

4 Resultados

4.1 Caracterização sócio-econômica

Observações sobre a produção agrícola na região do rio São Lourenço, registradas ao longo dos anos, permitiram traçar um histórico contendo a definição detalhada dos ciclos de cultivo, aspectos de ordem físico-geográfica determinantes para a ocupação das áreas, seu manejo e potenciais de risco de contaminação.

A região é uma das principais produtoras de olerícolas/hortaliças do estado do Rio de Janeiro. A área agrícola é dividida em pequenas propriedades com mão-de-obra familiar. A localidade conta com cerca de 70 famílias, das quais 43% são pequenas produtoras de hortaliças e 32%, meeiros. As demais se distribuem entre aposentados, “camaradas” e pessoas com atividades assalariadas.

Esta região faz limite com o Parque Estadual dos Três Picos, a maior unidade de conservação ambiental do grupo de proteção integral do Rio de Janeiro.

As culturas se dividem em dois períodos distintos: culturas de inverno (destaque para a couve-flor, brócolis e salsa) e verão (principalmente, tomate). Portanto, a região tem um manejo agrícola ininterrupto entre todos os meses do ano alternando entre plantio e colheita. Dessa forma, o regime de uso dos diversos insumos agrícolas (adubos, corretivos, fertilizantes e pesticidas) varia conforme esta sazonalidade de culturas.

As culturas que predominam em regiões de pequenas propriedades com mão-de-obra familiar estão entre as cultivares ainda sem registros de pesticidas recomendados e suas respectivas doses e períodos de carência. Por isso, o conhecimento das formas de manejo destes produtos no ambiente, em áreas de intensa aplicação, é fundamental para a identificação de áreas de risco potencial de contaminação ambiental e humana.

Vários estudos sobre o manejo dos agrotóxicos já foram realizados no estado de Rio de Janeiro nos municípios de expressiva produção agrícola e intenso uso de pesticidas, focalizando aspectos da contaminação humana e

ambiental, assim como avaliações de ordem sócio-econômicas relevantes para o entendimento da dinâmica de uso destes produtos (Faria et al., 2004; Soares et al., 2003; Delgado e Paumgartten, 2004, Moreira et. al., 2002 e Peres e Rosemberg, 2003).

a) Produção (de inverno)

A demanda de pesticidas é condicionada por um conjunto de fatores culturais, econômicos e agrônômicos relacionados ao cultivo sazonal. O próprio cultivo sazonal é determinado pelos mesmos fatores, como o preço no mercado distribuidor (CEASA-RJ) e a tradição familiar de culturas cultivadas. Todos esses fatores definem a posição dos agrotóxicos mais aplicados, sua frequência de uso e áreas de maior concentração desses compostos.

A distribuição das culturas de inverno no ano de 2007 em Campestre e Baixada de Salinas segue o histograma da Figura 23, onde é nítido o predomínio do plantio de couve-flor durante a estação de estiagem, seguido da salsa, da alface e do brócolis. Estes três últimos, entretanto, são cultivados ao longo de todo o ano.

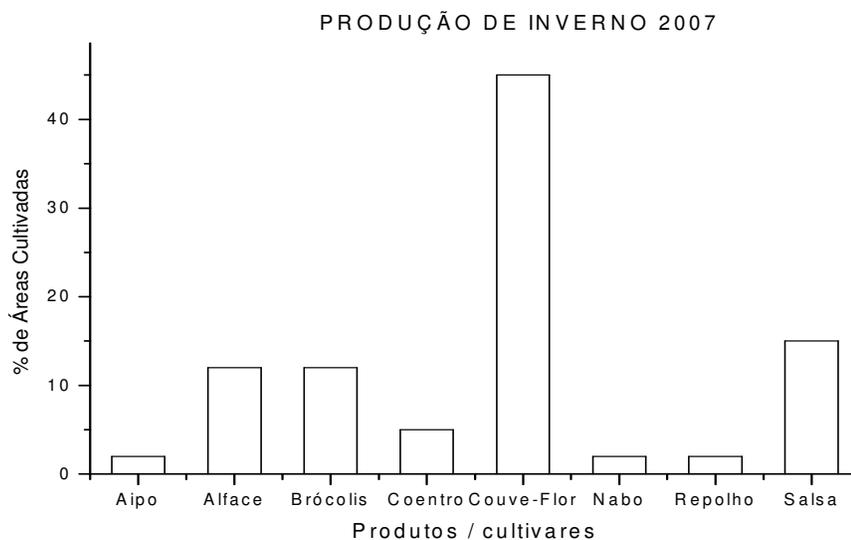


Figura 23 – Distribuição das culturas de inverno, em porcentagem de área, nas localidades de Campestre e Baixada de Salinas durante o ano de 2007.

b) Os Agrotóxicos mais usados

O Organofosforado Taron (BAYER) ainda é o pesticida mais adotado nas pulverizações das lavouras, principalmente de tomate. Como esta é uma lavoura de verão, seu uso apresenta um pico nos meses de novembro a fevereiro. A menor variedade nas culturas de inverno, onde as áreas são ocupadas totalmente pelo plantio de hortaliças (couve-flor, salsa, alface e brócolis), determina uma variação na frequência e intensidade dos pesticidas utilizados.

De um conjunto de 20 pesticidas mais utilizados nas lavouras da região, a maior parte é classificada como Classe Ambiental (II), produto altamente perigoso, como é o caso do Taron e Lannate, usados diretamente no solo também como nematicida. A Tabela 5 mostra os quatro principais agrotóxicos consumidos pelas lavouras da região. Apesar da disseminação dos piretróides e ditiocarbamatos, a família dos organofosforados e metil-carbamatos ainda está entre os mais utilizados. A maioria deles são usados diretamente no solo também como nematicida, ou seja, aplicado diretamente no solo (Figura 24).

Tabela 5 – Lista dos inseticidas mais utilizados na região de Campestre e Baixada de Salinas.

NOME COMERCIAL	Ingrediente ativo	GRUPO QUÍMICO	ALVO
Taron	Methamidophós	Organofosforado	Inseticida
Acefato	Acefato	Organofosforado	Inseticida
Lannate	Metomil	Metilcarbamato de oxima	Inseticida
Folisuper	Paration Metílico	Organofosforado	Inseticida

O produto comercial Lannate (metomil) é o terceiro inseticida e o primeiro metilcarbamato mais utilizado nas lavouras da região e foi o inseticida escolhido para estudo neste trabalho. Para esta escolha foi considerado o menor tempo gasto na rotina de análise devido à inibição direta dos metilcarbamatos sobre a atividades das colinesterases.

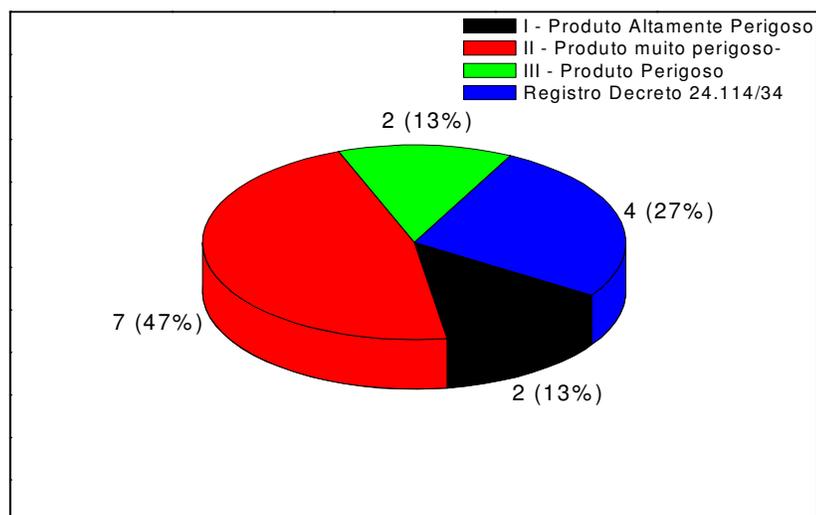


Figura 24 – Distribuição dos pesticidas por Classe Ambiental.

Os critérios de classificação da toxicidade dos produtos se referem à avaliação conjunta da caracterização físico-química dos compostos, sua dose letal em ratos por via oral, dérmica e por inalação, além de sua neurotoxicidade, entre outros indicadores (ANVISA). Esta classificação também considera a modalidade de emprego do produto, se por fumigação, pulverização ou tratamento do solo. Em relação a sua toxicidade à saúde humana, a maioria dos inseticidas são extremamente tóxicos, oito deles têm toxicidade moderada, representando os piretróides e ditiocarbamatos, como mostra a Figura 24.

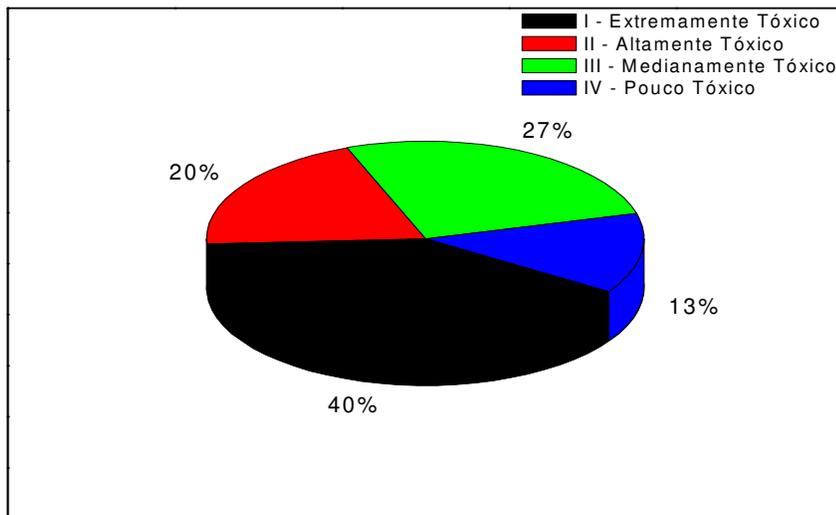


Figura 25 – Distribuição dos pesticidas por classe toxicológica.

c) Sistema de Irrigação

A maior parte das residências possui fossas sépticas, porém algumas ainda despejam os rejeitos domésticos em córregos próximos que também são usados para a irrigação da totalidade das plantações da região.

d) Preparo das caldas

As pulverizações são normalmente feitas com soluções mistas de vários produtos diluídos em água. É comum em estudos sobre a percepção de risco no trabalho agrícola, constatar que o uso dos pesticidas é feito de modo abusivo pelos lavradores. A falta de informações sobre os riscos dos produtos aliada a pouca instrução do homem do campo são as causas citadas para explicar os abusos nas aplicações. Porém, na localidade estudada, foi verificada a impossibilidade desta generalização.

As caldas são diluídas em água dentro de barris de plástico que se encontram permanentemente abertos nas lavouras. As mangueiras de borracha são mergulhadas nestes barris e, com o auxílio de uma bomba de sucção, levam a solução até o bico para a pulverização em jatos ou com uma máquina costal. Em geral, o preparo das caldas segue as proporções recomendadas na bula dos produtos. Os agricultores demonstraram ter conhecimento da necessidade de outros cuidados como a medição de pH da água antes da diluição, as condições

do tempo (chuva, vento e temperatura) para aplicação e possíveis associações com outros produtos, para um melhor aproveitamento do produto sem desperdícios ou danos à cultura ou à saúde humana.

Apesar dos agricultores não saberem o significado de valor de pH no solvente da calda, é reconhecida sua importância para a maior eficiência nas aplicações. A frequência de aplicações depende, normalmente, do tempo de carência do produto e do clima no momento da última aplicação. O respeito à carência acontece quando se faz a aplicação nas condições adequadas descritas pelo fabricante do produto, geralmente sem chuva até três horas depois das pulverizações. Do contrário, repete-se a aplicação no próximo dia de estiagem. O mesmo critério vale para mudanças nas condições da temperatura ambiente. Para o grupo de lavradores que não observam estes cuidados, a frequência de pulverizações pode ser maior que o período de carência do produto e em proporções muito maiores do que a recomendada.

É importante ressaltar que, geralmente, as soluções de pulverização contêm mais de um produto, sendo estas chamadas de coquetel. Atualmente, os produtores reconhecem que existem critérios que devem ser respeitados na sua preparação. A maioria dos produtores sabe que associações inadequadas põem em risco a integridade de seu produto. Entretanto, alguns meeiros ainda preparam coquetéis a base de pesticidas que, conjugados na pulverização, prejudicam a produção.

Quando questionados sobre isto, a maioria fez referência às formulações dos produtos, afirmando que tais coquetéis são importantes para uma melhor ação dos produtos. Atualmente, com a orientação dos vendedores, na maioria, técnicos agrícolas, procedimento correto é informado com base na bula ou ela mesma é consultada pelo agricultor. Contudo, a totalidade dos entrevistados reconheceu que, há alguns anos, na ausência do técnico, muitos aprenderam, na prática, a fazer as misturas. Nem sempre, os agricultores tiveram o melhor resultado e parte do pesticida foi perdida durante as aplicações

f) Aplicações das caldas

As condições climáticas são sempre observadas no momento das aplicações. É de conhecimento geral que, em dias chuvosos, não se deve realizar pulverizações. Nestes dias, há redução e desperdício da eficiência do produto sobre a cultura devido ao carregamento das águas pluviais. Evita-se, também, as pulverizações em horários mais quentes do dia ou sob a incidência de ventos, pois estes impedem que o produto atinja seu alvo. A maioria dos

entrevistados reconhece que a regulagem do bico do pulverizador faz diferença no aproveitamento do produto e diminui os riscos à saúde as aplicações, entretanto, os entrevistados relatam que não têm orientação técnica para uma boa calibração destes instrumentos.

