UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE FILOSOFIA, LETRAS E CIÊNCIAS HUMANAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOGRAFIA FÍSICA
DEPARTAMENTO DE GEOGRAFIA

SUSAN SILVIA VIANA DOS SANTOS

Análise do risco de contaminação do solo por carbofurano no cultivo de pupunha no alto curso do vale do rio Ribeira de Iguape (SP).

(Versão corrigida, o exemplar original se encontra disponível na FFLCH/USP)

São Paulo – SP – Brasil
2017

SUSAN SILVIA VIANA DOS SANTOS

Análise do risco de contaminação do solo por carbofurano no cultivo de pupunha no alto curso do vale do rio Ribeira de Iguape (SP).

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Geografia Física

Orientadora: Profa. Dra. Sidneide Manfredini

(Versão corrigida, o exemplar original se encontra disponível na FFLCH/USP)

São Paulo – SP – Brasil
2017

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catalogação na Publicação
Serviço de Biblioteca e Documentação
Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas da Universidade de São Paulo

Santos, Susan Silvia Viana
S237a Análise do risco de contaminação do solo por carbofurano no cultivo de pupunha no alto curso do vale do rio Ribeira de Iguape (SP). / Susan Silvia Viana Santos ; orientadora Sidneide Manfredini. - São Paulo, 2017.
110 f.

Dissertação (Mestrado)- Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas da Universidade de São Paulo. Departamento de Geografia. Área de concentração: Geografia Física.

1. manejo agrícola. 2. agrotóxico. 3. palmito. 4. pupunha. 5. contaminação. I. Manfredini, Sidneide, orient. II. Título.

Nome: SANTOS, Susan Silvia Viana

Título: Análise do risco de contaminação do solo por carbofurano no cultivo de pupunha no alto curso do vale do rio Ribeira de Iguape (SP).

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovado em:

Banca examinadora

Presidente da Comissão Julgadora (orientadora): Profa. Dra. Sidneide Manfredini

Titulares

Prof. Dr. Carlos Roberto Espíndola — Instituição: Universidade Estadual de Campinas

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Profa. Dra. Larissa Mies Bombardi — Instituição: Universidade de São Paulo

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Profa. Dra. Gláucia Maria Pereira Pavarini — Instituição: Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Suplentes

Dr. Marcio Rossi — Instituição: Instituto Florestal

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Dr. Marcos Roberto Pinheiro — Instituição: Universidade de São Paulo

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Profa. Dra. Valéria de Marcos — Instituição: Universidade de São Paulo

Julgamento: _____ Assinatura: _____

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha batalhadora orientadora, que me encorajou e incentivou a fazer parte de algo maior, que me mostrou que a Geografia também é Química e que em nenhum momento desistiu, apesar de todas as dificuldades.

Agradeço aos agricultores e amigos do Bairro da Serra que nos ajudaram durante o trabalho de campo, respondendo nossas dúvidas: Sr. Daniel, Vaguinho, Chita e os funcionários da chácara vovó Julia.

Agradeço ao Marcos Roberto Pinheiro, Especialista de Nível Superior do Laboratório de Pedologia (USP), pelo auxílio técnico e positivismo constante. Sem ele não saberíamos que o palmito não tem carbofurano (Vai Corinthians!).

Agradeço também ao Cláudio Andreotti, pelo auxílio em campo e pela boa vontade sempre; e ao Rafael Ferraz pela ajuda em campo.

Ao grupo Nostradamos pelos ensinamentos e auxílio: Prof. Dr. José Pereira de Queiroz Neto, Prof. Dr. Fernando, Prof. Dra. Grace, Beatriz, Geraldo, Otávio e a todos os outros colegas.

Agradeço ao amigo do meu namorado, Marcelo Nakashima, por tornar a geografia mais fácil e interessante. Obrigada pela ajuda, hospedagem, jantares, cervejas, traduções e por ai vai.

Gostaria de agradecer à minha mãe, minha heroína, que sempre lutou para que pudéssemos ser o que somos hoje. Agradeço pelo amor incondicional e incentivo em todos os momentos da minha vida. O objetivo é ser pelo menos um pouquinho do que ela é.

Agradeço ao meu irmão, pelo carinho, paciência e por toda organização dos croquis e desenhos. Valeu Leo, um dia te pago!

Agradeço ao meu amor, André, por ter me mostrado o caminho da Geografia e ter me ajudado a trilhá-lo. Obrigada meu amor, por tudo, sem você meu trabalho e minha vida não seriam as mesmas.

Aos amigos queridos pelas noites em claro, pela paciência, pelo apoio e companhia:
Vanessa Souza, Rafaela Cristina Stefano, Jorge Ponton, Mariana Domingues.

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Meio Ambiente e ao Laboratório de Resíduos e Contaminantes. Agradeço especialmente a Vera Lucia Ferracini e a Marcia Regina Assalin.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo fomento à pesquisa e pela verba do Programa de Apoio à Pós Graduação da CAPES (PROAP) liberada pelo Departamento de Geografia.

RESUMO

SANTOS, Susan Viana. **Análise do risco de contaminação do solo pelo carbofurano no cultivo de pupunha no alto curso do vale do rio Ribeira de Iguape (SP).** 2017.

Os modelos convencionais de agricultura exigem o uso intensivo de implementos e insumos agrícolas. Este fato, associado à falta de orientação técnica e ao manejo agrícola inadequado, leva a um desequilíbrio do meio com modificações na biota do solo e consequentes alterações no pH, ciclo da matéria orgânica e diminuição da capacidade adsortiva, favorecendo, por exemplo, os processos de contaminação do solo, águas superficiais e subterrâneas.

As características e propriedades do solo, como a textura, estrutura e teor de matéria orgânica, associadas a fatores como o clima, relevo e concentração dos agrotóxicos aplicados, afetam a mobilidade destes, de acordo com suas propriedades físico-químicas, influenciando diretamente na sorção das substâncias potencialmente tóxicas.

Neste contexto, a pesquisa teve como objetivo avaliar a utilização do agrotóxico carbofurano, buscando identificar possíveis riscos de contaminação e os fatores que influenciam no sistema solo-água-planta de acordo com o perfil de manejo agrícola. Para tanto, escolhemos duas vertentes sob o mesmo tipo de manejo e cultivo de pupunha, porém, com materiais de origem diferentes. A área de estudos está localizada no município de Iporanga, onde o cultivo de palmito pupunha e a utilização do ingrediente ativo carbofurano são comuns. Utilizando-se do método do perfil de manejo foram abertas trincheiras ao longo das duas vertentes para a descrição morfológica e coleta de solo. Foram coletados ainda palmito e água bruta próxima à área, visando a detecção de resíduos do agrotóxico. Os resultados das análises não indicaram resíduos de carbofurano em nenhuma das amostras, constatando que não há contaminação do solo, das águas superficiais e do palmito. O estudo mostrou que, apesar de se encontrarem sob um mesmo tipo de manejo, as diferenças de material de origem, características físicas e químicas e morfologia das vertentes resultariam em diferentes processos de retenção, transporte e transformação dos contaminantes.

Palavras-chave: manejo agrícola; contaminação; agrotóxico; palmito; pupunha.

SANTOS, Susan Viana. **Analysis of the risk of soil contamination by carbofuran in pupunha plantations in the upper Ribeira de Iguape river (SP). 2017.**

ABSTRACT

The conventional models of agriculture demand the intensive use of agricultural implements. This fact, associated with poor technical guidance and inadequate agricultural management, leads to an imbalance of the environment with changes to the soil biota and consequent alterations in pH, organic matter cycle and reduction of adsorptive capacity, favoring, for instance, the contamination processes of the soil, surface water and groundwater.

The characteristics and properties of the soils, such as texture, structure and organic matter content, associated with factors such as climate, landforms and the concentration of pesticides affect the mobility of the latter, as a consequence of their physico-chemical properties, directly influencing the sorption of potentially toxic substances.

In this context, the goal of this research was to evaluate the use of the defensive carbofuran, in order to identify possible contamination risks and the factors that influence the soil-water-plant system according to the type of agricultural practices. Therefore, we chose two slopes under the same type of agricultural practices and cultivation of the pupunha palm tree, but with different source materials. The study area is located in the municipality of Iporanga, where the cultivation of the pupunha and the use of carbofuran are common. Using the crop profile method, trenches were opened along the two slopes for morphological description and collection of soil samples. Pupunha and water were also collected near the area, aiming the detection of agrotoxic residues. The results of the analysis did not indicate residues of carbofuran in any of the samples, noting that we found no contamination of the soil, surface water or the pupunha. The study showed that, although the two slopes were under the same type of agricultural practice, the differences in source material, physical and chemical characteristics and the morphology of the slopes would lead to differences in retention, transportation and transformation of the contaminants.

Key words: agricultural management; contamination; pesticides; pupunha palm tree.

Sumário

RESUMO 7
1. INTRODUÇÃO 13
2. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO 15
2.1. A Produção de Pupunha 19
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 22
3.1. Revolução Verde e suas consequências 22
3.2. Agrotóxicos 28
3.2.1. Propriedades Físico-Químicas dos Agrotóxicos 32
3.2.2. Comportamento e Destino dos Agrotóxicos no Solo 34
3.3. Carbofurano 38
4. MATERIAIS E MÉTODOS 47
4.1. Etapa de Gabinete 47
4.2. Etapa de Campo 48
4.2.1. Áreas de estudo 48
4.2.2. Descrição do Perfil de Manejo 58
4.2.3. Coleta de amostras 59
4.3. Etapa de Laboratório 60
4.3.1. Análises Físicas 60
4.3.2. Análise Química 61
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 64
5.1. Perfil de Manejo 64
5.1.1. Vertente de Diabásio 66
5.1.2. Vertente Calcário 78
5.1.3. Análise Química 90
5.2. Análise Físico-Química para avaliação de resíduos de carbofurano 95
5.2.1. Análise físico-química no solo 96
5.2.2. Análise físico-química na água 97
5.2.3. Análise físico-química no palmito Pupunha 98
6. CONCLUSÕES 99
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS 101
8. REFERÊNCIAS 102

Índice de Figuras

Figura 1 - Localização do Município de Iporanga, São Paulo – Brasil. 15
Figura 2 - Série histórica de área colhida (ha) de banana e de pupunha no Município de Iporanga (2004/2014). 19
Figura 3 - Consumo nacional de ingredientes ativos e afins de 2000 a 2014 (Tonelada de ingrediente ativo). 25
Figura 4 - Número de estabelecimentos agropecuários por consumo de agrotóxicos. 27
Figura 5 - Distribuição da Comercialização de Agrotóxicos e afins por UF de 2000 a 2014. 28
Figura 6 - Dados de comercialização dos agrotóxicos distribuídos por classe de uso principal. 29
Figura 7 - Fórmula estrutural do Carbofurano. 41
Figura 8 - Principais vias do metabolismo do carbofurano**.** 44
Figura 9 - Localização e topografia do munícipio de Iporanga, São Paulo - Brasil. 50
Figura 10 - Método de aplicação do agricultor na área *A.* 51
Figura 11 – Visão oblíqua da área A, com destaque para as vertentes estudadas. 52
Figura 12 - Localização área A no munícipio de Iporanga, São Paulo - Brasil. 53
Figura 13 – Visão oblíqua da área B, com destaque para os pontos de coleta. 54
Figura 14 - Localização da área B no munícipio de Iporanga, São Paulo - Brasil. 55
Figura 15 – Visão oblíqua da área C, com destaque para os pontos de coleta. 56
Figura 16 - Localização da área C no munícipio de Iporanga, São Paulo - Brasil. 57
Figura 17 – Esquema da abertura de trincheiras para a descrição do perfil de manejo. 59
Figura 18 - Área A - Equação da curva analítica e coeficiente de correlação (R) do método QuEChERS, aplicado à matriz do solo para determinação de carbofurano. 63
Figura 19 - Área B e C - Equação da curva analítica e coeficiente de correlação (R) do método QuEChERS, aplicado à matriz do solo para determinação de carbofurano. 63
Figura 20 – Sequência das trincheiras na descrição de manejo da área A. 65
Figura 21 – Croqui da Trincheira 1 e Foto do Perfil 1. 66
Figura 22 – Croqui da Trincheira 2 e Foto do Perfil 2. 69
Figura 23 – Croqui da Trincheira 3 e Foto do Perfil 3. 71
Figura 24 - Resultados da porosidade total para o P1. 73
Figura 25 - Resultados da porosidade total para o P2. 74
Figura 26 - Resultados da porosidade total para o P3. 75
Figura 27 – Resultados da macroporosidade, microporosidade e porosidade total. 77
Figura 28 - Croqui da Trincheira 4 e Foto do Perfil 4. 79
Figura 29 - Croqui da Trincheira 5 e Foto do Perfil 5. 81
Figura 30 - Croqui da Trincheira 6 e Foto do Perfil 6. 83
Figura 31 - Resultados da porosidade total para o P4. 85
Figura 32 - Resultados da porosidade total para o P5. 86
Figura 33 - Resultados da porosidade total para o P6. 87
Figura 34 – Resultados da macroporosidade, microporosidade e porosidade total. 89
Figura 35 - Cromatograma de um padrão dos três compostos analisados (na matriz) na concentração de 1,0 µg/g. 96

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Agrotóxicos previstos para o cultivo de pupunha. 21
Tabela 2 - Número de estabelecimentos e área dos estabelecimentos agropecuários por grupos de área total - 1985/2006. 23
Tabela 3 - Área dos estabelecimentos rurais, segundo o estrato de área Brasil - 1985/2006. 24
Tabela 4 - Uso de agrotóxicos nos estabelecimentos, segundo as variáveis selecionadas - Brasil – 2006. 26
Tabela 5 - Avaliação do Potencial de Periculosidade Ambiental. 30
Tabela 6 - Classificação toxicológica dos agrotóxicos. 31
Tabela 7 - Classificação dos compostos quanto a sua persistência. 32
Tabela 8 - Informações sobre o Furadan. 38
Tabela 9 - Análise de detecção de resíduos de carbofurano em alimentos de origem vegetal representativos da dieta da população brasileira. 40
Tabela 10 - Propriedades físico-químicas do carbofurano. 43
Tabela 11 - Caracterização das áreas de estudo. 49
Tabela 12 - Características das fases estacionária e móvel e condições cromatográficas utilizadas na construção das curvas analíticas por HPLC-UV. 62
Tabela 13 - Demais condições cromatográficas. 62
Tabela 14 - Faixa de trabalho, limites teóricos de detecção e de quantificação para o ingrediente ativo monitorado. 64
Tabela 15 - Resumo da descrição de manejo da trincheira 1. 68
Tabela 16 - Resumo da descrição de manejo da trincheira 2. 70
Tabela 17 - Resumo da descrição de manejo da trincheira 3. 72
Tabela 18 – Análise Granulométrica P1. 73
Tabela 19 – Densidade P1. 73
Tabela 20 – Análise Granulométrica P2. 74
Tabela 21 – Densidade P2. 75
Tabela 22 – Análise Granulométrica P3. 76
Tabela 23 – Densidade P3. 76
Tabela 24 - Densidade (g/cm^3) 77
Tabela 25 - Resumo da descrição de manejo da trincheira 4. 80
Tabela 26 - Resumo da descrição de manejo da trincheira 5. 82
Tabela 27 - Resumo da descrição de manejo da trincheira 6. 84
Tabela 28 - Análise Granulométrica P4. 85
Tabela 29 – Densidade P4. 85
Tabela 30 - Análise Granulométrica P5. 86
Tabela 31 - Densidade P5. 86
Tabela 32 - Análise Granulométrica P6. 87
Tabela 33 – Densidade P6. 88

Tabela 34 - Densidade (g/cm^3) 89
Tabela 35 – Resultado da análise química de fertilidade para a área *A.* 91
Tabela 36 - Resultado da análise química de fertilidade para a Área *B.* 94
Tabela 37 - Resultado da análise química de fertilidade para a Área *C.* 95
Tabela 38 - Determinação de resíduos de carbofurano no solo. 97
Tabela 39 - Determinação de resíduos de carbofurano na água. 98
Tabela 40 - Determinação de resíduos de carbofurano no palmito. 99

1. INTRODUÇÃO

O modelo de agricultura convencional dos dias de hoje é herança das políticas adotadas nas décadas de 1960 e 1970, que teve inspiração na Revolução Industrial e contém as seguintes características: padronização do sistema produtivo (monocultivo) e produção em escala, mas acima de tudo emprego intensivo de tecnologias, como a mecanização do sistema produtivo com diminuição da mão de obra, uso de insumos químicos para correção da fertilidade e controle de pragas e doenças, sementes geneticamente melhoradas e modificadas para obtenção de variedades mais adaptáveis e mais tolerantes aos agrotóxicos. Tudo isto conduz à crescente subordinação da renda do agricultor ao capital. A adoção dos pacotes tecnológicos, associada à precariedade da assistência técnica acarretou profundos impactos sociais e ambientais no Brasil, como a concentração fundiária, o êxodo rural, a degradação dos solos, contaminação dos recursos hídricos e comprometimento de ecossistemas.

