segundo metodologia descrita no capítulo de Materiais e Métodos.

Figura 13 – Resultados fornecidos pelo simulador AGROSCRE

Os resultados fornecidos pelo AGROSCRE, apresentados na Figura 13, demonstram que o paration metílico e o malation não percolam para a água subterrânea, pois possuem GUS < 1,8. Segundo os critérios GOSS, estes agrotóxicos, têm médio potencial para serem transportados pelo sedimento e médio potencial de dissolver em água.

O monocrotofós e o metamidofós, possuem GUS > 1,8, o que os torna passíveis de percolação para a água subterrânea, como pode ser observado nos resultados da coluna 1 da Figura 13. Para os critérios GOSS, estes produtos têm média capacidade de ser transportados associados ao sedimento e baixo potencial de transporte dissolvido em água, isso foi devido ao baixo  $t_{1/2}$  vida destes produtos, que, muito provavelmente, são degradados antes de alcançarem o lençol freático.

Para o critério EPA, os agrotóxicos testados ferem o ambiente, devido à região possuir aquífero não confinado e solo permeável, o que favorece a contaminação por percolação

Os resultados obtidos para o paration metílico e malation demonstram que estes produtos poderiam levar a uma contaminação na matriz água, resultado também descrito por Pessoa *et al.* (2004). Enquanto que o monocrotofós e o metamidofós são passíveis de contaminar solos. Os autores avaliaram o

monocrotofós no solo e encontraram concentrações muito baixas deste produto na profundidade do solo, o que pode ser devido à sua  $\frac{1}{2}$  vida no solo que é de apenas 7 dias. Portanto, este produto pode ser degradado antes que alcance o lençol freático. Não podemos descartar a interferência da pluviosidade, que em situações extremas atinge até 200 mm/dia na região, favorecendo a percolação dos pesticidas.

## 7.2 AVALIAÇÃO DA PERCOLAÇÃO DE ORGANOFOSFORADOS EM EXPERIMENTOS DE LABORATÓRIO

Neste item realizou-se a avaliação da velocidade de percolação e do percentual de retenção de organofosforados através de percolação controlada em colunas de solo no laboratório, segundo metodologia descrita em OECD (2000);

Após a avaliação no simulador AGROSCRE foram feitos os testes de calibração dos dados simulados da percolação do paration metílico e monocrotofós no Latossolo Vermelho distrófico (LVd) de Campo Novo do Parecis (CNP).

Optou-se por realizar a calibração do simulador AGROSCRE com apenas 2 dos 4 agrotóxicos. A escolha dos produtos para a realização deste teste foi devido ao paration metílico ter demonstrado nos resultados do simulador AGROSCRE que não percola no solo, podendo levar à contaminação de águas superficiais e o monocrotofós por ser descrito como um produto que percola no solo, podendo causar a contaminação de águas subterrâneas. Sendo assim, têm-se dois produtos com características diferentes a serem testados em condições de laboratório.

A Tabela 14 abaixo mostra o comportamento dos agrotóxicos ao longo do tempo de percolação.

Tabela 14 – percolação dos agrotóxicos em colunas de solo ao longo do tempo

<b>PRODUTO</b>	<b>TEMPO (horas)</b>	<b>CONCENTRAÇÃO (mg.L<sup>-1</sup>)</b>
<b>Paration Metílico</b>	12	< LD
	24	< LD
	36	< LD
	48	< LD
<b>Monocrotofós</b>	12	< LD
	24	< LD
	36	0,76
	48	< LD

LD = limite de detecção do instrumento, LD<sub>P. met</sub> = 0,0046 mg.L<sup>-1</sup>; LD<sub>Mono</sub> = 0,040 mg.L<sup>-1</sup>

Fonte: Silva, S. R. C. M da

Na Tabela 14 observa-se que não houve percolação do paration metílico em nenhuma das amostras analisadas. O monocrotofós, confirmando os resultados apresentados pelo simulador AGROSCORE, foi encontrado na amostra de 36 horas de amostragem. Mesmo assim, a concentração é de 0,76 mg.L<sup>-1</sup>, ou seja, 99,24 mg.L<sup>-1</sup> ficou retido nas camadas superiores, ou sofreu degradação. Este produto não foi detectado na amostra seguinte, de 48 horas, devido, também ao limite de detecção do instrumento que para o monocrotofós é de 0,040 mg.L<sup>-1</sup>. A baixa solubilidade do paration metílico é a razão para a sua alta adsorção às partículas orgânicas do solo, e caracteriza sua baixa mobilidade no perfil do solo.

Estudo conduzido por Saffih-Hdadi *et al.* (2006), sobre a cinética de paration metílico em solo, concluiu que a sorção deste pesticida no solo é instantânea, confirmando o que foi encontrado nos testes de percolação no Latossolo Vermelho distrófico e também o que é descrito em estudo realizado por Castanho (2004), que descreve que a sorção de agrotóxicos no solo é um dos principais parâmetros que influenciam o destino destas substâncias no ambiente. Esta mesma autora

demonstrou que o paration metílico possui alto  $K_{oc}$ , sofrendo influência do teor de matéria orgânica e tipo de argila do solo.

Segundo descrição de Sánchez-Martín *et al.* (2000), os agrotóxicos que são adsorvidos fortemente pelo solo apresentam baixa mobilidade, representando menor risco de contaminação do lençol freático.

Em estudo conduzido por Barizon (2004), este autor demonstra que o  $K_{oc}$  e a difusividade do agrotóxico são influenciados pelo tamanho da molécula. Ou seja, quanto maior a molécula, menor sua solubilidade em água e maior sua hidrofobicidade, dificultando sua difusão nos espaços vazios do solo. Isto foi confirmado pelos resultados obtidos de paration metílico e que já havia sido sugerido nos resultados do simulador AGROSCRE. Este produto possui alto valor de  $K_{oc}$  e não percolou na coluna de solo. No entanto, os agrotóxicos que possuem esta característica podem ser carregados por escoamento superficial, juntamente com o solo erodido, causando a contaminação de águas superficiais.

Em estudo realizado por Conciani (1997), este autor observou que os solos apresentaram a caulinita como argilomineral predominante, que é um mineral 1:1, característico de solos intemperizados, este argilomineral dificulta a sorção dos agrotóxicos, por possuírem pequena área de CTC, uma característica do solo estudado. A permeabilidade do solo em questão, também favoreceu a percolação deste pesticida, pois este é um solo bem drenado. Segundo Regitano *et al.* (2002), as características físico-químicas do solo podem interferir na sorção e mobilidade dos pesticidas. O solo estudado é típico de regiões tropicais com baixa concentração de matéria orgânica (MO), argilo-areno-siltoso (Tabela 9) e possui alta porosidade. O caráter ácido deste solo (Tabela 15) favorece a solubilização de óxidos de Fe e Al. Estas reações do solo favoreceram a adsorção do paration metílico às camadas superficiais, dificultando sua percolação. Este resultado também foi encontrado em estudo realizado por Saffih-Hdadi *et al.* (2006), que indicou que a fase sorvida do solo é a dominante na retenção deste agrotóxico.

Entretanto, estas características não são as responsáveis pela percolação do monocrotofós, que foi encontrado na camada intermediária do solo estudado. Para este agrotóxico, o que favoreceu sua percolação foi, principalmente sua alta solubilidade em água e o baixo  $K_{oc}$ , o que dificulta sua adsorção às partículas do solo. Reichenberger *et al.* (2002), realizando estudo em Oxisol do Centro Oeste

brasileiro, demonstraram que o transporte de massa abaixo de 5 cm aumenta com o decréscimo do  $K_{oc}$  e com a maior solubilidade dos agrotóxicos.

Em estudo realizado por Silva (2004), esta autora verificou que o monocrotofós mostra-se preferencialmente distribuído no compartimento água na cultura do algodão. Enquanto que o paration metílico é descrito por esta autora como preferencialmente encontrado no solo e sedimentos, resultado também descrito por Sánchez-Bayo *et al.* (2002). Estes resultados vêm de encontro com os resultados relatados na percolação em colunas do Latossolo Vermelho distrófico de Campo Novo do Parecis.

### 7.3 AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DOS PESTICIDAS SOBRE AS PROPRIEDADES FÍSICAS E pH DOS SOLOS

Este item avaliou os efeitos dos organofosforados sobre os limites de Atterberg (limite de plasticidade e liquidez), permeabilidade e pH do Latossolo Vermelho distrófico de Campo Novo do Parecis - MT e sua influência na percolação.

#### 7.3.1 pH dos agrotóxicos estudados

A Tabela 15 apresenta os valores de pH indicados no rótulo do produto comercial e os resultados obtidos em medições com os produtos no laboratório. O metamidofós foi o produto em que o pH sofreu maior alteração, passando de uma faixa de pH ácido (indicado pelo fabricante), para uma faixa de pH neutro (medido em laboratório).

Tabela 15 - Valores de pH sugeridos pelo fabricante e medidos em laboratório

	<b>Monocrotofós</b>	<b>Paration Metílico</b>	<b>Malation</b>	<b>Metamidofós</b>
<b>Indicado pela empresa</b>	1,66	2,21	Empresa não disponibiliza a informação	4,3
<b>Medido no laboratório</b>	3,5	1,7	3,2	7,2

Fonte: Silva, S. R. C. M da

Vlyssides *et al.* (2005) comentam que condições impróprias de estocagem, tais como alta umidade e temperatura levam a alterações físico-químicas de produtos. A exposição do produto ao ambiente e às variações de temperatura, durante a estocagem na empresa revendedora, ou até mesmo após a abertura do frasco no laboratório, podem ter levado às alterações de pH apresentadas na Tabela 15.

Conhecer as condições reais de análise do produto testado é importante para elucidar comportamentos discrepantes, como o encontrado no pH do solo após a aplicação do metamidofós (Figura 17), por exemplo.

### 7.3.2 Solos

Luchese *et al.* (2002), explicam que os argilominerais do grupo 1:1, como a caulinita, encontrada no solo estudado, são formados pelo arranjo de uma lâmina tetraédrica contendo o silício ao centro, envolvido por oxigênios, com uma lâmina octaédrica. A caulinita, principal representante da classe, atua no solo apenas através de suas superfícies externas, tendo pequena importância nas reações de CTC do solo.

Em pH tendendo a ácido, como observado no LVd estudado, as camadas superficiais dos argilominerais apresentam potencial elétrico negativo. Com isso, forças eletrostáticas de repulsão formam-se entre o agrotóxico aniônico

(monocrotofós e metamidofós) e as cargas elétricas negativas do solo, reduzindo a sorção e aumentando a fração dessorvida destes produtos, o que aumenta sua percolação no solo. O contrário ocorre com o paration metílico e o malation, que encontram-se na forma iônica nestas condições de pH, o que favorece sua adsorção ao solo, diminuindo sua percolação.

Vários autores (YEN *et al.*, 2000; SPADOTTO *et al.*, 2001; SPARK e SWIFT, 2002; MARCHETTI e LUCHINI, 2004) citam a matéria orgânica como sendo a propriedade mais importante na adsorção dos agrotóxicos no solo. No entanto, no solo estudado neste trabalho, os valores da matéria orgânica encontram-se baixos. Então, outras reações, tais como os óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio no solo de CNP estão atuando nesta adsorção. Isto foi demonstrado nos resultados encontrados por Barizon (2004) e apresentados na Tabela 10 e também por resultados de análise no Latossolo Vermelho distrófico de CNP. Confirmando esta observação, Luchese *et al.* (2002) explica que a fração mais ativa do solo é a que está em fase coloidal, que pode ser orgânica (húmus) e inorgânica (argilas silicatadas e óxido-hidratados de Fe e Al). Sendo, portanto, a fração inorgânica presente nos solos estudados que está atuando na CTC do solo estudado. Estes resultados foram demonstrados nos ensaios de percolação em colunas de solo.

### 7.3.3 pH

Para a análise dos resultados levou-se em consideração as interações que ocorrem entre as características dos organofosforados e os constituintes do solo.

O pH medido em água, do Latossolo Vermelho distrófico (pelo método modificado de TOMÉ JUNIOR, 1997) de Campo Novo do Parecis, em seu estado natural, foi 5. A adição dos agrotóxicos alterou o pH do Latossolo Vermelho distrófico testado neste estudo.

Segundo estudo realizado com a atrazina, por Tragetta *et al.* (1996), a adsorção deste produto é maior nos ácidos húmicos e fúlvicos do solo quando o pH está próximo de 3,0. Nos pHs, normalmente encontrados nos solos tropicais (5,0 a 7,0) a adsorção diminui. Este estudo chama atenção para a importância deste parâmetro, que pode favorecer a retenção do produto nas camadas superficiais do solo, funcionando como um filtro, ou ao contrário, dissolver o produto, favorecendo a contaminação de águas subterrâneas.

Na Tabela 16 são apresentadas as variações do pH no solo estudado em seu estado natural e tratado, com diversos volumes e decorridos diversos tempos de tratamento. Utilizou-se amostras de 100 g do Latossolo Vermelho distrófico de Campo Novo dos Parecis.

