

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
GOIÁS
CÂMPUS ITUMBIARA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

LIDIANE SIMÕES

**ESTUDO DA LIXIVIAÇÃO DO CARBARIL SOB A INFLUÊNCIA DE
CHUVA ÁCIDA**

ITUMBIARA-GO

2021



INSTITUTO FEDERAL
Goiás

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA PRÓ-
REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
SISTEMA INTEGRADO DE BIBLIOTECAS

TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAÇÃO NO REPOSITÓRIO DIGITAL DO IFG - ReDi IFG

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610/98, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, a disponibilizar gratuitamente o documento no Repositório Digital (ReDi IFG), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, em formato digital para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IFG.

Identificação da Produção Técnico-Científica

- | | |
|--|---|
| ☐ Tese | ☐ Artigo Científico |
| ☐ Dissertação | ☐ Capítulo de Livro |
| ☐ Monografia – Especialização | ☐ Livro |
| ☒ TCC - Graduação | ☐ Trabalho Apresentado em Evento |
| ☐ Produto Técnico e Educacional - Tipo: _____ | |

Nome Completo do Autor: **Lidiane Simões**

Matrícula: **20172040030205**

Título do Trabalho: **Estudo da lixiviação do carbaril sob a influência de chuva ácida.**

Autorização - Marque uma das opções

- ☐ Autorizo disponibilizar meu trabalho no Repositório Digital do IFG (acesso aberto);
- ☒ Autorizo disponibilizar meu trabalho no Repositório Digital do IFG somente após a data 15/12/2022 (Embargo);
- ☐ Não autorizo disponibilizar meu trabalho no Repositório Digital do IFG (acesso restrito).

Ao indicar a opção **2 ou 3**, marque a justificativa:

- ☐ O documento está sujeito a registro de patente.
☒ O documento pode vir a ser publicado como livro, capítulo de livro ou artigo.
☐ Outra justificativa: _____

DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

O/A referido/a autor/a declara que:

- o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
- obteve autorização de quaisquer materiais inclusos no documento do qual não detém os direitos de autor/a, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
- cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás.

Itumbiara-GO, 14/12/2021.
Local Data

Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais

LIDIANE SIMÕES

**ESTUDO DA LIXIVIAÇÃO DO CARBARIL SOB A INFLUÊNCIA DE
CHUVA ÁCIDA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Licenciatura em
Química do Instituto Federal de Educação, Ciência
e Tecnologia de Goiás (IFG), Câmpus Itumbiara,
como parte dos requisitos para a conclusão do
Curso de Licenciatura em Química e obtenção do
título de licenciado em Química.

Área de concentração: Química Analítica

Orientador(a): Prof.^a Dra. Simone Machado
Goulart

Coorientador(a): Ms. Adilson Correia Goulart

ITUMBIARA-GO

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

S593e

Simões, Lidiane

Estudo da lixiviação do carbaril sob a influência de chuva ácida. Lidiane Simões. -- Itumbiara, 2021.

31 p. : il.

Trabalho de conclusão de curso (Licenciatura em Química) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Câmpus Itumbiara, 2021.

Orientador: Prof^a Dr^a Simone Machado Goulart

1. Produtos químicos agrícolas 2. Lixiviação. 3. Chuva ácida.

I. Título. II. Goulart, Simone Machado. III. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás.

CDD632.951

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás
Biblioteca Maria Gabriela Pacheco Pardey / Câmpus Itumbiara
Bibliotecária: Rosiane Gonçalves de Lima CRB1/1684



INSTITUTO FEDERAL
Goiás

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS
CÂMPUS ITUMBIARA

LIDIANE SIMÕES

ESTUDO DA LIXIVIAÇÃO DO CARBARIL SOB A INFLUÊNCIA DE CHUVA ÁCIDA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Banca examinadora do Curso de Licenciatura em Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás (IFG), Câmpus Itumbiara, como parte dos requisitos para a conclusão do Curso de Licenciatura em Química e obtenção do título de licenciado em Química.

Área de concentração: Química Analítica.

Aprovado em 17 de novembro de 2021.

(Assinado eletronicamente)

Profa. Dra. Simone Machado Goulart
Orientadora - IFG – Câmpus Itumbiara

(Assinado eletronicamente)

Esp. Camila Faria Silva
IFG - Câmpus Itumbiara

(Assinado eletronicamente)

Profa. Ma. Patrícia Lopes de Oliveira
IFG - Câmpus Itumbiara

ITUMBIARA - GO
2021

Documento assinado eletronicamente por:

- CAMILA FARIA SILVA, CAMILA FARIA SILVA - CODIGO - TERMO - PROFISSIONAL LIBERAL (52816440000115), em 30/11/2021 15:06:52.
- Patrícia Lopes de Oliveira, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLÓGICO, em 29/11/2021 16:19:12.
- Simone Machado Goulart, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLÓGICO, em 29/11/2021 09:36:07.

Este documento foi emitido pelo SUAP em 28/11/2021. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse https://suap.ifg.edu.br/autenticar_documento/ e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 223237

Código de Autenticação: 3f857db645



AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida.

A toda minha família pelo apoio, paciência e estímulo em todos os momentos para que o sonho da graduação se tornasse uma realidade.

A orientadora Simone Machado Goulart e o Coorientador Adilson Correia Goulart pelo incentivo, parceria e excelente contribuição nesse projeto.

Ao Instituto Federal de Goiás – Campus Itumbiara pelo ambiente de pesquisa.

Aos meus colegas que de alguma forma contribuíram positivamente durante a longa caminhada acadêmica.

RESUMO

A utilização de agrotóxicos é um tema bastante polêmico e muito preocupante porque de um lado estão as práticas do agronegócio um setor econômico fundamental considerado um dos propulsores da economia brasileira. E do outro lado está o problema da utilização desenfreada desses produtos visando lucro e que causam sérios riscos ao meio ambiente e aos seres humanos. Além da excessiva utilização, existem outros problemas como a fragilidade da legislação brasileira que favorece a aprovação de centenas de registros de agrotóxicos para fabricação e uso no país, esses e outros problemas contribuíram significativamente para que o nosso país lidere o *ranking* mundial de utilização de agrotóxicos. O carbaril é um inseticida que está entre os mais utilizados no país devido a sua indicação para diversos tipos de lavouras e seu grau de toxicidade para o meio ambiente é alto. Além dos riscos causados pela aplicação desse produto, outro problema pode agravar ainda mais a contaminação do solo e da água, a chuva ácida que está cada vez mais frequente principalmente nos grandes centros urbanos, devido à grande demanda de indústrias, mas também pode se estender no entorno dessas áreas pela ação dos ventos. Considerando a grande utilização desse inseticida em culturas e a carência de conhecimento sobre os efeitos desse princípio ativo no meio ambiente sob chuva ácida, propôs-se como objetivo dessa pesquisa analisar em laboratório o potencial de lixiviação do carbaril em colunas de solo em duas faixas de pH: pH=4 e pH=5. Para a realização das análises foram preenchidas colunas de solo, do tipo latossolo vermelho e aplicadas doses do princípio ativo carbaril, com base nas recomendações do produto comercial SEVIN®. Posteriormente, foram simuladas, no topo de cada coluna, precipitações com os valores de pH=4 e pH=5. Após a simulação de precipitação, amostras de solo foram coletadas ao longo do perfil da coluna (0-20 cm; 25-35 cm e 35-45 cm) de profundidade. Utilizou-se da extração sólido-líquido com partição a baixa temperatura (ESL-PBT) e análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para determinar a concentração do carbaril presente no solo. As análises foram feitas e os métodos utilizados se mostraram eficientes apresentando resultados satisfatórios. O carbaril sob condições de chuva ácida simulada (pH 4,0) demonstrou potencial de lixiviação maior (25-35 cm) em comparação ao pH normal de chuva (5,0) que permaneceu em profundidades menores (0-20 cm), indicando que o grau de acidez pode favorecer a lixiviação do carbaril.

Palavras-Chave: Carbaril, Lixiviação, Agrotóxicos, Chuva ácida.