Grande parte da atual agricultura familiar segue os preceitos do modelo convencional, mesmo com pouca ou inexistente infraestrutura ou capital, assistência técnica e estrutura de comercialização. Os pequenos agricultores sofrem constantemente em função de seus limitados recursos; além disso, muitas vezes ocupam áreas de manejo mais complicado, como aquelas com cobertura de solos com baixo potencial edáfico, altas declividades ou passíveis de inundação, gastos com transporte e logística, pragas e doenças que atacam as culturas. Como solução para alguns desses problemas, buscam práticas apregoadas pela Revolução Verde, mesmo que de modo ―sucateado" e sem o devido acesso aos conhecimentos técnicos.

A falta de orientação técnica, incluindo a manipulação de substâncias tóxicas para aplicação nas lavouras, torna o ambiente passível de contaminação, seja por escoamento superficial, lixiviação, absorção das plantas ou volatilização. O uso contínuo destas substâncias de longa persistência e/ou extremamente tóxicas pode levar não somente à contaminação do solo, mas influenciar nas suas relações físico-químicas, diminuindo a capacidade de adsorção dos minerais, alterando o pH (tornando-se mais ácido ou mais básico) e modificando a biota do solo, além da poluição das águas superficiais e subterrâneas.

Com o emprego prolongado dos agrotóxicos, as pragas mais resistentes são selecionadas e, progressivamente, tem incrementado seu potencial de inóculo. Em consequência, se faz necessário o uso cada vez mais frequente de substâncias químicas ou mais tóxicas, comprometendo o ambiente. O comportamento dos agrotóxicos no solo depende, além das características físico-químicas do composto, das características físicas, químicas e mineralógicas do solo e do manejo agrícola empregado.

O manejo agrícola afeta diretamente algumas características do solo, ao ponto de desestabilizar as ligações responsáveis pela formação dos agregados; em decorrência disso, gera um desequilíbrio tanto físico como químico no sistema. Estes desequilíbrios podem desencadear processos erosivos, fluxos concentrados em canais preferenciais que levam a lixiviação de nutrientes e de substâncias potencialmente tóxicas. Por isso as práticas de cultivo são importantes, principalmente em regiões que apresentam fragilidades tanto ambientais como sociais.

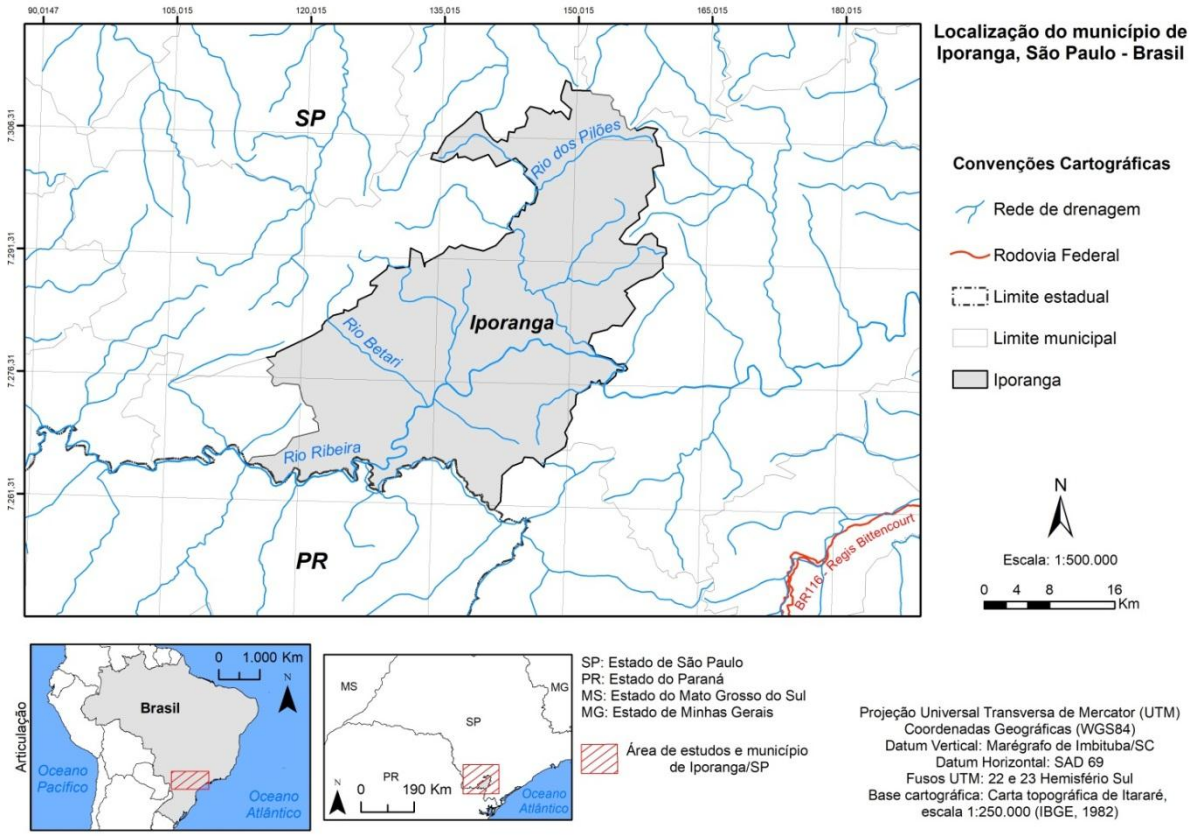
Nesse contexto, a pesquisa tem como objetivo avaliar a contaminação do solo pelo carbofurano, no cultivo da pupunha, e a influência do manejo agrícola envolvendo a dinâmica do agrotóxico e seu impacto ambiental frente aos diversos fatores que determinam seu comportamento.

Escolheu-se, para isso, o município de Iporanga/SP, cuja economia é baseada no turismo e na agricultura familiar, praticada em solos distróficos e áreas nem sempre favoráveis ao cultivo, devido às declividades acentuadas das encostas e eventos de inundação nas épocas mais chuvosas do ano nas partes rebaixadas.

2. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo está inserida no vale do Ribeira, região que abrange 24 municípios que fazem parte da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape, setor sudeste do Estado de São Paulo e nordeste do Paraná, estendendo-se ao longo de 2.830.666 hectares (**Figura 1**).

Figura 1 - Localização do Município de Iporanga, São Paulo – Brasil.



Organização: BARREIROS, A.M.; SANTOS, S.V.

Segundo Ab'Saber (1970 e 1973), o vale do Ribeira está contido no Domínio Morfoclimático tropical dos "Mares de Morros Florestados", caracterizado por: profundo e generalizado horizonte de decomposição de rochas; predomínio de relevo com formas mamelonadas, que se desenvolvem em todos os níveis topográficos mascarando superfícies erosivas, níveis de pedimentação e terraços; presença de relevos residuais, os "pães de açúcar"; densa rede de drenagens perenes com planícies fluviais de canais meândricos constituídas por sedimentos finos; e a ocorrência de extensos setores de solos superpostos, associados a linhas de pedras soterradas por depósitos coluvionares.

Nesta área ocorrem rochas carbonáticas junto à vegetação da Floresta Ombrófila, inseridas numa extensa matriz geológica composta por filitos, granitos, metabazitos, quartzitos e mármores (KARMANN, 1994).

As formações geológicas do vale do Ribeira se diferenciam pela idade, gênese e áreas de ocorrência, podendo ser agrupada em três grandes domínios geológicos: rochas metamórficas Pré-Cambrianas, magmáticas e sedimentares, além de sedimentos recentes inconsolidados (FUNDAÇÃO FLORESTAL - FF, 2010).

O clima regional é subtropical permanentemente úmido, controlado por massas tropicais e polares marítimas, com precipitações entre 1.400 a 4.000 mm/ano (MONTEIRO, 1973; TROPPMAIR, 2000). A estação quente e chuvosa ocorre de outubro a abril, e a estação menos chuvosa e mais fria, de maio a setembro, com temperaturas variando entre 18 e 22°C; nos meses de outono-inverno são frequentes resfriamentos mais fortes relacionados a invasões polares, com temperaturas inferiores a 10° C, nas áreas mais elevadas (MONTEIRO, 1973).

Os solos são classificados, em sua grande maioria, como Argissolos Vermelho-Amarelos e Cambissolos Háplicos, ocorrendo também Latossolos Vermelhos (OLIVEIRA et al., 1999; LEPSCH, 1999). Segundo Castro (2004), os solos desta região são característicos de Mata Atlântica, ácidos, com baixa fertilidade, altas declividades e pouca profundidade, destinados, sobretudo, à conservação e preservação da fauna e flora silvestre. Devido à presença natural de calcário, ocorrem manchas pontuais de maior fertilidade nas áreas de declividade mais suaves ou planas.

No que tange à geomorfologia, o vale está contido nas Unidades Morfoestruturais do Cinturão Orogênico do Atlântico e de uma Bacia Sedimentar Cenozoica (ROSS e MOROZ, 1997). A morfoescultura do Planalto Atlântico, inserida no Cinturão Orogênico, é constituída por formas de topos convexos, elevada densidade de drenagem e vales profundos (ROSS, 1985). Na unidade morfoescultural da Bacia do Baixo Ribeira, contida na Bacia Sedimentar Cenozoica, ocorrem formas de colinas aplainadas pertencentes à Depressão Tectônica do Baixo Ribeira e terrenos planos de natureza sedimentar quaternária das planícies fluviais e litorâneas (ROSS e MOROZ, 1997).

O rio Ribeira de Iguape se forma a partir da confluência dos rios Ribeirinha e Apungui, no município de Cerro Azul/PR, seguindo seu curso como divisor de fronteiras. Ao sul se encontram os munícipios Cerro Azul e Adrianopólis pertencentes ao Estado do Paraná, e ao norte os municípios de Doutor Ulysses/PR, Itapirapuã Paulista/SP, Ribeira/SP, ltaóca/SP e lporanga/SP. Seu percurso continua pelos municípios de Eldorado/SP, Sete Barras/SP e Registro/SP, servindo novamente como divisor de fronteiras

entre municípios de Pariquera-Açu/SP e Iguape/SP, tendo neste último sua foz (GABAS, 2011). A extensão da bacia hidrográfica do Ribeira de Iguape é aproximadamente 25 mil km^2, 17 mil km^2 (2/3) pertence ao Estado de São Paulo e o restante encontra-se no território paranaense. Seus principais afluentes são o rio Juquiá, São Lourenço, Jacupiranga, Pardo e Turvo (SECRETARIA DE SANEAMENTO E ENERGIA, 2009).

O vale possui cerca de 500 comunidades rurais que incluem quilombolas e aldeias indígenas de grande valor sociocultural e histórico, em situação de extrema vulnerabilidade social (SERAFIM, 2009). A região possui uma extensa área de preservação da Mata Atlântica, que inclui parques estaduais, áreas de proteção ambiental e estações ecológicas, que abrange 60% da região (FUNDAÇÃO FLORESTAL, 2010). Apesar de localizar-se na divisa entre as regiões sul e sudeste, que concentram a maior parte do poder econômico do país, os municípios do seu interior possuem um dos menores índices de desenvolvimento humano do Estado de São Paulo, além de uma atividade econômica pouco desenvolvida, sendo foco de políticas sociais de combate à pobreza pelos governos Estadual e Federal (CHABARIBERY et al., 2004).

A colonização da região teve início no século XVI, com a intenção de ocupação, defesa e expansão do território português, ocorrendo inicialmente em áreas litorâneas, como Cananéia e Iguape (TODESCO, 2007). A partir do século XVII, com a exploração de ouro no rio Ribeira e seus afluentes, ocorreu a ocupação do interior da região. Em decorrência da mineração, muitos municípios foram fundados.

No século XVIII, com a descoberta de jazidas em Minas Gerais, a exploração no Vale entrou em decadência e, com isso, ocorreu certo abandono da região. Os escravos negros trazidos pelos colonizadores como mão de obra foram abandonados após a crise da mineração, junto com os fugitivos e os alforriados, e formaram os quilombos, dedicando-se à agricultura de subsistência e familiar. Esses grupos deram origem às comunidades remanescentes de quilombos na atualidade (FUNDAÇÃO FLORESTAL, 2010).

A retomada econômica da área deu-se com a agricultura, até então praticada na forma de subsistência, adquirindo expressiva importância principalmente com o cultivo de mandioca e arroz (FUNDAÇÃO FLORESTAL, 2010). Apesar do enfraquecimento da mineração, ainda se manteve a exploração de outros minérios como o chumbo e a prata e, a partir dos anos 1950, utilização do calcário e seus derivados para a produção de cimento e cal (ROBLES e CAMPANA, 2001).

A concentração de investimentos da economia cafeeira em outras regiões excluiu o Vale dos eixos de desenvolvimento do Estado de São Paulo, deixando a região sem incentivos

para sua reorganização econômica. Somente no final do século XIX e início do XX algumas medidas foram adotadas para mudança das bases produtivas da região, inicialmente com os esforços empregados nos programas de imigração e colonização, e depois com a melhoria do sistema viário regional, que supriria as necessidades de distribuição da produção de chá, banana e pescado de Cananéia (FUNDAÇÃO FLORESTAL, 2010).

Segundo o mesmo autor, a imigração de japoneses também teve papel importante na região: introduziram melhoramentos nas técnicas de cultivo de arroz e chá e começaram a plantar banana nas áreas ribeirinhas, tornando-se uma das maiores áreas produtoras brasileiras.

Em 1958, em decorrência da grande extensão de áreas florestais remanescentes de Mata Atlântica, houve a criação de áreas de proteção ambiental, agravando ainda mais a situação econômica e social da região, por consequência das restrições impostas quanto ao uso e ocupação da terra. Nos dias atuais, a agricultura continua sendo a principal atividade econômica da região, tendo como base a bananicultura e a teicultura (cultivo de chá), além da horticultura, mandioca e a pecuária extensiva (FUNDAÇÃO FLORESTAL, 2010).

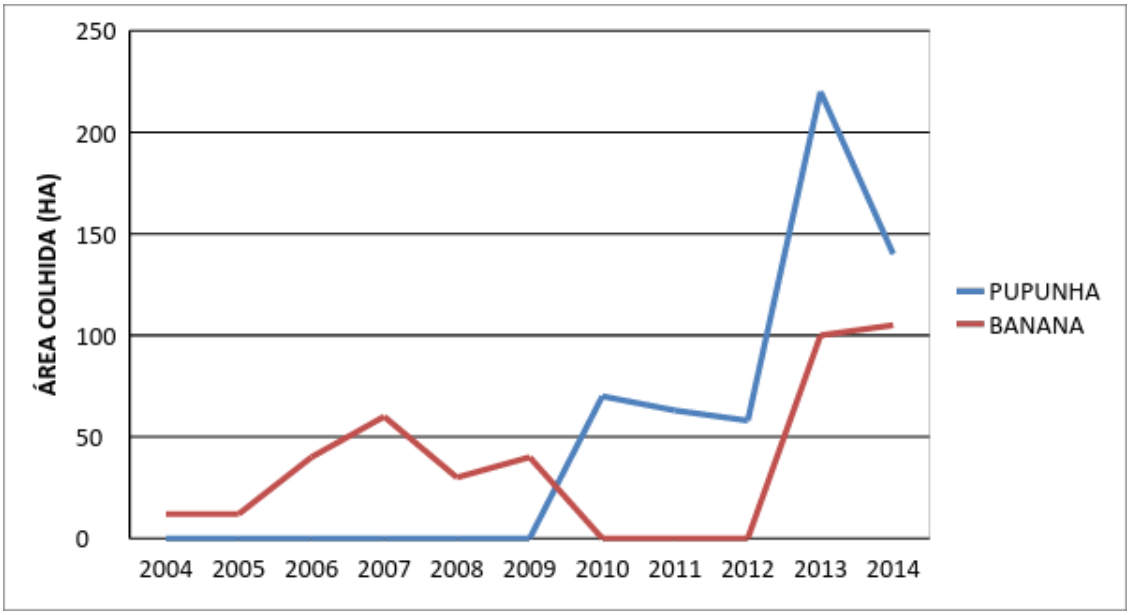
A região de Iporanga possui grande importância ambiental, por se encontrar no domínio da Mata Atlântica associado ao ~~r~~elevo de exceção", com sistemas de cavernas com grande variedade morfológica (KARMANN e FERRARI, 2002). A área encontra-se sobre o flanco sudeste da Serra de Paranapiacaba, com relevo montanhoso e amplitudes altimétricas de até 700 m constituindo terrenos muito sensíveis devido à declividade acentuada de suas encostas e a intensidade dos processos erosivos. Esse relevo é sustentado por filitos, quartzitos, mármores e presença de aluviões nos terraços (KARMANN, 1994).

Com relação à cobertura pedológica, predominam Cambissolos Háplicos e Argissolos Vermelho-Amarelos (OLIVEIRA et. al., 1999; LEPSCH, 1999). Segundo Theodorovicz e Theodorovicz (2005), esses solos apresentam grau de evolução pedogenética bastante variável, mesmo em áreas de mesmo domínio de substrato rochoso e, a curtas distâncias, podem apresentar características físico-químicas bastante diferentes entre si.

No município, além do turismo, a principal atividade econômica é a agricultura, onde o cultivo da banana desempenha um papel importante. A partir de 2009 ocorre a introdução da pupunha, tornando-se uma alternativa para a economia local (BOVI, 2000; FUZITANI, 2011).

Segundo o IBGE (2014), em 2009 ocorre uma queda acentuada da área com banana, acompanhado do aumento crescente da área com pupunha (**Figura 2**).