A tabela 2 mostra que a maioria dos produtores entrevistados observa diversas condições para o preparo das caldas e sua aplicação nas plantações. O número de trabalhadores que aposta em uma aplicação preventiva (menores doses) é expressiva, assim como os que empregam concomitantemente manejos orgânicos. Também é grande o número de produtores que conhecem e respeitam o período de carência dos produtos, realizando aplicações baseadas em medidas fixadas pelos técnicos (vendedores). Alguns admitem já ter lido na bula as regras de aplicação.

g) Limpeza do equipamento de pulverização

A prática de limpeza dos barris e das máquinas é feita com água que, posteriormente, é despejada diretamente no solo. Os agricultores não costumam lavar esses materiais nos rios e até reprimem tal prática, comum antigamente.

h) Armazenagem

Todos os produtores possuem um galpão para a armazenagem dos insumos, fertilizantes e pesticidas. Os produtos estão sempre acondicionados em suas embalagens de origem e fechados. Entretanto, ainda é possível encontrar alguns meeiros que guardam os produtos em suas residências, mesmo reconhecendo os riscos.

i) Destino das embalagens

Segundo os depoimentos recolhidos neste trabalho, as embalagens de pesticidas ou são levadas para o posto de recolhimento de embalagens, localizada no CEASA da região serrana, no bairro de Conquista, em Nova Friburgo, ou são queimadas. A tríplice lavagem é bastante difundida e praticada, porém sem o descarte da água de lavagem diretamente nos rios. O posto de recolhimento é criticado por não possuir um esquema de coleta de embalagens nos locais de trabalho, principalmente, em propriedades de pequenos produtores que não dispõem de transporte. A queima dos invólucros, muitas vezes, é feita por conta dessa dificuldade, entretanto, sua reutilização e despejo não são práticas correntes.

j) O Caso das Estufas de Sementes

A região sob estudo apresenta quatro propriedades que comercializam as mudas para plantio. Os mesmos pesticidas encontrados nas lavouras são também usados no período de desenvolvimento das mudas. As sementes são colocadas em placas de isopor preenchidas com substratos comerciais. Durante a fase de germinação e crescimento inicial da planta, os pesticidas são aplicados às mudas ainda nas placas. Com 20 a 30 dias, em média, as plântulas já podem ser transplantadas diretamente no solo dos canteiros. Nas duas localidades estudadas, as estufas não estão situadas próximas a córregos e rios, o que faz com que a água utilizada para a irrigação das mudas e os rejeitos das pulverizações sejam despejados diretamente no solo.

4.2 Caracterização dos solos

4.2.1 Composição granulométrica

A tabela 6 apresenta os resultados de granulometria para as amostras de solo coletadas na várzea (amostras agrícolas) e as de referência, de solo florestal.

A escala textural utilizada neste trabalho adotou as classes de textura do sistema americano (fig 26).

Tabela 6 – Granulometria e classe textural das amostras de solo.

<i>Amostras de solo</i>	Parâmetros					Classe textural
	Areia Grossa (g kg ⁻¹)	Areia Fina (g kg ⁻¹)	Silte (g kg ⁻¹)	Argila (g kg ⁻¹)	%Silte/%argila	
Florestal (0-10 cm)	514	132	214	140	1,52	franco arenosa
Florestal (40-50 cm)	452	168	220	160	1,37	franco-arenosa
1	560	84	136	220	0,62	franco-argilo-arenosa
2	86	38	436	440	0,99	argilo-siltosa
3	194	296	290	220	1,03	franca
4	150	200	330	320	1,03	franco-argilosa
5	88	118	394	400	0,98	argilo-siltosa
6	212	112	256	420	0,61	argilo-siltosa
7	280	426	154	140	1,10	franco-arenosa
8	244	136	240	380	0,63	franco-argilosa
9	520	348	72	60	1,30	areia-franca
10	510	150	120	220	0,54	franco-argilo-arenosa
11	540	140	100	220	0,45	franco-argilo-arenosa

As classes francas se referem a classes intermediárias quanto à textura.

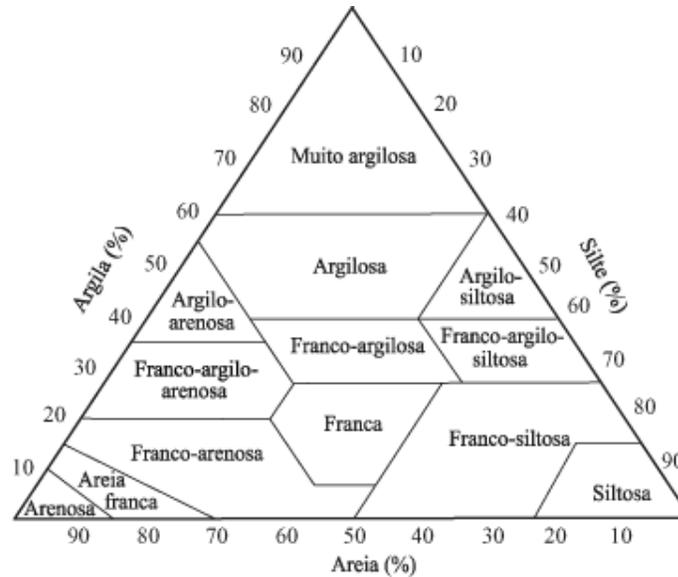


Figura 26 – Diagrama triangular utilizado para a determinação da classe textural do solo de acordo com a adoção e adaptação da Comissão de Métodos de Trabalho de Campo, as Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Foi empregada a Escala Internacional de fração do solo.

O levantamento feito no município não apresenta dados sobre granulometria.

4.2.2 Complexo Sortivo

4.2.2.1 Cálcio + Magnésio

A Tabela 7 mostra os resultados dos teores de Ca^{2+} , Mg^{2+} e porcentagem de saturação em bases dos sítios de adsorção dos elementos trocáveis nas amostras coletadas.

Com relação à soma de Ca^{2+} e Mg^{2+} , as amostras do solo de mata primária e a área sem cultivo (pastagem) apresentaram os menores teores, na faixa até $1,0 \text{ cmol}_c \text{ Kg}^{-1}$. A amostra do solo 2, em pousio longo (maior que um ano), também obteve valores considerados baixos de fertilidade.

Tabela 7 – Teores dos principais cátions de solo das amostras. Indicação da classe de referencia de fertilidade para $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ onde Mb é muito baixo, A é alto e Ma é muito alto.

Amostras de solo	Parâmetros ($\text{cmol}_c \text{ Kg}^{-1}$)				
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Valor S (soma)	Valor V (% sat. de bases)	Classe de referência
Controle (0-10 cm)	0	0,5	0,7	6	Mb
Controle (40-50 cm)	0	0,2	0,2	3	Mb
1	0,5	0,4	1,1	12	Mb
2	0,8	0,3	1,2	44	Mb
3	7,1	2,2	10,6	51	Ma
4	3,9	1,0	5,3	37	Ma
5	2,3	0,9	3,8	26	Mb
6	2,8	0,9	4,9	30	Mb
7	7,8	2,2	11,7	63	Ma
8	4,7	1,3	7,5	60	Ma
9	5,2	1,2	7,5	60,8	Ma
10	3,7	0,9	5,1	52	A
11	1,8	0,5	2,8	58	Mb
12	5,6	1,3	7,2	59	Ma

Foram observados valores mais altos nas amostras das áreas de lavoura (pré-colheita), solo 3, 4, 7, 8, 9, 10 e 12. A Tabela 7 apresenta os resultados dos teores de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, considerados índices elevados de fertilidade segundo Almeida e Freire (1988). Apenas a área de solo 3 estava em pousio longo.

As áreas de amostragem se enquadram nas classes de referência de fertilidade dos solos do município de Nova Friburgo (Barradas, 2006). A maioria das áreas de amostragem pertence à classe V, referente a valores de soma ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) maiores que $4,0 \text{ cmol}_c \text{ Kg}^{-1}$, considerados elevados para as exigências de fertilidade das culturas da região (De-polli,1988). Esta frequência se dá devido ao fato de que a maior parte das amostras coletadas está localizada em áreas de cultivos em uso (pré-colheita). As demais áreas estão há mais tempo sob influência dos fatores que empobrecem o solo de Ca^{2+} e Mg^{2+} .

4.2.2.2 Potássio

A Tabela 8 mostra os resultados para teores de K^+ nas amostras de solo coletadas na área de mata e na área de atividade agrícola de várzea.

Quanto aos teores de K^+ , as áreas de solo 1 e 2, pastagem e pousio longo respectivamente, foram as únicas com valores abaixo de $0,45 \text{ cmol}_c \text{ Kg}^{-1}$, considerado muito baixo para fertilidade (Almeida e Freire, 1988). As demais amostras ficaram no nível médio de potássio (faixa de $0,46$ a $0,90 \text{ cmol}_c \text{ Kg}^{-1}$), resultado de manejo químico durante o preparo das áreas para cultivo. A tabela 4 apresenta os teores de K^+ para os solos.

Tabela 8- Teores de K^+ nas amostras de solo e sua classificação quanto a fertilidade, onde Mb é muito baixo, B é baixo, M é médio e Ma é muito alto.

Amostras de solo	Parâmetros	
	K^+ $\text{cmol}_c \text{ Kg}^{-1}$	Classe
Controle (0-10 cm)	0,15	Mb
Controle (40-50 cm)	0,04	Mb
1	0,21	Mb
2	0,13	Mb
3	1,30	M
4	0,39	Mb
5	0,54	B
6	1,10	M
7	1,60	Ma
8	1,30	M
9	1,1	M
10	0,45	Mb
11	0,52	B
12	0,21	Mb

As áreas de solos cultivados recentemente (solo 5, 6, 7, 9, 10, 11 e 12) apresentaram altos valores de potássio acima de $1,35 \text{ cmol}_c \text{ Kg}^{-1}$, como indicado na Tabela 8, reflexo das aplicações de adubos químicos.

Nenhuma área estudada apresentou valores na faixa de $0,46$ a $0,90 \text{ cmol}_c \text{ Kg}^{-1}$ (ou 46 a 90 mg dm^{-3}), considerada classe de referência II na distribuição de faixas de fertilidade (Barradas, 2006).

O município apresenta a maior parte dos solos com níveis baixos de K^+ (classe I) como as áreas de solos 1 e 2 (baixa fertilidade), classe III (área de solo 3 e 8) e classe 5 (área de solo 4, 5, 9, 10, 11 e 12 – fertilidade muito elevada). Como as áreas de coleta são, na sua maioria, de lavouras em desenvolvimento, os níveis de potássio se situam nas faixas referentes às áreas adubadas.

4.2.2.3 Acidez Potencial

A Tabela 9 apresenta os valores de Al^{3+} trocável para os solos coletados. Os solos florestais foram os que apresentaram os maiores valores de Al^{3+} , visto a presença deste metal na matriz, originalmente. Observa-se o mesmo nos solos de área de pastagem (solo 1). Nas áreas de solo 5 e 6, apesar de área em uso, verificou-se ausência de aplicação de corretivos para a neutralização deste íon.

Tabela 9 – Acidez potencial dos solos expressa como teores de Al^{3+} e H^+ .

Amostras de solo	Parâmetros ($cmol_c Kg^{-1}$)			
	Al^{3+}	H^+	Valor T (soma)	$Al^{3+}/S+Al^{3+}$ %
Controle (0-10 cm)	1,0	9,4	10,4	59
Controle (40-50 cm)	0,7	5,9	6,6	78
1	0,8	7,3	9,2	42
2	0	1,5	2,7	0
3	0,1	10,0	20,7	1,0
4	0,4	8,7	14,4	37
35	0,7	10,0	14,5	26
6	0,7	10,9	16,5	30
7	0	6,9	18,6	0
8	0	5,0	12,5	0
9	0,1	4,7	4,8	0
10	0,1	4,7	9,9	2,0
11	0	2,0	4,8	0
12	0	5,0	12,2	0

As áreas de solo 2, 3, 4, 7, 8, 9, 11 e 12 apresentaram valores mínimos ou ausência de Al^{3+} . Isto deve-se, principalmente, à calagem realizada periodicamente nas áreas agrícolas em uso (que age simultaneamente com a correção do pH), à adubação com cálcio e magnésio e à neutralização do Al^{3+} , sabidamente fitotóxico. Por estas mesmas razões, a freqüência de solos analisados no município também concentra-se nos menores níveis de Al^{3+} trocável. As concentrações acima de $2,0 cmol_c Kg^{-1}$ são referentes a áreas ainda não cultivadas ou de pousio longo.

A maioria dos solos coletados enquadra-se na classe de referência I para teores de Al^{3+} trocável, classe de maior freqüência das amostras analisadas no município.

As concentrações de H^+ no complexo de troca dos complexos argilo-húmicos (ou minerais) foram altas em quase todos os solos, exceto para a área

com solo (solo 2 e 11). O levantamento do município não registra os valores da concentração de H^+ não dissociada, acidez potencial, e considera os valores de Al^{3+} e pH como indicadores de fertilidade. Na verdade, os níveis de Al^{3+} indicam a toxidez e o pH indica a biodisponibilidade dos elementos. Os níveis de H^+ são importantes para definir as cargas positivas passíveis de ser substituídas no complexo de troca dos solos.