ABSTRACT

The use of pesticides is a very controversial and very worrying topic because on the one hand there are agribusiness practices, a fundamental economic sector considered one of the driving forces of the Brazilian economy. On the other side is the problem of the unbridled use of these products for profit and that cause serious risks to the environment and human beings. In addition to excessive use, there are other problems such as the weakness of Brazilian legislation that favors the approval of hundreds of pesticide records for manufacturing and use in the country, these and other problems significantly contributed to our country leading the world ranking of pesticide use. Carbaryl is an insecticide that is among the most used in the country due to its indication for different types of crops and its toxicity level for the environment is high. In addition to the risks caused by the application of this product, another problem can further aggravate the contamination of soil and water, the acid rain that is increasingly frequent, especially in large urban centers, due to the great demand from industries, but it can also extend around these areas by the action of the winds. Considering the great use of this insecticide in crops and the lack of knowledge about the effects of this active principle in the environment under acid rain, the objective of this research was to analyze in the laboratory the leaching potential of carbaryl in soil columns in two bands of pH=4 and pH=5. To carry out the analysis, soil columns, of the red oxisol type, were filled and doses of the active principle carbaryl were applied, based on the recommendations of the commercial product SEVIN®. Subsequently, precipitations with pH=4 and pH=5 values were simulated at the top of each column. After the precipitation simulation, soil samples were collected along the column profile (0-20 cm; 25-35 cm and 35-45 cm) in depth. Solid-liquid extraction with low temperature partitioning (SLE-LTP) and analysis by high performance liquid chromatography (HPLC) were used to determine the concentration of carbaryl present in the soil. The analyzes were carried out and the methods used proved to be efficient with satisfactory results. Carbaryl under acidic rain conditions (pH 4.0) showed higher leaching potential (25-35 cm) compared to normal rain pH (5.0), which remained at lower depths (0-20 cm), indicating that the degree of acidity can favor the leaching of carbaryl.

Keywords: Carbaryl, Leaching, Pesticides, Acid rain.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01 - Destino dos agrotóxicos no solo.....	13
Figura 02 - Fórmula Estrutural do carbaril.....	14
Figura 03 - Preparação das colunas de solo.....	18
Figura 04 - Preparação da cauda de carbaril.....	19
Figura 05 - Ajuste do pH para simulação de chuva ácida.....	19
Figura 06 - Adição do solvente acetonitrila.....	20
Figura 07 - Agitação por meio de vórtex.....	21
Figura 08 - Partição a baixa temperatura	21
Figura 09 - Curva analítica de equação da reta.....	22
Figura 10 - Cronograma, tempo de retenção do carbaril.....	23
Figura 11 - Cronograma da coluna de pH 4.....	24
Figura 12 - Cronograma da coluna de pH 5.....	25

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Concentrações de carbaril encontradas nas colunas e perfis do solo.....	26
--	----

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	08
1.1	Objetivos.....	10
1.2	Justificativa.....	11
2	REFERENCIAL TEÓRICO	12
2.1	Agrotóxicos.....	12
2.2	Grupo dos carbamatos.....	13
2.3	Carbaril.....	14
2.4	Latossolo vermelho.....	15
2.5	Lixiviação.....	16
2.6	Chuva ácida.....	16
2.7	Métodos de análise de agrotóxicos em solo.....	16
3	MATERIAL E MÉTODOS	17
3.1	Preparação das colunas de solo.....	17
3.2	Precipitação e coleta de amostras.....	19
3.3	ESL-PBT e análises cromatográficas.....	20
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	22
4.1	Análises cromatográficas.....	22
4.1.1	Curva analítica.....	22
4.1.2	Identificação do Carbaril.....	23
4.1.3	Precipitação com valor de pH=4.....	23
4.1.4	Precipitação com valor de pH=5.....	24
4.1.5	Concentrações de Carbaril nas colunas de solo.....	25
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	26
	REFERÊNCIAS	27

1 INTRODUÇÃO

O uso de agrotóxicos na agricultura e os impactos causados na saúde humana são problemas bastante discutidos mundialmente, sobretudo nos países em desenvolvimento. A utilização dos agrotóxicos cresce consideravelmente e o Brasil lidera o *ranking* mundial de consumo desses pesticidas durante a última década, com um crescimento de mercado equivalente a 190%, enquanto o mercado internacional obteve crescimento de 93% (CORCINO et al., 2019).

Para o agronegócio os agrotóxicos são essenciais no processo produtivo para combater as pragas, garantindo melhor produtividade no setor agrícola. A utilização pode ser de diversas formas de acordo com o tratamento adequado ao estágio da cultura e ao nível econômico e tecnológico da propriedade em questão. Porém o uso intensivo de agrotóxicos gera grandes malefícios, como poluição ambiental, intoxicação de trabalhadores rurais e da população sob diversas formas (LEMES-FABIAN et al, 2012).

Em suas pesquisas Vasconcelos e colaboradores (2014) constatou que trabalhadores rurais em contato direto com agrotóxicos no campo, apresentaram alguns tipos de sintomas como: queimação na pele, irritabilidade, tosse, cefaleia, sede, rigidez na nuca, visão turva, vômito, vertigens, insônia e alergia. As pesquisas revelaram que entre os entrevistados 62,5% nunca tiveram nenhum sintoma, porém 37,5% apresentaram sintomas após manipular o produto e 33,33% destes com mais de um dos sintomas descritos acima.

O carbaril (l-naftil N-metilcarbamato) é um inseticida altamente tóxico da classe dos carbamatos, também chamados uretanos, que são compostos orgânicos derivados do ácido carbâmico (compostos nitrogenados) que são capazes de inibir a ação da enzima Acetilcolinesterase. O carbaril é utilizado em diversas culturas como: abacaxi, abóbora, algodão, banana, batata, entre outras e sua aplicação é de forma foliar (aplicação direta nas folhas), geralmente através de pulverizações. Indicado no controle de pragas, agindo nestas através do contato e da ingestão, inibindo a acetilcolinesterase, enzima cuja ação é crucial na propagação do impulso nervoso dos insetos. É um dos inseticidas mais utilizados devido a sua eficiência. Por meio do uso intensificado pode atingir outras áreas, tornando-se um risco ambiental de contaminação do solo, dos alimentos e das águas superficiais ou subterrâneas (ANVISA, 2006).

O solo sofre influência direta com aplicação de agrotóxicos mesmo quando pulverizado de forma foliar nas plantações, principalmente em áreas onde há o manejo inadequado do solo sem a

presença de resíduos orgânicos na superfície, pode acarretar erosão e escoamento superficial agravando também o escoamento de agrotóxicos para cursos d'água e outros locais além do próprio local de aplicação (STEFFEN; STEFFEN; ANTONIOLLI, 2011).

De acordo com Costa e colaboradores (2004), existem propriedades do solo que podem interferir na retenção e na degradação dos agrotóxicos: teor de matéria orgânica; argila, óxidos de ferro e manganês; porosidade; teor de umidade; presença de microrganismos e o potencial hidrogeniônico (pH).

O pH do solo tem uma influência muito grande na absorção de nutrientes que são essenciais às plantas. Um solo ácido possui baixo nível de nutrientes e alto teor de substâncias como Alumínio (tóxico) e Manganês em sua forma ionizada. A utilização de grandes quantidades de agrotóxicos pode interferir na acidez do solo, pois além da toxicidade, muitos apresentam elementos ou componentes potencialmente poluidores, como metais pesados, emulsificantes, surfactantes, entre outros (STEFFEN; STEFFEN; ANTONIOLLI, 2011), que prejudicam o crescimento das plantas e causam poluição das águas subterrâneas através do escoamento, ou seja, a lixiviação.

A lixiviação é uma das formas de transporte dos agrotóxicos pelo solo, que consiste no movimento vertical em direção às camadas inferiores do perfil do solo devido à infiltração da água das chuvas ou irrigação do plantio (SCORZA JR, 2009).

A chuva está diretamente relacionada aos processos de lavagem do solo através do escoamento das águas superficiais para as camadas inferiores. Desta forma, alterações no pH da água das chuvas podem afetar a solubilidade de substâncias presentes no solo. Neste contexto, a chuva ácida tem influência nesses processos e é caracterizada como um problema ambiental que atinge principalmente as áreas industrializadas. Essa acidez está associada à presença de ácidos sulfúrico e nítrico, que são produtos formados a partir da oxidação de compostos de enxofre e nitrogênio emitidos através de processos de queima, especialmente de combustíveis fósseis. Mesmo sem a interferência humana, as águas das chuvas possuem impurezas e o equilíbrio com o CO₂ atmosférico causa uma fraca acidez com pH 5,6, sendo este valor considerado “aceitável” na caracterização da chuva ácida. Porém a chuva ácida quando apresenta valores de pH entre 4,0 e 2,0, considerados valores extremamente ácidos causam diversos prejuízos (SOUZA et al, 2016).

Regiões consideradas não poluídas, também podem apresentar chuva ácida, devido as condições geográficas dos ciclos de enxofre, nitrogênio e água e até mesmo emissões naturais de ácidos carboxílicos (SOUZA et al, 2016). A ocorrência de chuva ácida é maior nas grandes cidades

do Brasil onde há concentração de atividades industriais e frota de veículos. Porém o fenômeno ocorre em todas as regiões que recebem ventos de áreas industriais, sobretudo na região sudeste (CHAVES; NICOLITE; CAVICHINE, 2016).

Pesquisas experimentais são realizadas para avaliar o potencial de lixiviação de agrotóxicos e metais pesados. As colunas de solo construídas em laboratório são bastante utilizadas, pois possibilitam que a análise seja feita numa realidade bem aproximada das condições de campo, permitindo uma avaliação do comportamento dos agrotóxicos no solo a curto prazo (BOEIRA et al, 2003).