Figura 2 - Série histórica de área colhida (ha) de banana e de pupunha no Município de Iporanga (2004/2014).



Fonte: IBGE, 2014.

Em 2013, quando a área plantada com a pupunha atingiu o máximo do cultivo (220 ha), observou-se um declínio desta, e um lento aumento na plantação de banana, que sempre teve papel importante na economia, embora a pupunha represente uma alternativa aos agricultores familiares, como se tem verificado no município de Iporanga.

2.1.A Produção de Pupunha

A exploração econômica de palmito é uma atividade relativamente recente, que teve início a partir da década de 1940, nas regiões Sul e Sudeste do país, de onde era comumente extraído o palmito juçara (*Euterpe edulis*), nativo da Mata Atlântica (Instituto Agronômico do Paraná - IAPAR, 2007). As palmeiras do gênero *Euterpe* (juçaras e açaizeiros) eram as preferidas para a produção de palmito, no entanto, devido a sua exploração ilegal e predatória, aliado ao seu lento crescimento (em torno de 7 a 8 anos), essas palmeiras quase entraram em extinção. Como alternativa investiu-se na pupunha (*Bactris gasipaes* Kunth), que possui quase todas as características das palmeiras do gênero *Euterpe*, acrescidas de vantagens como o crescimento acelerado (precocidade), perfilhamento, rusticidade e alta sobrevivência no campo (BOVI, 2000).

De acordo com o Censo Agropecuário do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2014), houve uma diminuição na exploração extrativista de palmeira tanto juçara quanto açaí, desde a década de 1990, quando se iniciaram os incentivos e as pesquisas com culturas permanentes de palmito, como a pupunha.

Esta palmeira é nativa da região tropical das Américas, com extensa distribuição geográfica, ocorrendo no noroeste de Honduras, planalto central Boliviano, Guianas, costa do Pacífico, Equador, norte do México e algumas ilhas do Caribe (MORA-URPI et al., 1997). No território brasileiro, é nativa em toda Bacia Amazônica, compreendendo os Estados do Acre, Amazonas, Pará, Maranhão, Amapá, Roraima, Rondônia e norte do Mato Grosso (BOVI, 1998; KULCHETSKI e GARDINGO, 2001).

O Brasil é o maior consumidor mundial de palmito, absorvendo quase a totalidade de sua produção (BOVI, 2000). A região Sudeste concentrava a maior área cultivada e colhida, em torno de 53% do total em 2014, passando para 25% do total no ano de 2015. O Estado de São Paulo destaca-se como um dos maiores produtores brasileiros, com rendimento de 72.446 toneladas no ano de 2014, representando 49,5% da produção brasileira (IBGE, 2014; 2015).

No caso da pupunha, segundo ANEFALOS et al. (2007), seu cultivo se dá atualmente em três regiões principais do estado paulista: nos vales dos rios Paraíba do Sul e Ribeira de Iguape e no planalto Paulista.

Segundo os mesmos autores, o vale do Ribeira possui características climáticas ideais para o cultivo da palmeira: clima tropical úmido de elevada precipitação e temperatura média anual de 22°C. Apesar das condições serem propícias ao cultivo, algumas destas características também favorece o desenvolvimento de fungos causadores de doenças e problemas fitossanitários, problemas recorrentes na região.

Segundo Fuzitani (2011), as principais doenças são:

- Antracnose: doença causada pelo fungo *Colletotrichum gloeosporioides,* que infecta os frutos, folhas e os folíolos em condições de viveiros. O fungo pode ser transportado externa ou internamente à semente, aderido à superfície ou infectando o embrião, permanecendo até o início do processo de germinação. Com as sementes infectadas, o fungo atinge os folíolos da planta e se reproduz nos tecidos foliares, observam-se manchas com anéis concêntricos constituídos de pontuações pretas, os corpos de frutificação do fungo. Os sintomas são caracterizados por pequenas a grandes manchas irregulares nas folhas, que tomam a superfície e se estendem até a base do caule ou estipe, causando seca das folhas, necroses nas bainhas e morte das plântulas.

- Podridão da base do estipe: doença causada por espécies do fungo *Fusarium* spp. e/ou oomiceto *Phytophtora palmivora*, que constitui a maior ameaça ao estabelecimento da cultura na região. Provoca danos principalmente em plantas no campo, por fungos habitantes do solo que penetram diretamente pelas raízes ou por pequenas escoriações provocadas por ferramentas usadas no cultivo ou perfurações promovidas pelo inseto broca, também conhecido como *Rhynchophorus palmarum*. No diagnóstico da doença, os danos são observados a partir da região basal do estipe da planta, verifica-se o apodrecimento na base das bainhas mais internas, quando se trata do oomiceto *Phytophtora palmivora* como agente causal, e das mais externas, quando se tratar do fungo *Fusarium* como agente da doença.

Além dessas doenças apresentadas, as pragas também são fatores limitantes para o cultivo da pupunha. Entre elas, o *Rhynchophorus palmarum,* besouro negro de 45 a 60 mm e rostro desenvolvido, é a praga mais comum na região. Em sua fase larval pode atacar a pupunha, causando redução no perfilhamento da palmeira (BOVI et al., 1998; SOLIMAN et al., 2010). O besouro, também conhecido no vale do Ribeira como inseto broca, é vetor do nematoide *Rhadinaphelenchus cocophilus,* causador da doença conhecida como ~~–a~~nel vermelho" (SILVA, 2007).

A Podridão na base do estipe juntamente com o inseto broca constituem as principais limitações ao cultivo de pupunha no Vale do Ribeira. Para este cultivo está previsto o uso dos ingredientes ativos descritos na **Tabela 1**.

Tabela 1 - Agrotóxicos previstos para o cultivo de pupunha.

Marca Comercial	Ingrediente Ativo	Situação Agrotóxico	Classificação Toxicológica	Empresa Registrante
OBERON	espiromesifeno (cetoenol)	Liberado com Restrição de Uso	III - Medianamente Tóxico	Bayer S/A
ORKESTRA SC	fluxapiroxade (carboxamida) + piraclostrobina (estrobilurina)	Liberado com Restrição de Uso	III - Medianamente Tóxico	Basf S.A.
ORTUS 50 SC	fenpiroximato (pirazol)	Liberado	II - Altamente Tóxico	Arysta LifeScience do Brasil Indústria Química e Agropecuária S.A.

Fonte: Agência de Defesa Agropecuária do Paraná (ADAPAR); Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), 2017.

Nota-se que a pesquisa e inserção da pupunha começam na década de 1970 e os agrotóxicos para esta cultura só foram registrados a partir de 2016 pela Agência de Defesa Agropecuária do Paraná (ADAPAR), e em 2017 pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). É válido lembrar que o agrotóxico no cultivo da pupunha, já é utilizado há muito tempo, de forma irregular e sem orientação técnica ou acompanhamento.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1.Revolução Verde e suas consequências

O contexto histórico durante a década de 1960 e 1970, sob a ditadura militar, juntamente com o fenômeno conhecido como Revolução Verde, favoreceu a adoção de pacotes tecnológicos. Com a justificativa de que era necessária a elevação da produção de alimentos, incentivou-se o aumento da produtividade entre os grandes agricultores sem que houvesse qualquer influência na estrutura da posse da terra, deixando de lado a discussão da reforma agrária e consequente diminuição do êxodo rural, fazendo com que o processo de modernização da agricultura se voltasse a favor dos agricultores com maiores recursos na implantação das novas práticas agrícolas (ZAMBERLAM, 2001).

Segundo Mazoyer (2010), esse modelo de estímulo artificial foi adotado pelos agricultores capazes de adquirir esses novos meios de produção, em geral nas regiões mais favorecidas (maior pluviosidade, melhores solos e melhor infraestrutura), onde era possível rentabilizá-los com reais resultados para um grupo reduzido de produtores, empobrecendo, e até excluindo, a grande maioria dos pequenos agricultores.

O novo modelo expansionista propiciou a inserção definitiva da produção agrícola brasileira no sistema capitalista. A produção em larga escala aliada à padronização dos sistemas de cultivo favorecia tanto os produtores dos mercados emergentes quanto as transnacionais responsáveis pela exportação. Para que a inserção ao sistema capitalista se efetivasse, fazia-se necessário regularizar a demanda, o que se deu com a introdução de produtos agrícolas em cadeias produtivas industriais.

Possivelmente, o melhor exemplo deste fenômeno possa ser observado no cultivo da soja e seu uso pela indústria química na produção de fármacos, resinas e alimentos industrializados. Assegurada a demanda, a soja passou a ser comercializada no emergente mercado da bolsa de valores (CATARUCCI, 2014).

No Brasil, como em muitos outros países, o poder público promoveu o desenvolvimento da agricultura moderna baseada em políticas de incentivo aos preços agrícolas, subvenções de insumos, bonificação dos juros de empréstimo e investimentos em infraestrutura de irrigação, drenagem e transporte (MAZOYER, 2010).

As novas práticas agrícolas foram adotadas mediante pacotes tecnológicos acompanhados pelo discurso de modernização do campo, tanto pelo Governo Federal quanto pelos Governos Estaduais, que propuseram uma série de estímulos ao novo modelo. Entre os incentivos estavam a divulgação das propostas e investimentos, concessão de espaços para os organismos internacionais, envio de profissionais para o exterior para capacitação e a criação de centros e órgãos de pesquisa no Brasil (EMBRAPA, EMBRATER e EMATERs), além do surgimento de cooperativas de comercialização agrícola.

O Banco do Brasil passou a ser o financiador desse novo modelo, fomentando a entrada no país de multinacionais para a produção de insumos agrícolas, máquinas e equipamentos de indústrias processadoras de matérias primas, a exemplo da UNILEVER, DuPont, Bayer, Basf e Monsanto (ZAMBERLAN, 2001).

Nesse contexto, a Revolução Verde poderia ser encarada não apenas como uma proposta de avanço técnico, mas uma tentativa de globalização da agricultura, que, juntamente com as políticas neoliberais implantadas depois do período militar, favoreceram a legitimação do agronegócio, em detrimento da agricultura familiar.

Na **Tabela 2**, que apresenta o número de estabelecimentos por hectares no Brasil, pode-se verificar que de 1985 a 2006 houve uma diminuição no número de propriedades, e entre 1995 a 2006, aumento nas áreas com menos de 100 ha.

Tabela 2 - Número de estabelecimentos e área dos estabelecimentos agropecuários por grupos de área total - 1985/2006.

Área dos estabelecimentos (ha)	**Número de estabelecimentos agropecuários (Unidades)**		
	1985	**1995**	**2006**
Menos de 10 ha	3.064.822,00	2.402.374,00	2.477.151,00
10 a menos de 100 ha	2.160.340,00	1.916.487,00	1.971.600,00
Menos de 100 ha	5.225.162,00	4.318.861,00	4.448.751,00
100 a menos de 1000 ha	517.431,00	469.964,00	424.288,00
1000 ha e mais	50.411,00	49.358,00	47.578,00
Total	5.801.809,00	4.859.865,00	5.175.636,00

Fonte: IBGE, 2006.

Na **Tabela 3**, pode-se observar que a concentração das terras nos estabelecimentos rurais menores do que 10 ha é menor do que nas áreas com 100 ha ou mais, para todos os anos de referência, indicando uma desproporcionalidade na posse da terra, já que 9% do total dos estabelecimentos rurais detém 78,6% das terras.

Tabela 3 - Área dos estabelecimentos rurais, segundo o estrato de área Brasil - 1985/2006.

Estrato da área	Área dos estabelecimentos rurais (ha) (%)		
	1985	**1995**	**2006**
menos de 10 ha	2,7	2,2	2,4
10 ha a menos de 100 ha	18,6	17,7	19,1
100 ha a menos de 1000 ha	35,1	34,9	34,2
1000 ha e mais	43,7	45,1	44,4

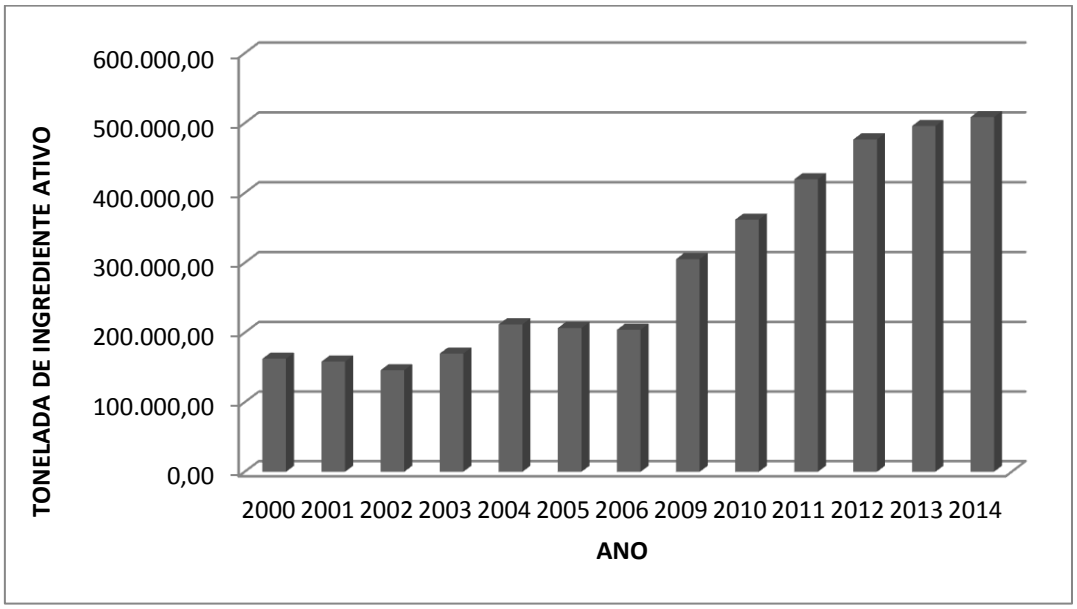
Fonte: IBGE, 2006.

O que se pode constatar pelas **Tabelas 2** e **3** é que, apesar do menor número de propriedades acima de 100 ha, eles detêm maior concentração de terras. O número de estabelecimentos em 2006, referente a 1000 ha ou mais (47.578,00), ocupava 44% da área total, enquanto os estabelecimentos com menos de 100 ha (4.448.751,00) correspondiam a aproximadamente 21% da área total. Pode-se verificar também que, de 1985 a 2006, o número de estabelecimentos com mais de 1000 ha diminuiu, mas a concentração fundiária aumentou, passando de 43,7% para 44,4%. Com isso, é de se considerar que o agronegócio foi apenas a denominação dada ao que já se praticava no Brasil desde a época da sua colonização, muita terra nas mãos de poucos, favorecimento de grandes latifundiários pelas políticas e pelo capital; com a desculpa da modernização verde, os grandes agricultores receberam subsídios e expandiram a exploração dos recursos naturais, por vezes, de maneira desenfreada.

Assim, o Brasil continua a seguir o modelo exportador de bens primários, sendo um dos grandes provedores no comércio mundial, dentro de um ciclo econômico liderado pela China, recebendo fluxo contínuo de capitais externos. Este modelo, também conhecido como agronegócio, compreende desde a produção de matéria-prima e máquinas, agropecuária, agroindústria, até a distribuição de alimentos nos supermercados. Juntamente com a mineração é o único setor que possui superávit na balança comercial (GODEIRO, 2015). Assim há uma continuidade no modelo de exploração de recursos naturais, concentração fundiária e degradação e contaminação do meio, para suprir com produtos primários exportáveis o déficit da indústria e de serviços, gerando conflitos entre a agricultura familiar e o agronegócio.

Na **Figura 3** é possível observar a quantidade de agrotóxico consumido no Brasil em tonelada de ingrediente ativo, o que mostra que de 2000 até 2014, houve o aumento do consumo nacional. O ingrediente ativo, ou princípio ativo, é o composto responsável pela atividade biológica desejada, e que pode ser vendido sob diferentes formulações e nomes comerciais (BRAIBANTE, 2012). É importante salientar que o pequeno agricultor também adotou o modelo convencional, baseado na monocultura e implementos agrícolas, já que o lucro é obtido pela produção em escala.

Figura 3 - Consumo nacional de ingredientes ativos e afins de 2000 a 2014 (Tonelada de ingrediente ativo).



Fonte: Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (2016).

Segundo o Ministério do Desenvolvimento Agrário (BRASIL, 2015) a agricultura familiar é responsável por 70% da produção interna de alimentos, destituída, muitas vezes, de infraestrutura, capital ou subsídios, assistência técnica e estrutura de comercialização ao contrário dos grandes proprietários.

Na **Tabela 4** verifica-se o número de estabelecimentos agropecuários e a quantidade dos mesmos que utilizaram agrotóxicos. Observa-se que as áreas de 10 a menos de 100 ha e, de 2 a menos de 10 ha são as que possuem maior consumo, em conjunto com as maiores áreas com 1000 ha.

Tabela 4 - Uso de agrotóxicos nos estabelecimentos, segundo as variáveis selecionadas - Brasil – 2006.