Tabela 16 - Variações de pH após a adição de agrotóxicos, ao longo do tempo, no Latossolo Vermelho distrófico de Campo Novo do Parecis

<b>Tempo</b>	<b>Vol. Adicionado (mL)</b>	<b>Monocrotofós</b>	<b>Paration metílico</b>	<b>Malation</b>	<b>Metamidofós</b>
NATURAL	0,0	5	5	5	5
IMEDIATO	0,3	5	5,7	5,2	5,3
	1,3	5,5	5,2	5,2	5,3
	2,5	5,2	5	5,1	5,2
	12,5	4	4,5	4,1	6,2
	25	4	4,5	3,8	5,7
2 DIAS	0,3	6,5	5,5	5,6	5,5
	1,3	5,5	5,8	5,3	5,6
	2,5	4,9	5,2	5,9	6
	12,5	4,4	4,8	4,7	6
	25	4,2	4,6	4	6,5
10 DIAS	0,3	5,8	5,1	6,8	6,7
	1,3	6	5,3	5,1	6,8
	2,5	4,9	5,2	6,4	6,6
	12,5	4,3	4,8	4,2	6
	25	3,6	4,2	4,6	6,1

Fonte: Silva, S. R. C. M da

A menor dose utilizada (0,3 mL) corresponde a aproximadamente 1000 vezes a dose de campo, para simular situação extrema no campo, como por exemplo, áreas de lavagem de equipamentos, onde o descarte é contínuo durante o período de aplicação.

De um modo geral a adição imediata do pesticida ao solo causou aumento do pH nos volumes iniciais e diminuição nos volumes maiores. Ao longo do tempo as alterações de pH não são significativas, tendendo ao pH do produto testado. Estes resultados demonstram que a interferência do agrotóxico no solo ocorre imediatamente após a sua exposição.

Volumes maiores que  $2,5 \text{ mL} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$  introduzidos no solo, levam à tendência de que o pH do solo iguale-se ao pH do produto adicionado.

Na Tabela 16, observa-se que a variação de pH no Latossolo Vermelho distrófico foi de aproximadamente 5 no solo original para aproximadamente 4 com a introdução do paration metílico, malation e monocrotofós.

Ainda sobre diminuição do pH, Kah e Brown (2007), dizem que é comum a formação de metabólitos ácidos durante a degradação de agrotóxicos ionizáveis no solo. A diminuição do pH medido no solo após a adição do monocrotofós, paration metílico e malation pode ser devido, ainda, à protonação do solo que ocorre durante a decomposição do pesticida, que libera  $\text{H}^+$  para o ambiente (LARINI, 1987; YU e ZHOU, 2003). Contudo, a adição do metamidofós gerou um aumento do caráter alcalino do solo, isto por ser explicado pelo pH medido deste produto em laboratório que foi 7,2 (Tabela 15).

Em estudos de Villa *et al.*, (2008), estes autores dizem que baixos valores de pH podem levar à dissolução de metais originalmente presentes nos solos, o que poderia causar a disponibilização destes metais para a biota, favorecendo a contaminação ambiental.

Na Figura 14 observa-se a variação do pH ao longo do tempo de exposição ao paration metílico.

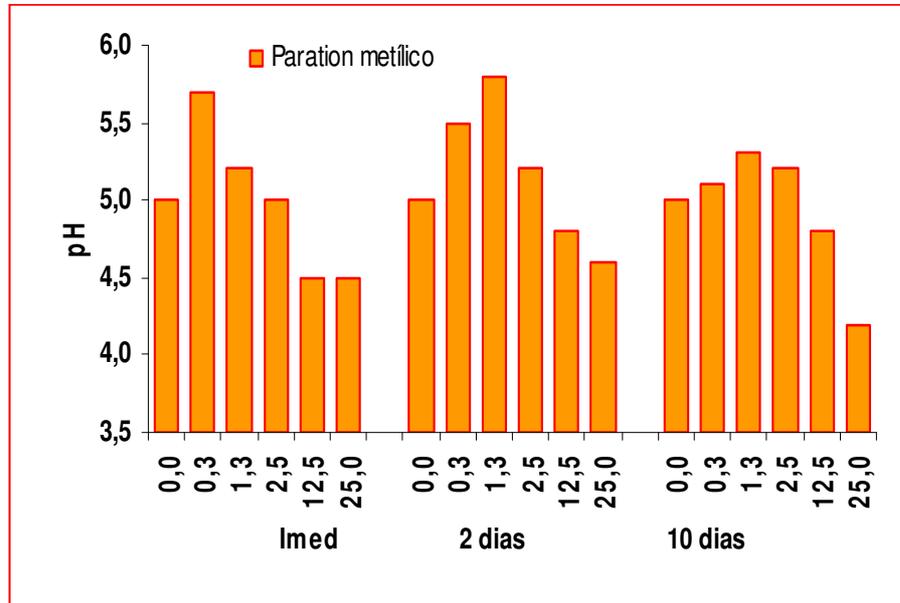


Figura 14 – Variação do pH ao longo do tempo de exposição do Latossolo Vermelho distrófico ao paration metílico

O pH do Latossolo Vermelho distrófico de CNP sofreu ligeiro aumento nos volumes iniciais de introdução do paration metílico, e posterior diminuição do pH nos volumes maiores. Isto ocorreu em todos os períodos amostrados.

A diminuição do pH ao longo do tempo amostrado pode ser devido à decomposição do paration metílico, que aos 10 dias já atingiu cerca da metade da sua meia via no solo. Esta decomposição gera a liberação de  $H^+$  no solo, o que pode causar a diminuição do pH.

A Figura 15 mostra as variações do pH ao longo do tempo de exposição ao monocrotofós.

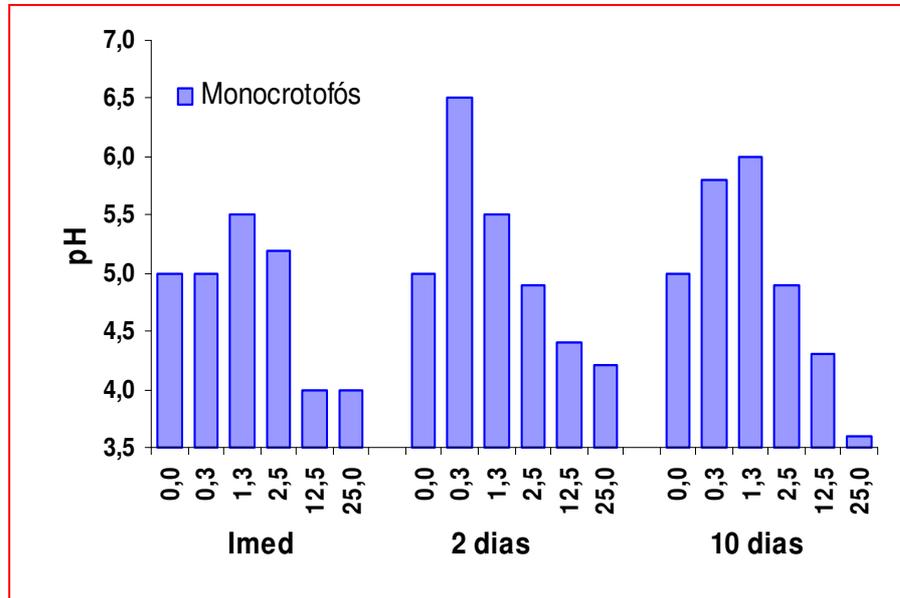


Figura 15 – Variação do pH ao longo do tempo de exposição do Latossolo Vermelho distrófico ao monocrotofós

A exposição do solo ao monocrotofós levou à diminuição do pH ao longo do período amostrado. Como ocorreu como o paration metílico, houve aumento do pH do solo após a exposição aos menores volumes do produto e diminuição nos maiores volumes. No tempo de 10 dias este produto já está em sua fase de degradação final, o que leva à formação de metabólitos ácidos no solo, diminuindo, assim, seu pH.

Na Figura 16 são demonstradas as variações do pH ao longo do tempo de exposição ao malation

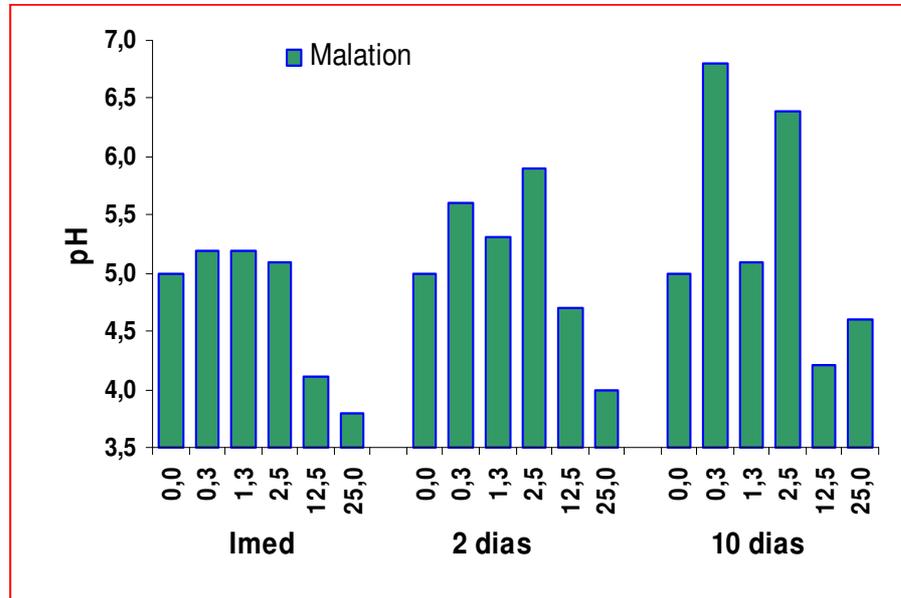


Figura 16 – Variação do pH ao longo do tempo de exposição do Latossolo Vermelho distrófico ao malation

A maior variação de pH que ocorreu no Latossolo Vermelho distrófico de CNP, após a adição de malation foi observada no tempo de 10 dias. Neste tempo, o pH aumentou de 5,0 no solo original para 7,0 no solo tratado com 0,3 mL do produto. No volume de 12,5 mL este pH caiu para 4,0, no mesmo tempo.

São apresentadas na Figura 17 as variações de pH ao longo do tempo de exposição ao metamidofós

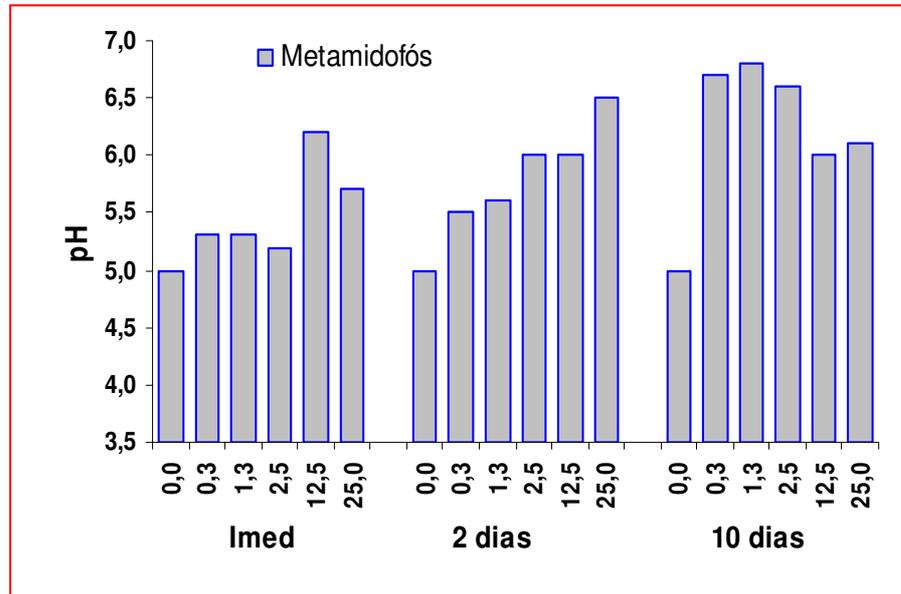


Figura 17 – Variação do pH ao longo do tempo de exposição do Latossolo Vermelho distrófico ao metamidofós

O comportamento do metamidofós no LVd estudado, mostrou-se contrário aos outros produtos pesquisados, que diminuíram o pH do solo. Este produto elevou o pH do solo estudado de 5,0 no solo original para 6,2 imediatamente após exposição ao produto; 6,5 aos dois dias e 6,8 aos 10 dias.

Observando que o pH do produto avaliado no laboratório (7,2), pode-se inferir que o pH do solo após a exposição ao produto sofreu interferência deste, aumentando.

Para o metamidofós pode-se dizer que o tempo de exposição de 10 dias, contemplou o tempo de  $\frac{1}{2}$  vida deste produto no solo, que é de 5 dias.

### 7.3.4 Índice de Plasticidade

O Índice de Plasticidade (IP) é obtido pela diferença entre o limite de liquidez ( $W_L$ ) e limite de plasticidade ( $W_P$ ). Se for obtido  $W_P$  maior ou igual à  $W_L$ , o solo é considerado não plástico (NP).

Segundo Pinto (2002) os limites de Atterberg (Limite de Liquidez e Limite de Plasticidade) indicam a influência dos finos argilosos no comportamento do solo. Neste trabalho o valor do IP foi empregado para verificar a mudança de comportamento com base no caráter argiloso do solo.

As Figuras 18, 19, 20 e 21 apresentam as variações do IP no Latossolo Vermelho distrófico de Campo Novo do Parecis (CNP). Estas variações foram devidas ao tratamento com monocrotofós, paration metílico, malation e metamidofós. Nestas figuras observa-se que a adição do pesticida interferiu imediatamente no índice de plasticidade do solo estudado. Em quase todas as situações houve diminuição do IP após a introdução do produto.