Desta forma, esta pesquisa tem como objetivo avaliar a lixiviação do carbaril sob a influência da chuva ácida simulada em duas faixas de pH. Para este estudo será utilizado o método de extração sólido-líquido com partição a baixa temperatura e análise em cromatógrafo líquido de alta eficiência.

1.1 Objetivos

Geral

O objetivo geral desse trabalho é avaliar a lixiviação do agrotóxico carbaril em colunas experimentais de solo, sob a influência de chuva ácida simulada em duas faixas de pH.

Objetivos Específicos:

- ✓ Simular chuva ácida em duas faixas de pH, com valores de 5,0 e 4,0;
- ✓ Efetuar a extração do carbaril pelo método Extração sólido-líquido com partição a baixa temperatura;
- ✓ Analisar as amostras de carbaril em solo por cromatografia líquida de alta eficiência.

1.2 Justificativa

Os agrotóxicos têm gerado grande preocupação mundial. Esta preocupação acentua-se ainda mais a nível nacional devido ao uso exacerbado destas substâncias no Brasil, colocando o país em primeiro lugar do mundo no consumo de agrotóxicos.

Foi no contexto das relações capitalistas que o crescimento da indústria agroquímica e a utilização de agrotóxicos se consolidaram. Os agrotóxicos tiveram sua origem indireta a partir de produtos químicos sintetizados para o combate durante as principais guerras mundiais, especialmente na Segunda Guerra Mundial com a criação de agentes para serem usados como armamento químico. Durante o processo descobriu-se que algumas dessas substâncias eram letais aos insetos, porém esta descoberta não foi por acaso porque os insetos já estavam sendo amplamente usados para teste de substâncias químicas que seriam usadas em combate de guerra (DUTRA e SOUZA, 2017). Após o período de guerra esses produtos começaram a ser fabricados em longa escala e consumidos de forma crescente cada vez mais até os dias atuais. Pensando na periculosidade desse tipo de produto, estudos voltados para análise e disseminação de informações acerca dos malefícios dos agrotóxicos são de suma importância.

Os carbamatos, uma das principais classes de agrotóxicos, têm seus agentes tóxicos relacionados aos crimes ambientais e contra a saúde humana, podendo causar intoxicação aguda em situações acidentais, com finalidade criminosa e até mesmo tentativas de suicídio, dada a alta toxicidade de compostos pertencentes a esse grupo (NEVES, et. al., 2020).

O carbaril é um agrotóxico pertencente a classe dos carbamatos e muito utilizado no Brasil, sendo autorizado para uma vasta gama de culturas. Além disso, é um produto de amplo espectro de ação o que amplifica e intensifica a sua utilização. Assim sendo, pesquisas cujo objetivo seja analisar a movimentação deste composto nos diferentes compartimentos terrestres, sobretudo o solo, se faz necessário.

As diferentes fontes de poluição, quer sejam pontuais ou difusas, contribuíram para a intensificação da formação de chuva ácida por todo mundo. A chuva ácida provoca várias mudanças físicas e até mesmo químicas na superfície atingida. O solo é um dos locais mais atingidos por estas águas com baixo valor de pH. Deste modo, torna-se interessante verificar a influência da chuva ácida na lixiviação de compostos orgânicos como, por exemplo os agrotóxicos.

Conforme as problemáticas apontadas nos parágrafos acima, esta pesquisa se justifica pelos seus objetivos. Pois, com os dados obtidos por meio de experimentos científicos, informações relevantes acerca da movimentação vertical do carbaril no solo sob a influência de diferentes valores de pH, serão obtidas, contribuindo, assim, com o estudo geral dos agrotóxicos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Agrotóxicos

O Brasil é um dos principais produtores agrícolas no mundo. O crescimento anual da agricultura fez-se elevar também de forma considerável o uso de agrotóxicos no país, levando a um problema grave de saúde pública. Sua utilização em larga escala na agricultura deixa a população exposta aos produtos de várias formas: na área rural e nas suas proximidades, nas fábricas de agrotóxicos e em seu entorno, na contaminação de rios e no consumo de alimentos contaminados (RIGOTTO; VASCONCELOS; ROCHA, 2014).

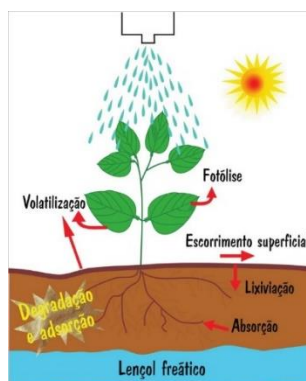
Em atendimento ao artigo 41 do Decreto nº 4.074/2002 as empresas titulares de registro de produtos “Químicos e Bioquímicos” encaminharam relatórios semestrais de agrotóxicos ao Ibama. Foram recebidos em 2018, 3.963 relatórios de produtos formulados (PF) e 2.863 relatórios de produtos técnicos (PT), totalizando 6.826 relatórios semestrais. A venda total de produtos formulados “Químicos e Bioquímicos” correspondeu a 549.280,44 toneladas de ingredientes ativos (IBAMA, 2019).

Segundo PIGNATI et al (2017) avalia-se que as pulverizações de agrotóxicos no Brasil, sejam de aproximadamente 900 milhões de litros por ano, cerca de 76% desse consumo é destinado às culturas para exportação de soja, milho e cana-de-açúcar.

A utilização de agrotóxicos, independente do seu modo de aplicação, pode ocasionar a contaminação do solo e das águas, pela ação do vento e da chuva quando promovem a lavagem das folhas ou mesmo através da lixiviação e da erosão. Ao analisar o comportamento de um agrotóxico, depois de aplicado, se faz necessário também para avaliar os processos físicos, químicos ou biológicos, os quais podem modificar as suas propriedades e influenciar no seu comportamento, inclusive a formação de subprodutos com características distintas do produto inicial e cujos danos

à saúde ou ao meio ambiente também são diferenciados (BRASIL, Ministério do Meio Ambiente, 2014).

Figura 01 – Destino dos agrotóxicos no solo.



(Embrapa Agropecuária Oeste-Circular Técnica (INFOTECA-E), 2006)

Existem diversos tipos de agrotóxicos no mercado sob a forma de inseticidas, fungicidas, herbicidas, nematicidas, acaricidas, rodenticidas, moluscidas, reguladores e inibidores de crescimento. Sendo que três dessas classes representam cerca de 95% do consumo mundial que são: os herbicidas (48%), os inseticidas (25%) e os fungicidas (22%) (PELAEZ; TERRA; SILVA, 2010).

2.2 Grupo dos carbamatos

Os carbamatos correspondem a um grupo de agrotóxicos derivados do ácido carbâmico (CH_3NO_2). É uma das principais classes de agrotóxicos orgânicos sintéticos. São muito utilizados no mundo devido a sua eficiência e menor permanência no meio ambiente em comparação ao grupo dos organoclorados e organofosforados. São utilizados em grande escala na agricultura como inseticidas, herbicidas e fungicidas. Quando aplicados de forma disseminada na lavoura, essas substâncias podem gerar resíduos em alimentos causando riscos à saúde humana, como também contaminar cursos de água atingindo o meio ambiente (OLIVEIRA, 2017).

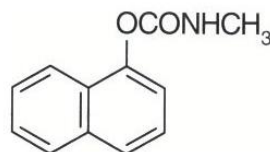
Seus representantes mais conhecidos são: Aldicarbe (“chumbinho”), Carbofurano (Furadan[®]) e Carbaril (Sevin[®]). A aplicação dos carbamatos pode ser feita por aplicação direta no

solo, de forma foliar ou no trato de sementes. As culturas podem ser de abacaxi, banana, batata, abóbora, algodão, alho, cebola, couve-flor, feijão, maçã, pepino, repolho, tomate, brócolis, café, couve, milho, trigo, soja, arroz, amendoim, cana-de-açúcar, cenoura, entre outras (ANVISA, 2020).

2.3 Carbaril

De acordo com o Regulamento Técnico C03 (RT-C03) da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BRASIL, ANVISA, 2020) o carbaril é um inseticida pertencente ao grupo dos carbamatos, nomenclatura química (1-naftil N-metilcarbamato) e fórmula molecular $C_{12}H_{11}NO_2$ conforme apresentado na **Figura 2**.

Figura 02 - Fórmula estrutural do carbaril.



Fonte: Agência Nacional de Vigilância Sanitária (2006).

Também conhecido por seus nomes comerciais como Sevin[®], Dicarban[®] e Carbatox[®]. O Carbaril é um sólido cristalino, branco, com peso molecular 201,22 g mol⁻¹, ponto de fusão 142°C e baixa solubilidade em água (0,2% a 20°C). Levemente solúvel em benzeno, hexano e metanol e moderadamente solúvel nos demais solventes orgânicos. É estável em condições normais de armazenamento, decompondo-se em meio alcalino com produção de 1-naftol (OLIVEIRA, 2017).