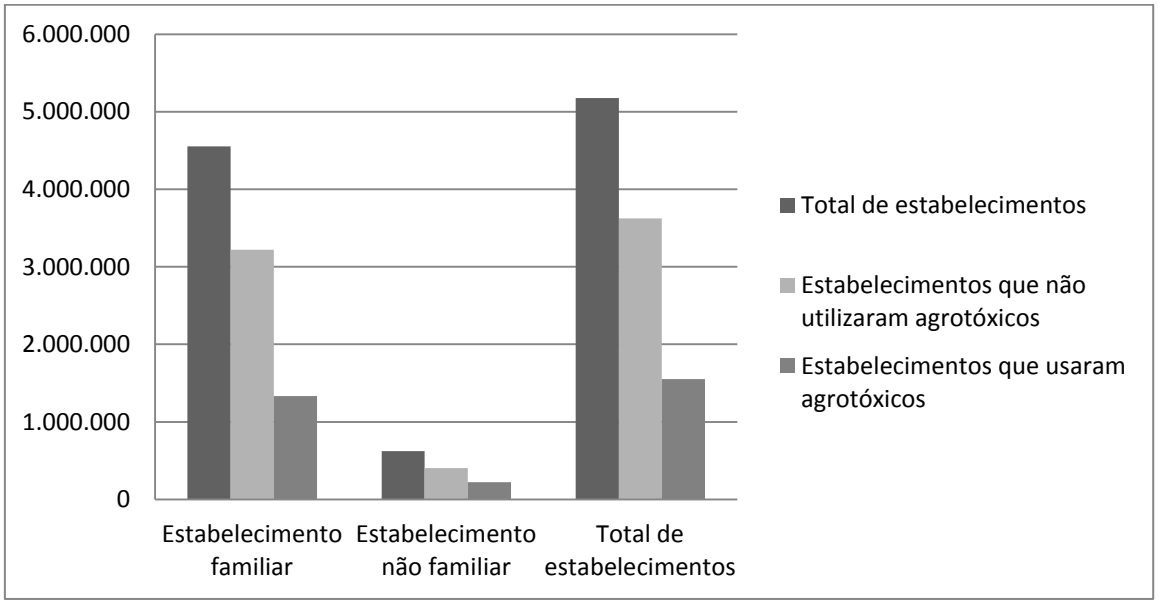
Grupo de área total (ha)	Total de estabelecimentos	Uso de agrotóxicos nos estabelecimentos		
		Não usa agrotóxicos	Usa agrotóxicos*	Porcentagem do uso de agrotóxicos por área *
Maior de 0 a menos de 2	1.049.000	848.655	200.301	19%
De 2 a menos de 10	1.428.151	968.374	459.741	32%
De 10 a menos de 100	1.971.600	1.254.396	717.181	36%
De 100 a menos de 1000	424.288	299.510	125.396	30%
Acima de 1000	47.578	30.853	16.058	34%
Produtor sem área	255.019	220.255	34.769	14%

*Usa agrotóxico = Os entrevistados que alegaram que utilizam agrotóxicos + utilizam mas não tinham utilizado em 2006 (Censo Agropecuário IBGE, 2006).

Fonte: IBGE, 2006.

Segundo o Censo Agropecuário de 2006 temos a somatória dos estabelecimentos agropecuários na quantidade de 5.175.636, considerando-se apenas o número de estabelecimentos da agricultura familiar segundo a Lei nº 11.326 de 24 de julho de 2006, são 4.551.855 unidades (BRASIL, 2006) obtém-se um total de 29,3% de pequenos agricultores usando defensivos agrícolas, como mostra a **Figura 4**.

Figura 4 - Número de estabelecimentos agropecuários por consumo de agrotóxicos.



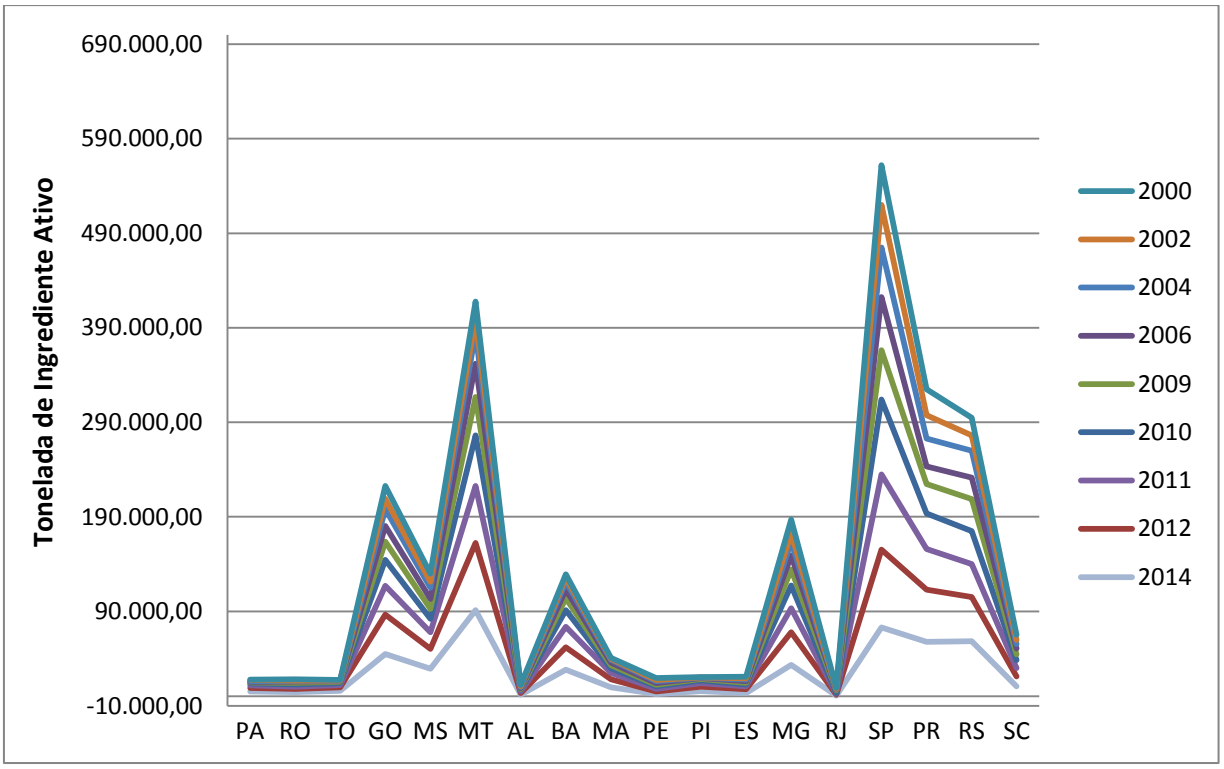
Fonte: Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação (Food and Agriculture Organization - FAO) / IBGE (2006/2007).

Considerando-se o número total de estabelecimentos agropecuários, temos 78% (4.030.587 unidades) dos quais alegam nunca terem tido algum tipo de orientação técnica, dentre os quais estão na sua grande maioria os agricultores com menores áreas de cultivo (IBGE, 2006). O restante, 22% das unidades, alegam terem recebido orientação técnica, na sua maioria com periodicidade ~~–o~~casional" por fonte governamental (federal, estadual ou municipal) e/ou por conta própria ou do próprio agricultor (IBGE, 2006).

Segundo o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA, 2012) entre os anos de 2000 a 2012 houve um crescimento de 194,09% nas vendas de agrotóxicos e afins. Também é possível constatar que só no ano de 2009 a quantidade de produtos formulados comercializados, expressa em termos de ingredientes ativos (IA), passou de 300.349,70 toneladas para 477.792,44 ton. de IA no ano de 2012 - um aumento de 59,08%.

A **Figura 5** mostra a distribuição dos valores referentes à comercialização desses produtos por unidade da Federação, dos principais estados. Verifica-se o maior consumo e, inclusive crescimento da comercialização de agrotóxicos e afins, na Região Centro-Sul do Brasil, com destaque para os Estados de São Paulo, Paraná, Mato Grosso, Rio Grande do Sul e Goiás.

Figura 5 - Distribuição da Comercialização de Agrotóxicos e afins por UF de 2000 a 2014.



Fonte: IBAMA, 2014.

O maior consumo de agrotóxicos encontra-se nas áreas de melhor infraestrutura, como as litorâneas e interiores do Sudeste, com melhor logística de distribuição e perto dos portos, geralmente em melhores solos e maior disponibilidade de água. Algumas regiões fogem destas condições, como é o caso do Centro-Oeste, localizado no cerrado e longe do escoamento dos portos. Apesar das circunstâncias adversas, os incentivos dados pelo Governo Federal para que essa área se tornasse parte do agronegócio fizeram com que a adaptação ao meio físico prevalecesse. Segundo Bombardi (2011), com base nos dados do Censo Agropecuário Brasileiro (IBGE, 2006), as regiões que possuem maior consumo de ingredientes ativos, como a região Sudeste e Centro-Oeste, com destaque para os estados de São Paulo, Mato Grosso e Goiás, são as regiões com maior produção de monoculturas de soja, milho, cana, cítricos, algodão e arroz.

3.2.Agrotóxicos

Os agrotóxicos podem ser classificados quanto ao seu uso, relacionado principalmente com a ação tóxica do produto a um ou mais organismos alvos: herbicidas, nematicidas,

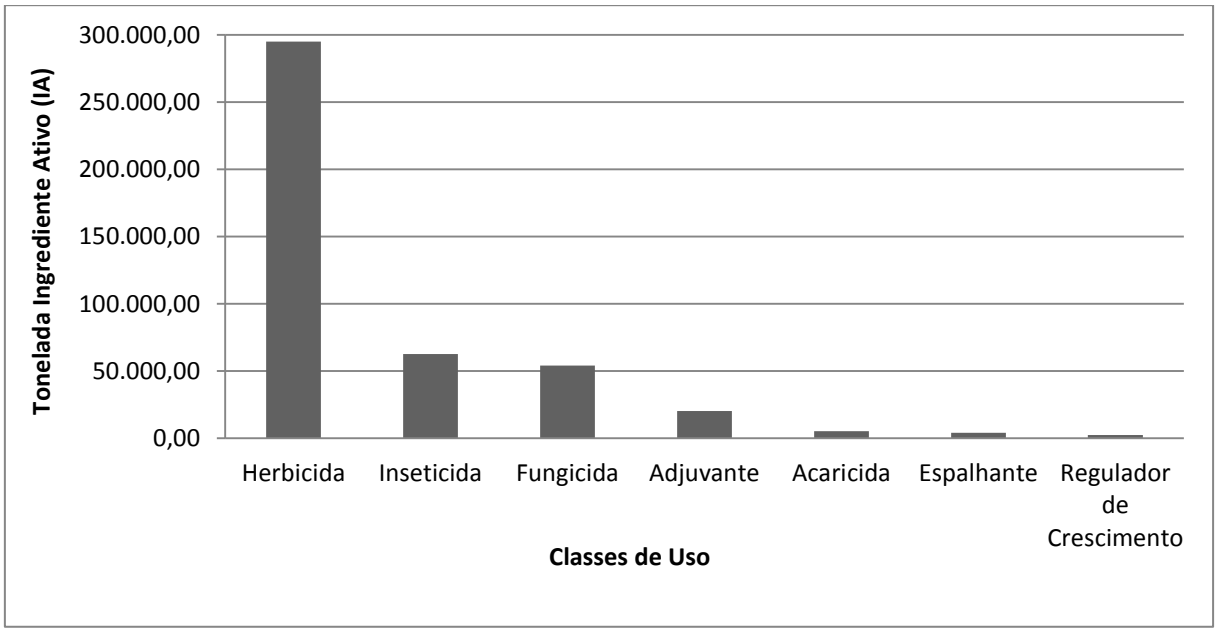
inseticidas, pesticidas, fungicidas, acaricidas, bactericidas, formicidas, rodenticidas, moluscicidas, desfolhantes, adjuvante, espalhante, regulador de crescimento, feromônio, indutor de resistência, entre outros (IBAMA, 2009). Além disso, os agrotóxicos podem ser divididos em dois grupos: de contato ou não sistêmicos, e sistêmicos. Os de contato ou não sistêmicos não penetram no tecido vegetal e, consequentemente, não são translocados ou transportados dentro do sistema vascular das plantas. Os sistêmicos penetram na cutícula da planta e movimentam-se pelo sistema radicular (FAY e SILVA, 2004).

Os produtos agrotóxicos e afins estão sujeitos às disposições da Lei Federal nº 7.802/89, regulamentada pelo Decreto nº 4074/0, definidos como:

> os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento (BRASIL, 1989).

Na **Figura 6**, apresentam-se os dados de comercialização dos agrotóxicos pela classe de uso e quantidade, dentro do território nacional.

Figura 6 - Dados de comercialização dos agrotóxicos distribuídos por classe de uso principal.



Fonte: IBAMA, 2014.

Os herbicidas lideram o mercado de agrotóxicos mais vendidos, sendo o glifosato o mais consumido (IBAMA, 2009). Ainda, segundo IBAMA (2009), o aumento crescente de agrotóxicos no Brasil, principalmente de herbicidas, com a função de controlar as plantas daninhas, tem como principal responsável a expansão da fronteira agrícola e o aumento de terras cultivadas que praticam a semeadura direta. O segundo lugar é ocupado pelos inseticidas, produtos químicos ou agentes biológicos que têm como organismos alvo os insetos e podem ser classificados em grupos químicos distintos; entre eles estão os inibidores da colinesterase (fosforados orgânicos e carbamatos). Os organofosforados e os carbamatos, também conhecidos como inibidores da acetilcolinesterase, estão entre os mais utilizados (IBAMA, 2012).

No Brasil, o registro dos agrotóxicos e afins é realizado mediante avaliação e aprovação pelo IBAMA, um dos órgãos federais responsáveis pelo controle desses produtos, atuando conjuntamente com a Secretaria de Defesa Agropecuária do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Esses órgãos citados têm por finalidade verificar a segurança do produto, tanto ambiental quanto para a saúde humana, e efetuar a avaliação das indicações de uso apresentadas e risco potencial para organismos não alvo.

Na **Tabela 5** é apresentada a classificação do grau do potencial de periculosidade ambiental em quatro classes distintas de acordo com as características químicas de cada produto, do seu comportamento e destino ambiental (IBAMA, 1996).

Tabela 5 - Avaliação do Potencial de Periculosidade Ambiental.

Classe	**Potencial de Periculosidade Ambiental**
Classe I	Produto ALTAMENTE perigoso ao meio ambiente
Classe II	Produto MUITO PERIGOSO ao meio ambiente
Classe III	Produto PERIGOSO ao meio ambiente
Classe IV	Produto POUCO perigoso ao meio ambiente

Fonte: IBAMA, 1996.

Segundo Portaria Normativa IBAMA nº 84, de 15 de outubro de 1996 **(**IBAMA, 1996) a classificação quanto ao potencial de periculosidade ambiental baseia-se nos parâmetros de bioacumulação, persistência, transporte, toxicidade a diversos organismos, potencial mutagênico, teratogênico, carcinogênico; determinando assim as diferentes classes que se enquadram os agrotóxicos.

A toxicidade é medida por meio da variável DL_{50} (Dose Letal), que representa a dose do pesticida capaz de matar 50% dos organismos testados. Quanto menores os valores de

DL_{50}, mais tóxico é o produto. A avaliação e a classificação toxicológica, assim como a fixação de limites máximos de resíduos em alimentos, são de responsabilidade da Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária. Considerando o disposto na Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, nos termos da Portaria n° 03, de 16 de janeiro de 1992 (BRASIL, 1992), classificaram-se os efeitos tóxicos dos agrotóxicos em quatro classes (**Tabela 6)**.

Tabela 6 - Classificação toxicológica dos agrotóxicos.

Formulações	**Nível de Toxicidade**	**DL_{50} para ratos (mg/kg massa corporal)**		**Advertências**
		Oral	Dermal	
Sólida	I - Extremamente tóxico	< 5	< 50	Fatal se ingerido ou se em contato com a pele
Líquida		< 20	< 40	
Sólida	II - Altamente Tóxico	5 - 50	10 - 100	Fatal se ingerido ou se em contato com a pele
Líquida		20 - 200	40- 400	
Sólida	III - Medianamente Tóxico	50 - 500	100 - 1000	Tóxico se ingerido ou se em contato com a pele
Líquida		200 - 2000	400 - 4000	
Sólida	IV – Pouco Tóxico	Acima de 500	Acima de 1000	Prejudicial se ingerido ou se em contato com a pele
Líquida		Acima de 2000	Acima de 4000	

Fonte: BRASIL, 1992.

A persistência é definida como o período no qual uma molécula de agrotóxico permanece inalterada, isto é, longevidade do produto. Normalmente, a persistência é medida como meia-vida ($T^{1/2}$) e corresponde ao tempo para a concentração diminuir em 50% do valor inicial (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2017). Segundo o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (IBAMA, 1990), a classificação dos compostos químicos, quanto à sua persistência, é dada pela porcentagem de $^{14}CO_2$ em 28 dias, como mostrado na **Tabela 7**.

Tabela 7 - Classificação dos compostos quanto a sua persistência.

0% - 1%	Persistência alta ($T^{1/2}$ acima de 180 dias)
1% - 10%	Persistência média ($T^{1/2}$ entre 90 a 180 dias)
10% - 25%	Persistência reduzida ($T^{1/2}$ entre 30 a 90 dias)
Acima de 25%	Não persistente ($T^{1/2}$ abaixo de 30 dias)

Fonte: IBAMA, 1990.