A Figura 18 apresenta os resultados obtidos após a exposição do Latossolo Vermelho distrófico de Campo Novo do Parecis ao malation.

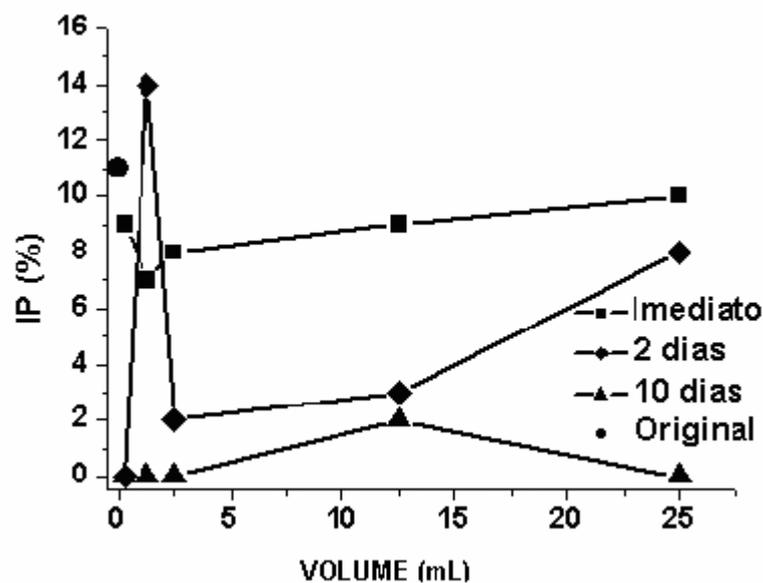


Figura 18 – Alterações no índice de plasticidade no solo após aplicação de malation

A Figura 18 demonstra as alterações do solo após a exposição ao malation. Este produto foi o que demonstrou as maiores variações no IP. Pode-se observar que quanto maior o tempo decorrido da exposição do solo ao malation, menor o IP.

Observando a Carta de Casagrande (Figura 22) é possível inferir que estas variações ocorreram devido ao aumento do limite de liquidez do solo e também pela modificação da estrutura dos grãos do solo, passando de uma argila inorgânica de baixa plasticidade (CL) para um silte inorgânico de baixa plasticidade (ML).

Na Figura 19 são apresentados os resultados obtidos após a exposição do solo CNP ao metamidofós.

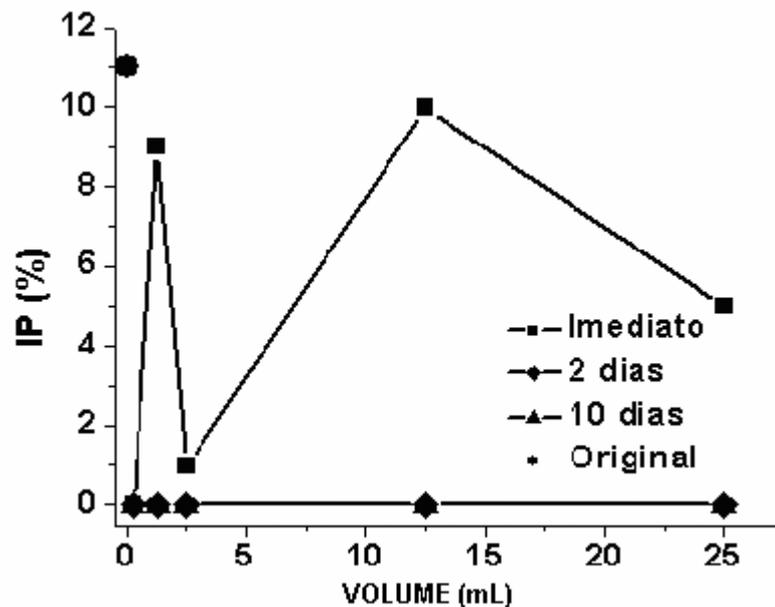


Figura 19 – Alterações no índice de plasticidade no solo após aplicação de metamidofós

As alterações sofridas no solo estudado após a adição do metamidofós podem ser observadas na Figura 19. Nota-se que o solo perde plasticidade na medida em que o tempo aumenta. Isto independe da dose aplicada. Após a exposição prolongada ao produto (2 e 10 dias), o solo torna-se não plástico, mesmo no menor volume (0,3 mL).

A exposição do Latossolo Vermelho distrófico ao monocrotofós levou a variações de seu IP, estas estão apresentadas na Figura 20.

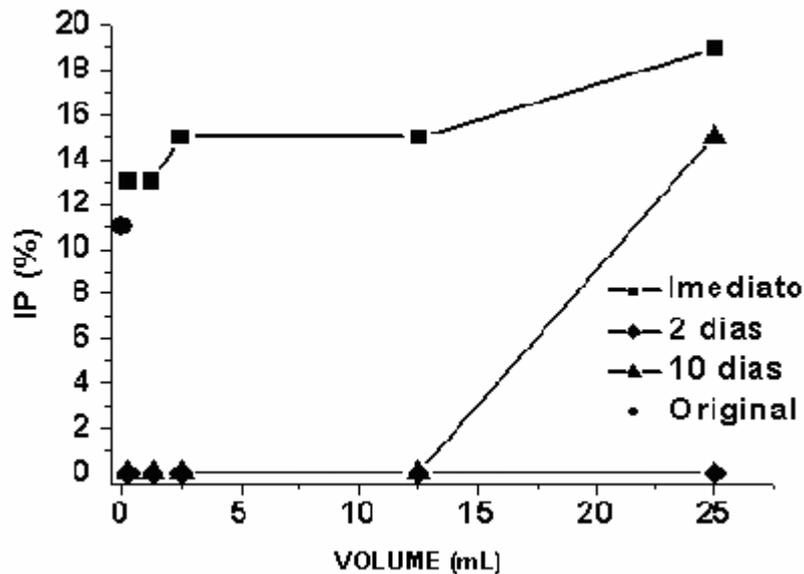


Figura 20 – Alterações no índice de plasticidade no solo após aplicação de monocrotofós

A Figura 20 mostra as alterações causadas no Latossolo Vermelho distrófico após a introdução do monocrotofós. As alterações observadas no solo demonstram que a introdução imediata do monocrotofós causou o aumento da plasticidade. Nos outros tempos amostrados, o solo tornou-se não plástico. Este aumento na plasticidade pode estar relacionado com a diminuição do pH que ocorre com o aumento do volume adicionado.

A diminuição do pH leva à protonação dos sítios hidrofóbicos, o que pode causar aumento dos mecanismos de adsorção (JUCKSCH, 1987; PRADO, 2003). Solos como o descrito neste trabalho possuem altas concentrações de cátions trivalentes ( $Al^{3+}$  e  $Fe^{3+}$ ), estes cátions causam a floculação do solo. Ao diminuir o pH, ocorreu a inativação destes cátions e a conseqüente diminuição da dispersão das argilas. Isto pode ter melhorado o índice de plasticidade deste solo.

Este produto é altamente solúvel em água e tem baixo potencial de adsorção ao solo, então, o aumento o IP demonstrado na Figura 20 pode ser devido ao veículo utilizado no produto comercial e não à molécula do agrotóxico. Conforme descrito por Corrêa (2005), os surfactantes (veículo) utilizados nos produtos

comerciais, se utilizados em altas concentrações diminuem a mobilidade dos pesticidas no solo, por favorecer a adsorção.

A Figura 21 apresenta as alterações no solo CNP após exposição ao paration metílico.

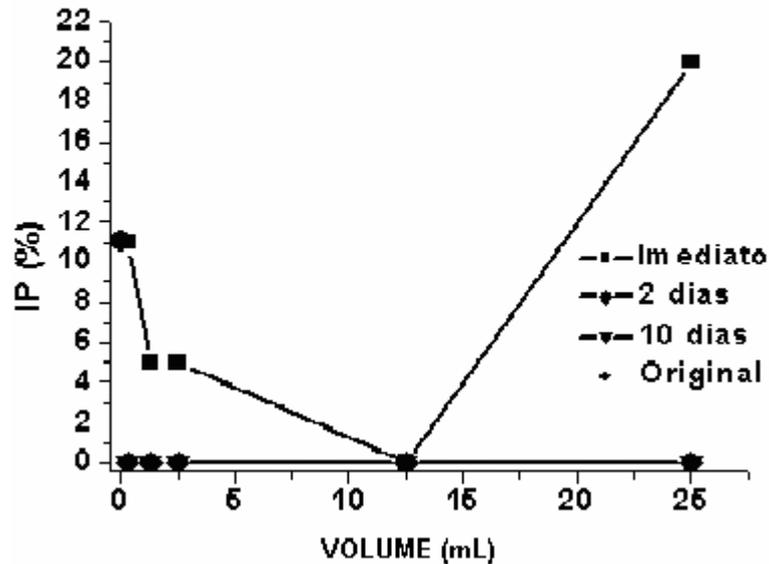


Figura 21 – Alterações no índice de plasticidade no solo após aplicação de paration metílico

A adição imediata do paration metílico no LVd, levou à diminuição do IP. Após a exposição por 2 e 10 dias, ao produto, o solo tornou-se não plástico.

Este produto tem baixa solubilidade em água e alto potencial de associação (adsorção) ao solo. A diminuição do IP demonstrado na Figura 21 pode ser devido à adsorção deste agrotóxico ao solo, tornando-o menos plástico. Além disto, a introdução de um produto com pH baixo, como é o caso do paration metílico que apresentou pH de 1,3 em sua medida de laboratório (Tabela 15) pode favorecer a adsorção deste pesticida no solo.

Os volumes de 12,5 mL e 25 mL no solo CNP, mostraram resultados discrepantes e de difícil análise, uma vez que o excesso de produto adicionado ao solo pode levar a erros de avaliação.

A Carta de Plasticidade de Casagrande (Figura 22), mostra que a adição do menor volume (0,3 mL) de todos os produtos testados, levou à alteração do limite de

liquidez do solo e modificou sua classificação de uma argila inorgânica de baixa plasticidade para um silte inorgânico de baixa plasticidade. Interferindo, não só, em sua plasticidade, mas também na estrutura e tamanho dos grãos do solo.

É necessário dizer que solos mais granulares são menos plásticos, assim, se os grumos formados se comportarem como partículas, de fato o IP se reduz. Esta hipótese se reforça na medida em que se observa que o valor do IP, em geral, diminui com o aumento do volume e do tempo de tratamento.

Em solos tropicais há grande quantidade de óxidos de ferro e alumínio e baixa quantidade de carbono orgânico, estas características dos solos estudados podem levar os pesticidas a interagir fortemente com as cargas positivas da superfície dos óxidos (KAH e BROWN 2007), sendo esta, portanto, a forma provável de troca catiônica que ocorreu neste estudo. Confirmando este resultado Sanchez-Camazano *et al.* (1994) dizem que a adsorção dos pesticidas ocorre nas argilas e siltes contidos no solo e Yu e Zhou (2005), realizando trabalhos com as características da sorção do metamidofós no solo, observaram que de 55-65% da adsorção deste pesticida ocorre nos óxidos e no silicato do solo, o que demonstra a importância dos argilominerais no processo.

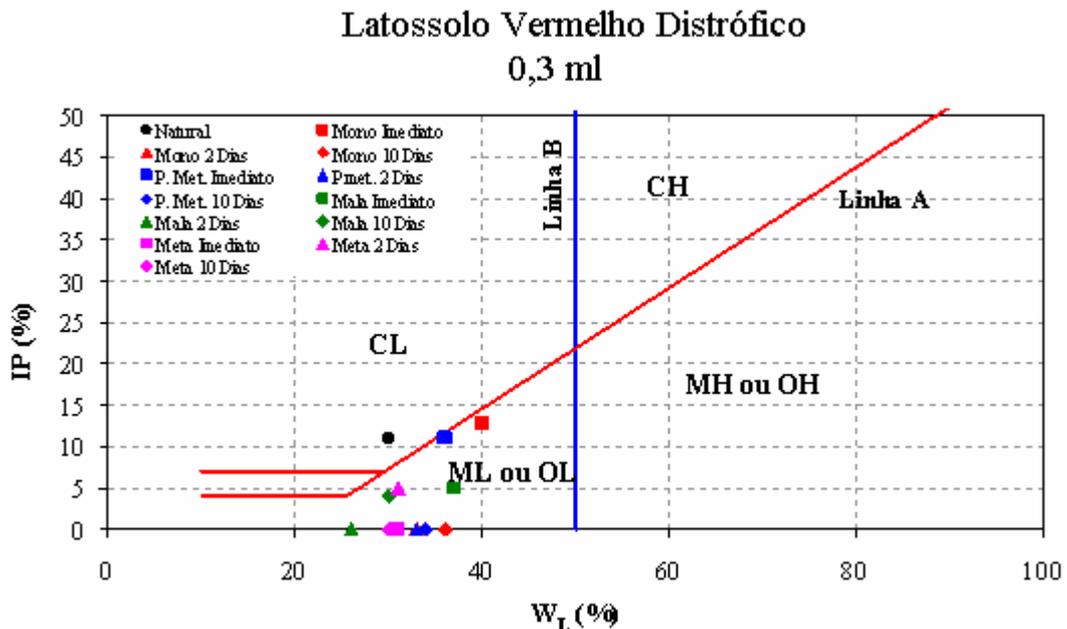
A adição dos pesticidas no solo substitui a falta de carbono orgânico no solo, o que satisfaz a sua necessidade de carga e reduz sua atividade coloidal. Conforme descrito por Segundo Luchese *et al.* (2002), a adição de matéria orgânica, em qualquer forma, reduz o IP do solo. Ao introduzir pesticidas organofosforados no solo, adicionam-se produtos orgânicos, que podem atuar como a matéria orgânica e levar à diminuição do IP do solo. Isto foi observado nos ensaios realizados neste trabalho. A diminuição do IP encontrada, deve-se ao aumento do limite de plasticidade do solo tratado.