4.2.2.4 pH (Acidez ativa)

A Tabela 10 apresenta os valores de pH para as amostras coletadas, indicando as classes segundo Almeida e Freire (1998).

De modo geral, o pH de todos os solos indica a acidez típica dos solos tropicais (intensamente intemperizados), naturalmente ricos em H^+ .

Os solos florestais, naturalmente ácidos, apresentaram os menores valores de pH, seguidos dos solos das áreas de cultivo onde não foi feita calagem para a neutralização do Al^{3+} e a elevação do pH (área 5 e 6). O solo 4 representa a área às margens do rio São Lourenço sem atividade agrícola.

Tabela 10 – Valores de pH dos solos classificados segundo a classificação de Almeida e Freire (1988), onde Ea significa extremamente ácido, Fa significa fortemente ácido, Pn significa praticamente neutro, Ma significa moderadamente alcalino e Ea significa extremamente alcalino.

Amostras de solo	Parâmetros	
	pH (1:2,5)	Classe
Controle (0-10 cm)	4,3	Ea
Controle (40-50 cm)	4,3	Ea
1	4,6	Fa
2	5,5	Pn
3	5,5	Pn
4	5,0	Fa
5	4,8	Fa
6	4,7	Fa
7	5,6	Ma
8	5,3	Pn
9	6,0	Mo
10	5,4	Mo
11	6,0	Ma
12	5,7	Ma

Os solos 2, 3, 7, 9, 10, 11 e 12 ficam na faixa típica dos solos da região com calagem recente, alcançando valores entre 5,4 e 6,5, faixa recomendada para as culturas da região.

4.2.2.5 Fósforo assimilável

Os resultados dos teores de fósforo nas amostras de solo estão indicados na tabela 11 que mostra que a maioria das amostras apresenta valores muito elevados de fósforo ($> 30 \text{ mg Kg}^{-1}$) segundo De-Polli, 1990. Isto deve-se, provavelmente, à adubação fosfatada nas áreas de plantio.

Os efeitos da prática de fosfatagem têm sido verificados na dispersão de partículas no solo por Lima e colaboradores (2000) e no teor e dissolução da matéria orgânica do solo (Jozefaciuk e colaboradores, 1996). Dessa forma, moléculas preferencialmente ligadas à sua fração orgânica podem sofrer a influência dos teores de fosfato, principalmente através da adubação.

Tabela 11 – Teores de fósforo nas amostras do solo de Nova Friburgo, R.J.

Amostras de solo	Parâmetros
	P mg Kg ⁻¹
Controle (0-10 cm)	8
Controle (40-50 cm)	7
1	9
2	13
3	127
4	36
5	72
6	47
7	428
8	332
9	428
10	246
11	264
12	435

4.2.2.6 Carbono orgânico, Nitrogênio total e Razão C/N

Há muito se reconhece a importância da MOS para a CTC dos solos, contribuindo com 20-90% da CTC das camadas superficiais de solos minerais e, praticamente, toda a CTC de solos orgânicos. Em solos tropicais, com cargas predominantemente variáveis, dependentes de pH, em estágios avançados de imtemperismo, com a fração argila dominada por caolinita e oxihidróxidos de Fé e Al, a contribuição da MOS é maior, principalmente quando em baixos teores de argila. Se for considerado que grande parte dos sítios de reação da Matéria orgânica do solo (MOS) está ocupada por metais e ligação com os colóides inorgânicos do solo, a contribuição da MOS para a CTC efetiva é, frequentemente, menor do que a teoricamente possível, quando comparada com as cargas totais dos grupos carboxílicos e fenólicos (Silva e Mendonça, 2007).

A maior parte do C orgânico está presente na matéria orgânica do solo, enquanto o C inorgânico é encontrado nos minerais carbonados. Em solos alcalinos e em solos que tenham recebido adição recente de calário, o C inorgânico está presente como sais insolúveis de H₂CO₃ e CO₂. Nem todos os solos contêm quantidades expressivas de C inorgânico, produto da dissolução de calcita e dolomita presentes no material de origem, durante o processo de formação de alguns solos. Em regiões de clima tropical, onde há lixiviação

intensa do perfil do solo durante o processo de formação, o C orgânico é a forma predominante. Na realidade, nos solos ácidos e de baixa fertilidade natural dos trópicos o teor de C inorgânico é negligenciável (Guerra e Santos, 2008).

A Tabela 12 mostra os teores de carbono orgânico total que apresentaram o maior valor na área de longo histórico de manejo orgânico seguido da área de várzea e duas áreas de cultivo de couve-flor. Os menores valores foram encontrados na área de pousio longo e em uma área de colheita de couve-flor.

A relação C/N, contudo, mostra pequenas diferenças entre todas as áreas.

Tabela 12 – Valores de carbono orgânico nos solos coletados e sua razão C/N.

Amostras de solo	Parâmetros		
	C(orgânico) g/kg	N g/Kg	C / N
Controle (0-10 cm)	17,6	2,1	8
Controle (40-50 cm)	9,8	12	12
1	18,7	1,6	12
2	4,7	0,6	8
3	44,4	4,7	9
4	38,5	3,9	10
5	30,0	3,2	9
6	36,8	4,2	9
7	23,1	2,9	8
8	15,6	1,9	8
9	32,8	2,9	11
10	15,2	1,7	9
11	5,9	0,8	7
12	17,4	1,9	9

A matéria orgânica do solo é a principal responsável pela adsorção de moléculas de metomil, evidenciado por Cox e colaboradores (1993) e Jones e colaboradores (1989). Este último apresentou estudos sobre a mobilidade de metomil e tiodicarbe em solos. Weber e colaboradores (2004) também encontraram correlação entre o Kd de pesticidas metilcarbamatos não ionizáveis e a porcentagem de matéria orgânica e porcentagem de argila dos solos.

4.3 Determinação de metomil

4.3.1 Curva de Inibição da AchE por Lannate (Du Pont)

As tabelas 13 a 15 apresentam os resultados de porcentagem de inibição da AChE para a faixa de concentração utilizada neste trabalho de 0,1 a 1,0 mg L⁻¹. Estes resultados são apresentados em três curvas de calibração realizadas em datas diferentes. As figuras 27 a 29 apresentam as respectivas curvas analíticas de inibição.

Resultados para curva analítica de inibição do dia 29/01/07

Tabela 13 – Valores de porcentagem de inibição da AChE sob concentração de metomil (Lannate) na faixa de 0,1 a 0,8 mg L⁻¹ em solução de incubação de 300 µL. Média de 3 replicatas.

Concentração de metomil (Lannate) em MG L⁻¹	Porcentagem de inibição da AchE (%)
0,1	24,82
0,2	42,27
0,3	55,83
0,4	60,91
0,5	71,49
0,6	76,42
0,7	78,74
0,8	85,26

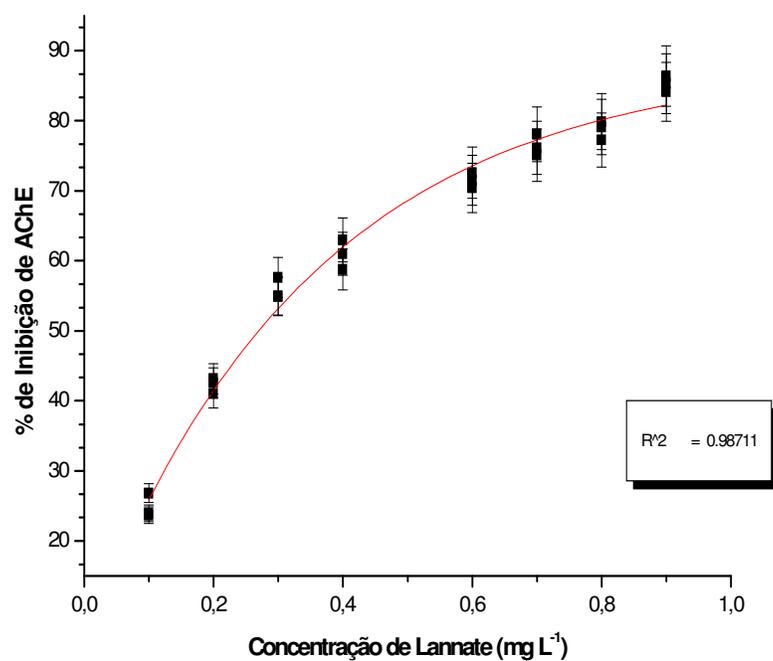


Figura 27 – Curva de Inibição da acetilcolinesterase (AChE) por Lannate (Du Pont). A atividade dos controles (100% de atividade enzimática) foi de 0,07. Cada valor de concentração considerou a resposta de triplicatas com as respectivas barras de erro.

Verifica-se que o comportamento da inibição enzimática descreve uma exponencial de queda no intervalo de concentração adotado. Porém, apesar de não se mostrar linear, possui um R^2 satisfatório na função logarítmica natural. Portanto, esta faixa foi utilizada para as determinações do teste.

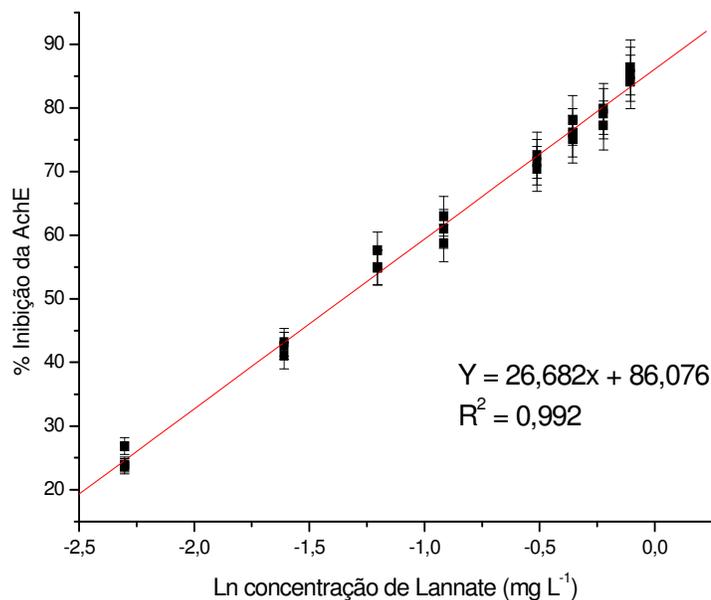


Figura 28 – Regressão logarítmica da curva de Inibição da AchE por Lannate.

Tabela 14 – Tabela logarítmica da reta de regressão do Ln da concentração de metomil versus porcentagem de inibição da AChE.

Fonte de Variação	gl	SQ	QM	F
Regressão	1	8755.50	8755.50	2742.99
Resíduo	22	70.2	3.2	
Ajuste	6	34.90	5.80	2.64
Erro puro	16	35.30	2.20	
Total	23	8825.7		

A tabela de análise de variância (ANOVA) indica a homocedasticidade entre os pontos da curva e confirma, através do valor de F do ajuste, a linearidade de seu comportamento visto que é menor que o valor de $F_{(6,10)}$ tabelado para 95% de confiança.

Resultados para curva analítica de inibição do dia 18/03/07

Tabela 15 – Valores de porcentagem de inibição da AChE sob concentração de metomil (Lannate) na faixa de 0,1 a 0,8 mgL⁻¹ em solução de incubação de 300 µL. Média de triplicatas e desvio padrão.

Concentração de metomil (Lannate) em mg L ⁻¹	Porcentagem de inibição da AChE (%)
0,1	24,56 (1,24)
0,2	42,78 (0,40)
0,3	53,76 (1,58)
0,4	62,31 (1,04)
0,5	68,43 (0,75)
0,6	72,69 (1,04)
0,7	75,43 (1,20)
0,8	79,22 (1,16)

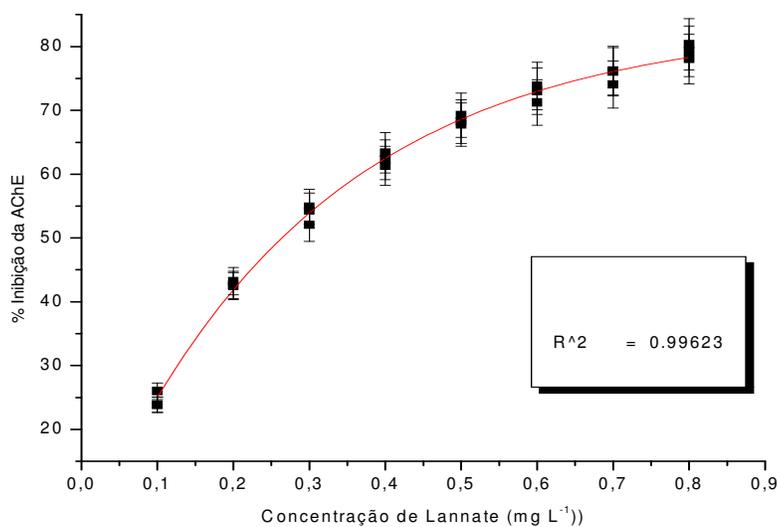


Figura 29 – Curva de Inibição da acetilcolinesterase (AChE) por Lannate (Du Pont). A atividade dos controles (100% de atividade enzimática) foi de 0,075. Cada valor de concentração considerou a resposta de triplicatas com as respectivas barras de erro.