A mobilidade das substâncias químicas no solo está relacionada aos processos de escoamento superficial e lixiviação, ocorrendo principalmente por fluxo de massa, dependentes da quantidade de precipitação versus taxa de infiltração da água no solo, propriedades físico-químicas do solo e do agrotóxico, além da taxa de aplicação (FAY e SILVA, 2004; MELO et. al., 2010).

A toxicidade, mobilidade e persistência estão relacionadas aos efeitos dos agrotóxicos no ambiente que serão influenciadas pelas propriedades físico-químicas apresentadas a seguir.

3.2.1. Propriedades Físico-Químicas dos Agrotóxicos

Segundo Fay e Silva (2004), a partir do conhecimento das propriedades físico-químicas de um agrotóxico pode-se estimar seu comportamento no ambiente. A natureza de cada agrotóxico é uma função composta de sua estrutura molecular, em que cada propriedade interfere na natureza geral de um determinado composto em alguma extensão. A estrutura molecular irá influenciar, por exemplo, no tamanho, ionizabilidade, solubilidade em água, lipofilicidade, polarizabilidade e volatilidade; algumas propriedades possuem influência predominante no comportamento do composto, sendo necessária a compreensão de algumas propriedades físico-químicas. Seguem abaixo algumas definições segundo Fay e Silva (2004):

- **Densidade:** relação entre massa por unidade de volume (g/cm^3). A densidade de um composto orgânico determina seu potencial de lixiviação em uma dada situação.

- **Solubilidade:** a solubilidade em água de um agrotóxico pode ser definida como a quantidade máxima do composto orgânico que se dissolve em água pura a uma dada temperatura e pH. É um parâmetro importante, pois indica a tendência do agrotóxico em ser solubilizado e carregado com as águas superficiais e/ou subterrâneas.

Inicialmente deverá ser analisado junto com partição solo/água para prever a percolação no solo.

- **Constante de dissociação:** A presença de certos grupos funcionais nos agrotóxicos irá definir se ocorre interação ou não com certos componentes do ambiente. A reatividade ou ionizabilidade refere-se à força de ionização dos grupos funcionais presentes, caracterizando propriedades ácidas, básicas, anfóteras ou não ionizáveis para as moléculas. Os grupos funcionais, tais como ácidos carboxílicos e fenóis, atuam como doadores de prótons, enquanto as amidas e aminas atuam como receptores. Na equação (1) é possível verificar os ácidos carboxílicos atuando como doadores de prótons:

$$H_3C—COOH + H_2O \longleftrightarrow H_3C—COO^- + H_3O^+ \quad (1)$$

A equação (2) descreve a relação entre as espécies iônicas e moleculares de um composto, onde Ka é uma constante dependente do pH:

$$K_a = \frac{[H_3C-COO^-][H_3O^+]}{[H_3C-COOH][H_2O]} \quad (2)$$

O pKa é o *log* negativo de Ka, para método de comparação, assim a um pH = pKa, a relação de espécies iônicas e moleculares é de 1:1. A forma da molécula orgânica tem impacto significante em sua solubilidade em água, e como consequência no seu comportamento no ambiente. Quanto menor o valor de pka maior é o grau de dissociação iônica e, portanto, mais solúvel é a substância.

- **Pressão de vapor:** relacionada há um composto orgânico é definida como a pressão à determinada temperatura em que a fase de vapor (mmHg) está em equilíbrio com a fase líquida. Esta propriedade química depende do tamanho e dos grupos funcionais do composto orgânico, sendo a principal propriedade da molécula a ser utilizada no cálculo de sua volatilização.

- **Lei de Henry:** a constante da Lei de Henry (H), também chamada de coeficiente de partição ar/água no ambiente, expressa a condição de equilíbrio entre a concentração em solução de uma molécula orgânica dissolvida [C] e a pressão parcial no ar acima

da solução (Pc) a uma dada temperatura: $H = P_c / [C]$

- **Coeficiente de partição octanol-água (Kow)** é definido como a relação da concentração de um agrotóxico na fase de n-octanol saturado em água e sua concentração na fase aquosa saturada em n-octanol. É um valor constante para uma molécula a uma dada temperatura. O Kow normalmente varia entre 100 e 10 milhões. Como esses números são muito altos, Kow é normalmente expresso como *log* Kow, dando uma faixa de valor de 2-7 (sem unidade) para a maioria dos compostos de interesse.

  Kow = concentração na fase n – octanol / concentração na fase aquosa

- **Meia vida:** A longevidade de uma molécula orgânica é normalmente expressa em termos de meia-vida ($T^{1/2}$) do composto parental, que é o tempo requerido para que a metade da concentração do agrotóxico desapareça independentemente da sua concentração inicial no solo.

Outra propriedade físico-química relevante no estudo do comportamento do agrotóxico no solo, segundo alguns autores como LAVORENTI (1996) e LEÃO (1997), seria o coeficiente de afinidade com o solo (Koc). Este coeficiente descreve a adsorção de substâncias orgânicas não polares pelo carbono orgânico do solo, baseado apenas nas propriedades da molécula. Os autores citados defendem a utilização deste coeficiente para calcular o potencial de adsorção do carbono orgânico para diferentes agrotóxicos

As propriedades físico-químicas dos compostos são importantes para auxiliar na identificação do comportamento e destino do agrotóxico no ambiente. Parâmetros como solubilidade em água, juntamente com os outros fatores, podem indicar o potencial de mobilidade. Além disso, as propriedades físico-químicas influenciam nas rotas de degradação dos compostos.

3.2.2. Comportamento e Destino dos Agrotóxicos no Solo

Segundo Bidwell (1965), o solo é um sistema aberto, em equilíbrio dinâmico, cuja evolução promove diferenciação das suas porções e funções, em resposta às condições

ambientais. Suas características físicas, mineralógicas e componentes orgânicos influenciam o comportamento e destino dos agrotóxicos.

Apesar da sua capacidade de atenuação pelo ingresso de substâncias potencialmente tóxicas, o solo é o componente do agrossistema considerado mais complexo e cuja probabilidade de poluição pelas atividades antrópicas é maior (LOURENCETTI et al., 2007; GIONGO et al., 2010). Isso se deve à possibilidade de contaminação tanto direta quanto indireta por meio de aplicações de agrotóxicos nas culturas, queda de folhagem tratada, deriva de produtos químicos, infiltração no perfil de solo, entre outras atividades poluentes (MELO et al., 2010).

Os modelos convencionais de agricultura exigem cada vez mais o uso de corretivos e defensivos agrícolas. Isso faz com que as concentrações de fertilizantes minerais que não foram absorvidos se acumulem, juntamente com as altas concentrações de agrotóxicos aplicados, propiciando um desequilíbrio do meio, com consequentes modificações na biota do solo e alterações no ciclo da matéria orgânica (relação carbono/nitrogênio), mudança de pH e capacidade de troca catiônica (FAY e SILVA, 2004).

Antes de explicar os processos e mecanismos de contaminação por substâncias potencialmente tóxicas, será dada uma breve explicação sobre as principais características do solo, devido ao seu papel de importância na influência da dinâmica das substâncias, que são: teor de argila e matéria orgânica, textura, estrutura e porosidade.

Segundo Lepsch (2010), a textura do solo refere-se à proporção relativa das frações granulométricas: areia, silte e argila, definindo-se assim, a partir da proporcionalidade dessas três frações a classe textural. A estrutura se relaciona ao tamanho, forma e aspecto do conjunto de agregados que nada mais são do que partículas do solo ligadas aos componentes minerais e orgânicos.

A porosidade está diretamente ligada à textura e estrutura do material de um solo, definindo-se como o espaço que existe entre as partículas. Entre os agregados do solo, encontram-se os macroporos, que possuem porosidade não capilar e os microporos, que possuem porosidade capilar (MONIZ, 1972; LESPCH, 2010).

O termo argila se refere a uma fração granulométrica, sem implicação na constituição mineralógica. Nos solos tropicais a mineralogia é basicamente constituída de caulinita (filossilicatos com estrutura 1:1), óxidos de ferro (hematita, goetita e magnetita), óxidos de alumínio (gibsita) e menores proporções de minerais do tipo 2:1 (vermiculita). As argilas cauliníticas possuem menor capacidade de troca catiônica, já que apenas uma camada está

carregada e exposta aos processos de sorção, ao contrário da vermiculita que possui as duas camadas disponíveis e maior deficiência de cargas (GIONGO et al., 2010).

A matéria orgânica é um dos constituintes mais importantes, pois mesmo em quantidades muito reduzidas pode mostrar efeitos importantes na mobilidade de elementos traços. Nos solos agrícolas, sob condições tropicais, ocorre a intensa atividade de bactérias e fungos, organismos que decompõem os resíduos de animais e vegetais, transformando-os em substâncias húmicas e não húmicas (MONIZ, 1972; FAY e SILVA, 2004).

Segundo os mesmo autores, os compostos húmicos em estado coloidal atuam na formação de agregados e macroporos, facilitando a aeração, entrada de ar e água no solo, e desempenhando papel fundamental nas características físico-químicas. Os minerais da fração argila e a matéria orgânica são responsáveis pela retenção e distribuição dos compostos tais como: água, nutrientes, calor, gases e substâncias químicas.

A estrutura influencia significativamente na lixiviação dos contaminantes em função da permeabilidade e porosidade, assim como o teor de argila e matéria orgânica que condicionarão a capacidade adsortiva do solo (MELO et al., 2010).

Os processos que condicionam o comportamento dos agrotóxicos no solo são: retenção, transformação e transporte. Os processos de transformação dependem da persistência do composto e incluem a fotodegradação, degradação química e degradação biológica (KERLE, 1996).

A degradação biológica ocorre quando fungos, bactérias ou outros micro-organismos do solo decompõem o pesticida, dando origem a outros compostos. A atividade microbiana ocorre em locais preferencialmente úmidos, quentes, em solos bem aerados e pH neutro. A taxa de catálise realizada pelas enzimas tende a dobrar a cada aumento de 10°C, entre temperaturas de 10°C a 45°C (KERLE, 1996). Segundo o mesmo autor, este processo ocorre principalmente nos horizontes superficiais onde possui a maior quantidade de matéria orgânica já que normalmente, a atividade biológica se reduz na medida em que a profundidade no perfil aumenta, devido às variações das condições de solo (umidade, temperatura, aeração e teor de C) menos favoráveis.

A degradação química ocorre quando um composto reage com a água, oxigênio ou outros reagentes no solo, caracterizando-se como processos de hidrólise, redução, oxidação e formação de complexos (LANGENBACH, 1994). Na medida em que o solo se torna extremamente ácido ou alcalino, a atividade microbiana reduz, prevalecendo a degradação química. A reatividade química dependerá de alguns fatores principais como o teor de água no

solo, pH, temperatura e teor de oxigênio, que em quantidades elevadas favorece a hidrólise e determina as características das reações (aeróbicas ou anaeróbias) (DEUBER, 1992).

A fotodegradação consiste na degradação pela exposição à radiação. A intensidade, o espectro da luz solar, tempo de exposição e as propriedades do composto químico afetam a taxa de fotodegradação (KERLE, 1996). Segundo o mesmo autor, os agrotóxicos que são aplicados nas folhas ou na superfície do solo, por exemplo, são mais suscetíveis à degradação pela luz.

Os processos de retenção e transporte dependem da mobilidade do composto e incluem os mecanismos de sorção/dessorção, volatilização, lixiviação e escoamento superficial. A mobilidade do agrotóxico está diretamente ligada a distribuição do composto no local de aplicação e os processos que podem ocorrer após. Segundo Kerle (1996), pesticidas que são adsorvidos pelas partículas do solo tendem a permanecer na fração solubilizada próximo as raízes, onde estarão disponíveis para as plantas e/ou para a degradação microbiana ou química, removendo parte de sua ação potencial.

Como consequência observa-se o decréscimo da disponibilidade biológica, aceleração da velocidade de degradação química, ou simplesmente, o retardamento da lixiviação no perfil de solo (GIONGO et al., 2010; MELO et al. 2010).

A volatilização define-se pela movimentação das moléculas do composto no perfil através dos poros, comportando-se como um gás volátil. Este processo depende da pressão de vapor da substância química, capacidade de adsorção aos coloides do solo, solubilidade, intensidade dos ventos, temperatura e umidade (GIONGO et al., 2010).

Numerosos mecanismos operam dependendo da situação, incluindo atrações iônicas fortes ou fracas, atrações hidrofóbicas e pontes de hidrogênio. Para agrotóxicos que são ácidos ou bases fracas, a sorção é influenciada pelo pH do solo (KERLE, 1996).

A persistência e mobilidade dos agrotóxicos dependem das propriedades físico-químicas dos compostos e são influenciadas por fatores como: características do solo, clima, condições do local (topografia, vegetação, entre outros) e método de aplicação, que relacionam a dosagem e época do ano (KERLE et al. 1996; GIONGO et al., 2010; MELO et al. 2010). Por sua vez, esses fatores irão condicionar os processos de degradação do composto, que poderão ser: retenção (sorção/dessorção), transformação (degradação química, microbiana e fotoquímica) e transporte (escoamento superficial, lixiviação e volatilização).

As transformações decorrentes de processos físicos, químicos ou biológicos determinarão desde a degradação até a formação dos metabólitos.

3.3.Carbofurano

A FMC Corp, multinacional norte-americana, produz o carbofurano com o nome comercializável de Furadan. Os produtos são vendidos tanto em suspensão concentrada quanto granulado. Segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) juntamente com a Agência de Defesa Agropecuária do Paraná (ADAPAR) e Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), órgãos reguladores na liberação e controle de agrotóxicos, o uso do ingrediente ativo carbofurano é regulamentado para as culturas que constam na **Tabela 8**, assim como sua classificação toxicológica e de periculosidade ambiental para os diferentes tipos de formulação.

Tabela 8 - Informações sobre o Furadan.

Marca Comercial	Situação do Agrotóxico	Classificação Toxicológica	Classificação do potencial de periculosidade ambiental	Cultura
FURADAN 100 G	Liberado com Restrição de Uso	III - Medianamente Tóxico	II – Muito perigoso ao meio ambiente	Algodão, Amendoim, Arroz Irrigado, Banana, Batata, Café, Cana-de-açúcar, Cenoura, Fumo, Repolho, Tomate, Trigo.
FURADAN 350 FS	Cancelado	I - Extremamente Tóxico	-	-
FURADAN 350 SC	Liberado com Restrição de Uso	I - Extremamente Tóxico	II - Produto muito perigoso ao meio ambiente	Algodão, Amendoim, Arroz, Banana, Batata, Café, Cana-de-açúcar, Feijão, Fumo, Milho, Tomate, Trigo.
FURADAN 50 GR	Liberado com Restrição de Uso	III - Medianamente Tóxico	II – Muito perigoso ao meio ambiente	Algodão, Amendoim, Arroz Irrigado, Banana, Batata, Café, Cana-de-açúcar, Cenoura, Feijão, Fumo, Milho, Repolho, Tomate, Trigo.

Fonte: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2003) e Agência de Defesa Agropecuária do Paraná (ADAPAR, 2017) e Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2006).

A quantidade empregada no controle de pragas varia com a formulação do produto e com a cultura. Para o amendoim aplica-se de 7,5 - 10 kg/ha (granulado) ou 4 – 5 L/ha (suspensão concentrada) (ADAPAR, 2017). Para a banana são 40 g/cova (granulado) ou 400 mL / 100L água para imersão das mudas na calda (suspensão concentrada) (MAPA, 2017).

O carbofurano, até o momento de sua revogação, era um dos agrotóxicos de maior letalidade oral (DL_{50} oral em ratos de ~ 8 mg/kg p.c.) com registro autorizado no Brasil (ANVISA, 2016, 2017). Seu modo de ação não é espécie específico, ou seja, afeta também espécies não-alvo, incluindo os seres humanos. Essa característica do produto concorre para que os acidentes decorrentes do uso/manuseio/armazenamento incorreto causem consequências graves e até mesmo letais aos trabalhadores rurais (ANVISA, 2016).

A permissão desse inseticida/nematicida de amplo espectro foi revogada no Brasil durante a conclusão deste trabalho (ANVISA, 2017), a reavaliação toxicológica do ingrediente ativo carbofurano tinha sido iniciada em 2008 pela ANVISA e teve seu término em 2017, enquanto em outros países, como nos Estados Unidos ou na União Europeia, o uso do produto já havia sido revogado.

Nos Estados Unidos a *United States Environmental Protection Agency* (US EPA) foi a responsável pela proibição do carbofurano em 2006, dando um prazo de quatro anos para a adaptação, sendo que em 2009 houve a revogação de todos os limites máximos de resíduos permitidos. Concluiu-se que o carbofurano não satisfazia os padrões de segurança da US EPA em relação aos riscos ocupacionais, dietéticos e ambientais (US EPA, 2006, 2011).

Na União Europeia o carbofurano foi banido em 2007, após reavaliação realizada pela *European Food Safety Authority* (EFSA), que publicou um parecer a respeito dos limites máximos de resíduos do carbofurano relativos à tolerância de importação (EUROPEAN COMISSION, 2007). O parecer da EFSA é de que o nível de quantificação (LOQ) padrão de 0,01 mg/kg do Regulamento da União Europeia não é considerado seguro o suficiente para os consumidores, recomendando a fixação de limites máximos de resíduos inferiores ao valor *default* de LOQ de 0,01 mg/kg (EFSA, 2015).