### 7.3.5 Carta de Plasticidade de Casagrande

A Carta de Plasticidade proposta por Casagrande é uma forma de classificação de solos finos que divide estes solos em: argilas inorgânicas de baixa, média e alta plasticidade, argilas orgânicas e siltes orgânicos e solos siltosos de baixa, média e alta plasticidade.

Seguindo esta classificação observou-se que os solos estudados sofreram alteração no tamanho e estrutura dos grãos após a introdução dos pesticidas, como pode ser observado nas Figuras 22 e 23 abaixo.

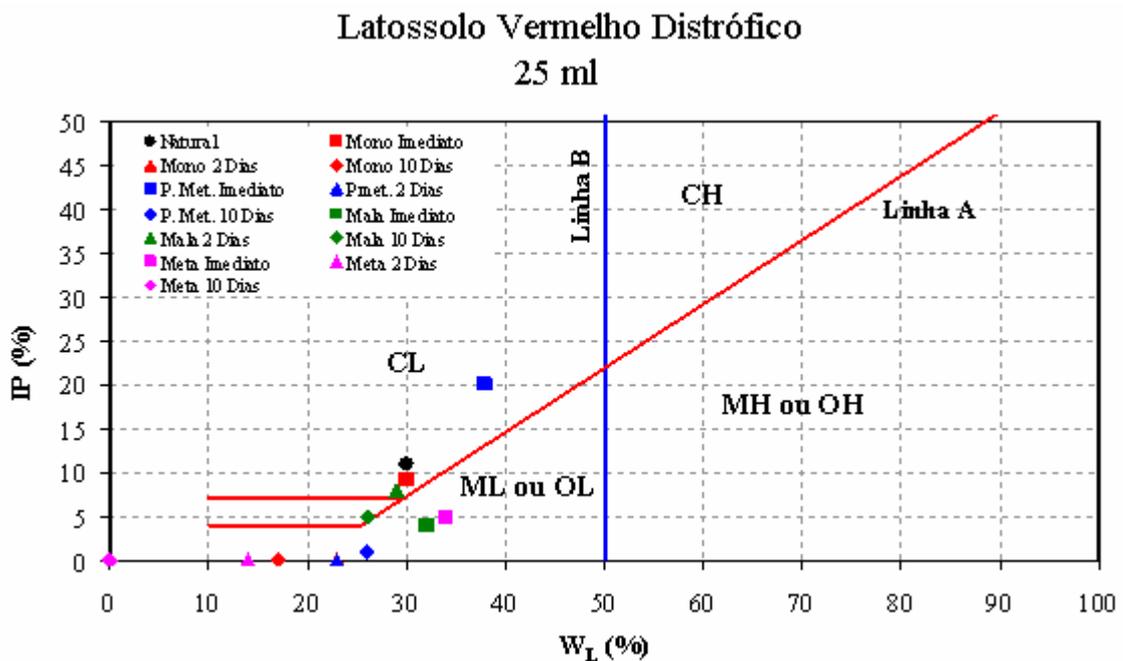
Na Figura 22 nota-se que após a aplicação do menor volume dos pesticidas, em todos os tempos ensaiados, o solo CNP passa de argila inorgânica de baixa plasticidade (CL), para um silte inorgânico de baixa plasticidade (ML), isto tendo ocorrido com todos os pesticidas aplicados.



CL – argila de baixa plasticidade, ML – silte de baixa plasticidade, OL – solo orgânico de baixa plasticidade, CH – argila de alta plasticidade, MH – silte de alta plasticidade, OH – solo orgânico de alta plasticidade. Linhas A e B – definidas estatisticamente por casagrande para separar as diversas classes de solo.

Figura 22 – Classificação do solo CNP após a aplicação de 0,3 mL de organofosforados ao longo do tempo de exposição.

Na Figura 23, que demonstra as alterações sofridas pelo Latossolo Vermelho distrófico, é possível observar que a introdução imediata do monocrotofós, paration metílico e malation causaram a alteração da classificação do Latossolo Vermelho distrófico, que é uma argila inorgânica de baixa plasticidade (CL), tornando-o um silte inorgânico de baixa plasticidade (ML). O Paration metílico, inclusive, favoreceu o aumento do IP do solo, pelo aumento em seu limite de liquidez. Os outros períodos de amostragem também levaram à mudança no tamanho dos grãos, transformando o solo em um silte inorgânico de baixa plasticidade (ML), a maioria dos agrotóxicos, inclusive, diminuiu o limite de liquidez do solo.



CL – argila de baixa plasticidade, ML – silte de baixa plasticidade, OL – solo orgânico de baixa plasticidade, CH – argila de alta plasticidade, MH – silte de alta plasticidade, OH – solo orgânico de alta plasticidade. Linhas A e B – definidas estatisticamente por casagrande para separar as diversas classes de solo.

Figura 23 – Classificação do solo CNP após a aplicação de 25 mL dos pesticidas analisados ao longo do tempo de exposição.

A variação do pH no Latossolo Vermelho distrófico de CNP, com as mais diversas dosagens e tempo de exposição ao agrotóxico, influenciou na determinação granulométrica destes solos, uma vez que as partículas que formam a estrutura do solo podem se tornar floculadas ou dispersas dependendo do pH em que se

encontra a mistura solo+pesticida. Isto foi confirmado pelos resultados apresentados nas Figuras 22 e 23, onde o solo passou de uma argila a um silte após a exposição imediata aos agrotóxicos estudados.

Camapum de Carvalho (1993), afirma que o pH dos solos finos é um fator importante na formação de grumos (torrões ou pedrs), o que influencia nos arranjos estruturais do solo. Este autor completa dizendo que quanto menor o pH dos solos, mais estes tendem a flocular, levando a curva granulométrica para o lado mais grosso. Observando a diminuição de pH do solo após a adição dos pesticidas, o comportamento de não plasticidade dos solos após a adição dos pesticidas e também a mudança na estrutura dos grãos, como demonstrados ao plotar os dados na Carta de Casagrande, pode-se inferir que o pH foi um dos responsáveis pelas alterações demonstradas pelo solo após a exposição aos produtos testados.

Segundo Prado (2003) as alterações do pH do solo causam interferência na protonação dos pesticidas e conseqüentemente, na adsorção das moléculas aos colóides do solo. O aumento do pH pode causar a diminuição da adsorção, enquanto que a diminuição do pH (próximo de 3,0), pode aumentar a adsorção. As mudanças de pH demonstradas na Tabela 16, sugerem que a introdução imediata dos pesticidas no solo produzem os efeitos sugeridos no trabalho descrito acima e que após 2 e 10 dias de exposição, são os metabólitos que estão levando o solo a se tornar não plástico.

A degradação do paration metílico e do malation produz metabólitos mais solúveis em água, paraoxon e malaixon, respectivamente. A dessulfonação do produto parental ao formar o metabólito interfere no potencial de adsorção no solo, tornando os metabólitos menos propensos à adsorção. Devido a isso, pode ter ocorrido maior interferência dos metabólitos no IP do solo após 2 e 10 dias de exposição ao produto, levando à diminuição da permeabilidade deste solo até torná-lo não plástico.

As mudanças de classificação sofridas pelo solo estudado, após a introdução dos pesticidas, reforça os resultados do IP, onde as alterações nas características comportamentais de plasticidade de um solo causados pelo aumento do tamanho dos grãos interferem em sua resistência e deformabilidade.

### 7.3.6 Permeabilidade

Os ensaios de permeabilidade foram realizados com a exposição do solo CNP a um volume de 1,3 mL de paration metílico, variando o tempo de tratamento com o agrotóxico.

A Tabela 17 apresenta os resultados de permeabilidade obtidos ao longo do tempo, para o solo testado. Estes resultados demonstram que houve alterações nas propriedades do solo CNP.

Tabela 17 - Valores do coeficiente de permeabilidade no Latossolo Vermelho distrófico tratados com 1,3 mL de paration metílico

TEMPO DE TRATAMENTO	LVd
	K20 (cm.s <sup>-1</sup> )
NATURAL	2,78 x 10 <sup>-5</sup>
IMEDIATO	3,25 x 10 <sup>-4</sup>
2 DIAS	5,37 x 10 <sup>-4</sup>
10 DIAS	6,03 x 10 <sup>-4</sup>

Fonte: Silva, S. R. C. M da

Com a introdução imediata de 1,3 mL do pesticida no Latossolo Vermelho distrófico de Campo Novo do Parecis, a permeabilidade do solo aumentou em mais de 10 vezes. O aumento da permeabilidade do solo potencializa o aumento do fluxo dos organofosforados, interferindo na percolação destes produtos. Este resultado é convergente com outras medidas feitas com pesticidas. Plimmer (1997), por exemplo, encontrou resultados semelhantes avaliando o impacto da aplicação de herbicidas no solo.

Estudos comprovam que a introdução de cátions divalentes no solo diminuem a dispersão das argilas, reduzindo a espessura da dupla camada difusa das argilas, resultando na floculação da argila. Esta floculação aumenta a estabilidade da estrutura e a permeabilidade do solo [(KEREN e MIYAMOTO, 1990) (QADIR *et al.*, 1996)]. A introdução do paration metílico, produto com pH 1,3 no solo que estava com pH 5,0, levou à protonação do Fe<sup>2+</sup> e Al<sup>2+</sup> presentes no solo. Estas espécies se deslocam para o solo mais facilmente sob condições ácidas. A diminuição do pH do

solo causada pela introdução do paration metílico pode ter causado a liberação destas espécies, a floculação das argilas e o aumento da permeabilidade do solo.

Além do exposto acima, estudo conduzido por Corrêa (2005), demonstrou que os surfactantes em altas concentrações (como é o caso do volume de 1,3 mL do paration metílico em 100 g do Latossolo Vermelho distrófico), causa o aumento da mobilidade dos pesticidas no solo. O estudo citado demonstrou a interferência do adjuvante utilizado como veículo nos agrotóxicos, e chama a atenção para a importância dos adjuvantes no comportamento dos agrotóxicos no solo. Este pode ter sido outro fator que favoreceu o aumento da permeabilidade do solo após a introdução do paration metílico.

A Tabela 18 mostra a variação dos valores do limite de liquidez do Latossolo Vermelho distrófico de Campo Novo do Parecis após exposição ao paration metílico, conforme o tempo de exposição ao produto.

Tabela 18 - Limites de liquidez (WL) do solo CNP tratado com 1,3 mL de paration metílico

<b>Solo</b>	<b>natural</b>	<b>imediate</b>	<b>2 dias</b>	<b>10 dias</b>
CNP	30	31	37	33

Fonte: Silva, S. R. C. M da

Na Tabela 18 observa-se que a introdução do agrotóxico causou o aumento do limite de liquidez do solo estudado. Estes resultados estão em conformidade com os resultados apresentados nas Figuras 22 e 23 (Carta de Casagrande), onde o aumento do limite de liquidez, na maior parte dos experimentos tornou o solo não plástico. Fato confirmado por estudos de Sewell & Mote (1969), que afirmam que o limite de liquidez pode ser um indicador da permeabilidade do solo, quanto maior o limite de liquidez, menor a permeabilidade. Isto foi demonstrado neste trabalho. Comparando-se as Tabelas 17 e 18, observa-se que conforme o limite de liquidez aumenta (Tabela 18), o mesmo ocorre com a permeabilidade do solo.

A adição do paration metílico no Latossolo Vermelho distrófico de Campo Novo do Parecis, causou a diminuição pH do solo com o aumento do volume e com o tempo de exposição, isso pode ter causado uma floculação no solo o que

desagregou as partículas e causou o aumento da permeabilidade. Este resultado chama a atenção para o risco de favorecer a percolação de pesticidas solúveis em água em contaminar as águas subterrâneas.

#### 7.4 DESCONTAMINAÇÃO DE EFLUENTE DE LAVAGEM DE EQUIPAMENTOS AGRÍCOLAS

O objetivo desta etapa do trabalho foi testar, em laboratório, método para descontaminação de efluente de lavagem de equipamentos agrícolas, por peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) eletrogerado e eletro-Fenton.

A seguir são apresentados os resultados obtidos nos testes de degradação de efluente simulado com os organofosforados malation e paration metílico.

##### **7.4.1 Produção eletroquímica de $H_2O_2$ em eletrodo de difusão gasosa**

Como alternativa ao tratamento convencional de efluentes, a eletroquímica pode ser considerada uma tecnologia não-convencional que oferece um meio eficiente de controle da poluição por meio de reações redox, seja através das reações diretas entre as espécies poluentes e as superfícies eletródicas ou do sinergismo desses processos com o poder de espécies oxidantes geradas *in situ*.