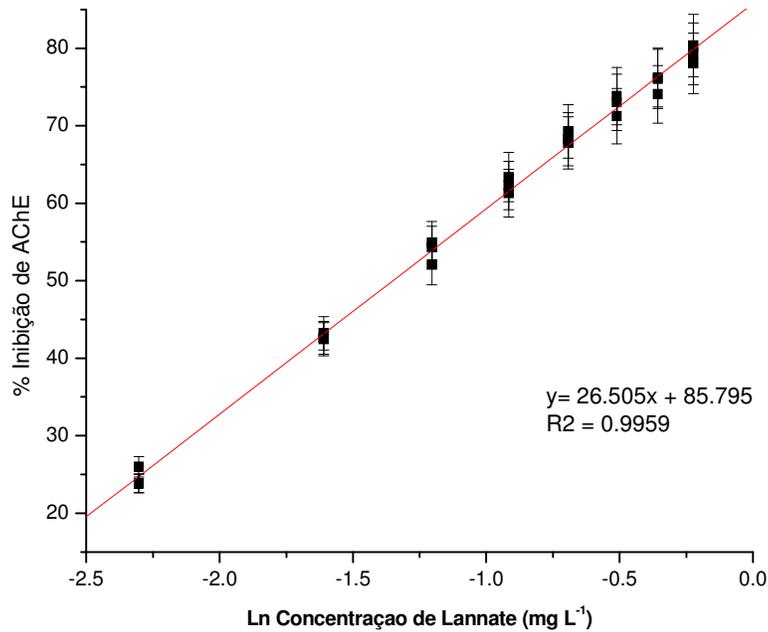


Figura 30 – Regressão logarítmica da curva de inibição da AchE por Lannate.

A linearidade foi confirmada pelo valor do F do ajuste (menor que o valor de $F_{(6,16)}$), apresentado abaixo na tabela do teste de variância da reta de regressão (Tabela 16).

Tabela 16 – Tabela da análise de variância (ANOVA) da reta de regressão logarítmica.

Fonte de Variação	Gl	SQ	QM	F
Regressão	1	7299.40	7299.40	5323.09
Resíduo	22	30.2	1.4	
Ajuste	6	9,90	1.60	1,30
Erro puro	16	20.30	1.30	
Total	23	7329.5		

A linearidade também foi testada através da dispersão aleatória dos resíduos em torno da linha reta mostrada na Figura 31 dos valores de Ln da concentração de metomil (Lannate) contra o desvio vertical.

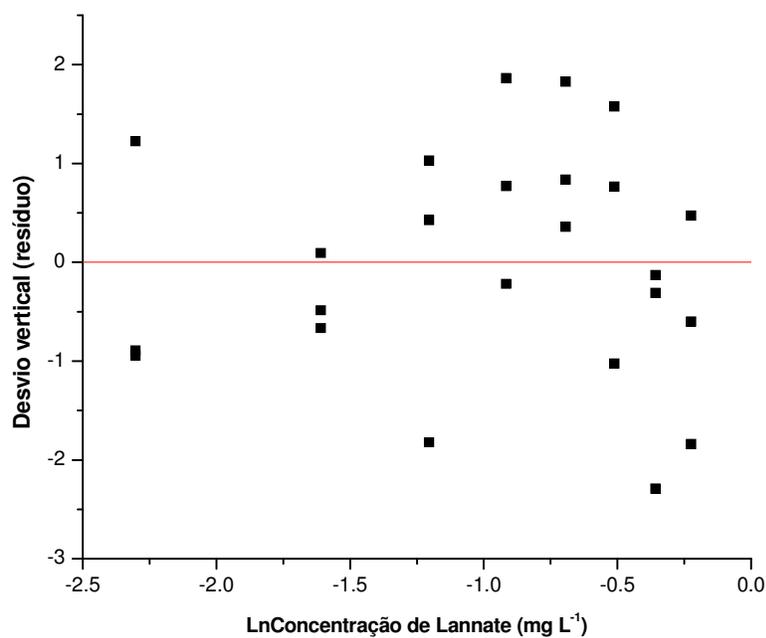


Figura 31 – Gráfico do Ln da concentração de metomil versus o desvio vertical (resíduo).

Resultados para curva analítica de inibição do dia 29/12/07

Tabela 17. Valores de porcentagem de inibição da AChE sob concentração de metomil (Lannate) na faixa de 0,1 a 0,8 mg L⁻¹ em solução de incubação de 300 μL. Média de triplicatas e desvio padrão.

Concentração de metomil (Lannate) em mg L⁻¹	Porcentagem de inibição da AChE (%)
0,1	23,49
0,2	44,48
0,3	55,54
0,4	63,07
0,5	68,38
0,6	73,83
0,7	76,52
0,8	79,19
0,9	82,52
1,0	84,87

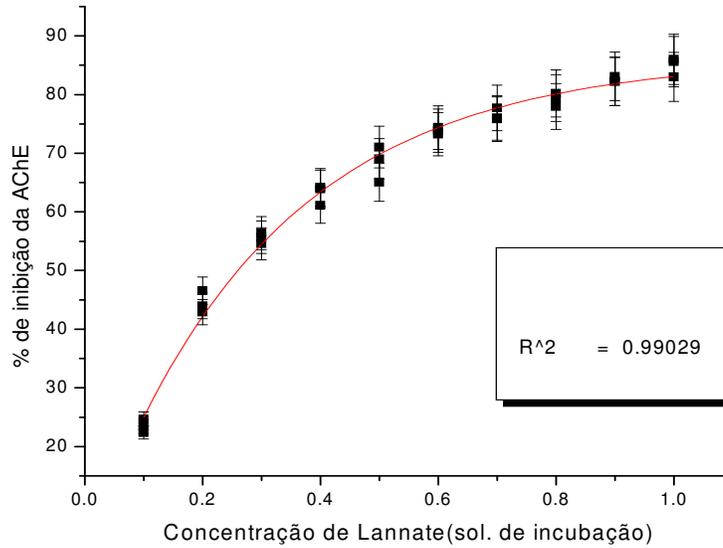


Figura 32 – Curva de Inibição da acetilcolinesterase (AChE) por Lannate (Du Pont). A atividade dos controles (100% de atividade enzimática) foi de 0,07. Cada valor de concentração considerou a resposta de triplicatas com as respectivas barras de erro.

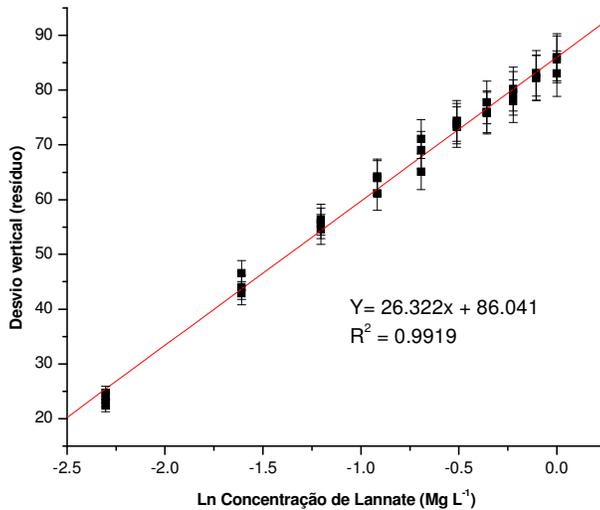


Figura 33 – Regressão logarítmica da curva de inibição da AchE por Lannate.

O gráfico da Figura 34 traz o teste de linearidade da curva de inibição de AChE a partir do gráfico que mostra a dispersão aleatória dos resíduos em torno da reta.

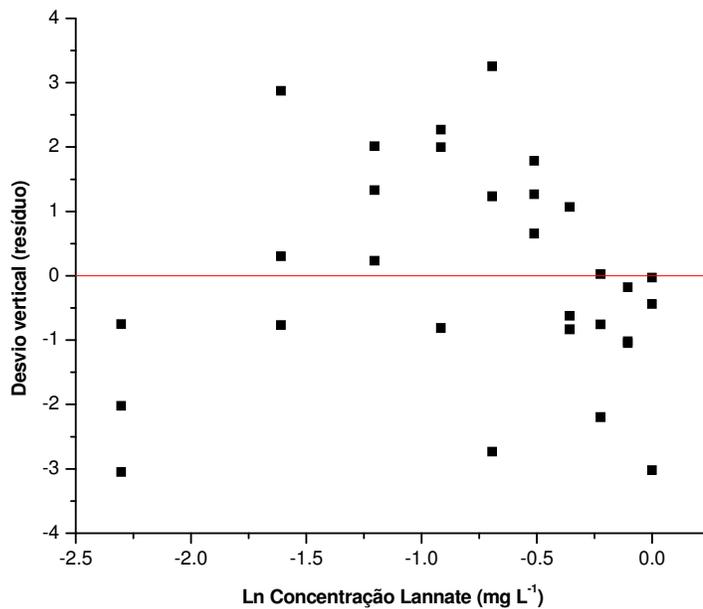


Figura 34 – Gráfico do Ln da concentração de metomil versus o desvio vertical (resíduo).

Sendo o valor de F para o ajuste da reta de regressão logarítmica menor que $F_{(8,20)}$ tabelado, verifica-se a linearidade da resposta da inibição da AChE aos valores de Ln das respectivas concentrações de metomil (Lannate).

Tabela 18 – Tabela de ANOVA para a equação de regressão da curva de inibição da AChE.

Fonte de Variação	gl	SQ	QM	F
Regressão	1	10052	10052	3412.34
Resíduo	28	82	3	
Ajuste	8	36	4	1.91
Erro puro	20	47	2	
Total	29	100134		

Tabela 19 – Equação média da curva de inibição de AChE por metomil (Lannate)

DATA	Coefficiente Angular (a)	Coefficiente Linear (b)	R ²
29/01/07	26.682	86.076	0,992
18/03/07	26.55	85.795	0,996
29/12/07	26.322	86.041	0,992
Média (±s)	26.518 (0,18)	85.971 (0,153)	0,002

As curvas de inibição da acetilcolinesterase para metomil (Lannate) não apresentaram proporcionalidade entre as concentrações do composto e a porcentagem de inibição.

O mesmo foi observado por Nunes (2003) em curvas de inibição de acetilcolinesterase bovina, imobilizada com o mesmo pesticida em amostras aquosas e de alimentos. Esta autora também adotou a regressão logarítmica natural para alcançar coeficiente de ajuste (R^2) satisfatório.

4.4 Extração

4.4.1 Ajustes das condições experimentais

4.4.1.1 Escolha do solvente de extração

A Tabela 20 apresenta as porcentagens de inibição da AChE e os respectivos valores de concentração e porcentagem de recuperação para as dez replicatas de uma amostra de solo florestal fortificada com Lannate.

As recuperações do metilcarbamato obtidas nas incubações feitas com dois volumes diferentes de extrato de solo estão indicadas na tabela 20 e 21. As recuperações alcançaram média de 90 e 85% para os volumes de 11 e 16,4 μL , respectivamente. Apesar de valores semelhantes, a alíquota de 16,4 apresentou valor maior de desvio padrão (14,36%) que aquele obtido com o volume de 11 μL de extrato (9,8%).

Tabela 20 – Determinação de metomil (Lannate-Du Pont) com alíquota de 11 μL .

Amostras (0 – 10 cm)	% INIBIÇÃO	CONCENTRAÇÃO (mg Kg ⁻¹)	% RECUPERAÇÃO
1	54,61	28,13	93,76
2	53,91	27,38	91,28
3	62,80	38,47	128,25
4	48,91	22,61	75,37
5	56,13	29,80	99,34
6	54,22	27,70	92,35
7	50,28	23,83	79,45
8	54,07	27,55	91,82
9	56,12	29,80	99,33
10	50,66	24,18	80,58
MÉDIA (D.P.)	54,56 (3,9)	27,95 (4,44)	90,99 (7,48)

Tabela 21 – Determinação de Metomil (Lannate) com alíquota de 16,4 µL.

Amostras (0 – 10 cm)	% INIBIÇÃO	CONCENTRAÇÃO (mg Kg ⁻¹)	% RECUPERAÇÃO
1	58,32	21,74	72,46
2	59,24	22,52	75,06
3	52,75	17,57	58,56
4	63,34	26,34	87,79
5	65,94	29,10	97,00
6	63,32	26,32	87,74
7	60,99	24,07	80,25
8	63,48	26,48	88,27
9	67,36	30,72	102,38
10	68,07	31,57	105,22
MÉDIA (D.P.)	61,64 (4,64)	25,64 (4,31)	85,47 (14,36)

A análise de variâncias realizada para indicar as possíveis fontes de erro aleatório e sua contribuição para a variação das concentrações de metomil obtidas estão na Tabela 22.

Tabela 22 – Análise de variância de fator único (ANOVA) para as concentrações de Metomil obtidas na amostra de solo florestal superficial.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
sub-amostras	84,32	9	9,37	0,33	0,95	3,02
Allíquotas	287,11	10	28,71			
Total	371,43	19				

Como o valor de F calculado (0,33) é menor que o valor de F (tabelado) para 95% de confiança, não consideramos a diferença entre a variação nas concentrações das sub-amostras e a variação no volume das alíquotas significativas. Portanto, o procedimento de contaminação e homogeneização das amostras de solo e as diferentes alíquotas dos extratos não contribuíram para diferenças significativas nas determinações da concentração de metomil para a amostra de solo florestal da camada superficial de 0 a 10 cm.