O carbaril é um inseticida de amplo espectro bastante utilizado na agricultura, inibidor da acetilcolinesterase em insetos agindo por contato ou ingestão. Sua utilização se estende desde ambientes domiciliar, plantações ornamentais, manutenção de gramados profissionais, áreas de pastagens, até as lavouras de algodão, frutas, vegetais, nozes e cereais (FERRUCIO, 2015).

Propriedades como adsorção e dessorção e a baixa persistência do carbaril em solo, indicam que, quando sua aplicação é feita em doses normais na agricultura, o produto permanece nas camadas superiores do solo (GARBELLINI; ULIANA, 2007). Estudos mostram que após a primeira aplicação a persistência do carbaril em solo decresce a cada 2 dias, porém devido à aplicação em forma de pulverização ou mesmo pela lavagem das áreas tratadas pelas chuvas, o

produto ainda pode ser encontrado até 30 dias após a aplicação, dependendo das condições de pH do solo. Em solos e águas cujo pH é básico (8,0) sua degradação acontece de forma rápida sendo de 2 dias; em condições de pH neutro (7,0-7,4), em aproximadamente 10 a 16 dias e onde o pH é ácido (5,0), o tempo de meia vida, dependendo do clima, não excede a 30 dias, porém na água, a degradação do carbaril pode se estender por até quatro anos (ROZO; LOPÉZ, 2015).

A degradação do Carbaril depende de fatores bióticos e abióticos que muitas vezes podem levar à formação de subprodutos, os quais eventualmente podem ser mais tóxicos que o composto original. Fatores como: temperatura, pH, anóxia (ausência de oxigênio) e alto teor de matéria orgânica, podem influenciar na degradação deste agrotóxico (ROZO; LOPÉZ, 2015).

As bactérias e fungos são os principais responsáveis pela degradação do carbaril devido sua fonte de carbono e/ou nitrogênio que favorecem o seu crescimento. As bactérias (*Pseudomonas phaseolicola*, *P. cepaphia* e *Rhodococcus* sp.) e os fungos (*Aspergillus niger*, *A. terreus*, *Fusarium solani* e *Gilocladium roseum*) são os mais identificados neste processo. No entanto, muitas das bactérias que hidrolisam carbaril são incapazes de degradar o metabólito 1-naftol que é comprovadamente mais tóxico que o composto original carbaril, gerando um problema grave ao meio ambiente (GARPELLINI; ULIANA, 2007).

2.4 Latossolo Vermelho

Esse tipo de solo é formado pelo processo denominado latolização, que consiste na remoção da sílica e das bases de perfil (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} , etc.), após transformação dos minerais primários da composição. São solos minerais e suas cores variam de vermelhas acentuadas a amareladas, devido à presença de óxidos de ferro que dão características de cor, textura e estrutura uniforme em profundidade. Possuem alta permeabilidade à água, o que permite ser trabalhados em grande amplitude de umidade. Possuem tendência à formação de crostas superficiais e mais de 95% são distróficos e ácidos, com pH entre 4,0 e 5,5, além de níveis baixos de fósforo, quase inferiores a 1 mg/dm^3 . São concentrados nas regiões Centro-Oeste, Sul e Sudeste do país, onde são predominantes as áreas de relevo plano, suave ondulado e relevo ondulado em menor proporção (SOUSA; LOBATO, 2020).

2.5 Lixiviação

Denomina-se lixiviação o processo de extração de uma substância presente em compostos sólidos através da sua dissolução em um líquido. Segundo Prata e colaboradores (2003), esse processo é a principal forma de transporte de moléculas não voláteis e solúveis no perfil solo através do deslocamento pelo fluxo vertical da água.

A lixiviação pela ação da chuva, além de empobrecer o solo levando os nutrientes da superfície para as camadas mais profundas do solo, promove uma lavagem de inseticidas e pesticidas usados no plantio. Esses processos de lixiviação dependem do tipo de solo, das condições climáticas e das características dos produtos, porém de forma excessiva pode carregá-los para camadas mais profundas do solo, podendo, inclusive, promover contaminação do lençol freático (MONQUEIRO, 2010).

2.6 Chuva ácida

A maior ocorrência desse fenômeno concentra-se em regiões industrializadas e sua composição química é resultado de diversos processos que envolvem emissão, transporte, diluição, transformação química e emissão de poluentes. São consideradas chuvas ácidas as precipitações com valores de pH menores que 5,6, contudo já foram constatados casos de em que o pH apresentava valores como 4,5 e até 2,00 em algumas regiões do país (CALLEGARO et al, 2015).

A chuva ácida pode afetar o solo promovendo alteração na ciclagem de nutrientes influenciando o estado nutricional das plantas e, conseqüentemente, prejudicando o seu crescimento e desenvolvimento. No Brasil a incidência de chuva ácida é pouco monitorada e seus efeitos podem causar diversos problemas tanto no solo, devido a sua infiltração que pode levar a liberação de metais potencialmente tóxicos como Alumínio (Al), Chumbo (Pb) e Cádmio (Cd); quanto nas águas subterrâneas, poluindo rios e lagos, destruindo a flora e a fauna aquática (CALLEGARO et al, 2015).

2.7 Métodos de análises de agrotóxicos em solo

Diversas técnicas podem ser utilizadas para avaliar o comportamento de agrotóxicos no ambiente agrícola. A utilização de colunas de solo é uma técnica aplicada para avaliar a mobilidade

vertical de agrotóxicos e metais pesados, sendo bastante útil e informativa. Nesta técnica o preenchimento das colunas com as camadas de solo é muito próximo da condição original do ambiente a ser pesquisado (mesma densidade e umidade). O que permite uma lixiviação semelhante à decorrente de chuvas naturais (BOEIRA et al, 2003).

O método de extração sólido líquido com partição a baixa temperatura (ESL-PBT), tem sido muito utilizado na extração de agrotóxicos do solo devido sua eficiência, praticidade e baixo custo. As amostras são condicionadas a uma temperatura abaixo de zero, para que ocorra a separação, reduzindo assim, as etapas de análises, e a quantidade de matrizes e solventes a serem utilizados. Apresentam alta frequência analítica e baixos valores de detecção e quantificação sem a necessidade de etapas de filtração ou purificação (GOULART, 2010; HELENO, 2014; FREITAS et al., 2014).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente para a realização desta pesquisa foi feito o preenchimento das colunas com solo e aplicação do carbaril em sua superfície. Após a aplicação, foi simulado a precipitação com os valores de pH=4 e pH=5.

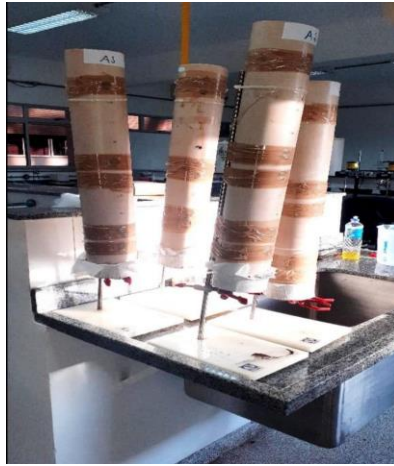
Posteriormente foram coletadas as amostras em diferentes profundidades da coluna para avaliar a lixiviação do carbaril no perfil do solo. A análise da concentração do carbaril nas amostras de solo, foram determinadas utilizando o método de extração sólido-líquido com partição a baixa temperatura (ESL-PBT) e análise por cromatografia líquida de alta eficiência.

Os testes de lixiviação e as preparações das amostras de solo foram realizados no laboratório de Química Analítica do Instituto Federal de Goiás, Campus Itumbiara.

3.1 Preparação das colunas de solo

As colunas de solo, foram preparadas conforme método descrito por Silva e colaboradores (2018). Com utilização de colunas de PVC de 10 cm de diâmetro por 60 cm de comprimento e parafinadas internamente para que as paredes não criassem rotas preferenciais na passagem da água no momento da simulação da precipitação, conforme **Figura 03** abaixo:

Figura 03 – Preparação das colunas de solo.



Fonte: Autor(es) (2021).

Para o preenchimento das colunas, as amostras de solo foram extraídas dentro da área do próprio Instituto Federal de Goiás- Campus Itumbiara. A escolha do local foi devido ao não histórico de aplicação de agrotóxicos, isso porque, o terreno nunca foi utilizado para agricultura ou outra atividade parecida. Devido às características dos latossolos de serem compactos, a retirada foi com deformação, sendo preenchida aos poucos com as amostras recolhidas em sequências das profundidades de coleta de forma que as colunas permanecessem com autenticidade ao perfil do próprio solo e saturadas com água.