Os tratamentos eletroquímicos de efluentes promovem a remoção ou a destruição de espécies poluentes, através de processos eletroquímicos de oxidação e/ou redução em células eletroquímicas, sem a adição de produtos químicos. Neste tipo de tratamento, as espécies poluentes podem ser removidas de gases, líquidos ou mesmo sólidos ao estágio final de um processo industrial.

A eficiência do processo de oxidação depende da concentração de  $H_2O_2$  e da concentração do substrato, portanto, antes de iniciar os ensaios de degradação foram testadas diversos valores de corrente elétrica para determinar a que melhor eficiência apresentava na geração de  $H_2O_2$ .

Na Figura 24 observa-se que a corrente de 1,25 A foi a que produziu maior quantidade de peróxido no tempo estabelecido de 3 horas (200 min).

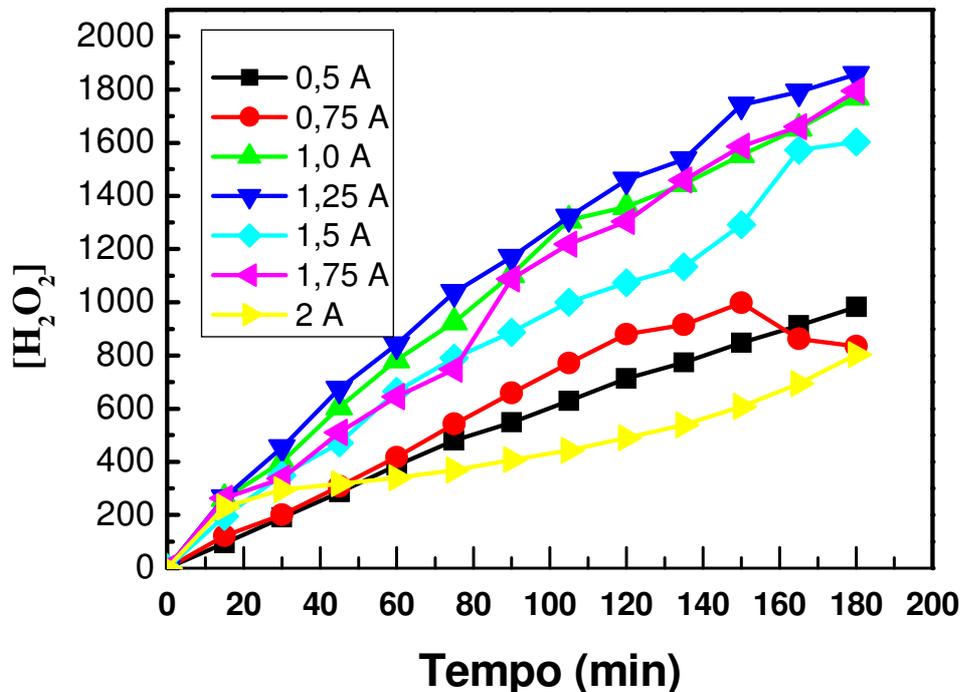


Figura 24 – Geração de  $H_2O_2$  segundo correntes pré-determinadas

O  $H_2O_2$  possui diversas características favoráveis ao seu uso, como já descritas no capítulo de métodos, mas vale à pena chamar a atenção, que, neste trabalho, este produto foi eletrogerado, sendo possível, portanto, mensurar a quantidade realmente necessária para a degradação de uma determinada concentração do composto, evitando assim o controle constante do volume adicionado, a estocagem e também, e principalmente o aumento no volume do efluente.

O peróxido de hidrogênio é gerado na superfície de eletrodos de grafite no processo de redução eletroquímica do oxigênio em meio aquoso e o ferro oxidante é adicionado à solução de sulfato de potássio antes de iniciar a passagem de corrente. Os produtos a serem degradados foram adicionados também antes da passagem de corrente.

Este trabalho realizou testes de degradação com os organofosforados paration metílico e malation, com o auxílio de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) eletrogerado e comparou sua eficiência após a adição de sais de ferro (10 mM de  $FeSO_4$ ) – Fenton.

Os resultados demonstram que o tempo de degradação dos compostos diminuiu com a introdução dos sais de ferro - reação Fenton. Durante a degradação ocorreu a formação de metabólitos, que foram monitorados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Ao final de 60 minutos de reação Fenton, observou-se a degradação de mais que 99% do malation e 98% do paration metílico.

Para estabelecer a melhor corrente de geração de peróxido foram realizadas eletrólises a correntes catódicas que variaram de 0,5 a 2,0 A. Após estes testes optou-se por realizar os testes de degradação de produtos comerciais de organofosforados com as correntes de 1,0; 1,25 e 1,50 A.

Ao observar que a melhor corrente para a geração do  $H_2O_2$  foi a de 1,25 A, optou-se por realizar ensaios com as correntes imediatamente menor (1,0 A) e maior (1,5 A).

Este eletrólito é um importante parâmetro para a eficiência do sistema, esta quantidade utilizada é normatizada para a cela utilizada no Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica e Eletroanalítica (LAPEE) da Faculdade São Francisco (Bragança Paulista). Após a adição do eletrólito adicionou-se, separadamente,  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  do produto comercial de cada um dos pesticidas pesquisados.

#### **7.4.2 Alterações do pH durante a degradação dos pesticidas**

A Tabela 19 demonstra a variação do pH ao longo do processo de degradação dos agrotóxicos. O pH da solução, no início do processo encontrava-se neutro, enquanto que ao longo do processo de degradação ele tornou-se ácido. O mesmo fato foi descrito por Arapoglou *et al.* (2003) e Vlyssides *et al.* (2004).

O pH ácido é fator importante na degradação dos pesticidas via eletro-Fenton, como comprovado por Trovó *et al.* (2005). Isso ocorre porque o  $Fe^{2+}$  transforma-se em  $Fe^{3+}$  em pH básico, o que ocasiona a perda de eficiência do processo.

Tabela 19 – Alterações de pH durante o processo de degradação dos pesticidas.

	PARATION METÍLICO			MALATION	
	Tempo (min)	Peróxido	Fenton	Peróxido	Fenton
1A	0	10,5	5	7	6
	5	10	4	4	9
	10	9	3	3	3
	20	7	3	3	3
	30	5,5	3	3	3
	40	4	3	3	3
	50	4	3	3	3
	60	4	3	3	3
1,25A	0	6,5	5	9	6
	5	10	3	5	4
	10	8	3	4	3
	20	4	3	3	3
	30	3	3	3	3
	40	3	3	3	3
	50	3	3	3	3
	60	3	3	3	3
1,5A	0	7	6	8	6
	5	11	4	5	6
	10	6,5	3	4	4
	20	3,5	3	3	3
	30	3	3	3	3
	40	3	3	3	3
	50	3	3	3	3
	60	3	3	3	3

Fonte: Silva, S. R. C. M da

Observou-se que, assim como descrito por Vlyssides *et al.* (2004), ocorre a diminuição do pH de aproximadamente 7,0 para aproximadamente 3,0. Este autor comenta que o decréscimo do pH é consistente com a formação de ácido sulfúrico e nítrico, ácido peroxidissulfúrico, assim como ácidos oxálico, acético e fórmico, que são formados a partir da degradação do paration metílico. Diagne *et al.* (2007) encontraram os mesmos compostos na degradação do paration metílico. Estes mesmos ácidos são formados durante a degradação do malation, conforme descrito

por FAO/OMS (1997) ao apresentar os metabólitos formados durante a degradação do malation em ratos.

Além da formação de ácidos durante a degradação do produto parental, a própria reação eletroquímica gera  $H^+$ , o que leva à diminuição do pH do meio.

#### **7.4.3 Degradação dos pesticidas via co-geração de $H_2O_2$ e via eletro Fenton**

Um dos mais comuns processos oxidativos avançados (POA) é o processo Fenton, que tem sido objeto de interesse na remediação de efluentes contaminados por compostos orgânicos. A reação Fenton é a decomposição do peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) devido à solubilidade do  $Fe^{2+}$  em meio ácido, gerando radicais hidroxilas ( $\cdot OH$ ). Neste trabalho foram realizados teste de degradação *via*  $H_2O_2$  eletrogerado e também via eletro Fenton.

Os produtos adicionados ao eletrólito foram o paration metílico e o malation (produtos comerciais). Na tabela 20 abaixo é possível observar as taxas de degradação dos produtos citados acima e também dos metabólitos produzidos durante a degradação dos produtos parentais. Vale ressaltar que o malation apresentou seu metabólito desde o ponto zero, como pode ser comprovado na Figura 24, isto indica que o produto já se encontrava degradado, talvez devido ao tempo de estocagem ou à temperatura de exposição durante a estocagem, uma vez que o produto foi adquirido poucos dias antes do início dos testes de laboratório.

A Tabela 20 apresenta as correntes testadas e as taxas de degradação dos produtos *via* H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e *via* eletro Fenton.

Tabela 20 – degradação dos pesticidas *via* co-geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e *via* eletro Fenton no tempo de reação de 60 minutos

PRODUTO	Corrente	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	Fenton
<b>MALATION</b>	1A	98%	95% (40')
	1,25A	90%	97% (40')
	1,50A	80% (50')	99% (50')
<b>MALAOXON</b>	1A	97%	92% (40')
	1,25A	71%	98%
	1,50A	63%	97%
<b>P. METÁLICO</b>	1A	67%	96%
	1,25A	33%	94%
	1,50A	37%	98%
<b>PARAOXON</b>	1A	53%	13%
	1,25A	54%	83%
	1,50A	25%	12%

É possível observar na Tabela 20, que ocorre degradação de até 98% do malation após 60 minutos de reação com a adição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mas após a adição do Fe<sup>2+</sup> esta taxa é alcançada aos 40 minutos. Isto está coerente com o que foi descrito por Trovó *et al.* (2005) que utilizou a reação foto-Fenton na prevenção da contaminação e remediação de corpos d'água contaminados por herbicidas, chegando a aproximadamente 100% de degradação dos compostos testados.

Sirés *et al.* (2006), ao analisarem a degradação de paracetamol, testaram a eficiência da adição do Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e luz UVA em presença de peróxido de hidrogênio eletrogerado, demonstrando que a associação destes parâmetros leva à degradação rápida do produto testado.

Esta Tabela demonstra que, nem sempre a maior degradação ocorreu com a corrente de 1,25 A, mas que as degradações foram satisfatórias nesta corrente.

Também é possível inferir que a adição do  $\text{Fe}^{2+}$  leva à maior degradação dos produtos testados e seus metabólitos.

Nogueira *et al.* (2007) descrevendo os fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton, explicam que, dependendo da estrutura do contaminante orgânico podem ocorrer reações do tipo abstração do átomo de hidrogênio, adição eletrofílica, transferência eletrônica e reações radical-radical.

O malation e o malaoxon são hidrocarbonetos alifáticos insaturados, a reação que geralmente ocorre com estas moléculas é a abstração de hidrogênio, onde a molécula em presença de  $\cdot\text{OH}$  (Radical hidroxila), perde H (hidrogênio) e forma uma molécula de água.

O paration metílico e o paraoxon são hidrocarbonetos aromáticos, que contêm ligações Pi. Em presença de  $\cdot\text{OH}$  (Radical hidroxila), resultam na formação de radicais orgânicos.

#### **7.4.4 Análises por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)**

Os resultados obtidos por CLAE indicam a oxidação dos compostos testados, no entanto, não dão informações sobre a mineralização destes compostos. Esta informação é importante, pois o composto pode estar sendo oxidado, porém não mineralizado, formando produtos de toxicidade desconhecidas. Embora não tenha sido este o objetivo desta pesquisa, seria interessante que um trabalho futuro realizasse este acompanhamento.

A Figura 25 apresenta graficamente a degradação do malation durante a reação eletro-Fenton, que faz a correlação do tempo decorrido desde o início da degradação (0-60 min) pela concentração do produto ( $\text{mg.L}^{-1}$ ). Observa-se claramente que, desde o início do processo o malaoxon (metabólito) está presente, demonstrando que este produto já iniciava o processo de degradação ainda no frasco. Apesar disso, ao final do processo, não só o produto parental (malation), mas também o metabólito sofreram degradações na ordem de 99% após 50 minutos do processo, no caso do malation e de 92% após 40 minutos de reação para o malaoxon, não tendo sido detectados após este tempo de ensaio pelo instrumento.

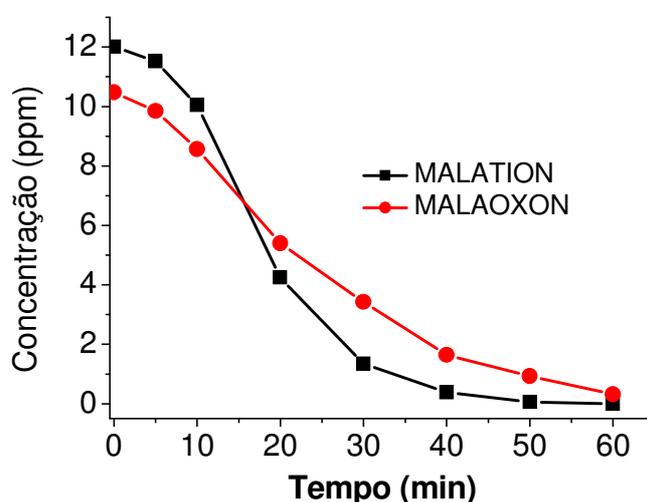


Figura 25 – Degradação do malation sob reação Fenton em corrente de 1,5 A

Na Figura 26 é possível observar a degradação do paration metílico durante a reação eletro-Fenton, que é demonstrada pelo tempo decorrido desde o início da degradação (0-60 min) e pela concentração do produto ( $\text{mg.L}^{-1}$ ). Nesta figura observa-se que o paraoxon (metabólito) é formado a partir da degradação do produto parental e que este só é produzido a partir de 10 minutos da reação, isto demonstra que o produto comercial não havia sofrido reações de degradação ainda no frasco.