Realizou-se contaminação de amostra de solo das camadas mais profundas do mesmo solo florestal (40-50cm) com 30 mg Kg⁻¹ de metomil (Lannate-Du Pont). A Tabela 23 mostra o resultado das determinações da concentração de Metomil recuperado em 10 sub-amostras, adotando-se o volume de 11 µL de extrato para a incubação com a acetilcolinesterase.

Tabela 23 – Determinação de metomil (Lannate) em amostras de solo de profundidade, considerando alíquota de 11 µL do extrato bruto.

Amostras (40 – 50 cm)	% INIBIÇÃO	CONCENTRAÇÃO (mg Kg⁻¹)	% RECUPERAÇÃO
1	54,64	28,16	93,86
2	58,48	32,61	108,70
3	54,96	28,50	95,01
4	53,43	26,88	89,60
5	55,38	28,96	96,55
6	53,66	27,12	90,42
7	56,60	30,35	101,16
8	56,04	29,71	99,03
9	47,81	21,68	72,26
10	58,29	32,38	107,92
MÉDIA (D.P.)	54,93 (3,03)	28,64 (3,13)	95,45 (10,42)

Segundo confirma o teste de variância exposta na Tabela 24, a variabilidade das determinações das amostras de diferentes profundidades é aceitável ao nível de significância de 95%. Isso indica que as propriedades inerentes à matriz não tiveram efeito significativo nas diferenças entre as determinações do pesticida pelo método enzimático utilizado.

Tabela 24 – Teste F para comparação das variâncias entre as médias das concentrações das amostras das duas profundidades.

Parâmetros	40 – 50 cm	0 – 5 cm
Média	28,63	26,79
Variância	9,78	4,68
Observações	10	10
Gl	9	9
F	2,09	
P(F<=f) uni-caudal	0,14	
F crítico uni-caudal	3,18	

Dekker e Houx (1983) obtiveram recuperações de metomil semelhantes para amostras de solos superficiais e de profundidade em extração também por

agitação vigorosa realizando as determinações por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

Pode-se concluir que o procedimento de extração adotado atende aos objetivos de análise das amostras de solo, se comparado aos dados de porcentagem de recuperação do procedimento EPA (método 8318). Tais dados mostram média de 74% de recuperação em amostras contaminadas com 2,00 mg Kg⁻¹ da mesma formulação comercial aqui utilizada, apesar de, no caso do procedimento EPA, não ter sido caracterizada a matriz utilizada nos experimentos.

De forma semelhante, as recuperações encontradas neste trabalho também confirmam a acetona como um eficiente solvente de extração de Lannate para a classe de solos estudado, com valores parecidos com os encontrados por Jones e colaboradores (1989) na extração do mesmo compostos em solos.

Para o solo florestal testado, as determinações de metomil foram feitas sem *clean-up* do extrato bruto. Sanches-Brunete e colaboradores (2003) também não realizaram esse procedimento para a determinação de metomil por cromatografia a líquido de alta eficiência CLAE (HPLC) com detecção por fluorescência em extratos de solos.

4.4.1.2 Otimização do volume de solvente para a extração

As tabelas 26, 27 e 28 apresentam os resultados obtidos nos testes realizados para a otimização do volume de extração.

Tabela 25 – Recuperação obtida com extração (EPA, 1994), EPA modificado (1) e EPA modificado (2) / Alíquota de 12 µL.

Amostras (0 – 10 cm)	EPA 8318 % RECUPERAÇÃO	EPA Modif. (1) % RECUPERAÇÃO	EPA Modif. (2) % RECUPERAÇÃO
1	91,18	97,26	86,23
2	94,78	95,20	96,73
3	83,91	98,57	95,90
MÉDIA (D.P.)	89,95 (5,54)	97,01 (1,70)	92,95 (5,84)

Tabela 26 –Recuperação obtida com extração (EPA, 1994), EPA modificado (1) e EPA modificado (2) / Alíquota de 30 µL.

Amostras (0 – 10 cm)	EPA 8318 % RECUPERAÇÃO	EPA Modif. (1) % RECUPERAÇÃO	EPA Modif. (2) % RECUPERAÇÃO
1	90,32	89,48	85,62
2	71,88	90,88	88,78
3	84,43	92,42	86,09
MÉDIA (D.P.)	82,21 (9,42)	90,93 (1,47)	86,83 (1,70)

Tabela 27 – Recuperações de metomil nos três métodos de extração, indicando a média e desvio padrão das sub-amostras.

Amostras (0 – 10 cm)	EPA 8318 % RECUPERAÇÃO	EPA Modif. (1) % RECUPERAÇÃO	EPA Modif. (2) % RECUPERAÇÃO
12 µL	89,95 (5,54)	97,01 (1,70)	92,95 (5,84)
30 µL	82,21 (9,42)	90,93 (1,47)	86,83 (1,70)
MÉDIA (D.P.)	86,08 (5,47)	93,97 (4,30)	89,89 (4,33)

O procedimento de extração EPA apresentou valores de recuperação para metomil de 86% sem variações discrepantes entre as triplicatas (ou sub-amostras) analisadas, como indica a Tabela 28 com o teste ANOVA.

Tabela 28 – Análise de variância das porcentagens de recuperação de metomil encontradas a partir de diferentes alíquotas do extrato de três sub-amostras de solo no método EPA.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Triplicatas(EPA)	66,04	2	33,02	0,38	0,71	9,55
vol. extrato	262,71	3	87,57			
Total	328,75	5				

O procedimento (EPA modificado 1) também mostrou recuperação média de 93,97%, sem variações significativamente diferentes entre as triplicatas (ou sub-amostras), sendo analisadas a partir de dois volumes diferentes do extrato de solo mostrado na tabela 17. Os valores do teste de variância estão expostos na Tabela 29.

Tabela 29 – Análise de variância para as porcentagens de recuperação de metomil encontradas a partir de diferentes alíquotas do extrato para três sub-amostras de solo no método EPA modificado (1).

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Alíquotas	7,10	2	3,55	0,182	0,84	9,52
Sub-amostras	58,51	3	19,50			
Total	65,61	5				

O método EPA modificado (2) mostrou recuperação de 89,89% nas sub-amostras de solo florestal (40-50 cm) sem variações estatisticamente diferentes entre elas e/ou entre as alíquotas do extrato de solo como mostra a Tabela 30.

Tabela 30 – Análise de variância para as porcentagens de recuperação de Metomil encontradas a partir de diferentes alíquotas do extrato para três sub-amostras de solo no método EPA modificado (2)

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-P	F crítico
Alíquotas	50,30	2	25,15	0,944	0,48	9,55
Sub-amostras	79,91	3	26,64			
Total	130,21	5				

A dispersão dos dados de porcentagem de recuperação dos diferentes métodos de extração não diferem da variação entre as triplicatas como mostrada pela análise de variância por fator duplo apresentada na tabela a seguir.

Tabela 31 – ANOVA (fator duplo) para porcentagem de recuperação de Metomil por três métodos de extração testados em triplicata (sub-amostras).

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Métodos	93,30	2	46,65	3,03	0,16	6,94
Sub-amostra	0,40	2	0,20	0,01	0,99	6,94
Erro	61,32	4	15,33			
Total	155,02	8				

Os resultados indicam que, para as duas modificações propostas, as recuperações foram satisfatórias, maiores que 85%. Portanto escolheu-se o procedimento que iguala o volume de solvente das três etapas de extração para

15 mL (EPA modificado 2), por questões operacionais, substituindo a seqüência de 25 mL, 15 mL e 10 mL nas três etapas.

Como os métodos de extração não apresentam diferenças significativas entre si, foi adotado o método EPA modificado (2) para a extração de Metomil (Lannate) nos testes posteriores.

4.4.1.3 Testes da faixa de abrangência do método em relação à variação da concentração de metomil

Este ensaio procurou comparar a porcentagem de recuperação de Lannate em três concentrações pelo procedimento de análise adotado. Dessa forma, avaliou-se a eficiência do procedimento de extração escolhido, EPA Modificado (2), para diferentes teores de contaminação do pesticida.

Nas amostras contaminadas com 30 mg Kg⁻¹ de LANNATE BR, o percentual de recuperação do pesticida atingiu mais de 90% para as três replicatas consideradas, com coeficiente de variação de 5,83% para as sub-amostras, considerando as determinações de ambas alíquotagens do extrato (tabela 34).

Tabela 32 – Determinação de metomil (Lannate) em alíquotas de 20 µL

Amostras (0 – 10 cm)	CONCENTRAÇÃO (mg Kg⁻¹)	% RECUPERAÇÃO
1	31,39	104,62
2	27,79	92,62
3	32,84	95,58
MÉDIA (D.P.)	30,67 (2,60)	97,61 (6,25)

Tabela 34- Determinação de metomil (Lannate) em alíquota de 40 µL.

Am ostras (0 – 10 cm)	CONCENTRAÇÃO (mg Kg⁻¹)	% RECUPERAÇÃO
1	30,34	101,12
2	28,87	96,22
3	27,15	90,50
MÉDIA (D.P.)	28,78 (18,62)	95,95 (5,31)

Tabela 33 – Determinação de metomil (Lannate) em alíquota de 60 µL.

Amostras (0 – 10 cm)	CONCENTRAÇÃO (mg Kg⁻¹)	% RECUPERAÇÃO
1	27,29	90,96
2	26,32	87,73
3	46,37	90,72
MÉDIA (D.P.)	33,33 (11,31)	89,80 (1,80)

Tabela 34 – Valores de porcentagem de recuperação de metomil das três replicatas, considerando as três alíquotas do extrato bruto.

Alíquota (µL)	AMOSTRA 1 % RECUPERAÇÃO	AMOSTRA 2 % RECUPERAÇÃO	AMOSTRA 3 % RECUPERAÇÃO
20	104,62	92,62	95,58
60	90,96	87,73	90,72
MÉDIA (D.P.)	98,9 (7,09)	92,19 (4,26)	92,27 (2,87)

Para as amostras contaminadas com 15 mg Kg⁻¹ de Lannate, foram usadas, também, três alíquotas do extrato bruto para a determinação. Os resultados mostram, ainda, recuperação do pesticida da ordem de 90% para as três alíquotas, com coeficiente de variação de 1,80% (tabela 35).

Tabela 35 – Valores de porcentagem de recuperação de metomil das três replicatas, considerando as três alíquotas do extrato bruto.

Alíquota (µL)	AMOSTRA 1 % RECUPERAÇÃO	AMOSTRA 2 % RECUPERAÇÃO	AMOSTRA 3 % RECUPERAÇÃO
27	95,39	96,17	96,85
67	94,96	94,96	93,14
120	94,97	91,70	93,45
MÉDIA (D.P.)	95,10 (0,24)	93,93 (3,16)	94,48 (2,06)

Para verificarmos a eficiência de extração em amostras ambientais, escolhemos a concentração de 0,1 mg Kg⁻¹, encontrada em análises de solo agrícola da região para metilcarbamatos totais.

Os resultados indicam recuperações da ordem de 89% com o maior desvio padrão observado de 2,87 para as duas determinações de uma das sub-amostras.

Tabela 36 – Valores de porcentagem de recuperação de metomil das três replicatas, considerando as três alíquotas do extrato bruto para a concentração de 0,1 mg Kg⁻¹.

<i>Alíquota (μL)</i>	<i>AMOSTRA 1 % RECUPERAÇÃO</i>	<i>AMOSTRA 2 % RECUPERAÇÃO</i>	<i>AMOSTRA 3 % RECUPERAÇÃO</i>
20	90,39	90,37	87,50
40	89,96	88,73	91,82
60	88,93	88,68	86,39
MÉDIA (D.P.)	89,76 (0,75)	89,26 (0,96)	88,57 (2,87)

Foram observadas recuperações significativamente menores de metomil na amostras contaminadas com 0,1 mg Kg⁻¹ do que nas de 30 e 15 mg Kg⁻¹ para o solo florestal, como indica a tabela ANOVA (Tabela 37) e representado no gráfico da Figura 35.

Tabela 37 – ANOVA (fator único) para as três concentrações de contaminação das amostras de solo.

	SS	gl	MS	F	P
Intercepto	232213,5	1	232213,50	19600,83	0,00
Concentração	169,2	2	84,60	7,14	0,00
Erro	284,3	24	11,80		

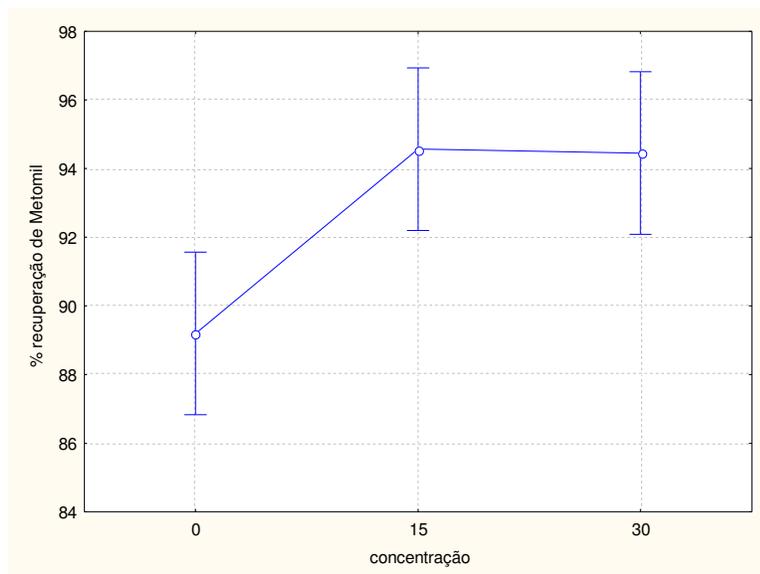


Figura 35 – Gráfico com a porcentagem de recuperação de metomil em solo florestal (40-50 cm) em três diferentes concentrações.