Na Austrália o uso do carbofurano é permitido apenas em alguns estados (AUSTRALIAN PESTICIDES AND VETERINARY MEDICINES AUTHORITY, 2017) e na China o carbofurano está na lista de reavaliação pelo MOA (*Ministry of Agriculture of the People's Republic of China*) dos 12 agrotóxicos mais tóxicos devido a preocupações relativas aos efeitos sobre a saúde humana, à ingestão de seus resíduos em alimentos, toxicidade a aves e organismos aquáticos (INSTITUTE CONTROL OF AGROCHEMICALS, MINISTRY OF AGRICULTURE, 2012). No Canadá, o carbofurano foi proibido a partir de 2010, concluindo-se que a utilização de carbofurano representava um risco inaceitável para a saúde humana e para o meio ambiente (HEALTH CANADA, 2010).

No período entre 2013 a 2015, o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos - PARA (ANVISA, 2016) pesquisou 232 agrotóxicos em 12.051 amostras de 25

alimentos de origem vegetal representativos da dieta da população brasileira. O ingrediente ativo (IA), carbofurano, foi detectado em 168 amostras que apresentaram traços do composto dentro do limite máximo de resíduos (LMR[1]) estabelecido pela ANVISA, 29 amostras apresentaram resíduos não autorizados para a cultura e 4 amostras apresentaram concentração de resíduos acima do limite máximo, como observado na **Tabela 9**.

Tabela 9 - Análise de detecção de resíduos de carbofurano em alimentos de origem vegetal representativos da dieta da população brasileira.

			N° de detecções	
Cultura	**N° de amostras**	**LMR (mg/kg)**	**≥ 0,01mg/kg**	**< 0,01mg/kg**
Feijão	514	0,1	1	1
Goiaba	406	NA*	1	1
Laranja**	744	0,05	84	64
Mamão	722	0,1	3	2
Morango	157	NA*	1	1
Uva	224	1	5	-
Alface	448	NA*	9	-
Abobrinha	216	NA*	-	3
Pepino	487	NA*	1	3
Pimentão	243	NA*	3	6
Tomate	730	0,1	4	8

* NA - não autorizado para esta cultura
**Para a laranja foram identificadas 4 amostras que ultrapassaram o limite máximo de resíduos para a cultura
Fonte: ANVISA, 2016.

Considerando que 58% das amostras totais do PARA continham resíduos de agrotóxicos (inferiores ou superiores a 0,01 mg/kg), é de se admitir que o uso tem sido cada vez mais intensivo e, com isso, os riscos advindos da exposição, não apenas para a saúde humana, mas também às aves, insetos e vida aquática.

O Brasil tem regulamentado o valor de 7,0 $\mu g.L^{-1}$ como limite máximo de resíduos de carbofurano para as águas subterrâneas (CETESB, 2014). Segundo o Ministério da Saúde (BRASIL, 2011), seguindo os padrões da Organização Mundial da Saúde (WHO, 2004), obteve-se o limite para resíduos de carbofurano em águas para abastecimento no valor de 7,0

[1] O LMR é um parâmetro agronômico, derivado de estudos de campo simulando o uso correto do agrotóxico pelo agricultor. Todavia, o LMR está relacionado com a segurança dos alimentos comercializados, quanto à presença de resíduos de agrotóxicos, e constitui um dos componentes para o cálculo da exposição e avaliação do risco dietético que antecede o registro de um agrotóxico ou a autorização da inclusão de novas culturas (ANVISA, 2016).

µg. L^{-1}. Para o solo (mg/kg de peso seco) temos valores de intervenção estabelecidos pela CETESB (2014) para diferentes locais: no caso das áreas agrícolas o valor é de 0,3 mg/kg; 0,7 mg/kg para residencial e 3,8 mg/kg para industrial.

É interessante observar que para os valores orientados da Cetesb (2014), tanto para água subterrânea quanto para o solo, os parâmetros do carbofurano estão alocados juntamente com o grupo químico ao qual não pertence, os organoclorados.

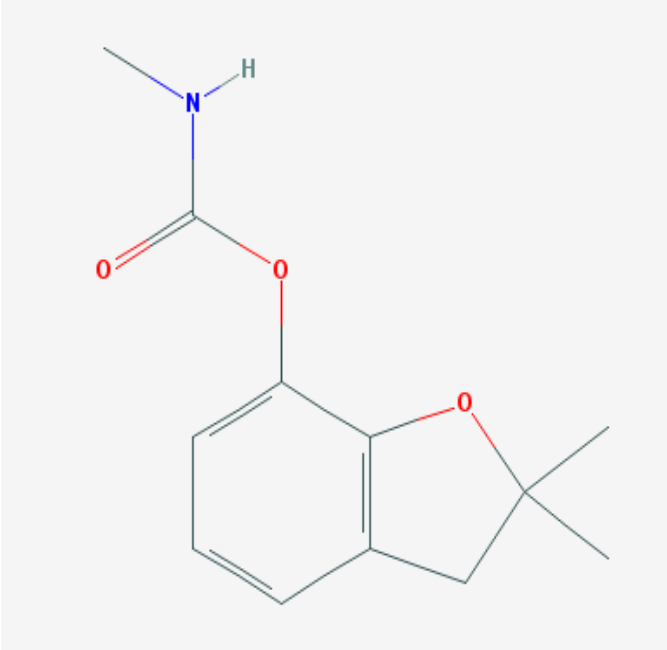
O composto em estudo pertence ao grupo dos carbamatos; é um agrotóxico sistêmico, e pode atuar contra diferentes alvos biológicos, enquadrando-se em mais de uma classe de uso, inseticida e nematicida (FMC Corporation, 2012).

O grupo químico dos carbamatos corresponde aos ésteres derivados dos ácidos N-metil ou dimetil carbâmico que representam mais de 25 compostos que se apresentam como inseticidas, fungicidas, herbicidas e nematicidas (Instituto de Nutrição da América Central e do Panamá- INCAP, 1986), cuja estrutura básica é:

R – O -- C (O) – N (CH_3) – R’

Na **Figura 7** é apresentada a fórmula estrutural do Carbofurano.

Figura 7 - Fórmula estrutural do Carbofurano.



Fonte: *Open Chemistry Database* (Pubchem).

O radical R determina o grau de acoplamento ao centro ativo da colinesterase e, portanto, sua capacidade inibidora. Este radical pode ser do grupo arila, um heterocíclico ou uma oxima[2] (INCAP, 1986).

Os carbamatos atuam nos organismos vivos, atingindo o sistema nervoso, com habilidade para destruir enzimas que realizam funções indispensáveis ao organismo. Sob condições normais, um impulso por ele provocado, passa de nervo a nervo, com auxílio de um ~~–t~~ransmissor químico" denominado acetilcolina, que desempenha sua função essencial de transmitir estímulos, e, em seguida, desaparece. Essa natureza transitória é necessária ao funcionamento normal do organismo; se a acetilcolina não for destruída assim que o impulso nervoso passa, outros impulsos continuam através da ponte criada de nervo a nervo, com efeitos cada vez mais intensos. Assim, os movimentos de todo corpo se tornam descoordenados, ocorrendo tremores, espasmos musculares e convulsões que podem resultar em morte (CARSON, 1969).

A comercialização do carbofurano para a agricultura teve início em 1968 (US EPA, 2006). No Brasil, as três classes mais comercializadas de N-metil carbamatos são: os fenóis (a exemplo do carbaril e carbofurano), as oximas (sendo o metomil o mais utilizado), e os compostos hidróxi-heterocíclicos, dos quais o pirimecarb é o mais usado (SANCHES et al., 2003; SANTOS, 2016). Na **Tabela 10** apresentam-se as propriedades físico-químicas do carbofurano de acordo com a IUPAC (2015).

[2] Oxima é um grupo funcional orgânico que apresenta a fórmula geral RR'C=N–OH (ARAÚJO, 2015).

Tabela 10 - Propriedades físico-químicas do carbofurano.

Nome químico	Carbofurano	
Grupo químico	Carbamato (metilcarbamato de benzofuranila)	
Fórmula molecular	$C_{12}H_{15}NO_3$	
Massa molecular (g/mol-1)	221.26	
Densidade (g/cm³)	1.2	
Solubilidade em água 25°C (mg/l)	351	
Ponto de Fusão (°C)	153,1	
Pressão de Vapor 25°C (mmHg)	8,3 x 10-6	
Constante Lei de Henry 25°C (atm m^3 /mol)	3,9 x 10-9	
Coeficiente de partição octanol-água (Kow)	17 - 26	
Meia-vida ($T^{1/2}$) (dias)	$T^{1/2}$ (típico)	29
	$T^{1/2}$ (lab) 20°C	12,8
Coeficiente de adsorção (Koc)	22	

Fonte: International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC (2015); DPR Pesticide Chemistry Database (2002).

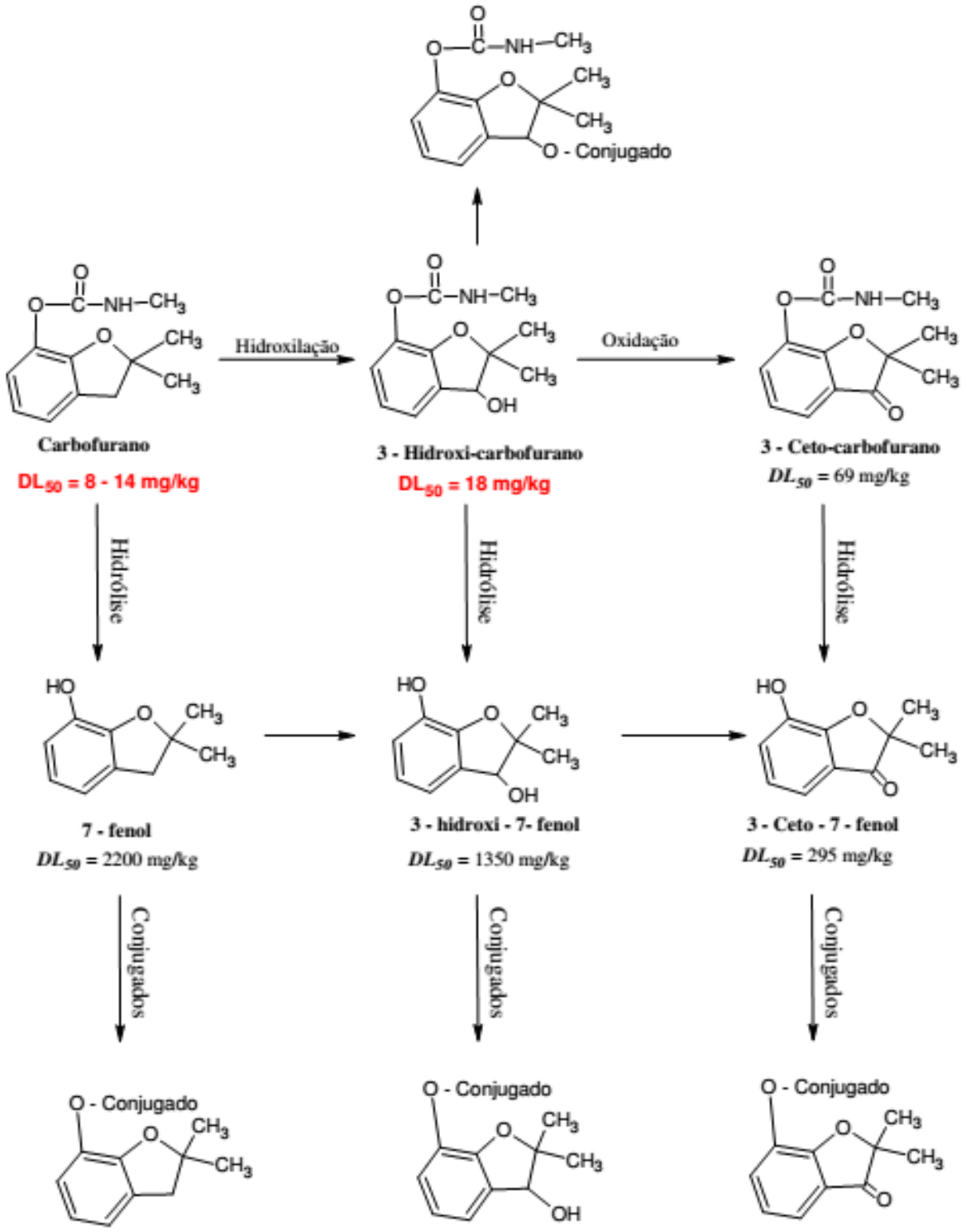
O carbofurano possui alto potencial de solubilidade em água (351 ppm a 25° C) e baixo coeficiente de adsorção (Koc = 22), com isso a tendência é que ele se distribua no sistema, já que possui mobilidade relativa no solo (SPADOTTO et al., 2001).

Sua meia vida no solo, assim como na água, está intimamente ligado ao pH; entretanto existem outros fatores importantes como os micro-organismos e características físico-químicas que influenciam no destino final do composto químico.

O carbofurano, por mecanismos de hidroxilação e oxidação, forma os metabólitos carbofurano fenol, 3-hidroxicarbofurano e 3-ceto-carbofurano (METCALF et al., 1968; TALEBI, 1993). Esses metabólitos possuem um terço da meia vida do carbofurano, além de possuírem menor toxicidade que o composto original (SANTOS, 2007).

Na **Figura 8** visualizam-se os metabólitos e conjugados formados a partir de reações químicas na água e no solo.

Figura 8- Principais vias do metabolismo do carbofurano**.**



Fonte: FMC (1976) *apud* SANTOS (2007).

No estudo para desenvolver procedimentos na identificação de pesticidas na água, Bailey et al. (1996) observou que a persistência do carbofurano está diretamente relacionada ao pH da água. A pesquisa demonstrou que o pH alcalino resulta em uma rápida degradação: 95% a 80% do carbofurano foi recuperado com pH= 3 de 1 hora a 6 horas. Já no mesmo experimento realizado com pH= 10 obteve-se: 65% do carbofurano recuperado (1 hora); 35% do carbofurano recuperado (3 horas); 10% do carbofurano recuperado (6 horas). A taxa de hidrólise em condições alcalinas faz com que a degradação do carbofurano ocorra mais rapidamente, diminuindo sua concentração no meio.

Outro experimento observou a persistência do agrotóxico em amostras de solos autoclavados e não autoclavados, sob condições de inundação, percebeu-se que em solos autoclavados a persistência era maior. Diferente do comportamento na água, onde a degradação química por hidrólise é predominante, no solo além da degradação química, também ocorre a degradação biológica (SIDDARAMAPPA e SEIBER, 1978).

Em experimento com solos inundados esterilizados e não esterilizados, foi determinada a persistência do carbofurano e a relativa taxa de degradação, comparando as amostras (VENKATESWARLU et al. 1977). Durante o período de 40 dias de incubação, foi decomposto em torno de 62 a 75% em solo não autoclavado e 18 a 27% em solo autoclavado; comparando as amostras e a taxa de degradação, pode-se observar que a atividade de micro-organismos desempenha um papel importante na degradação do composto químico.

No estudo de Felsot (1981) foram coletadas amostras de solo das áreas que já tinham um histórico de uso do carbofurano de 2 a 4 anos e relatos recorrentes de baixo desempenho no controle de nematoides do milho. Quantidades conhecidas do Furadan foram introduzidas nas amostras e observou-se que a substância em questão não foi detectada em solos que já possuíam um histórico de pelo menos 3 anos de uso de Furadan. Menos de 20% da concentração inicial foi encontrada após 20 dias da aplicação de fortificação e apenas traços foram encontrados após 30 dias. Neste mesmo experimento algumas das amostras foram esterilizadas, numa temperatura de 125°C, e o agrotóxico foi aplicado, logo em seguida constatou-se que nenhuma degradação ocorreu. Após 90 dias uma insignificante quantidade do carbofurano tinha sido degradada.

Um estudo realizado por Kumari et al. (1987) sobre o destino do carbofurano, observou diferenças entre o coeficiente de adsorção em 2 tipos diferentes de solo. Durante o experimento utilizaram-se dois perfis: solo em seu estado natural e saturado em água. O objetivo seria verificar a quantidade de água necessária para atingir a altura da coluna em 152 cm e analisar a quantidade do composto adsorvido pela coluna em diferentes alturas do perfil.

Em um solo argiloso, contendo 0,53% de matéria orgânica e pH = 8,6, o valor do coeficiente de adsorção (Koc) encontrado foi de 22,4, enquanto no solo siltoso contendo 0,18% de matéria orgânica e pH= 8,4, o Koc encontrado foi 19,9. O solo argiloso possui menor permeabilidade e maior capacidade de adsorção, provavelmente devido a presença de matéria orgânica e/ou argila no solo e capacidade de troca catiônica. Os estudos também demostraram que os solos que não estão saturados em água têm maior capacidade de adsorção do que solos saturados.

Segundo Getzin (1973), a partir da análise da persistência e degradação do carbofurano em laboratório, conclui-se que a persistência do composto é influenciada pela esterilização e pH do solo e, enquanto a hidrólise é a principal rota de degradação em solos alcalinos, nos solos neutros ou ácidos, os principais mecanismos são a degradação biológica e a química.