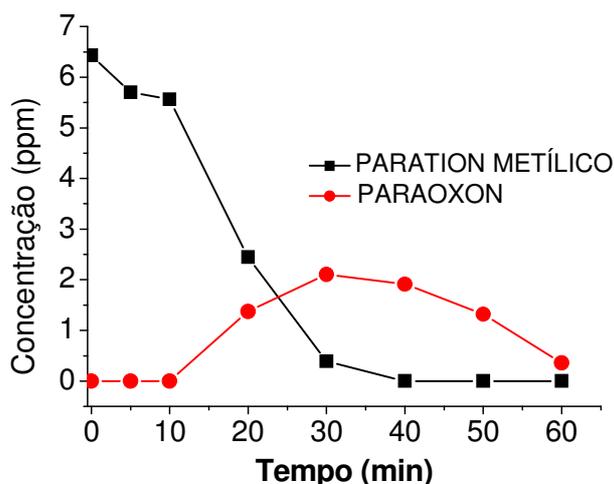


Figura 26 – Degradação do paration metílico sob reação Fenton em corrente de 1,50 A para o paration metílico e em corrente de 1,25 A para o paraoxon.

Diferentemente do malation que tanto o produto parental, quanto o metabólito sofreram as melhores degradações sob a corrente de 1,50 A, o paration metílico degradou 98% do produto na corrente de 1,50 A, Mas seu metabólito teve sua maior degradação registrada na corrente de 1,25 A, que foi de 83%.

Segundo Diagne *et al.* (2007), que realizou estudos da remoção de paration metílico de água, a melhor taxa de degradação deste produto ocorreu em pH 3,0 e a completa mineralização do produto e seus sub-produtos foi alcançada em menos de uma hora, assim como no trabalho aqui desenvolvido.

Um dado importante apresentado nas Figuras 25 e 26, é que, apesar de ter sido adicionado  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  dos produtos no início dos ensaios, nenhum dos dois produtos possuía realmente a concentração calculada a partir da concentração descrita no etiqueta contida no frasco do produto. Na Figura 25 pode-se observar que o malation possuía apenas  $12 \text{ mg.L}^{-1}$  e o paration metílico (Figura 26), apenas  $6,5 \text{ mg.L}^{-1}$ . Comprovando que o produto comercializado não corresponde à concentração descrita no rótulo.

As Figuras 27 (A), (B) e (C), mostram os cromatogramas obtidos em CLAE, onde no eixo X são apresentados os tempos de retenção, em minutos, e no eixo Y mostra a intensidade do pico do produto testado.

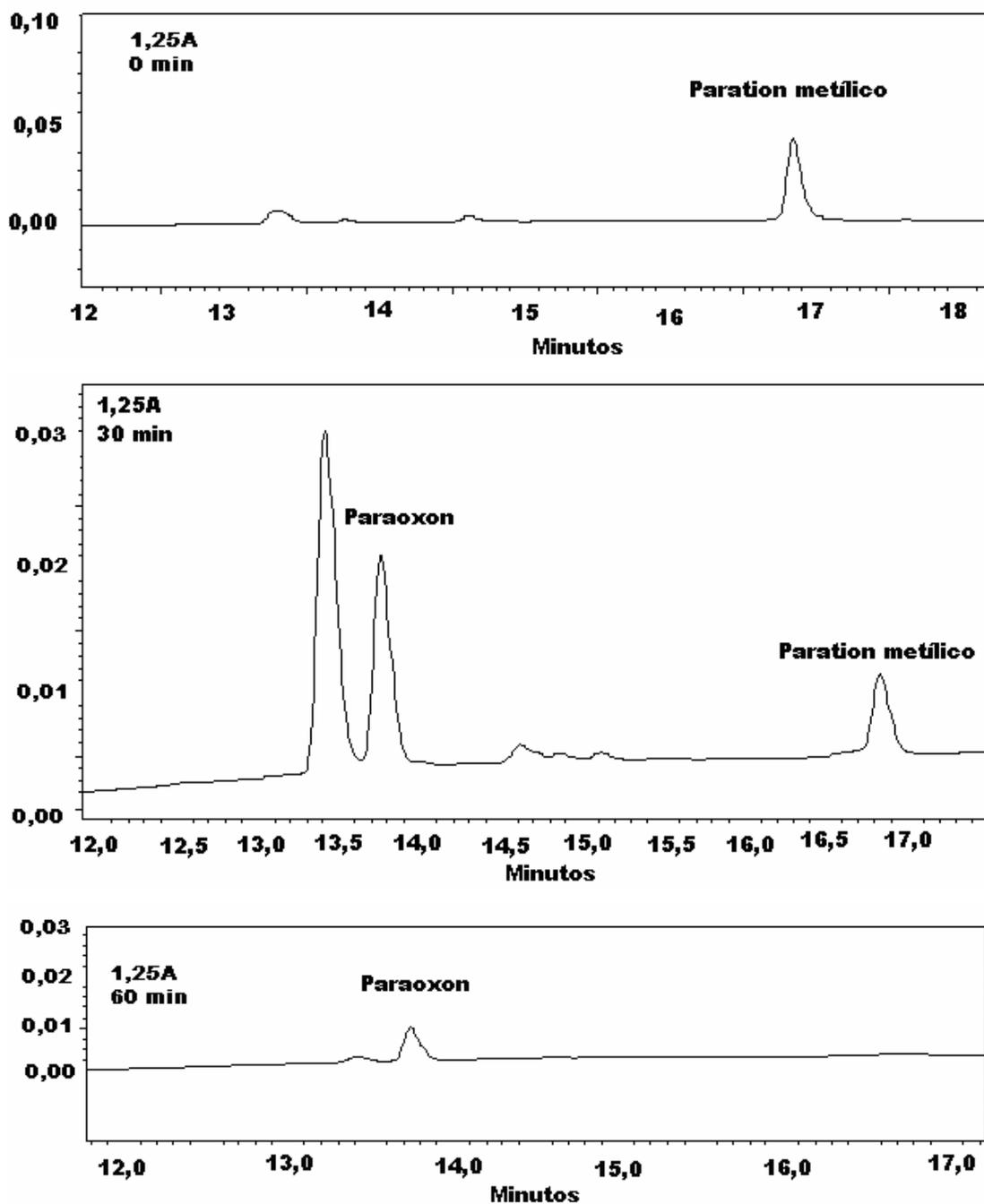


Figura 27 (A) Cromatograma do paration metílico no início do processo de degradação; (B) Cromatograma do paration metílico após 30 minutos do início do processo de degradação; (C) Cromatograma do paration metílico após 60 minutos do início do processo de degradação

Na Figura 27 (A), a degradação do paration metílico (tempo de retenção – 17 minutos) foi testada sob a corrente de 1,25 A. Este produto possui intensidade do pico de 0,05 cm no tempo zero do processo de degradação. Na Figura 27 (B) a intensidade diminui para 0,01 demonstrando a degradação do produto após 30 minutos da reação. Na Figura 27 (C) o aparelho não detecta mais o produto. Ao mesmo tempo, o paraoxon não está presente no tempo zero da reação, estando presente no cromatograma de 30 minutos com um pico de 0,02 e baixando pela metade este pico (0,01) no cromatograma de 60 minutos da reação foto-Fenton.

Apesar de não ter sido objetivo deste trabalho acompanhar a rota de degradação dos agrotóxicos, foi possível observar a formação do paraoxon, metabólito do paration metílico e o malaoxon, metabólito do malation. Nenhum outro produto foi rastreado.

## 8 CONCLUSÕES

Os resultados da simulação no programa AGROSCRE possibilitaram avaliar as tendências de movimentação dos produtos no perfil vertical do Latossolo Vermelho distrófico de Campo Novo do Parecis - MT. O monocrotofós pode percolar até as camadas mais profundas do solo, pois possui solubilidade alta, resultado confirmado pela análise de percolação em colunas do solo CNP. O paration metílico não percola no solo, pois fica fortemente adsorvido às camadas superficiais do solo, tendendo a contaminar a água superficial. Este resultado também foi confirmado pelo ensaio de percolação em colunas de solo, onde o paration metílico não foi encontrado em nenhuma das amostras coletadas. Os resultados obtidos pelo simulador AGROSCRE demonstraram a importância do estudo prévio da percolação dos agrotóxicos monocrotofós, paration metílico, malation e metamidofós, pesquisados neste trabalho. Esta ferramenta ajuda a selecionar os produtos pela sua tendência de movimentação no solo, conforme o objetivo de cada pesquisa, sem a necessidade de análises dispendiosas no campo.

Nos ensaios do solo realizados após a contaminação com doses muito acima das recomendadas para doses de campo, com os organofosforados (paration metílico, malation, monocrotofós e metamidofós), os resultados demonstraram que estes agrotóxicos causam alterações nos índices de Atterberg (limite de plasticidade e liquidez), no pH e na permeabilidade do solo.

As alterações no solo analisado, causaram a alteração do tamanho dos grãos do solo e aumento da permeabilidade. Estes resultados demonstram que o aumento da permeabilidade do solo, pode facilitar a percolação dos agrotóxicos no perfil do solo e levar a maior risco de contaminação de lençóis freáticos por organofosforados.

Durante a etapa de adaptação dos métodos de análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), para multi-resíduos dos produtos comerciais de malation, paration metílico, monocrotofós e metamidofós, observou-se que o metamidofós não era observado pela metodologia testada. Estudos anteriores demonstram que este produto é muito volátil e muito polar, saindo junto da fase móvel, o que dificulta sua análise. Vários ajustes foram feitos para a observação

deste produto, modificando e até impossibilitando a observação dos outros produtos testados. Ao final, o metamidofós foi excluído desta etapa do trabalho.

O objetivo em estudar o processo de degradação dos agrotóxicos *via* co-geração de  $H_2O_2$  e *via* eletro-Fenton com paration metílico e malation, foi testar a eficiência destes processos na degradação dos agrotóxicos em solução. O procedimento utilizado mostrou-se eficiente na degradação de malation e paration metílico, assim como para seus metabólitos malaaxon e paraaxon, respectivamente.

A introdução de ferro na solução aumentou a cinética da reação e diminuiu o tempo de degradação dos compostos. Sendo, portanto, a técnica de eletro-Fenton mais viável para a degradação destes agrotóxicos.

O produto que demonstrou os melhores resultados de degradação foi o malation que, aos 40 minutos de reação eletro-Fenton apresentou 97% de degradação do produto testado com a corrente de 1,25A, inclusive para seu produto de degradação que atingiu 98% de degradação após 60 minutos de reação.

O monocrotofós, um dos produtos testados nas análises da contaminação dos solos, também foi excluído do estudo de degradação dos efluentes, pois o Ministério da Agricultura, seguindo recomendações de agências internacionais, proibiu sua utilização a partir da safra 2007, o que tornou seu estudo desnecessário.

Uma vantagem desta técnica, que deve ser citada, é que a degradação é não seletiva, o que permite a mistura de formulações.

A técnica é inovadora para a degradação de produtos comerciais e pode ser aplicada em outras áreas, tais como: estoques vencidos de produtos comerciais de agrotóxicos, efluentes de galpões de armazenamento de agrotóxicos e também em efluentes de galpões de recolhimento de embalagens vazias destes produtos. Outra área onde este processo pode ser aplicado é em estações de tratamento de resíduos sólidos, para o tratamento de chorume.

## 9 CONTRIBUIÇÃO PRÁTICA E CIENTÍFICA DO TRABALHO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Esta técnica mostrou-se satisfatória para a degradação de produtos comerciais de organofosforados e abre linhas de pesquisa de longo prazo no auxílio da melhoria da qualidade ambiental.

Novos ensaios em colunas de solo deverão ser realizados, utilizando marcadores e ensaios de isotermas de sorção com os produtos testados, para melhorar o acompanhamento da percolação nas colunas.

Neste trabalho não houve a preocupação com a manutenção do pH, mas para trabalhos futuros será necessária especial atenção para este ponto, uma vez que o processo eletro-Fenton atua com maior eficiência em pH abaixo de 2,0. Situação em que o  $\text{Fe}^{2+}$  não se transforma em  $\text{Fe}^{3+}$ , esta transformação diminui a eficiência do processo, uma vez que o  $\text{Fe}^{2+}$  é hidrossolúvel e o  $\text{Fe}^{3+}$ , é insolúvel, sofrendo precipitação.

Um diferencial deste trabalho foi a utilização de uma técnica conhecida, mas que poucas vezes havia sido utilizada para a degradação de produtos comerciais, o que possibilitou conhecer a influência do veículo no princípio ativo e conseqüentemente na degradação.

## REFERÊNCIAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6459**: Solos – Determinação do limite de liquidez. Rio de Janeiro, 1984. 6p.

\_\_\_\_\_. **NBR 13292**: Solos – Determinação do limite de permeabilidade. Rio de Janeiro, 1995. 8p.