Observa-se, nitidamente, maiores recuperações nas concentrações de 15 e 30 mg Kg⁻¹, com cerca de 95%, já a concentração de 0,1 mg Kg⁻¹ alcançou 89% de recuperação.

Neste trabalho, a matriz arenosa (40-50 cm de profundidade) com 9,8% de matéria orgânica obteve recuperação de 90%. Em extração por ultra-som e detecção de metomil por HPLC-FI, as concentrações de 0,5 µg g⁻¹ e 0,1 µg g⁻¹ também alcançaram 90% de recuperação para as duas matrizes consideradas: solos arenosos com apenas 2% de Matéria orgânica (Sanches-Brunete e colaboradores, 2003).

Caballo-Lópes verificou a recuperação do carbamato Oxamil na concentração de 1 µg g⁻¹ em cinco tipos de solos texturalmente diferentes, pelo método 8318 (EPA). Foram obtidas as menores recuperações dentre todos os carbamatos considerados, em todos os tipos de solo da ordem de 77%.

Avaliamos o procedimento desenvolvido aplicável às amostras ambientais da região, considerando os níveis de contaminação encontrados, as composições granulométricas e de matéria orgânica característicos desses solos, mesmo reconhecendo a existência de forças de adsorção do pesticida à fração orgânica do solo e a diminuição da eficiência da extração em função da concentração.

4.4.2 Análises das amostras de solos agrícolas

A Figura 36 apresenta os resultados das análises das amostras de solos agrícolas sem a fortificação.

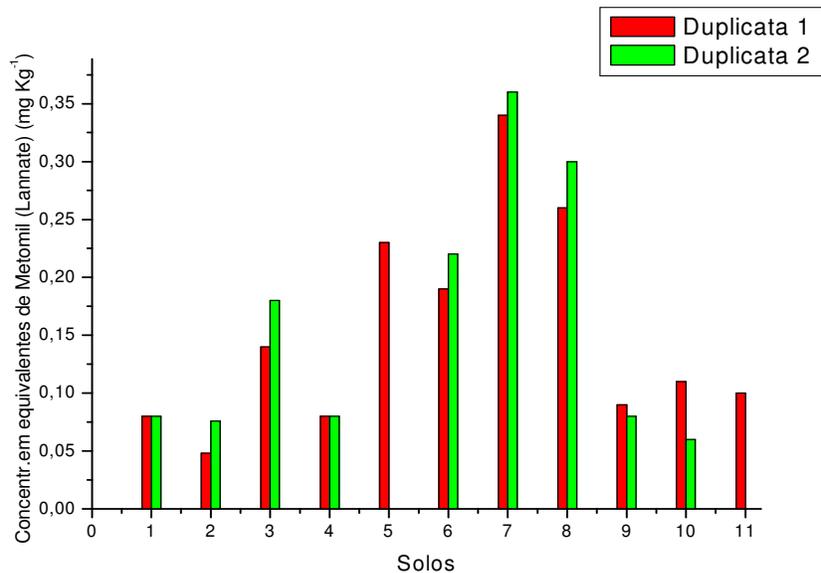


Figura 36 – Concentração de compostos anticolinérgicos totais (Lannate- Du Pont) em duplicatas de amostras de solo (não fortificadas) dos 11 pontos de coleta.

A Tabela 38 mostra as concentrações médias de compostos anticolinérgicos totais, expressas em equivalentes de metomil (Lannate), encontradas nas amostras de solo agrícola não fortificadas e seus respectivos históricos de uso. Observa-se as maiores concentrações nas áreas de cultura de beterraba e couve-flor (pré-colheita), refletindo o recente manejo destes pesticidas, principalmente na cultura mais desenvolvida onde é maior a preocupação do agricultor com o ataque de pragas antes da colheita por conta da comercialização do produto (couve-flor). A área de pastagem e a área sem cultivo (margem do rio São Lourenço) apresentaram níveis destas substâncias, indicando possíveis vias de dispersão à deriva e/ou irrigação, por exemplo. Para a área de alternância de culturas, apesar de estar em pousio durante a coleta, pode sofrer o efeito da maior adsorção desses produtos à cobertura vegetal do solo já que é reconhecida sua adsorção ao material orgânico.

Tabela 38 – Perfil de manejo das áreas de amostragem dos solos na região de Campestre/Baixada de Salinas.

Solo	Histórico	Conc. média duplicata (mg Kg ⁻¹)
Solo 1	Pastagem	0,08
Solo 2	Pousio longo (mais de um ano)	0,06 (0,02)
Solo 3	Alternância de manejo orgânico e convencional	0,16 (0,03)
Solo 4	Margem direita do rio São Lourenço (sem cultivo)	0,08
Solo 5	Couve-flor (pós-colheita)	0,23
Solo 6	Couve-flor (pré-colheita)	0,21 (0,02)
Solo 7	Couve-flor (pré-colheita)	0,35 (0,01)
Solo 8	Beterraba	0,28 (0,03)
Solo 9	Salsa	0,09 (0,01)
Solo 10	Couve-flor (colheita)	0,09 (0,04)
Solo 11	Pousio curto (menos de um ano)	0,05 (0,07)

A Tabela 39 apresenta os resultados das análises das amostras de solos agrícolas fortificadas.

As concentrações de metomil obtidas em cada sub-amostra (triplicata) foram determinadas subtraindo-se as médias encontradas nas respectivas amostras sem fortificação. As concentrações de metomil dos diferentes solos estão representadas também na Figura 37.

Tabela 39 – Concentração de metomil Lannate - Du Pont) nas amostras de solo fortificadas com 1 mg Kg⁻¹, indicando média e desvio padrão.

Amostras	Concentração (MG Kg ⁻¹)			MÉDIA (d.p.)	% Recuperação
Solo 1	0,81	0,66	0,71	0,72 (0,08)	72%
Solo 2	0,88	0,82	0,24	0,65 (0,35)	65%
Solo 3	1,24	0,86	0,94	1,01 (0,20)	101%
Solo 4	1,03	0,83	0,82	0,89 (0,12)	89%
Solo 5	0,23	0,74	0,91	0,63 (0,35)	63%
Solo 6	0,87	-	0,91	0,59 (0,51)	59%
Solo 7	0,68	0,42	1,02	0,71 (0,30)	71%
Solo 8	0,84	0,95	0,14	0,64 (0,44)	64%
Solo 9	0,93	0,75	0,94	0,87 (0,11)	87%
Solo 10	1,09	1,00	0,96	1,02 (0,07)	102%
Solo 11	1,09	0,76	0,93	0,93 (0,17)	93%

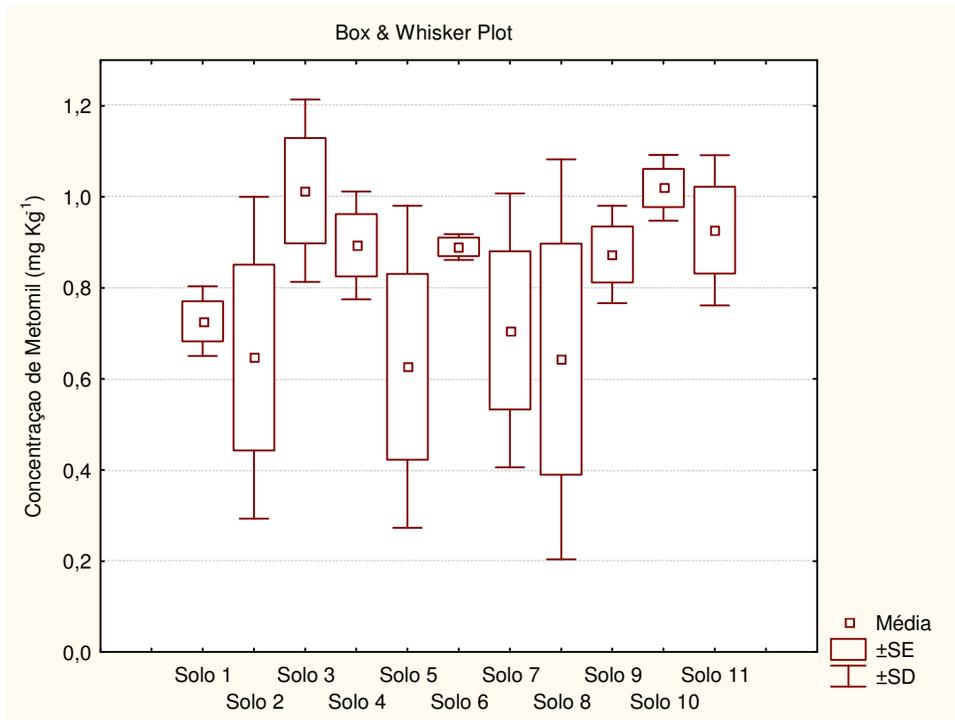


Figura 37 – Representação da média, desvio e erro padrão da concentração de metomil recuperada nas triplicatas das amostras de solos fortificados.

O teste de normalidade de Kolmogorov, com D estatístico (0,179) menor que o valor tabelado para $n=11$ e $p=0,05$, indica a distribuição normal dos dados de concentração, confirmado pelo gráfico normal de probabilidade (Figura 38).

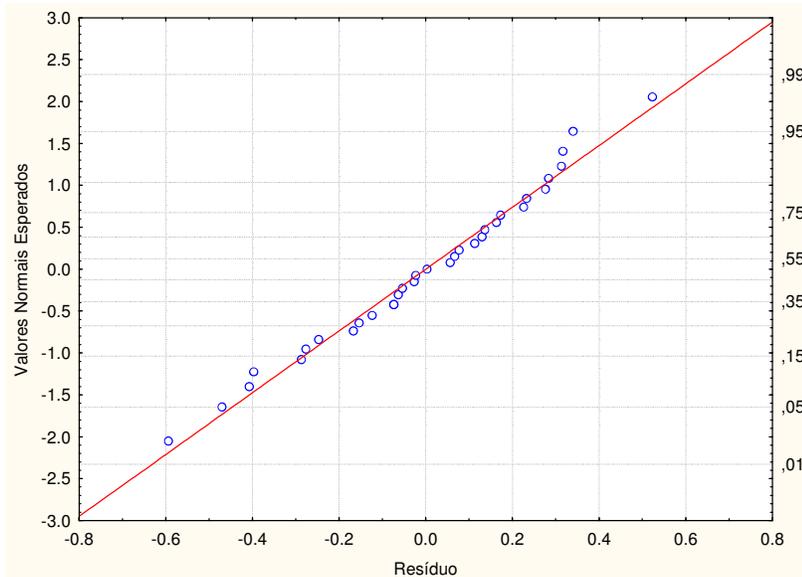


Figura 38 – Gráfico normal de probabilidade evidenciando a distribuição normal dos dados de concentração de metomil encontrados nas amostras de solos.

Para verificar se as concentrações de metomil encontradas nas replicatas das amostras dos diferentes solos apresentam variações significativas, aplicou-se a análise de variância com o conjunto de dados da Tabela 40, sem a exclusão de nenhum valor de acordo com o teste de rejeição unilateral utilizado (Teste de Grubbs).

Tabela 40 – ANOVA (Fator duplo sem repetição) das concentrações dos 11 tipos de solos fortificados com metomil (Lannate).

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Sub-amostras	0,29	2	0,15	1,53	0,24	3,49
Solos	1,25	10	0,12	1,33	0,28	2,35
Erro	1,88	20	0,09			
Total	3,42	32				

Apesar das diferenças entre as concentrações do metilcarbamato nos diferentes solos não serem significativas (Tabela 40), é importante notar que as

menores recuperações aconteceram em amostras de solos argilosos e as maiores nos solos de granulometria maior.

As menores recuperações de metomil, e também os maiores desvios, são das amostras de solos argilosos (solo 2, 5 e 8). Particularmente, para as amostras de solo 8, 10, 11 e 12, pode-se somar o efeito de dissolução da fração orgânica do solo por conta de altos teores de fósforo, indicando adubação recente.

Baixas recuperações também podem estar relacionadas aos valores de acidez potencial, representada, neste caso, majoritariamente pela concentração de H^+ adsorvido aos sítios de troca catiônica, como observado no solo 5. De acordo com Yang e colaboradores (2005), as espécies catiônicas, substitutas dos prótons nos sítios de troca das superfícies coloidais, diminuem sua disponibilidade à adsorção de moléculas de metomil. Dessa forma, maior quantidade de prótons adsorvidos indica maiores chances de adsorção, já que os íons H^+ são facilmente deslocados pelas moléculas deste pesticida.