Parece haver um consenso entre alguns pesquisadores de que a aplicação de carbofurano no solo repetidas vezes pode resultar no aumento da taxa de degradação biológica (TURCO e KONOPKA, 1990; SCOW et al., 1990; TALEBI, 1993), sendo que para isso seria necessário apenas uma ou duas aplicações do agrotóxico, selecionando indivíduos aptos na catálise do composto químico depois de repetidas exposições ao mesmo (GETZIN e SHANKS, 1990; PARKIN e SHELTON, 1994).

A volatilização também contribui com o processo de dissipação, apesar de não ser tão importante como a degradação biológica. A taxa de volatilização do carbofurano é maior nas condições de solos inundados do que em solos não inundados. Segundo Lalah et al. (1996) isto ocorre devido à co-evaporação com a água na superfície do solo.

Segundo alguns autores (SEIBER et al., 1978; DEUEL et al., 1979; EVERT, 2002), o processo de fotodegradação não é um dos principais mecanismos na degradação do carbofurano mas Balmer (2000) afirma que a fotólise na superfície do solo é um importante meio de degradação para vários agrotóxicos.

O estudo de Archer (1976) relacionou resíduos de carbofurano e seus metabólitos na alfafa expostos à luz solar, ultravioleta e no escuro sob condições controladas. Após dez dias de experimento houve a degradação do carbofurano em 83,6% no escuro, 81,3% na luz ultravioleta e 89,8% na luz solar sendo que este foi o que apresentou menor quantidade de metabólitos formados e que foram degradados.

Segundo Mountacer (2013), na condição ambiente a degradação dos principais poluentes orgânicos se dá pela combinação de vários processos, entre os quais as reações fotoquímicas envolvendo a luz solar direta ou indireta por fotoreações.

A taxa de dissipação no solo também é fortemente afetada pela temperatura. Um estudo de laboratório constatou que a meia-vida de carbofurano em solo argilo-siltoso (pH 6,7, matéria orgânica 2,9%) diminuiu de 105 dias para 35 dias quando a temperatura teve um aumento de 15ºC a 35ºC (YEN et al., 1997).

Alguns estudos também demonstram a distribuição e acúmulo do carbofurano em plantas tropicais. Para a pesquisa conduzida por Arunachalam e Lakshmanan (1982) foram utilizadas mudas de arroz, amendoim e algodão, mantidas em solução contendo carbofurano por 72 hrs, na concentração de 100µg/g e 200µg/g. Os resultados para detecção de carbofurano na concentração de 100µg/g foram: arroz (0,1 µg/g), amendoim (4,7 µg/g) e algodão (2,6 µg/g). Para a concentração de 200µg/g de carbofurano os resultados foram os seguintes: arroz (2,3 µg/g), amendoim (2,5 µg/g) e algodão (3,8 µg/g). Esses mesmos autores demostraram também a cinética de absorção da planta, indicando o caminho de translocação do agrotóxico, das raízes às folhas. Concluindo que o carbofurano é absorvido pelo sistema radicular das plantas, alojando-se inclusive, nas folhas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1.Etapa de Gabinete

Nesta etapa realizou-se um extenso levantamento bibliográfico com o objetivo de identificar quais os principais questionamentos, informações e conhecimento técnico necessário para a realização do trabalho, e quais as melhores técnicas a serem empreendidas.

Foram elaborados mapas temáticos e croquis referentes à área de estudo e aos perfis ao longo das trincheiras. Os croquis têm o objetivo de ilustrar as descrições e observações feitas em campo.

Os dados utilizados para a confecção do Mapa Topográfico do município de Iporanga foram obtidos a partir do acervo topográfico digital do IBGE na escala 1:250.000 e 1:50.000. Para a elaboração do mapa temático de Unidades Litológicas utilizou-se como base de dados o Sistema de Informações Geográficas do Ribeira de Iguape e Litoral Sul (SIG – RB), na escala 1:250.000.

4.2.Etapa de Campo

4.2.1. Áreas de estudo

Inicialmente, foi realizado um campo de reconhecimento das áreas de cultivo de pupunha no município, para identificação de parâmetros essenciais ao início do estudo. Foram feitas entrevistas com onze agricultores familiares, como base para seleção do local mais adequado para a pesquisa, em termos de tamanho da propriedade, tempo da cultura, tipos de agrotóxicos e fertilizantes utilizados, tempo de aplicação e dosagem; além de pragas e doenças mais comuns e modalidades de orientação técnica. A partir destas respostas, foram selecionadas três áreas, com lavouras permanentes de pupunha com mais de dois anos, e que utilizavam o agrotóxico Furadan. No primeiro momento as áreas serão identificadas como A, B e C, no seguir do texto elas serão apresentadas.

A área *A* foi escolhida como referência para a descrição do Perfil de Manejo e das análises laboratoriais (físicas, químicas e detecção de resíduos do agrotóxico). As áreas *B* e *C* foram utilizadas apenas como meio comparativo de análise para a quantidade de resíduos de carbofurano por possuírem tempos diferentes de cultivo.

O carbofurano foi escolhido em decorrência das pesquisas de campo realizadas com os agricultores, onde se identificou o composto como o principal inseticida/nematicida utilizado nas plantações de pupunha. Na **Tabela 11,** verificam-se as características das áreas escolhidas para o estudo.

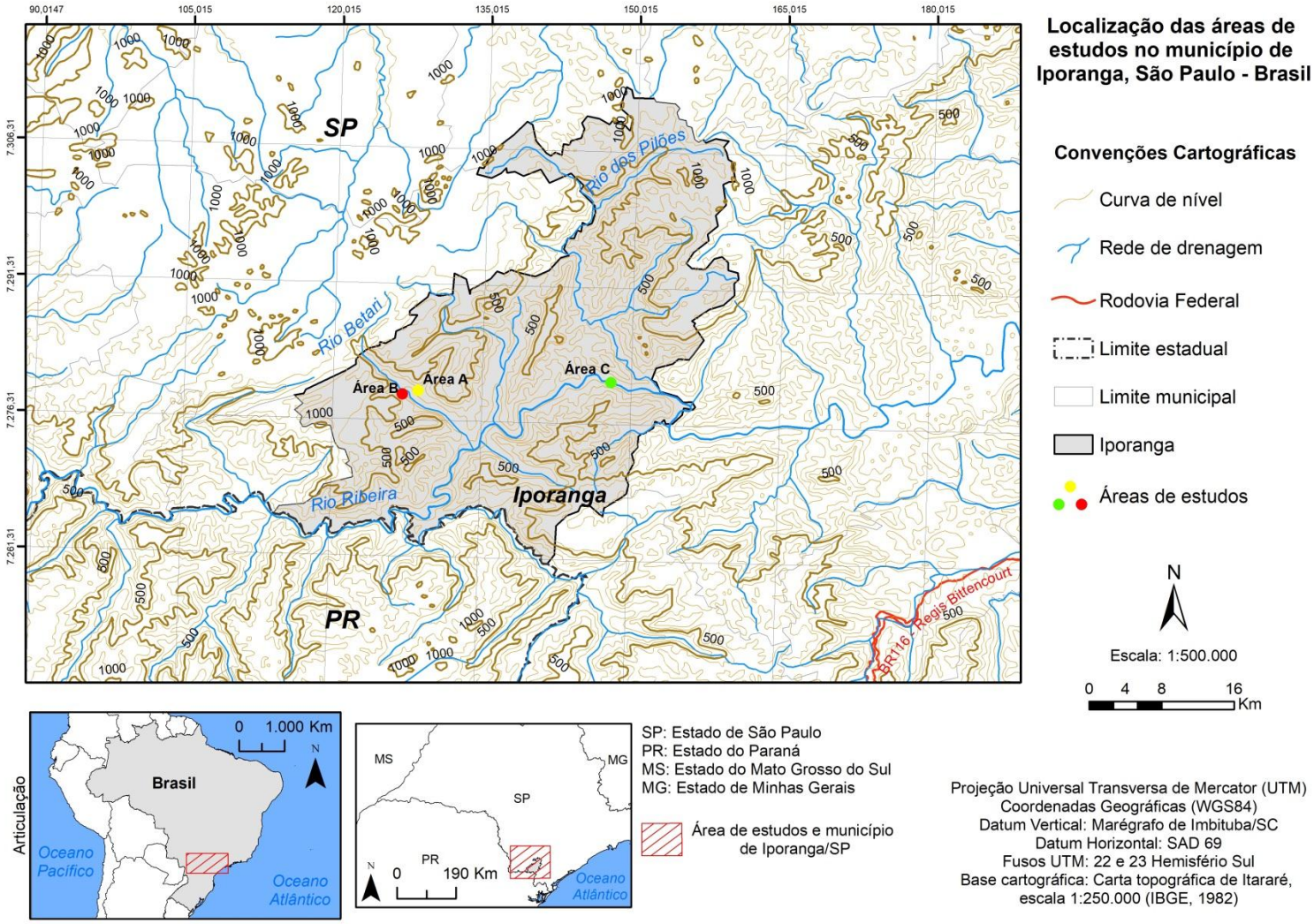
Tabela 11 - Caracterização das áreas de estudo.

	Áreas de estudo		
	A	*B*	*C*
Área (ha)	4	1,4	10
Tempo de cultivo (anos)	5	8	15
Pupunha (n° de pés)	7000	2000	43000
Quantidade anual colhida (cabeças)	10000	2000	50000
Manejo	Plantio direto Roçadeira	Plantio direto Roçadeira	Plantio direto Roçadeira
Agrotóxicos	Furadan (granulado) Glifosato	Furadan (solução concentrada) Glifosato	Furadan (solução concentrada) Glifosato
Método de Aplicação	Aplicação direta no caule	Aplicação direta no caule	Aplicação direta no caule
Adubo	N (2)/P(0,5)/K(20)	N (2)/P(0,5)/K(20)	-
Pragas e doenças	Antracnose Inseto broca	Antracnose Inseto broca	Antracnose, Inseto broca e Podridão Base do Estipe

Elaboração: SANTOS, S.V.

A **Figura 9** representa as áreas de estudo dentro do município de Iporanga e os pontos de coleta realizados para as análises laboratoriais.

Figura 9 - Localização e topografia do munícipio de Iporanga, São Paulo - Brasil.



Elaboração: BARREIROS, A. M; SANTOS, S.V.

4.2.1.1.Área A

A área A possui plantação de pupunha há 5 anos e alguns pés de feijão e abóbora. A adubação começou a ser feita após dois anos do cultivo e agora é realizada a cada 3 meses. Utiliza o agrotóxico Furadan granulado, que segundo instruções de uso deveria ser "aplicado com granuladeira ou matraca na cova de plantio ou próximo ao pseudocaule com incorporação ao solo" (MAPA, 2003; ADAPAR, 2003). O método de aplicação nesta área é feito com bastão de madeira, mergulhado nos grânulos do agrotóxico, e perfurando-se o caule da pupunha recém-colhida, como ilustra a **Figura 10**. O agricultor não soube dizer exatamente a quantidade de agrotóxico utilizado por planta, mas calculou-se em média de 1g a 2g de produto comercializável por planta aplicado no caule.

Figura 10 - Método de aplicação do agricultor na área *A*.

Autor: SANTOS, S.V.

Esta área foi escolhida como base para a descrição do perfil de manejo e coleta das análises laboratoriais.

A área está sobre o domínio de rochas carbonáticas com ocorrência de mármore, metassiltitos e meta- arenito e diques de diabásio. Para a descrição do perfil de manejo foram escolhidas duas vertentes opostas com diferentes litologias e morfologias (**Figura 11**).

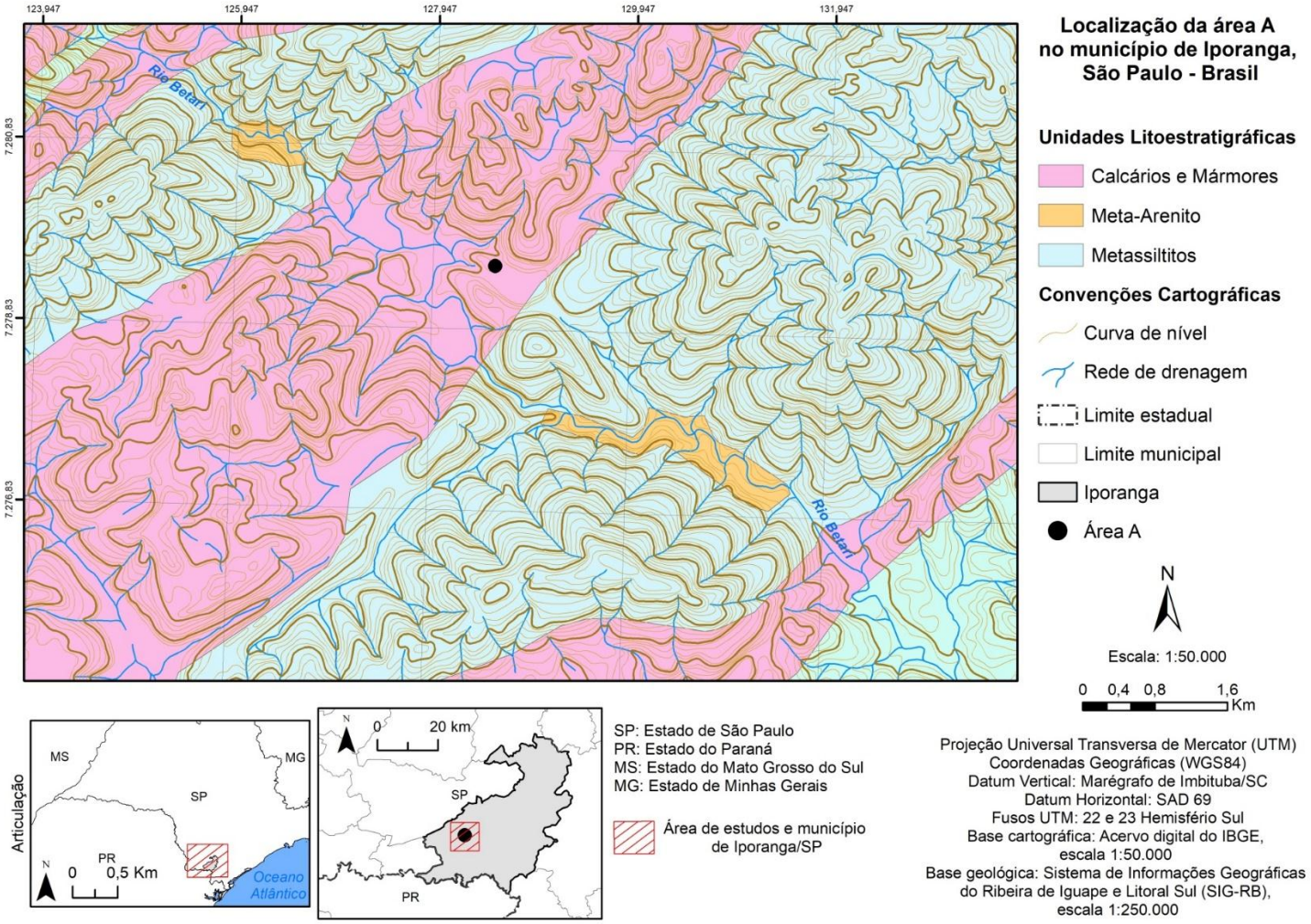
Figura 11 – Visão oblíqua da área A, com destaque para as vertentes estudadas.

Fonte: Google Earth, 2017.

No mapa de localização, **Figura 12**, pode-se observar o ponto de amostragem próximo a uma drenagem intermitente, afluente da margem esquerda do rio Betari.

A vertente da margem esquerda ocorre sobre dique de diabásio, com presença de matacões no local. A vertente é convexa, com amplitude altimétrica de 40m e declividade entre 30 a 40%. A vertente da margem direita ocorre sobre o calcário, com grandes blocos em superfície, é convexa, com variação de altitude de 200m, sendo mais íngreme que a vertente da margem esquerda e declividade de 46%, com máxima de 74%.

Figura 12 - Localização área A no munícipio de Iporanga, São Paulo - Brasil.



Elaboração: BARREIROS, A. M; SANTOS, S.V.

4.2.1.2.Área B

Esta área foi escolhida para fins comparativos para detecção de carbofurano em decorrência do tempo de 8 anos de cultivo de pupunha.