\_\_\_\_\_. **NBR 7180**: Solos – Determinação do limite de plasticidade. Rio de Janeiro, 1984. 3p.

ANDRADE, S. F.; LAPOSY, C. B.; CARDOSO, C. S.; SAKAMOTO, K. P.; MOTTA, Y. P. Uso tópico do amitraz em concentração terapêutica em gatos. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 37 n. 4, p. 1027-1032, 2007.

ANDREI, E. **Compêndio de Defensivos Agrícolas**: Guia Prático de Produtos Fitossanitários para Uso Agrícola. 6 ed. São Paulo: Organização Andrei. 1999.

ARAPOGLOU, D.; VLYSSIDES, A.; ISRAILIDES, C.; ZORPAS, A.; KARLIS, P. Detoxification of methyl-parathion pesticide in aqueous solutions by electrochemical oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1-3, p. 191-199, 2003.

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

BARIZON, R. R. M. **Sorção e transporte de pesticida sob condições de não-equilíbrio**. Piracicaba, 2004. 107 f. Tese (Doutorado) – Escola de Agricultura “Luiz de Queiroz” Universidade de São Paulo.

BOEIRA, R. C.; SOUZA, M. D. de. **Movimento do herbicida tebutirom no perfil de três tipos de solo através de colunas de lixiviação**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2005. 4p. (Embrapa Meio Ambiente. Comunicado Técnico, 25).

BRADY, N. C.; BUCKMAN, H. O. **Nature and properties of soils**. 7. ed. London: Macmillan, 1983. 639 p.

BRASIL. Ministério da Agricultura. **Anuário 2005**:– Agricultura Brasileira em Números. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br>>. Acesso em: 8 maio. 2008.

BRASIL. Ministério da Agricultura. **SISLEGIS**:– Sistema de Legislação Agrícola Federal. (Instrução Normativa Nº 2, de 03 de Janeiro de 2008). Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=18366>>. Acesso em: 8 junho. 2008.

BURAUUEL, P.; BABMANN, F. Soils as filter and buffer for pesticides – experimental concepts to understand soil functions. **Environmental Pollution**, Barking, v. 133, n. 1, p. 11-16, 2005.

CAMAPUM DE CARVALHO, J.; MORTARI, D.; SILVA, P. R.; PAIXÃO, M. Avaliação da colapsividade de um solo poroso em consequência da construção de um aterro.

In: REUNIÃO ANUAL DE PAVIMENTAÇÃO, 27, 1993, Belém, PA. **Anais...** Belém: [s.n.], 1993. p. 255-263

CASTANHO, G. M. **Procedimentos eletroanalíticos para a determinação do paration metílico e imazaquin em soluções de solos – estudos de sorção e fotodegradação.** São Carlos, 2004. 98f. USP (Mestrado).

CHIRON, S.; FERNANDEZ-ALBA, A.; RODRIGUEZ, A.; GARCIA-CAVALO, E. Review paper, pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. **Water Research**, v. 34 n. 2, p. 366-77, 2000.

COHEN, A. C. Simple method for rearing the insect predator *Geocoris punctipes* (Heteroptera: Lygaeidae) on a meat diet. **Journal of Economic Entomology**, v. 78, n. 5, p. 1173-1175, 1985.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB (Secretaria de Estado de Meio Ambiente do Estado de São Paulo). **Projeto CETESB – GTZ (Métodos de Screening).** São Paulo, 1999.12p. Disponível em: < [http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas\\_contaminadas/anexos/download/6100.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/anexos/download/6100.pdf)> Acesso em: 10 jun. 2008.

CONCIANI, W. **Estudo do colapso do solo através de ensaios de placa monitorados com tensiômetros e tomografia computadorizada.** São Carlos 1997. 181 f. USP (Doutorado).

CORRÊA, C. M. D. Efeito de óleo de soja na persistência de endossulfan no ambiente. Piracicaba, 2005. 102 f. Tese (Doutorado) Ecologia de Agroecossistemas, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.

CORSON, W. H. **Manual Global de Ecologia:** o que você pode fazer a respeito da crise do meio ambiente. 4. ed. São Paulo: Augustus, 2002.

DIAGNE, M.; OTURAN, N.; OTURAN, M. A. Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton’s reagent. **Chemosphere**, Oxford, v. 66, n. 6, p. 841-848, 2007.

DORES, E. F. G. C. **Contaminação por herbicidas das águas utilizadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso.** Cuiabá, 2000. 204 f. Tese (Doutorado) Saúde Coletiva, Instituto de Saúde Coletiva, Universidade Federal de Mato Grosso.

DUARTE, M. D.; PEIXOTO, P. V.; BEZERRA JÚNIOR, P. S.; OLIVEIRA, K. D.; LORENTTI, A. P.; TOKARNIA, C. H. Intoxicações natural e experimental por amitraz em eqüídeos: aspectos clínicos. **Pesquisa Veterinária Brasileira**, v. 23, n. 3, p. 105-118, 2003.

EMBRAPA. Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos – SiBCS. **Classificação de perfil.** Disponível em: < <http://www.cnps.embrapa.br/sibcs/index.html>> Acesso em: 10 jun. 2008

ESSER, H. O.; DUPUIS, G.; EBERT, E.; MARCO, G.; VOGEL, C. In: KEARNEY, P. C.; KAUFMAN, D. D. (Ed.). **Herbicides**: chemistry, degradation and mode of action. New York: M. Dekker, 1985, v. 1, cap. 2, p. 129.

ESTADOS UNIDOS. Environmental Protection Agency. **EFED - Environmental Fate and Effects Division**. Disponível em: <[http://www.epa.gov/oppefed1/general/contacts\\_efed.htm](http://www.epa.gov/oppefed1/general/contacts_efed.htm)>. Acesso em: 10 mar. 2008.

ESTADOS UNIDOS. Environmental Protection Agency. U.S. **Environmental Protection Agency**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/>> Acesso em: 10 mar. 2008.

EXTOXNET - **Extension Toxicology Network**. Disponível em: <<http://extoxnet.orst.edu/>> Acesso em: 10 mar. 2008.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations –. Disponível em: <<http://www.fao.org>> Acesso em: 10 mar. 2008.

FENG, J.; HU, X.; YUE, P. L.; ZHU, H. Y.; LU, G. Q. Discoloration and mineralization of reactive red HE-3B by heterogeneous photo-Fenton reaction. **Water Research**, New York, v. 37, n. 15, p. 3776-84, 2003.

FIOCRUZ. Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas e as Intoxicações Humanas por Agrotóxicos no Brasil – SINITOX. Rio de Janeiro: FIOCRUZ. Disponível em: <<http://www.fiocruz.br/sinitox>>. Acesso em: 18 abr. 2008.

FORTI, J. C.; NUNES, J. A.; LANZA, M. R. V. Azobenzene-modified oxygen-fed graphite/PTFE electrodes for hydrogen peroxide synthesis. **Journal of Applied Electrochemistry**, London, v. 37, n. 4, p. 527-532, 2007.

FUNARI, E.; BOTTONI, P.; GIULIANO, G. Groundwater contamination by herbicides: measured and simulated runoff volumes and peak discharges for all storms used in calibration and verification of the 1990-93 rainfall-runoff model at basin 9. Perris Valle: processes and evaluation criteria. In: RICHARDSON, M. L. (Ed.). **Chemistry agriculture and environment**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1991. p. 235-254.

FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE – FUNASA. **Instruções para pessoal de combate ao vetor**. Brasília: FUNASA. (Caderno 12), 2001, 64 p. Disponível em: <[http://portalsaude.gov.br/portal/arquivos/pdf/ipcv\\_012pdf](http://portalsaude.gov.br/portal/arquivos/pdf/ipcv_012pdf)>. Acesso em: 18 abr. 2008.

FUTAI, M. M.; SOARES, M. M.; CONCIANI, W. Propriedades geotécnicas do solo saprolítico da Baixada Cuiabana. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MECÂNICA DOS SOLOS E ENGENHARIA GEOTÉCNICA, 11., 1998, Brasília, DF. **Anais...** Brasília, DF: ABMS, 1998. p. 221-228.

GÁLVEZ, J. B.; RODRIGUES, S. M.; GASCA, C. A. E.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, T. Purificación de águas por fotocatalisis heterogênea: estado del arte. In:

BLESA, M. A.; SÁNCHEZ, B. (Ed.). **Eliminacion de contaminantes por fotocatalisis heterogênea**, Madrid: CIEMAT, 2004. p. 67-95.

GOMES, A. **Controle do carrapato do boi**: um problema para quem cria raças européias. Campo Grande: Embrapa Gado de Corte, 1998. 7 p. (EMBRAPA-CNPGC. Gado de Corte Divulga, 31).

GOSS, D. W. Screening procedure for soils and pesticides for potential water quality impacts. **Weed Technology**, v. 6, n. 3, p. 701-708, 1992.

GUSMÃO, A. D. **Águas subterrâneas**: aspectos de contaminação e remediação. Recife: EDUPE, 2002.

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

HIRVONEN, A.; TUHKANEN, T.; KALLIOKOSKI, P. Treatment of TCE – and PCE – contaminated groundwater using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation process. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 33, p. 67-73, 1996.

HUANG, C. P.; DONG, C. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, Oxford, v. 13, n. 5-7, p. 361-377, 1993.

IPCS INCHEM. **JMPR - Joint Meeting on Pesticide Residues: monographs & evaluations**. Disponível em: <<http://www.inchem.org/pages/jmpr.html>>. Acesso em: 10 mar. 2008.

JUCKSCH, I. M. S. **Calagem e dispersão de argila em amostra de um Latossolo Vermelho-Escuro**. Viçosa, 1987. 40 f. Dissertação (Mestrado) Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa, 1987.

KAH, M.; BROWN, C. D. Prediction of the adsorption of ionizable pesticides in soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 55, n. 6, p. 2312-22, 2007.

KAWAMOTO, K.; URANO, K. Parameters for predicting fate of organochlorine pesticides in the environment (II) Adsorption constant to soil. **Chemosphere**, Oxford, v. 19, p. 1223-1231, 1989.

KEREN R.; MIYAMOTO, S. Reclamation of saline, sodic and boron-effect soils. In: TANI, K. K. (Ed.). **Agricultural salinity assessment and management**: ASCE manuals and reports or engineering pracicem. New York: Society of Civil Engineering, 1990. p. 410-431.

LARINI, L. **Toxicologia**. São Paulo: Manole, 1987. 315 p.

LAVORENTI, A. **Comportamento de agrotóxicos no ambiente**. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – ESALQ/USP, 1996. Material didático do Departamento de Química.

LAVORENTI, A. Identificação de perigos de resíduos ligados de pesticidas em substâncias húmicas. In: Encontro Brasileiro de Substância Húmicas, 2, São Carlos, 1997. **Anais**. São Carlos, Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuária, 1997. p. 66-71.

LAVORENTI, A.; ROCHA, A. A.; PRATA, F.; REGITANO, J. B.; TORNISIELO, V. L.; PINTO, O. B. Comportamento do diclosulam em amostras de um Latossolo Vermelho Distroférico sob plantio direto e convencional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 183-190, 2003.

LIMA, F. J. C.; TANAKA, S. M. C. N.; NUNES, G. S.; SANTOS, T. C. R.; CORDEIRO, P. J. M. Análise de resíduos do inseticida metamidofós em soja e determinação final por cromatografia em fase gasosa. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 91-102, 2003.

LIN, S.; GUROL, M. D. Heterogeneous catalytic oxidation of organic compounds by hydrogenperoxide. **Water Science and Technology**, v. 34, n. 9, p. 57-64, 1996.

LUCHESE, E. B.; FÁVERO, L. O. B.; LENZI, E. **Fundamentos da química do solo: teoria e prática**. 2. ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 2002. 182 p.

MARCHETTI, M.; LUCHINI, L. C. Sorção/dessorção e mineralização do inseticida Acefato em solo. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 14, p. 61-72, 2004.

MATTOS, L. M. **Uso dos índices AF (Attenuation factor) e RF (Retardation factor) como metodologia de estudo de contaminação por pesticidas de solo e água subterrânea**. São Carlos, 1998, 188 f. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos.

MC. BRIDE M. B. **Environmental Chemistry of Soils**. New York: Oxford University Press, Inc. 1994. 406p.

MIDIO, A.; F. SILVA, E. S. **Inseticidas-acaricidas organofosforados e carbamatos**. São Paulo: Roca, 1995. 84 p.

MININNI, G.; SBRILLI, A.; GUERRIERO, E.; ROTATORI, M. Dioxins and furans formation in pilot incineration tests of sewage sludge with organic chlorine. **Chemosphere**, v. 54, n. 9, p. 1337-50, 2004.

MOL, H. G. J.; VAN DAM, R. C. J.; STEIJGER O. M. Determination of polar organophosphorus pesticides in vegetables and fruits using liquid chromatography with tandem mass spectrometry selection of extraction solvent. **Journal of Chromatography A**, v. 1015, n. 1-2, p. 119-127, 2003.

MONTEIRO, R. T. R. Biodegradação de pesticidas em solos brasileiros. In: MELO, I. S.; SILVA, C. M. M. S.; SCRAMIN, S.; SPESSOTO, A. (Ed.). **Biodegradação**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2001. p. 1-14.

MONTEIRO, R. T. R. Degradação de pesticidas In: MELO, I. S.; AZEVEDO, J. L. (Ed.). **Microbiologia ambiental**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 1998. p. 107-124.