Boivin e colaboradores (2005), em estudos de adsorção de cinco pesticidas em 13 tipos de solos, concluíram que as adsorções dependeram do teor de matéria orgânica total e não do tipo de substância húmica presente. Neste caso, contrariamente, os diferentes valores de porcentagem de carbono orgânico não causaram diferenças significativas nas recuperações. Porém, segundo Primavesi (1990), a razão C/N é o verdadeiro indicador do grau de decomposição do material orgânico no solo. Quanto menor for esta razão, mais avançado é o estado de decomposição, menor o tamanho destes colóides, maior sua área de superfície carregada e portanto, maior o CTC e o poder de adsorção.

O principal componente de cargas negativas, a matéria orgânica, que mostrou valores muito próximos em todas as amostras, determinou a proximidade entre os valores de recuperação.

Em tipos de solo com a mesma mineralogia se observam diferentes interações com o pesticida. O teor de carbono total de um solo não considera a natureza e a localização da matéria orgânica. Esta pode estar inacessível às moléculas de pesticida se estiver dentro de partículas húmicas, sólidas ou agregados de argila, reduzindo seu nível efetivo de carbono orgânico no solo (Skjemstad ET a., 19996).

4.5 Teste de armazenamento e conservação das amostras

4.5.1 Mata primária (solo florestal)

A Tabela 41 mostra os resultados dos testes de preservação e armazenamento para as amostras de solo florestal fortificada. Os resultados são apresentados em porcentagem média de recuperação de metomil (Lannate – Du Pont) para as análises das replicatas realizadas nas três diferentes temperaturas (4 °C, 20 °C e -15 °C) e em períodos de tempo de 24 horas e sete dias. É importante ressaltar que as amostras não contaminadas não acusaram inibição de enzima acetilcolinesterase durante o tempo de incubação.

Tabela 41 – Porcentagem de recuperação de metomil (Lannate) em solo florestal fortificado.

1º Dia	2º Dia			7º Dia		
	20 °C	- 4 °C	- 15 °C	20 °C	- 4 °C	-15 °C
79,36 (2,41)	78,59	83,95	84,77	47,54	60,41	49,92
91,81(3,72)	86,06	83,95	77,50	38,02	57,81	54,67
92,63 (8,29)	87,45	88,44	80,39	45,59	45,59	49,92
87,93 (7,44)	84,03 (4,77)	85,45 (2,59)	80,89 (3,66)	43,72 (5,03)	54,60 (7,91)	51,50 (2,74)

Verifica-se que após 24 horas de acondicionamento da amostra contaminada com 1 mg Kg⁻¹ de metomil (Lannate), a concentração recuperada apresentou maior perda sob a condição de -15°C, se comparada com a recuperação imediatamente após à evaporação do solvente da amostra. As determinações feitas sete dias após a contaminação mostraram diminuição nas três condições de estocagem, principalmente para a temperatura de 20 °C.

Verifica-se que não houve diferenças estatisticamente significativas entre as concentrações das amostras analisadas imediatamente após a fortificação, ou seja, entre as amostras do primeiro dia (Tabela 42).

Tabela 42 – ANOVA (fator único) das determinações de concentração de metomil (Lannate) na amostra de solo florestal contaminado na determinação antes da conservação.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	221.04	2	110.52	3.75	0.15	9.55
Dentro dos grupos	88.41	3	29.47			
Total	309.44	5				

Comparou-se os valores de concentração de metomil nas amostras mantidas por 24 horas nas três diferentes temperaturas de armazenamento através de ANOVA (fator duplo sem repetição), como indica a Tabela 43.

Tabela 43 – ANOVA (fator duplo sem repetição) para recuperações de metomil nas triplicatas das amostras conservadas nas três temperaturas (por 24 horas).

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
triplicata	17.49	2	8.74	0.51	0.63	6.94
temperatura	32.85	2	16.42	0.96	0.45	6.94
Erro	68.16	4	17.04			
Total	118.50	8				

A análise de variância não indica diferença significativa nas porcentagens de recuperação de metomil no solo florestal fortificado para as três temperaturas de armazenamento, 24 horas após o armazenamento. Também não se verificou variações significativas com relação às determinações feitas após a contaminação, como mostrado na Tabela 44 e representado na figura Figura 39.

Tabela 44 – ANOVA (fator duplo) das recuperações de metomil nas determinações imediatas e após 24 horas de armazenagem (nas três temperaturas).

	SS	Degr. of	MS	F	p
Intercepto	58348,47	1	58348,47	1624,52	0,00
Dia	30,42	1	30,42	0,85	0,38
Temperatura	32,85	2	16,42	0,457	0,64
Erro	395,09	11	35,92		

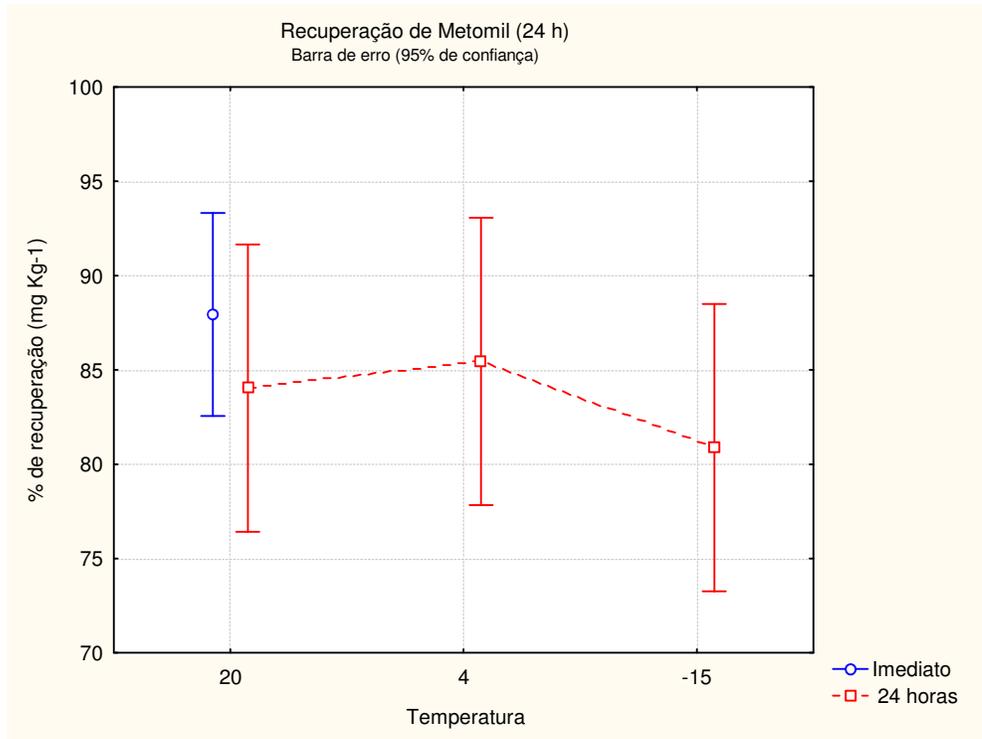


Figura 39 – Gráfico da porcentagem de recuperação de metomil após 24 horas de armazenamento sob as três condições de temperaturas.

Nas determinações feitas nas sub-amostras armazenadas nas três temperaturas durante sete dias, as variações encontradas não se mostraram significativamente diferentes para as três temperaturas de acondicionamento (Tabela 45).

Tabela 45 - ANOVA (fator único) das recuperações de metomil das amostras conservadas a três temperaturas durante sete dias.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
triplicata	47.11	2	23.55	0.65	0.57	6.94
Temperatura	188.80	2	94.40	2.62	0.18	6.94
Erro	143.76	4	35.94			
Total	379.68	8				

Ao se comparar os resultados de porcentagem de recuperação de metomil nos solos obtidos das análises realizadas após 24 horas e após uma semana da fortificação das amostras, se observou diferenças significativas para as três condições de armazenamento, como confirmado pela análise ANOVA (Tabela 46) e mostrado no gráfico da Figura 40.

Tabela 46 – ANOVA (fator duplo sem repetição) das recuperações de metomil nas amostras armazenadas por 24 horas e sete dias nas três temperaturas.

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Linhas	6,27	2	3,13	0,11	0,89	4,10
Colunas	5274,75	5	1054,95	39,03	3,03184E-06	3,32
Erro	270,26	10	27,02			
Total	5551,28	17				

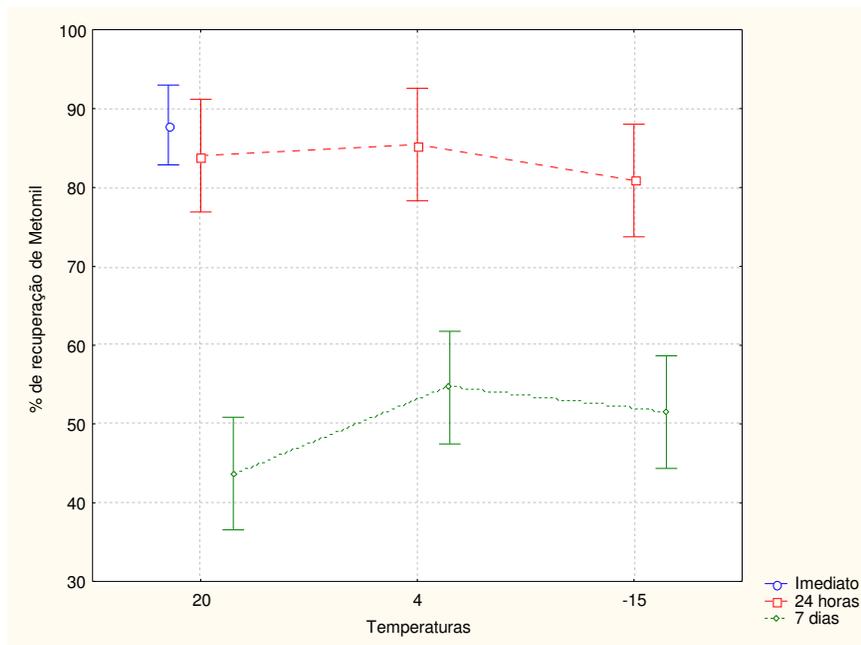


Figura 40 – Gráfico da porcentagem de recuperação de metomil (Lannate) durante os três dias de conservação nas três temperaturas propostas.

4.5.2 Área agrícola

A Tabela 47 mostra os resultados dos testes de preservação e armazenamento para as amostras de solo da área agrícola fortificado. Os resultados são apresentados em porcentagem média de recuperação de metomil (Lannate – Du Pont) para as análises das replicatas realizadas nas três diferentes temperaturas (4 °C, 20 °C e –15 °C) e em períodos de tempo de 24 horas e sete dias.

Tabela 47 – Porcentagem de recuperação de metomil (Lannate) em solo agrícola por triplicata armazenada nas três temperaturas.

1º Dia	2º Dia			7º Dia		
	20 °C	- 4 °C	- 15 °C	20 °C	- 4 °C	-15 °C
90,84	123,76	118,19	113,02	83,98	73,99	30,99
89,21	118,76	118,19	109,63	83,98	80,42	24,42
96,03	119,62	24,64	-	133,33	73,10	11,95
	120,71 (2,67)	87,01 (54,01)	111,33 (2,40)	100,43 (28,49)	75,84 (3,99)	22,45 (9,67)

Nas sub-amostras do solo agrícola não houve diferenças significativas nas variações das concentrações obtidas logo após sua contaminação, como confirma o teste de variância da Tabela 48.

Tabela 48 – ANOVA (fator único) para comparação das determinações de metomil, imediatamente após a contaminação.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	50.78	2	25.39	0.47	0.66	9.55
Dentro dos grupos	161.88	3	53.96			
Total	212.66	5				

Após 24 horas de armazenamento, não se verificou variações significativamente diferentes entre as sub-amostras sob as três temperaturas consideradas, como confirma a análise de variância (Tabela 49).

Tabela 49 – ANOVA (fator duplo sem repetição) das recuperações de metomil 24 horas de armazenagem em três temperaturas.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Linhas	215.28	2	107.64	1.81	0.28	6.94
Colunas	181.71	2	90.85	1.52	0.32	6.94
Erro	238.37	4	59.59			
Total	635.36	8				

Após sete dias de conservação, houve diferenças nas recuperações das amostras acondicionadas nas três diferentes temperaturas, como mostra ANOVA (Tabela 50).

Tabela 50 – ANOVA (fator duplo sem repetição) das recuperações de metomil em amostra com sete dias de armazenagem

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
triplicatas	20.38	2	10.19	0.15	0.86	6.94
Temperatura	4439.26	2	2219.63	32.97	0.00	6.94
Erro	269.25	4	67.31			
Total	4728.89	8				

Sob temperatura de -15°C , observou-se queda significativa na porcentagem de recuperação de metomil em relação às recuperações do pesticida nas amostras conservadas às temperaturas de 20°C e 4°C , como indica a Figura 41.

Observa-se valores maiores de recuperação 24 horas após a contaminação para a temperatura de 20°C . Isso pode ser resultado da dessorção do metomil pela dissolução da fração orgânica do solo em vista do manejo recente de fosfatagem. Estudos de Nóbrega e colaboradores (2005) registram maiores recuperações de pesticidas não iônicos em solos com este tipo de manejo químico.