Após o preenchimento das colunas foi preparado uma solução de carbaril em água(chamada de calda), conforme as descrições da bula do produto comercializado SEVIN® e aplicado com o auxílio de uma pipeta. O ajuste do pH da água para simulação de chuva foi feito com uma solução de ácido sulfúrico à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, conforme **Figura 04**. Em seguida foi feita a simulação de precipitação de chuva ácida para verificar a interferência na lixiviação do agrotóxico carbaril ao longo da coluna, como mostra a **Figura 05**.

Figura 04 – Preparação da calda de carbaril.



Fonte: Autor(es) (2021).

Figura 05– Ajuste do pH para simulação de chuva ácida.



Fonte: Autor(es) (2021).

3.2 Precipitação e coleta das amostras

Foi simulada uma precipitação sobre a coluna de solo de 100 milímetros de água com valores de pH=4 e pH=5 com auxílio de um pequeno regador. Os cálculos foram realizados para a conversão de milímetros (unidade de medida da pluviosidade) em mililitros (mL).

Para avaliação do perfil de lixiviação do carbaril ao longo da coluna de solo após as simulações de precipitação de chuva ácida em diferentes valores de pH, as amostras de solo de cada coluna foram coletadas nas profundidades 0-20, 25-35 e 35-45 cm, por meio de furos, de mais ou menos 2 cm de diâmetro, ao longo do perfil da coluna.

A coleta foi feita no mesmo dia, 6 h após a aplicação da calda de carbaril. Posteriormente essas amostras foram submetidas à extração sólido-líquido com partição a baixa temperatura.

3.3 Extração sólido-líquido com partição a baixa temperatura (ESL-PBT) e análises cromatográficas

A metodologia utilizada para extração e quantificação das concentrações de carbaril nas amostras de solo foi baseada na metodologia utilizada por Goulart (2017) em amostras de latossolo vermelho, para análise de carbofurano, agrotóxico pertencente à mesma classe do carbaril (carbamatos).

Para a extração do carbaril na matriz solo foi necessário pesar 1,0000 grama da amostra de solo seco em frascos de vidro com tampa. Posteriormente foi adicionado 1,5 mL de água deionizada, 4 mL do solvente extrator acetonitrila, como mostra a **Figura 06**. Em seguida, o sistema passou pelo agitador de tubos por banho ultrassônico e foi deixado no freezer por um período de 2 horas a uma temperatura de aproximadamente -20 °C para que ocorresse a partição a baixa temperatura, de acordo com as **Figuras 07 e 08**. Após a partição realizada foi feito a retirada de uma alíquota de 20 µL do sobrenadante, fase orgânica, para análise em cromatógrafo à líquido de alta eficiência.

Figura 06 – Adição do solvente acetonitrila.



Fonte: Autor(es) (2021).

Figura 07 – Agitação por meio de vórtex.



Fonte: Autor(es) (2021).

Figura 08 – Partição a baixa temperatura.



Fonte: Autor(es) (2021).

As condições cromatográficas utilizadas foram: Detector de UV a 195 nm; Coluna Kinetex 5 μm EVO C 18 - 150 X 4,6 mm; fase móvel (modo isocrático); Acetonitrila: Água deionizada 35:65 v/v; Vazão da fase móvel: 0,8 mL min⁻¹; Temperatura da coluna: 35 °C; Volume de injeção: 20 μL ; e Tempo de análise: 6,8 minutos. O carbaril foi identificado por meio da comparação com o tempo de retenção do padrão no cromatograma. A quantificação foi obtida pelo método da padronização externa. Para isso, foi construída uma curva analítica com diferentes concentrações do padrão carbaril para obtenção da equação da reta a qual permitiu a verificação da concentração do composto nas amostras analisadas (GOULART, 2010).

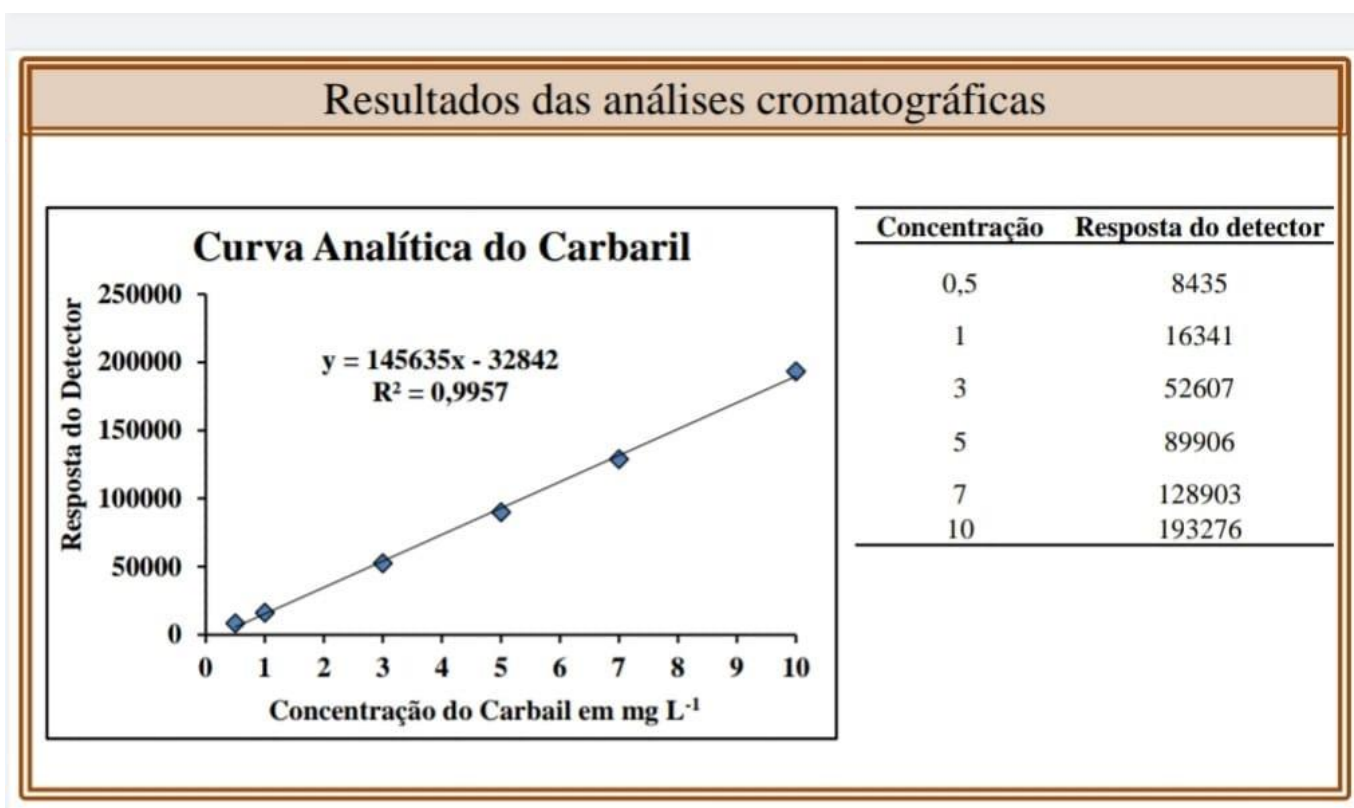
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análises cromatográficas

4.1.1 Curva analítica

Para a construção da curva analítica foram preparadas soluções com o padrão de carbaril em acetonitrila com concentrações 0,5, 1, 3, 5, 7 e 10 mgL⁻¹. Obteve-se um coeficiente de determinação $R^2 = 0,9957$, estando de acordo com a recomendação da Resolução 899/2003 (BRASIL, ANVISA, 2003). Os cálculos das concentrações das amostras foram feitos a partir da equação da reta conforme **Figura 09** abaixo.

Figura 09 – Curva analítica de equação da reta.