NAKANO, O. SILVEIRA NETO, S. BATISTA, G. C. YOKOYAMA, M. DEGÁSPARI, N. MARCHINI, L. C. **Manual de Inseticidas**: dicionário. São Paulo: Agronômica Ceres Ltda, 1977. 272p.

NAKANO, O.; SILVEIRA NETO, S.; BATISTA, G. C.; YOKOYAMA, M.; DEGÁSPARI, N.; NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, D.; OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 847-851, 2005.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, D.; OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 847-851, 2007.

OECD – Organization for Economic Co-Operation and Development. **Adsorption-desorption using a batch equilibrium method**. OECD Guideline for Testing of Chemicals – 106. 45p. 2000.

OMS - ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE. **Monitoring of insecticide resistance in malaria vectors**. Cairo, [1993]. 54p. Disponível em: <<http://www.emro.who.int/RBM/Publications/InsecticideResistance.pdf>>. Acesso em: 10 mar. 2008.

PAN - **Pesticides Database**. Disponível em: <<http://www.pesticideinfo.org/>>. Acesso em: 10 mar. 2008.

PÉREZ-RUIZ, T.; MARTÍNEZ-LOZANO, C.; SANZ, A. BRAVO, E. Determination of organophosphorus pesticides in water, vegetables and grain by automated SPE and MEKC. **Chromatographia**, v. 61, p. 493-498, 2005.

PESSOA, M. C. P. Y.; FERRACINI, V. L.; CHAIM, A.; SCRAMIN, S. **Software AGROSCRE**: apoio à avaliação de tendências de transporte de princípios ativos de agrotóxicos. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2004. 22 p. (Embrapa Meio Ambiente. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 26).

PESSOA, M. C. P. Y.; FILIZOLA, H. F.; GOMES, M. A. F. **Simulação da movimentação vertical de produtos aplicados em milho, milho safrinha e soja em latossolos vermelhos e neossolos quartzarênicos de Mineiros, GO**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2005. 27 p. (Embrapa Meio Ambiente. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 31).

PESSOA, M. C. P. Y.; SCRAMIN, S.; CHAIM, A.; FERRACINI, V. L. **Avaliação do potencial de transporte de agrotóxicos usados no Brasil por modelos Screening e planilha eletrônica**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2007. 24 p. (Embrapa Meio Ambiente. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 44).

PIAIA, I. I. **Geografia de Mato Grosso**. 3.ed. Cuiabá: edUNIC, 2003. 130p.

PIGNATI, W.; MACHADO, J. M. H.; CABRAL, J. F. Acidente rural ampliado: o caso das "chuvas" de agrotóxicos sobre a cidade de Lucas do Rio Verde - MT. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 12, n. 1, p. 105-114, 2007.

- PINTO, C.S. **Curso básico de mecânica dos solos**. 2. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2002. 247 p.
- PLIMMER, J. R. Dissipation of pesticides in the environment. In: SCHNOOR, J. L. (Ed.). **Fate of pesticides and chemicals in the environment**. New York: J. Wiley, 1997. p. 79-90.
- PRADO, R. M. A Calagem e as propriedades físicas de solos tropicais: revisão bibliográfica. **Revista Biociências**, v. 9, n. 3, p. 7-16. 2003.
- QADIR, M.; QURESHI, R. H.; AHMAD, N. Reclamation of a saline-sodic soil by gypsum and *Leptochloa fusca*. **Geoderma**, v. 74, p. 207-217, 1996.
- RAIJ, B. V. **Fertilidade do solo e adubação**. São Paulo: Ceres/Potafos, 1991.
- RAIJ, B. van; QUAGGIO, J. A.; SILVA, N. M. Extraction of phosphorus, potassium, calcium and magnesium from soils by na íon-exchange resin procedure. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**. v. 17, p. 547-566, 1986.
- RAJESHWAR, K.; IBANÉZ, J. **Environmental Electrochemistry**. San Diego: Academic, 1997. 776 p.
- REGITANO, J. B.; PRATA, F.; ROCHA, W. S. D.; TORNISIELO, V. L.; LAVORENTI, A. Imazaquin mobility in tropical soils in relation to soil moisture and rainfall timing. **European Weed Research Society. Weed Research**, v. 42, n. 4, p. 271-279, 2002.
- REICHENBERGER, S.; AMELUNG, W.; LAABS, V.; PINTO, A.; TOTSCHKE, K. U.; ZECH, W. Pesticide displacement along preferential flow pathways in a Brazilian Oxisol. **Geoderma**. v. 110, n. 1-2, p. 63-86, 2002.
- RESENDE, M.; CURI, N.; REZENDE, S. B. de; CORRÊA, G. F. **Pedologia**: base para distinção de ambientes. Viçosa: NEPUT, 1995. 304p.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.
- RIBEIRO JUNIOR, I.; ALVES, E. B.; CONCIANI, W. Estudo do comportamento da curva de compactação e dos índices físicos do solo saprolítico de filito com adição de cal hidratada cálcica. In: SIMPÓSIO SOBRE SOLOS TROPICAIS E PROCESSOS EROSIVOS NO CENTRO-OESTE, 2., 2005, Goiânia. **Anais...Goiânia: Kelps**, 2005. p. 23-32.
- SAFFI-HDADI, K.; BRUCKLER, L.; LAFOLIE, F.; BARRIUSO, E. A model for linking the effects of parathion in soil to its degradation and bioavailability kinetics. **Journal of Environmental to Quality**, Madison, v. 35, p. 253-267, 2006.
- SAKATE M.; FLORIO J. C., PALERMO NETO J. Efeitos tóxicos do praguicida amitraz: uma revisão. **Comunicações Científicas da Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia da Universidade de São Paulo**, São Paulo, v. 16, n. 1/2, p. 45-51, 1992.

SÁNCHEZ-BAYO, F.; BASKARAN, S.; KENNEDY, I. R.; Ecological relative risk (EcoRR): another approach for risk assessment of pesticides in agriculture. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 91, p. 37-57, 2002.

SANCHEZ-CAMAZANO, M.; GONZALES-POZUELO, M. J.; SANCHES-MARTIN, M. J.; CRISANTO, T. Adsorption and mobility of acephate in soils. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 29. n. 1, p. 61-69, 1994.

SÁNCHEZ-MARTÍN, M. J.; ANDRADES, M. S.; SANCHEZ-CAMAZANO. Soil properties influencing the adsorption and mobility of penconazole in vineyard soils. **Soil Science**, v. 165, n. 12, p. 951-60, 2000.

SANTOS, H. G.; FIDALGO, E. C. C.; COELHO, M. R.; ÁGLIO, M. L. D. **Cultivo do arroz de terras altas no estado de Mato Grosso - Solos.** (Embrapa Informática e Agropecuária - cnptia. 2006, 7p. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento Sistemas de produção, 7). Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Arroz/ArrozTerrasAltasMatoGrosso/solos.htm>> Acesso em: 10 jun. 2008.

SECRETARIA ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE DO ESTADO DE MATO GROSSO (SEMA). **Decreto Estadual Nº 7007 de 09 de fevereiro de 2006:** Anexo ao Decreto Nº 7007. Disponível em: <[http://www.sema.mt.gov.br/atos\\_normativos/decretos.aspx](http://www.sema.mt.gov.br/atos_normativos/decretos.aspx)> Acesso em: 10 jun. 2008.

SEWELL, J. I.; MOTE, C. R. Liquid-limit determination for indicating effectiveness of chemicals in pond sealing. **Transactions of the ASAE**, v. 12, n. 5, p. 611-613, 1969.

SILVA, C. L. Análise da vulnerabilidade ambiental aos principais pesticidas recomendados para os sistemas de produção de algodão, arroz, café, cana de açúcar, citros, milho e soja. Campinas, 2004. 135 f.. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola, SP.

SILVA, H. C.; MEDINA, H. G. S.; FANTA, E.; BACILA, M. Sublethal effects of the organophosphate Folidol 600 (Methyl parathion) on *Callichthys callichthys* (Pisces, Teleostei). **Comparative Biochemistry and Physiology**, v. 105C, n. 2, p. 197-201, 1993.

SILVA, S. R. C. M. ; CONCIANI, W.; HERMANN JUNIOR, P. S. P. TDR na investigação do avanço de poluição em uma área de aterro sanitário. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MECÂNICA DOS SOLOS E ENGENHARIA GEOTÉCNICA, 12., 2002, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Mecânica dos Solos e Engenharia Geotécnica, 2002. v. 2, p. 939-948.

SIRÉS, I.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; CABOT, P. L. L.; CENTELLA, F.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Electrochemical degradation of paracetamol from water by catalytic action of Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and UVA light on electrogenerated hydrogen peroxide. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 153, n. 1, p. D1-D9, 2006.

SPADOTTO, C. A. Abordagem interdisciplinar na avaliação ambiental de agrotóxicos. **Revista Núcleo de Pesquisa Interdisciplinar – Revista Científica**

Eletrônica, São Manuel, 2006, 9p. Disponível em: <<http://www.fmr.edu.br/npi/003.pdf>> Acesso em: 10 jun. 2008.

SPADOTTO, C. A. Uso de agrotóxicos no Brasil e riscos ambientais. In: ALVAREZ V., V. H.; FONTES, L. E. F.; FONTES, M. P. F. **O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado**. Viçosa: SBCS: UFV, 1996. p. 855-65.

SPADOTTO, C. A.; FILIZOLA, H.; GOMES, M. A. F. Avaliação do potencial de lixiviação de pesticidas em latossolo da região de Guaíra, SP. Pesticidas: **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 11, p. 127-133, 2001.

SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F.; LUCHINI, L. C.; de ANDRÉA, M. M. **Monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos: princípios e recomendações**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2004. 29 p. (Embrapa Meio Ambiente. Documentos, 42).

SPADOTTO, C. A.; MATALLO, M. B.; GOMES, M. A. F. Sorção do Herbicida 2,4-D em solos brasileiros. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 103-110, 2003.

SPARK, K. M.; SWIFT, R. S. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. **The Science of the Total Environment**, v. 298, n. 1-3, p. 147-161, 2002.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos**. Campinas: Unicamp, 2004. 83 p. (Caderno Temático, v. 3). Disponível em: < <http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>>. Acesso em: 18 abr. 2008.

TIBURTIUS, E. R.; PERALTA-ZAMORA, P. EMMEL, A.; LEAL, E. S. Degradação por BTXS via processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 61-64, 2005.

TOMÉ JUNIOR, J. B. **Manual para interpretação de análise de solo**. Guaíba: Agropecuária, 1997. 247 p.

TOMLIN, C. D. S. (Ed.). **The Pesticide Manual**, 11. ed, British Crop Protection Council, Surrey, UK, 1997, 849 p.

TRAGETTA, D. G.; VAZ, C. M. P.; MACHADO, S. A. S.; VIEIRA, E. M.; MARTINETO, L. Mecanismos de sorção da atrazina em solos: estudos espectroscópicos e polarográficos. **Comunicado Técnico**, São Carlos, n. 14, p. 1-7, 1996.

TROVÓ, A. G.; DALLA VILLA, R.; NOGUEIRA, R. F. P. Utilização de reações foto-fenton na prevenção de contaminações agrícolas. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 847-851, 2005,

VARGAS, M. **Introdução à mecânica dos solos**. São Paulo: Edusp, 1977.

VARGAS, M. The concept of tropical soils. In: INTERNACIONAL CONFERENCE ON GEOMECHANICS IN TROPICAL LATERITIC AND SAPROLITIC SOILS,1, 1988. São Paulo. **Anais...**, São Paulo: Brazilian society for soil mechanics.

VILLA, R. D.; TROVÓ, A. L. G.; NOGUEIRA, R. F. P. Environmental implications of soil remediation using the Fenton process. **Chemosphere**, v. 71, n. 1, p. 43-50, 2008.

VLYSSIDES, A.; ARAPOGLOU, D.; MAI, S.; BARAMPOUTI, E. M. Eletrochemical detoxification of four phosphorothioate obsolete pesticides stocks. **Chemosphere**, v. 58, n. 4, p. 439-447, 2005.

VLYSSIDES, A.; BARAMPOUTI, E. M.; MAI, S.; ARAPOGLOU, D.; KOTRONAROU, A. Degradation of methylparathion in aqueous solution by eletrochemical oxidation. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 38, n. 22, p. 6125-31, 2004.

WEBER, J.B., WEED, S.B. **Effectd of soil on the biological activity of pesticides**. In: GUENZI, W.D. (Ed.). Pesticides in soil & Water. Madison: Soil Science Society of America, 1974. p.223-256.

WEISS, B.; AMLER, S.; AMLER, R. W. Pesticides. **Pediatrics**, v. 113, n. 4, p. 1030-1037, 2004.

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

YEN, J. H.; LIN, K. H.; WANG, Y. S. Potential of the insecticides Acephate and Methamidophos to contaminate groundwater. **Ecotoxicology and Environmental Safety**,v. 45, n. 1, p. 79-86, 2000.

YU, Y.; ZHOU, Q. Adsorption characteristics of pesticides methamidophos and glyphosate by two soil. **Chemosphere**, v. 58, n. 6, p. 811-816, 2005.

YU, Y.; ZHOU, Q. Effect of methamidophos on sorption-desorption behavior of copper in soils. Bull. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 71, n. 5, p. 979-987, 2003.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)