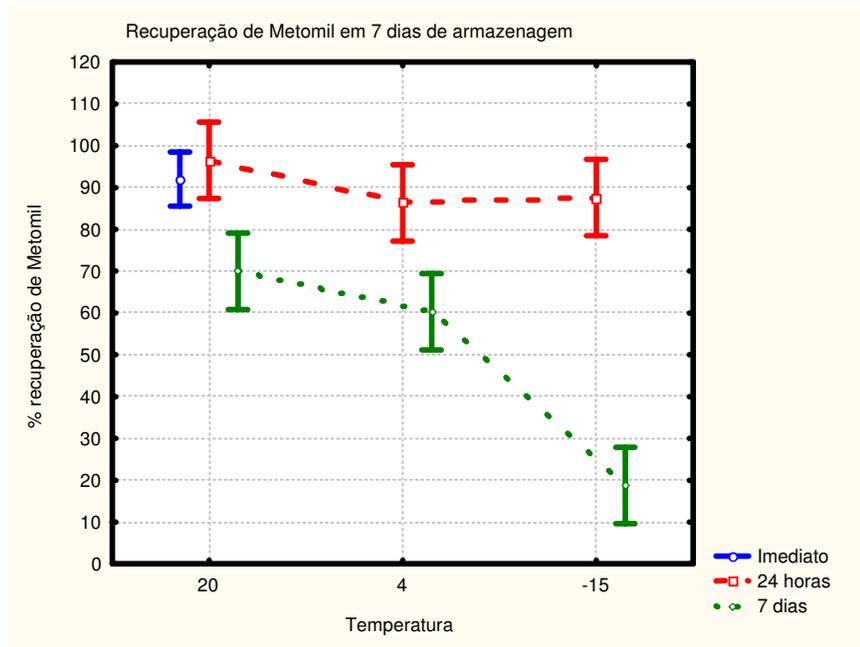


Figura 41 – Gráfico das porcentagens de recuperação de metomil (Lannate) nas amostras de solo agrícola fortificadas analisadas no dia 1, após 24 horas e uma semana de armazenamento, sob três temperaturas.

Em solução aquosa, o maior fator de relevância para a estabilidade do metomil é o pH. Já, em solos, a proporção das frações minerais, os teores de matéria orgânica e também de outros compostos orgânicos e inorgânicos presentes podem influenciar de forma mais acentuada a conservação do pesticida. Isto ocorre devido a possibilidades de interações com a matriz, que podem variar, consideravelmente, as vias de degradação e as perdas deste metilcarbamato.

A amostra sem fortificação também passou pelas mesmas condições de armazenagem para servir como controle (Tabela 51).

Tabela 51 – Concentração de metomil das amostras de solo agrícola (sem fortificação).

1º Dia	2º Dia			7º Dia		
	20 °C	- 4 °C	- 15 °C	20 °C	- 4 °C	- 15 °C
0,27	0,26	0,25	0,18	0,22	0,18	0,04
0,24	0,24	0,23	0,23	0,15	0,23	0,02
0,24	0,22	0,23	0,17	0,15	0,17	0,04
0,25	0,24	0,24	0,19	0,17	0,19	0,03
(0,02)	(0,02)	(0,02)	(0,03)	(0,04)	(0,03)	(0,01)

Pelo fato de ter sido verificada a presença de metilcarbamatos, realizou-se análise de variância (Figura 42) para acompanhamento da estabilidade dessas amostras com menores concentrações do metilcarbamato no mesmo tipo de solo.

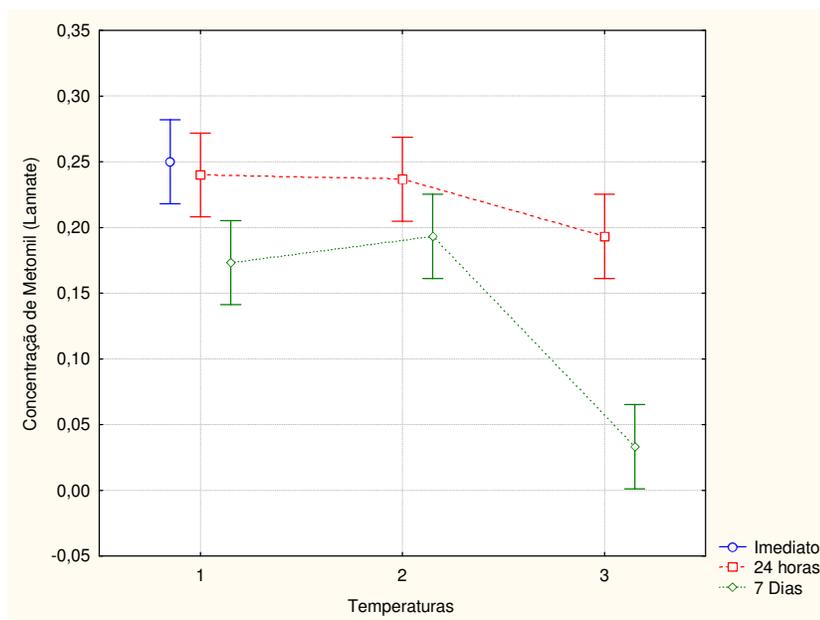


Figura 42 – Gráfico da concentração das sub-amostras de solos (sem fortificação) analisadas no dia 1, após 24 horas e uma semana de armazenamento, sob três temperaturas. Barra de erro com 95% de confiança.

4.5.2.1 Comparação entre as amostras dos dois solos

Na comparação entre as concentrações de metomil recuperadas no sétimo dia de armazenamento, houve diferença significativa entre as três condições de temperatura, como indicada na Tabela 52 – ANOVA (fatorial) para comparação

das concentrações de metomil das amostras dos dois solos nas três diferentes temperaturas (no 7º dia).

Tabela 52 – ANOVA (fatorial) para comparação das concentrações de metomil das amostras dos dois solos nas três diferentes temperaturas (no 7º dia).

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>
Intercepto	44645,81	1	4465,81	1115,13	0,00
SOLO	0,35	1	0,35	0,00	0,93
TEMPERATURA	1938,89	2	969,44	24,21	0,00
SOLO * TEMPERATURA	2689,41	2	1344,70	33,59	0,00
ERRO	480,44	12	40,04		

A análise de variância fatorial nos permite identificar diferenças estatisticamente significativas para as concentrações observadas nas amostras de solo florestal e agrícola acondicionadas nas três temperaturas e diferenças nos valores da interação solo-temperatura (Figura 43).

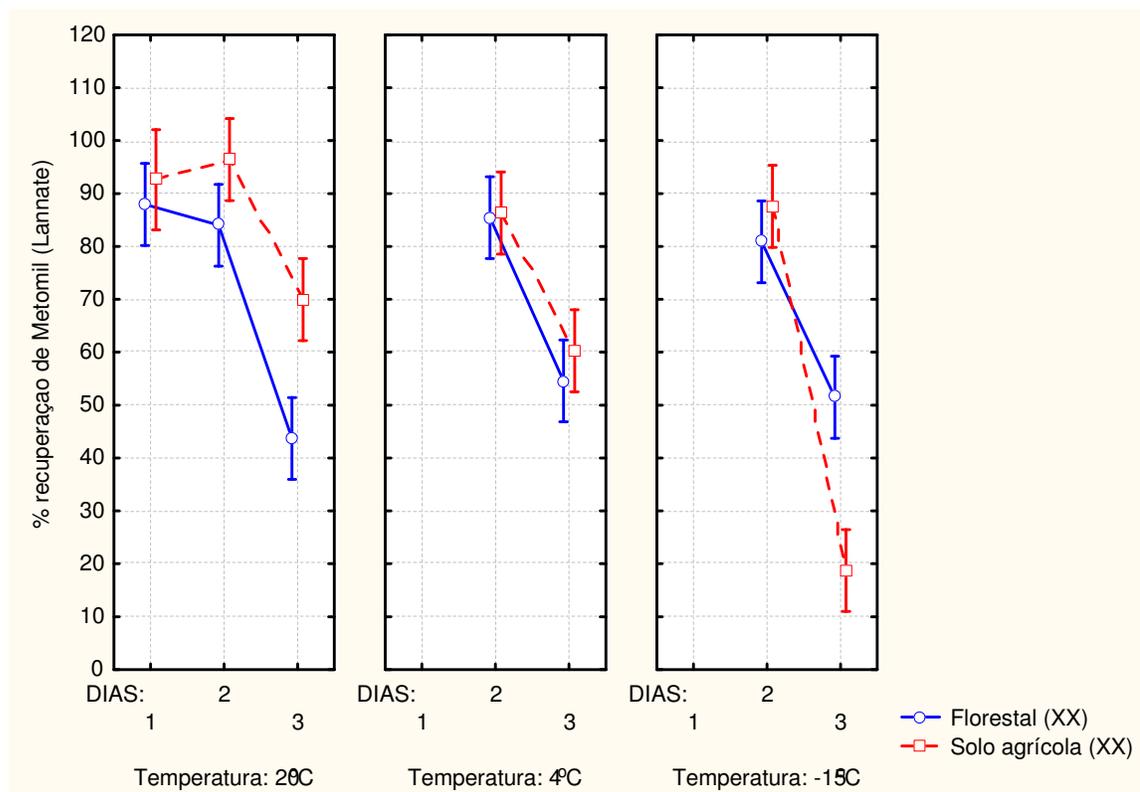


Figura 43 – Gráfico da porcentagem de recuperação de metomil (Lannate) em amostras de solo florestal e agrícola analisadas no dia 1, após 24 horas e uma semana de armazenamento, sob três temperaturas.

Em função das diferenças dos dois solos para parâmetros como teor de H^+ , porcentagem de Carbono Orgânico e porcentagem de saturação em bases, é possível considerar que estes parâmetros podem ser decisivos para definir os tipos de interações entre o pesticida e a matriz, podendo causar as diferenças de recuperação encontradas no intervalo de sete dias.

O solo agrícola (fortificado), que apresenta maior saturação em bases e menor concentração de H^+ , pode ter dificultado a adsorção do metomil à sua fração argilo-húmica pela falta de sítios de adsorção disponíveis. Ao mesmo tempo, o manejo com fertilizantes e corretivos adicionam íons próprios da fertilidade para também se adsorvem na matriz, além de diminuir a concentração de H^+ , que tem se mostrado facilmente deslocável quando em presença de metomil em sedimento.

Portanto, o pesticida estaria mais facilmente extraível, diferentemente do solo florestal (contaminado) que apresenta menores valores de saturação dos sítios ativos de adsorção, além de maior concentração de H^+ que pode ser prontamente deslocado para favorecer a adsorção deste metilcarbamato à matriz e menores teores de fósforo trocável.

O comportamento do pesticida em solução aquosa, descrito pela Du Pont para Lannate em um intervalo de três dias, considera o pH decisivo na estabilidade do composto em diferentes temperaturas. Porém, em matrizes sólidas, como alimentos e solos, as moléculas estão sujeitas a um número maior de interações e estes fatores são determinantes. É o caso das superfícies carregadas dos solos que tornam as moléculas indisponíveis aos processo de degradação, principalmente os microbiológicos.

Realmente, o que conseguimos determinar é a concentração extraível de metomil (Lannate) em dois tipos de solos, o que não nos permite afirmar que as diminuições encontradas nas sucessivas determinações sejam decorrentes da degradação química e/ou biológica do composto, pois o termo dissipação tem sido usado preferencialmente para expressar a diminuição na quantidade de pesticida no solo em função do tempo. Os métodos utilizados na determinação da quantidade remanescente dos compostos, na maioria dos casos, não distinguem degradação propriamente dita e volatilização, formação de resíduo ligado e demais processos que reflitam em diminuição das recuperações desses compostos (Lavorenti e colaboradores, 2003). Outros processos igualmente importantes acontecem simultaneamente, como a formação de resíduo-ligado, que torna a molécula orgânica em questão não-extraível.

Na maioria dos estudos publicados sobre a conservação de amostras de diferentes solos fortificados com carbamatos (inclusive metomil) não se verifica diminuições nas recuperações em todos os casos.

Sanches-Brunete e colaboradores (2003) conservaram amostras de solo fortificadas com metomil por 48 horas, a 4°C, com a intenção de avaliar a influência do tempo de residência deste pesticida no processo de extração. A primeira determinação das amostras (solos recentemente contaminados) apresentou taxas de recuperação de 92% para uma concentração de 0,5 µg g⁻¹, de 90% para a concentração de 0,1 µg g⁻¹ e 87% para 0,01 µg g⁻¹, e, após 48 horas, o artigo relata recuperações em torno de 80%.

Caballo-Lopes e Castro (2003) estocaram amostras fortificadas também a 4°C, na ausência de luz, por três meses, para avaliar semanalmente a estabilidade do metomil no solo contaminado, utilizando o procedimento descrito pelo método da EPA. Os resultados mostraram recuperações similares com desvio padrão menor que 4%, demonstrando a estabilidade do solo durante esse tempo.

Sun e Lee (2003) fortificaram solo com propoxur, outro pesticida metilcarbamato, e mantiveram a amostra armazenada por 60 dias. Segundo os autores, a intenção era simular possíveis interações com a matriz que ocorrem em amostras ambientais ao longo do tempo de residência. Comparando os resultados das determinações feitas utilizando HPLC em solos recentemente contaminados e os armazenados, as recuperações obtidas pelos métodos de extração utilizados (extração assistida por microondas – microwave-assisted extraction -“MAE”) e a extração em fluido supercrítico, constatou-se a diminuição de 8% e 21% nos solos armazenados (“envelhecidos”), respectivamente.