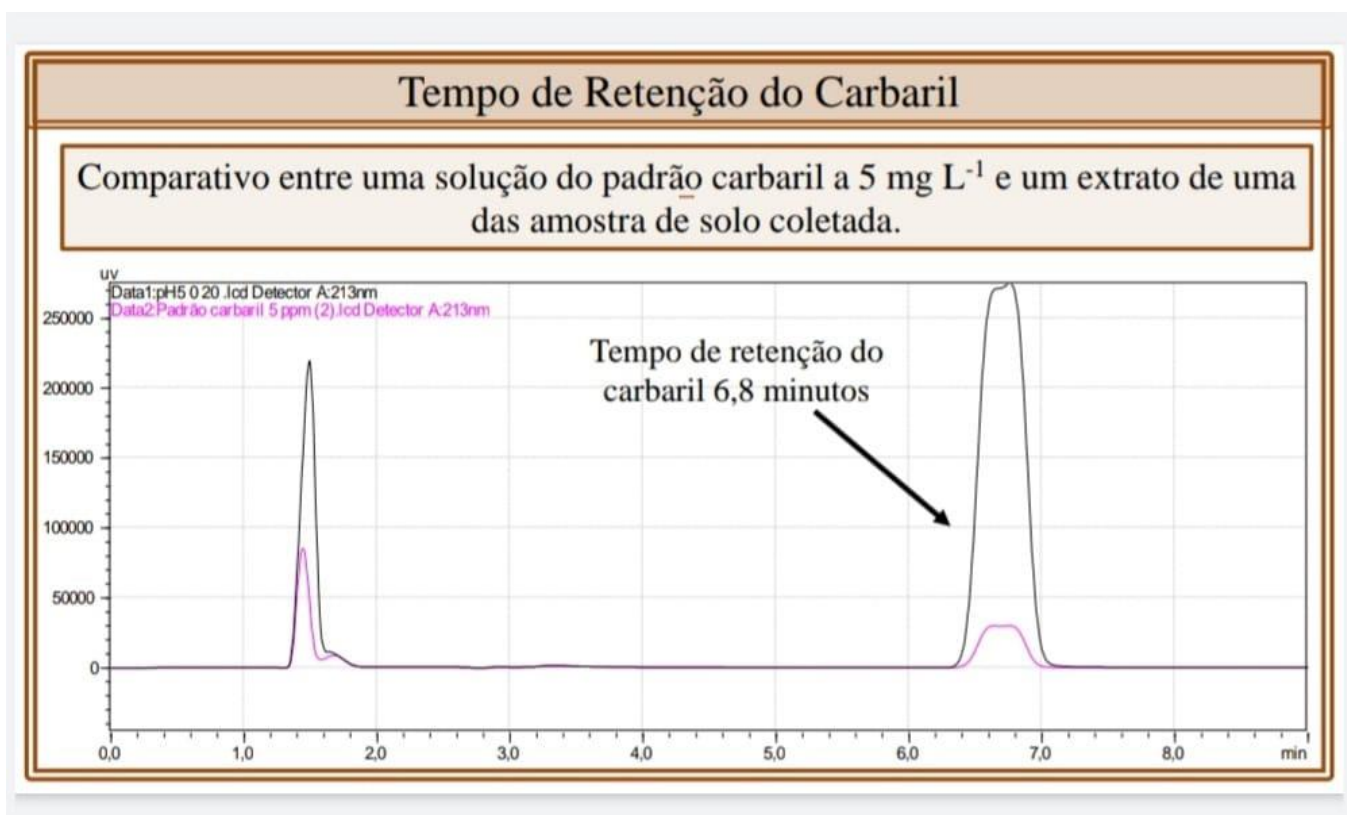


Fonte: Autor(es) (2021).

4.1.2 Identificação do carbaril

Utilizando uma solução padrão de carbaril com concentração 5 mg L^{-1} e o extrato de uma amostra de solo coletada 0-20 cm com precipitação de pH ajustado para 5,0 foi feito o comparativo do tempo de retenção do carbaril para a sua identificação no cromatógrafo, conforme **Figura 10**.

Figura 10 – Cronograma do tempo de retenção do carbaril utilizando uma amostra de solo retirada do perfil 0-20 cm e precipitação com pH=5.



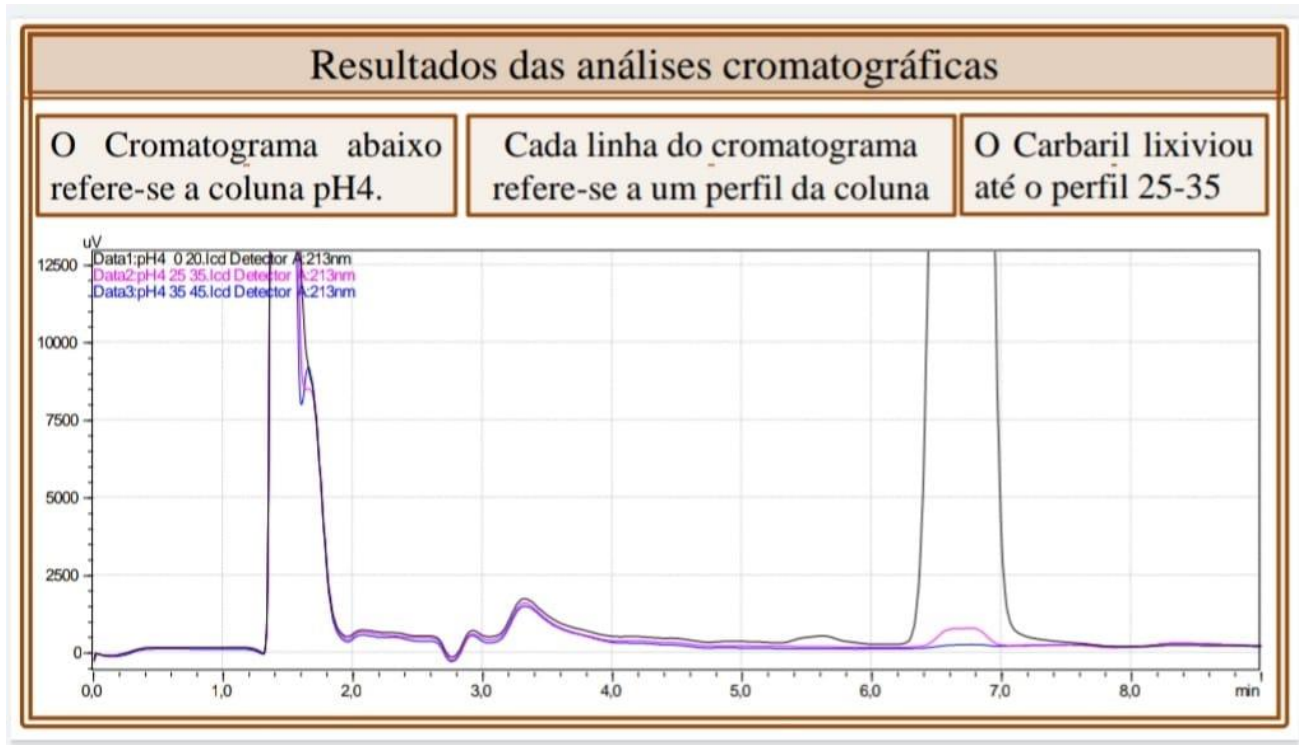
Fonte: Autor(es) (2021).

4.1.3 Precipitação com valor de pH=4.

De acordo com a **Figura 11** observa-se as linhas do cromatograma que refere a cada um dos perfis da coluna de solo. É possível verificar que o maior pico se encontra no perfil 0-20 cm e um pico menor no perfil 25-35 cm até onde acontece a lixiviação do carbaril que confirma a baixa concentração lixiviada em relação à encontrada no perfil mais próximo a superfície. Observa-se

também no perfil 35-45 que não há pico demonstrando assim a ausência de concentração de carbaril nas camadas mais profundas da coluna.

Figura 11 – Cromatograma da coluna de pH=4



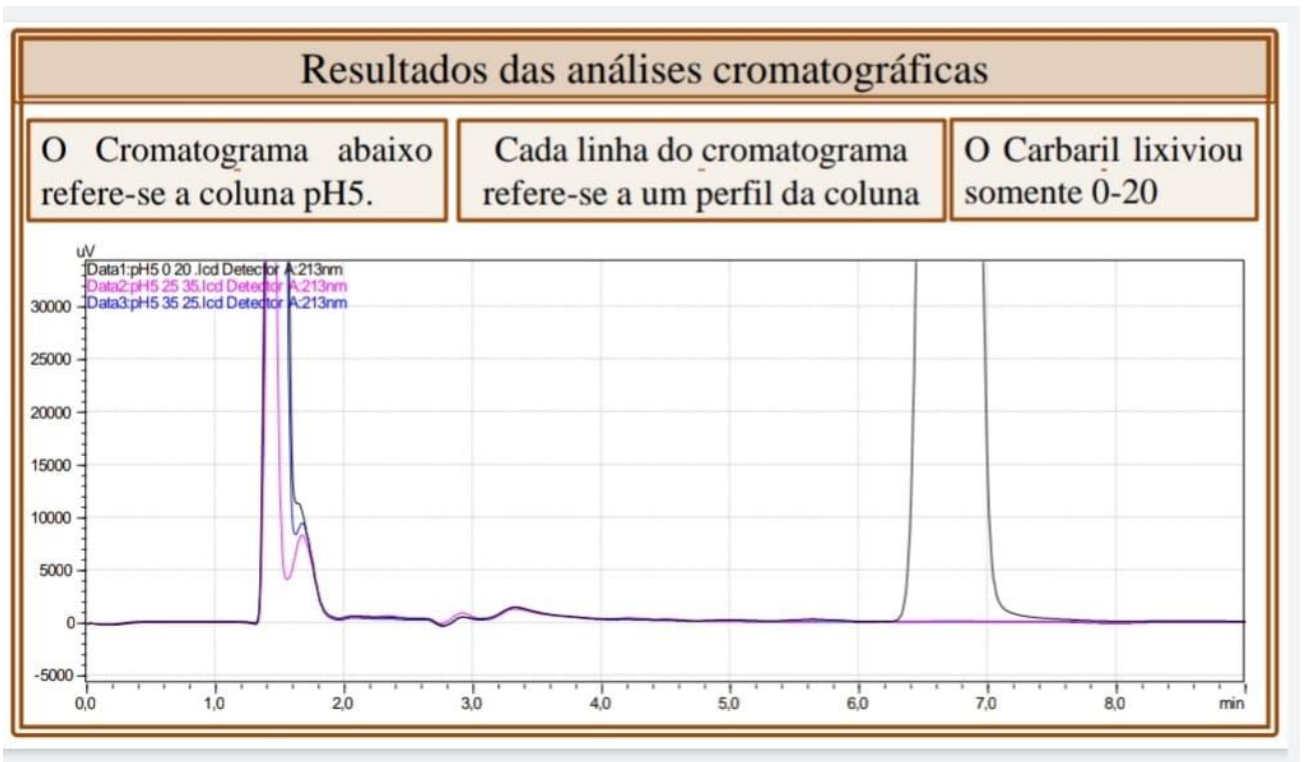
Fonte: Autor(es) (2021).

Degryse e Smolders (2006) analisaram a mobilidade de agrotóxicos em solos no norte da Bélgica, eles afirmaram que solos acidificados apresentam maior vulnerabilidade à lixiviação.

4.1.4 Precipitação com valor de pH=5.

No cromatograma da **Figura 12**, pode-se observar a ocorrência do maior pico no perfil 0-20 cm onde acontece a lixiviação do carbaril. A inexistência de pico nos demais perfis indica que não foi detectado nenhuma concentração de carbaril nas camadas inferiores.

Figura 12 – Cromatograma da coluna de pH=5.



Fonte: Autor (es) (2021).

4.1.5 Concentrações de carbaril nas colunas de solo

Quanto à solubilidade, o carbaril apresenta baixa solubilidade em água, de acordo com Guarda e colaboradores (2020), porém apresenta médio índice de mobilidade no solo. Neste Trabalho foi possível notar que conforme o produto avançou ao longo dos perfis do solo, sua detecção e concentração reduziram. A **Tabela 01** a seguir, apresenta as áreas de retenção do Carbaril e os valores das concentrações encontradas do inseticida em cada perfil de solo analisado.

Tabela 01 – Concentrações de Carbaril encontradas nas colunas e perfis do solo.

Concentrações encontradas nas colunas			
Coluna	Perfil	Área	Concentração (mg L ⁻¹)
pH=4	0-20 cm	6397612	331,01
pH=4	25-35 cm	13614	0,70
pH=4	35-45 cm	-	Não detectado
pH=5	0-20 cm	6353846	328,74
pH=5	25-35 cm	-	Não detectado
pH=5	35-45 cm	-	Não detectado

Fonte: Autoria Própria (2021).

Observa-se o valor de maior concentração na amostra com pH=4 no perfil 0-20 cm (C=331,01 mg L⁻¹) com relação a amostra com pH5 (C=328,74 mg L⁻¹) no mesmo perfil 0- 20 cm. A lixiviação ocorreu na amostra com pH=4 até o perfil 25-35 cm, porém sua concentração diminuiu drasticamente para 0,70 mg L⁻¹.

Porém de modo geral, os agrotóxicos sofrem interações através dos fenômenos químicos denominados adsorção e dessorção, que podem interferir no processo de análise em função do grau de temperatura, faixa de pH das amostras, composição química de interação com o solo e sua concentração (VIEIRA, 2003).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados foram satisfatórios, com base nos estudos e metodologias aplicadas foi possível verificar a lixiviação do agrotóxico carbaril nas colunas de solo em valores diferentes de pH através da simulação de chuva ácida nas faixas de pH=4 e pH=5. O estudo experimental demonstrou que a presença de chuva ácida pode interferir na lixiviação do agrotóxico carbaril e eventualmente pode levar a contaminação das águas subterrâneas em situações reais onde as proporções são bem maiores.

Como pode ser verificado, com os resultados cromatográficos, a lixiviação ocorreu na coluna de pH=4 até o perfil 25-35 cm enquanto na coluna de pH=5 percorreu apenas até o perfil 0-20 cm, permanecendo mais próximo as camadas superficiais do solo. O que indica a interferência do fator grau de acidez no escoamento das águas e neste caso provenientes de simulação de chuva ácida.

No processo de lixiviação de um agrotóxico podem existir diversos fatores que podem contribuir ou interferir, como as características e composição do solo, sua capacidade de absorção e dessorção, biodegradação, volatilização, entre muitos outros que poderiam ser analisados em estudos mais aprofundados, porém essa pesquisa demonstra que a aplicação de agrotóxicos seja por meio de pulverizações ou diretamente no solo terá como destino final o subsolo através da lixiviação pelas águas das chuvas ou irrigações de plantio. Desta forma, um agravante como a chuva ácida pode causar acidez excessiva e facilitar a penetração desse agrotóxico nas camadas mais profundas do solo e eventualmente provocar riscos ambientais.

Contudo são necessários estudos como este para que se possa cada vez mais desenvolver análises e técnicas experimentais que levem o conhecimento sobre o comportamento destes agrotóxicos em solo em diversas situações, visto que, a cada ano nos deparamos com uma quantidade grande de novas liberações desses produtos para uso na agricultura no país, podendo ser um risco crescente a toda população.

REFERÊNCIAS

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Fórmula estrutural do carbaril**. Figura ilustrativa. 2006. Disponível em:
<http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/C03%2B%2BCarbaril.pdf/f2b52d86-280c-4899-8ec2-7ba6b929433f>. Acesso em: 24/09/2020.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Monografia do Carbaril**. Brasília, 2006. Disponível em:
<http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/C03%2B%2BCarbaril.pdf/f2b52d86-280c-4899-8ec2-7ba6b929433f>. Acesso em: 24/09/2020.

BRASIL. **Decreto Federal nº 4.074/2002**. Regulamenta artigos da lei Nº 7.802, Art. 41 de 04 de janeiro de 2002, que dispõe que as empresas importadoras, exportadoras, produtoras e formuladoras de agrotóxicos, seus componentes e afins, fornecerão aos órgãos federais e estaduais competentes, até 31 de janeiro e 31 de julho de cada ano, dados referentes às quantidades de agrotóxicos, seus componentes e afins importados, exportados, produzidos,

formulados e comercializados de acordo com o modelo de relatório semestral do Anexo VII. Diário oficial da União de 29/10/2020. Brasília-DF. Acesso em 24/09/2020.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. Site oficial do Ministério do Meio Ambiente. Agrotóxicos. Disponível em: <http://www.mma.gov.br>. 2014. Acesso em: 10/09/2020.

BRASIL, ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Monografia do Carbaril**. Brasília, 2006. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/C03%2B%2BCarbaril.pdf/f2b52d86-280c-4899-8ec2-7ba6b929433f>. Acesso em: 24/09/2020.

BOEIRA, R. C.; DE SOUZA, M. D.; FERRACINI, V. L. Utilização de colunas de solo para avaliação de lixiviação de agrotóxicos. In: **Embrapa Meio Ambiente-Artigo em anais de congresso (ALICE)**. In: CONGRESO VIRTUAL IBEROAMERICANO SOBRE GESTIÓN DE CALIDAD EN LABORATORIOS, 2. 2003, Valladolid. Resúmenes... Valladolid: ITACYL, 2003. Acesso em: 17/09/2020.

IBAMA. **Definições Conceituais**. Disponível em: <https://www.ibama.gov.br/ultimas-2/2099-ibama-apreende-mais-de-8-toneladas-de-agrotoxicos-irregulares-em-2019> Brasília: Ibama, 2020. Acesso em: 24/09/2020.

CALLEGARO, R. M., ANDRZEJEWSKI, C., GOMES, D. R., TURCHETTO, F., MEZZOMO, J. C., & GRIEBELER, A.; Efeitos da Chuva Ácida em Recursos Florestais. **Caderno de Pesquisa**, v. 27, n. 3, p. 13-20, 2015.

CHAVES, L. F., NICOLITE, M., CAVICHINE, R. A., Chuva ácida: uma análise do conhecimento prévio dos alunos do 3º Ano do Ensino Médio no município de Bom Jesus do Itabapoana (RJ) sobre o fenômeno. **Revista Brasileira de Educação Ambiental (RevBEA)**, v. 11, n. 4, p. 226-242, 2016.

CORCINO, C. O., TELES, R. B. D. A., ALMEIDA, J. R. G. D. S., LIRANI, L. D. S., ARAÚJO, C. R. M., GONSALVES, A. D. A., & MAIA, G. L. D. A.; Avaliação do efeito do uso de agrotóxicos sobre a saúde de trabalhadores rurais da fruticultura irrigada. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 24, p. 3117-3128, 2019. Acesso em: 23/09/2020.

COSTA, C. N.; MEURER, E.J.; BISSANI, C.A.; SELBACH, P.A. Contaminantes e poluentes do solo e do ambiente. In: MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**. 2 ed. Porto Alegre, 2004. 290p. Acesso em: 23/09/2020.

DEGRYSE, F. E.; SMOLDERS, E. Mobility of Cd and Zn in polluted and unpolluted Spodosols. **European Journal of Soil Science**, v.57, p.122–133, 2006.

DUTRA, Rodrigo Marciel Soares; DE SOUZA, Murilo Mendonça Oliveira. Impactos negativos do uso de agrotóxicos à saúde humana. **Hygeia-Revista Brasileira de Geografia Médica e da Saúde**, v. 13, n. 24, p. 127-140, 2017.

FERRUCIO, B.; **Avaliação de melanócitos humanos expostos ao inseticida carbaril e à radiação solar em cultura**. 2015. Tese de Doutorado. Faculdade de Ciências Farmacêuticas. Universidade de São Paulo. Acesso em: 14/09/2020.

FREITAS, R. S.; QUEIROZ, M. E. L. R.; FARONI, L. R. A.; HELENO, F. F.; MOURA, V. V.; **Química Nova**, 2014, v. 37, p. 238. 2014.

GARBELLINI, G. S., ULIANA, C. V.; Toxidez, degradação no meio-ambiente e métodos eletroanalíticos de detecção do pesticida carbaril. Pesticidas: **Revista de Eco toxicologia e Meio Ambiente**, v. 17, 2007. Acesso em: 14/09/2020.

GOULART, S. M. **Avaliação da técnica de extração com partição em baixa temperatura na análise de carbamatos em alimentos e bebidas**. 2010. 158f. Tese (Doutorado em agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa – MG. 2010.

GOULART, A. C. **Otimização e aplicação da extração sólido líquido com partição a baixa temperatura para determinação de carbofurano em solo**. 2017. 99 f. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente e Qualidade Ambiental) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

GUARDA, P. M., SANTANA PONTES, A. M., DE SOUZA DOMICIANO, R., DA SILVA GUALBERTO, L., & GUARDA, E. A. (2020). Avaliação da contaminação por pesticidas nos sedimentos do Rio Formoso no Estado do. **Desafios - Revista Interdisciplinar Da Universidade Federal Do Tocantins**, 7(Especial), 123-135. <https://doi.org/10.20873/uftsupl2020-8732>. Acesso em 20/09/2021.

HELENO, F. F.; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A.; OLIVEIRA, A. F.; **Química Nova**. 2014, v. 37, p. 153. 2014.

IBAMA. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Definições Conceituais**. Disponível em: <https://www.ibama.gov.br/ultimas-2/2099-ibama-apreende-mais-de-8-toneladas-de-agrotoxicos-irregulares-em-2019> Brasília: Ibama, 2020>. Acesso em: 24/09/2020.

IBAMA. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**. Disponível em: <http://ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>>. Acesso em: 16/09/2020.

IBAMA. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Monografia de agrotóxicos**. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/registroseautorizacoes/agrotoxicos/monografia-de-agrotoxicos/autorizadas>. 2020>. Acesso em: 16/09/2020.

LESMES-FABIAN, C., GARCÍA-SANTOS G., LEUENBERGERD F., NUYTTENS D., BINDER C. R. **Dermal exposure assessment of pesticide use: The case of sprayers in potato**

farms in the Colombian highlands. Science of the total environment, v. 430, p. 202-208, 2012. Acesso em: 19/09/2020.

MONQUEIRO, P. A., SILVA, P. V., SILVA Hirata, A. C., TABLAS, D. C., & ORZARI, I. (2010). Lixiviação e persistência dos herbicidas sulfentrazone e imazapic. **Planta daninha**, 28, 185-195. Acesso em: 20/09/2021.

NEVES, P. D. M.; MENDONÇA, M. R. BELLINI, M.; PÔSSAS, I. B. Intoxicação por agrotóxicos agrícolas no estado de Goiás, Brasil, de 2005-2015: análise dos registros nos sistemas oficiais de informação. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 25, n.7, p. 2743-2754, 2020. OLIVEIRA, K. C. de. **Desenvolvimento e validação de método multiresíduos de carbamatos em pimentão**. 2017. Dissertação de Mestrado. Brasil. PPGQ- Mestrado em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Disponível em: <http://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/24218>. Acesso em: 07/09/2020.

PELAEZ, V.; TERRA, F. H. B.; SILVA, L. R. da. A regulamentação dos agrotóxicos no Brasil: entre o poder de mercado e a defesa da saúde e do meio ambiente. **Revista de Economia**, v. 36, n. 1, p. 27-48, jan./abr. 2010. DOI: 10.5380/re.v36i1.20523. Acesso em 03/09/2020.

PIGNATI, W. A., LIMA, F. A. N. S., LARA, S. S. D., CORREA, M. L. M., BARBOSA, J. R., LEÃO, L. H. D. C., PIGNATTI, M. G. Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde. **Ciência e saúde coletiva**, v. 22, n. 10, p. 3281-3293, 2017. <https://doi.org/10.1590/1413-812320172210.17742017>. Acesso em: 14/09/2020. RIGOTTO, Raquel Maria; VASCONCELOS, Dayse Paixão; ROCHA, Mayara Melo. Uso de agrotóxicos no Brasil e problemas para a saúde pública. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 30, p. 1360-1362, 2014. Acesso em: 20/08/2020.

ROZO, J. C.; LÓPEZ, J. A. G. Rutas de degradación del plaguicida n-metil carbamato carbaril. . **Universidad de Boyacá**. I3+, v. 2, n. 2, p. 134-147, 2015. Disponível em: <http://revistasdigitales.uniboyaca.edu.co/index.php/reiv3/article/view/115/113>. Acesso em: 25/08/2020.

SCORZA JR, R. P. Embrapa desenvolve programa computacional para avaliar risco de contaminação por agrotóxicos. **Portal do agronegócio**. 2009. Disponível em: < <https://www.portaldoagronegocio.com.br/tecnologia/informatica/artigos/embrapa-desenvolve-programa-computacional-para-avaliar-risco-de-contaminacao-por-agrotoxicos> > Acesso em: 24/09/2020.

SCORZA JÚNIOR, R. P. Pesticidas, agricultura e recursos hídricos. Embrapa Agropecuária Oeste-Circular Técnica (INFOTECA-E), 2006. Acesso em: 07/12/2021.

SILVA, C. F., BERNARDES, J. T., GOULART, A. C., & GOULART, S. M. (2018). Estudo da lixiviação do carbofurano em diferentes perfis de coluna de latossolo vermelho. **Acta Brasiliensis**, 2(3), 96-99. 2018. Disponível em: <http://revistas.ufcg.edu.br/ActaBra/index.php/actabra/article/view/107>. Acesso em: 16/09/2020.

SOUZA, G., SILVA, R., OLIVEIRA JUNIOR, J. M., & MENDONÇA, N.; Chuva Ácida: Estudo de Caso Na Região Metropolitana de Belém/PA. V Simpósio de Estudos e Pesquisas em Ciências Ambientais na Amazônia, v. 4, 2016. **Anais do Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental e Sustentabilidade** - Vol. 4: Congestas 2016 ISSN 2318-7603. Disponível em: <http://eventos.ecogestaobrasil.net/congestas2016/trabalhos/pdf/congestas2016-et-05-015.pdf>. Acesso em: 24/09/2020.

SOUZA, D. M. G; LOBATO, E. Latossolos. Embrapa, Brasília, DF: **Embrapa**, 2005. Disponível em: http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia16/AG01/arvore/AG01_96_10112005101956.html. Acesso em: 17/09/2020.

STEFFEN, G. P. K.; STEFFEN, R. B.; ANTONIOLLI, Z. I.. Contaminação do solo e da água pelo uso de agrotóxicos. **Tecno-logica**, v. 15, n. 1, p. 15-21, 2011. Acesso em: 24/09/2020.

RESEARCHGATE.NET. Principais processos que governam o destino de pesticidas no solo. Figura ilustrativa. 2006. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/321918278>. Acesso em: 20/09/2021.

VASCONCELOS, Mayra Valéria; FREITAS, Cristiane Fonseca; SILVEIRA, Cristiane Aparecida. Caracterização do uso de agrotóxicos entre trabalhadores rurais. *Saúde (Santa Maria)*, p. 87-96, 2014.

VELINI, E. D. Comportamento de herbicidas no solo. In: SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE MANEJO DE PLANTAS DANINHAS EM HORTALIÇAS, 1992, Botucatu. Resumos... Botucatu: 1992. p. 44-64. Acesso em: 20/09/2021.

VIEIRA, Edson de Oliveira. **Índices de lixiviação e modelagem do transporte de pesticidas no solo**. 2003. 185 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2003. Disponível em: <https://locus.ufv.br/handle/123456789/9544>; Acesso em 01/09/2021.