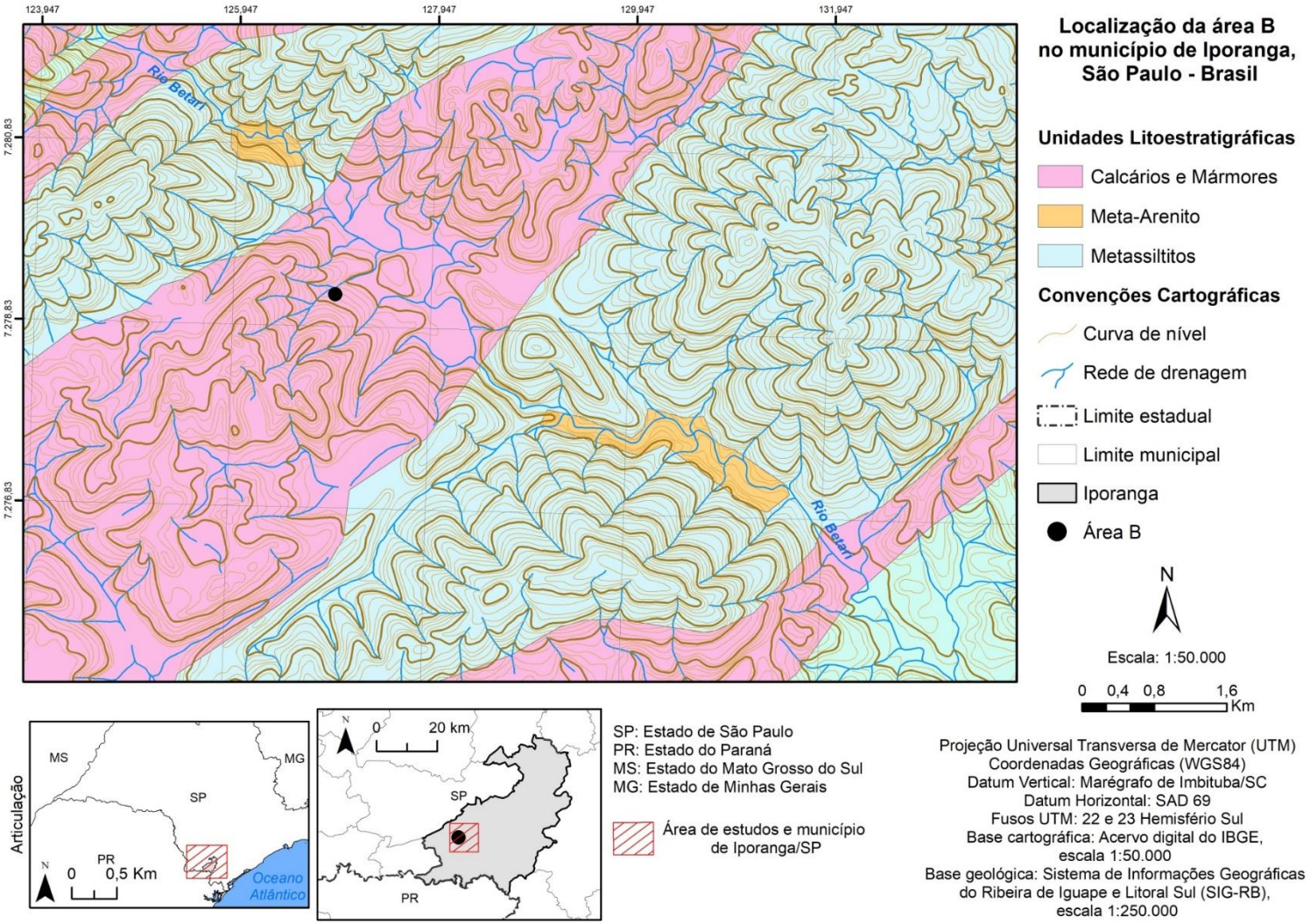
A área B (**Figura 13**), segundo o proprietário, é adubada a cada 4 meses. O Furadan é utilizado como suspensão concentrada de forma diluída, e também é aplicado diretamente no caule após a pupunha ser colhida. Da mesma forma que a área anterior, o agricultor não soube informar qual seria a quantidade do agrotóxico que utiliza, estima-se em média 100 ml do produto comercializável por 400 ml de água, distribuído de forma não sistêmica no caule das pupunhas. Nesta mesma área o agricultor diz enterrar as embalagens dos agrotóxicos utilizados (Furadan e Glifosato) como medida de prevenção para a contaminação. Nota-se que o pequeno produtor nesta região carece de orientação na manipulação de substâncias tóxicas, não só pelo risco de contaminação do ambiente, mas também, pelos riscos causados à sua saúde.

Figura 13 – Visão oblíqua da área B, com destaque para os pontos de coleta.

Fonte: Google Earth, 2017.

No mapa de localização, **Figura 14**, pode-se observar o ponto de amostragem próximo a um afluente da margem direita do rio Betari, que drena para o rio Ribeira de Iguape. A área está sobre o domínio de rochas carbonáticas com ocorrência de mármore, metassiltitos e meta- arenito. Possui uma vertente de calcário com pequenos blocos em superfície e presença de dolinas, com área de surgência próxima. A vertente é convexa, com altitudes que variam de 200 a 500m e declividade entre 30 e 40%. As amostras de solo para análise química e físico-química foram coletadas na média e baixa vertente e na planície.

Figura 14 - Localização da área B no munícipio de Iporanga, São Paulo - Brasil.



Elaboração: BARREIROS, A. M; SANTOS, S.V.

4.2.1.3. Área C

A área *C* foi a segunda escolhida para fins comparativos para detecção de carbofurano, em decorrência da idade do cultivo de 15 anos.

A adubação foi realizada apenas no começo de 2015 e, segundo o proprietário, utilizava-se o Furadan emulsão concentrada, mas optou-se por outro produto quando este foi proibido. O defensivo agrícola citado, que diz fazer uso atualmente, não foi identificado na lista de agrotóxicos. Como na área *B*, o agricultor diz misturar o Furadan em água e aplicar no caule das pupunhas recém-colhidas, mas não soube informar a quantidade utilizada. Foram realizadas coletas de solo para análise química e físico-química.

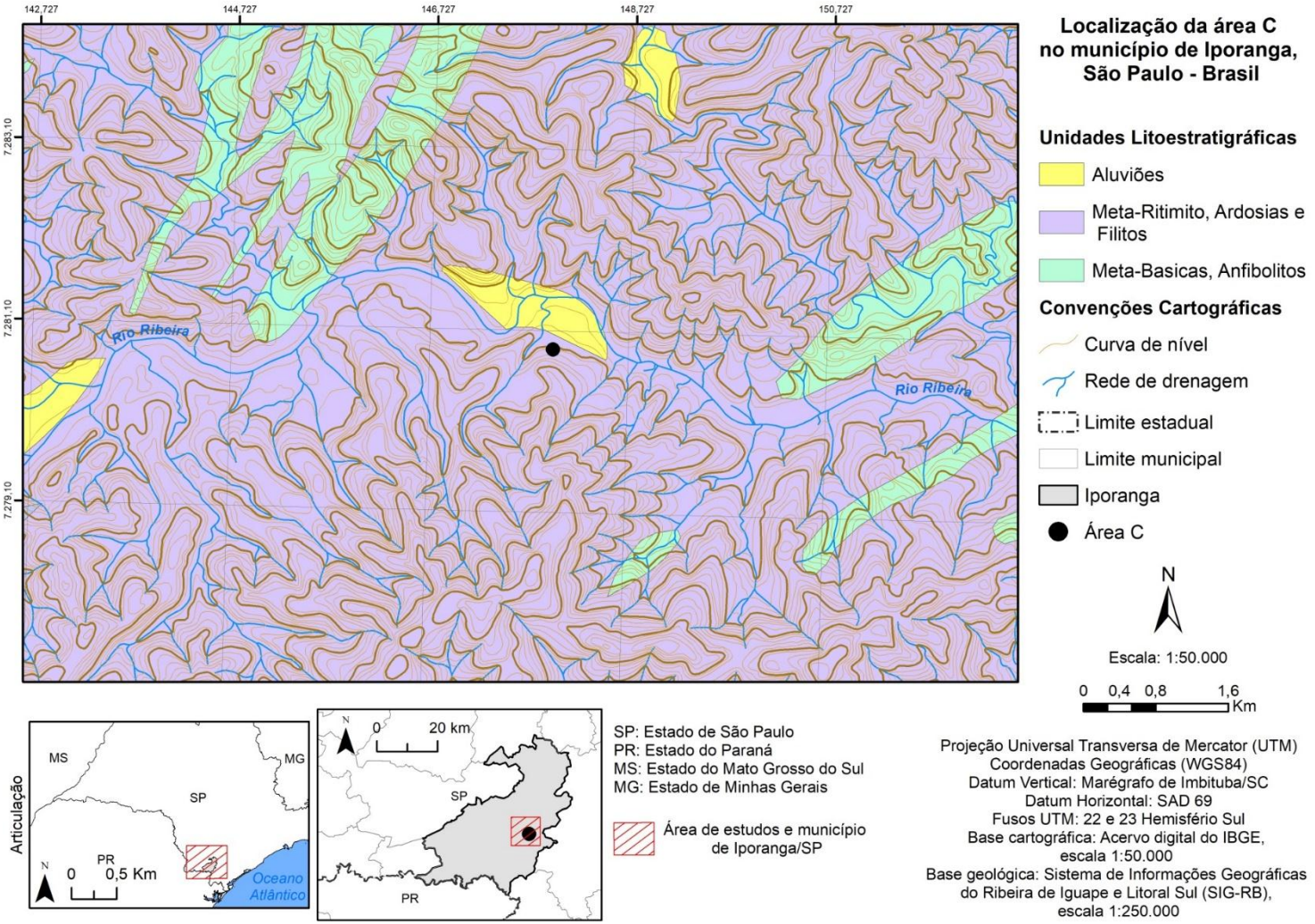
As amostras de solo foram coletadas na média vertente e nos terraços, onde teoricamente poderia haver maior acúmulo de agrotóxicos. A área *C* (**Figura 15**) possui duas vertentes, das quais foi escolhida a menos íngreme e onde havia maior cultivo de pupunha. A vertente possui forma convexa, amplitudes de 100 a 500 m, variação de declividade entre 20 a 30%, solos pouco espessos e domínio de filitos.

Figura 15 – Visão oblíqua da área C, com destaque para os pontos de coleta.

Fonte: Google Earth, 2017.

No mapa de localização, **Figura 16**, podemos observar o ponto de amostragem. A área está sobre o domínio de meta-ritimitos, ardósias e filitos, meta-básicas e anfibólitos e na zona mais baixa de terraço, a margem do rio Ribeira de Iguape, com altitude em torno de 62m, se encontra os aluviões.

Figura 16 - Localização da área C no munícipio de Iporanga, São Paulo - Brasil.



Elaboração: BARREIROS, A. M; SANTOS, S.V.

4.2.2. Descrição do Perfil de Manejo

As trincheiras foram abertas na área *A* ao longo de duas vertentes, seguindo a metodologia do Perfil Cultural, proposta por Hénin et al. (1976). Segundo estes autores, compreende-se por perfil cultural o conjunto formado pela sucessão de camadas do solo, e as características individuais de cada horizonte referente ao tipo de manejo, raízes e os fatores naturais reagindo a essas ações.

Esta metodologia permite uma análise dos efeitos da exploração agropecuária no solo. É realizado por meio da abertura de trincheiras e observação da organização e morfologia das estruturas do solo nas diferentes regiões do perfil, sendo consequência direta do estado de evolução pedológica de cada solo e da ação antrópica (HÉNIN et al., 1976; TAVARES FILHO et al., 1999).

Nas avaliações das condições de solo em uma cultura podemos utilizar o perfil cultural associado ao perfil pedológico proporcionando uma melhor leitura das características morfológicas (textura, cor, estrutura), manejo e atividades biológicas. Esta observação irá decorrer da descrição estrutural do perfil, como maior compactação, identificação de hidromorfia, localização e distribuição das raízes (BLANCANEAUX, P. et al., 1991).

Segundo Tavares Filho et al. (1999), o Perfil Cultural é um método qualitativo que permite fazer diagnósticos do estado estrutural do solo no campo, levando em conta a heterogeneidade do meio físico trabalhado. Em decorrência, pode-se trabalhar o método baseando-se nos critérios de descrições morfológicas, com especial atenção as unidades estruturais criadas pelo manejo agrícola e atividades biológicas. Por essa razão, Fregonesi e Espíndola (2008) preferiram empregar a expressão ―perfil de manejo" à técnica.

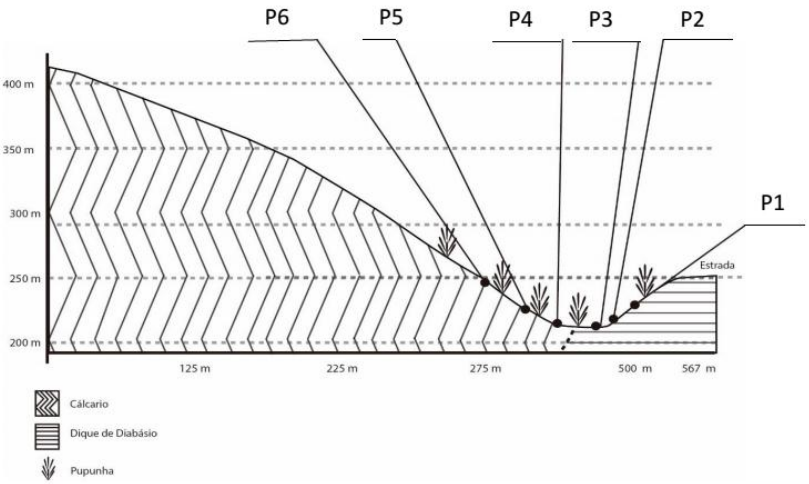
Identifica-se como unidades estruturais um determinado volume organizado vertical e/ou horizontalmente e que possui características próprias. Estas unidades podem se repetir no espaço, caracterizando-se como unidades homogêneas entre si, ou heterogêneas se for o caso de não ocorrer similaridades (PICCININ, 2005).

Ainda segundo Piccinin (2005), a organização morfo-estrutural define as diferentes unidades estruturais e suas relações com propriedades físicas, químicas e biológicas do solo e, consequentemente as técnicas de manejo e práticas de cultivo.

Para este estudo foi aplicado à descrição do perfil de manejo com o objetivo de analisar o solo quanto ao cultivo agrícola da área e possíveis fragilidades e riscos de contaminação.

A descrição de manejo foi realizada na área *A* onde foram abertas seis trincheiras ao longo das duas vertentes (**Figura 17**). Foram abertas três trincheiras na vertente de diabásio, na direção NE-SW onde a plantação é limitada por uma estrada de terra que passa na altura da média vertente. As outras três trincheiras localizam-se na vertente oposta, direção SW-NE sobre o calcário, onde os palmitos estão plantados até a metade da vertente.

Figura 17 – Esquema da abertura de trincheiras para a descrição do perfil de manejo.



Fonte: VIANA, L.; SANTOS, S.V.

Seguindo a proposta de Milne (1934) para estudo dos solos em catena, as trincheiras foram abertas ao longo das vertentes, de forma que se pudesse visualizar diferenciações laterais expressas na sucessão de perfis e identificar as unidades morfologicamente homogêneas. As unidades serviram como base para a descrição morfológica, avaliação da estrutura e organização, atividade biológica, raízes e coleta de amostras para análise física e química.

4.2.3. Coleta de amostras

Inicialmente, foram coletadas amostras de solo na área *A*, segundo Santos e Lemos (1996), dos horizontes dos perfis de manejo para análise física e química do solo.

Para a análise física de granulometria foram retiradas amostras de cada horizonte e, para a análise de densidade, macroporosidade e microporosidade foram coletadas amostras indeformadas em anéis volumétricos de alumínio para os dois primeiros horizontes de cada perfil.

Segundo Machado (2005) para coleta de amostras para análise química em áreas com sistema de plantio direto deve-se limpar a superfície do solo no local escolhido e retirar a amostra na profundidade de 0-20 cm.

Para as análises físico-químicas de cromatografia foram realizadas as sondagens nas áreas *A*, *B* e *C*, mediante o uso de trado holandês, na profundidade de 0 – 20 cm. O procedimento de coleta baseou-se no método da EMBRAPA (COELHO, 2003; MACHADO, 2005) e da Agência de Proteção do Meio Ambiente dos Estados Unidos - *EPA Methods* (2007). Essas foram coletadas em duplicatas, abrangendo o sopé, baixa e média vertente, distanciando-se em 10m, horizontalmente. As amostras foram coletadas na área *A* e *B* após 20 dias da aplicação de carbofurano na pupunha e, na área *C,* o agricultor não soube informar qual a última vez que aplicou Furadan.

Foram coletadas, também, amostras de água bruta em dois pontos do rio Betari, a montante e a jusante da área *A,* com o objetivo de identificar uma possível contaminação das águas superficiais pelo ingrediente ativo carbofurano.

Para a coleta, preservação e armazenamento foram seguidos os procedimentos da CETESB (2011). As amostras de água bruta foram coletadas em duplicatas, em frasco âmbar, no volume de 250 ml cada uma.

Amostras de palmito pupunha foram coletadas para detecção de resíduos do composto em estudo. Foram retirados três palmitos na área *A*, um na vertente de diabásio, outro da vertente de calcário e no sopé entre as duas. As outras amostras foram coletadas na área *B* na vertente de calcário e na planície. Como o número de amostras era limitado e a área *C* era a mais distante e com maiores dificuldades de comunicação, optamos por coletar as amostras apenas das áreas *A* e *B*. Todos os palmitos retirados possuíam mais de 1 ano e meio de crescimento e pelo menos um palmito da touceira já havia sido colhido e em seu caule havia sido aplicado o agrotóxico. A coleta, armazenamento e preservação seguiram os padrões especificados pelo Laboratório Eurofins, que realizou as análises seguindo *AOAC Method*.

4.3. Etapa de Laboratório

4.3.1. Análises Físicas

Nesta etapa, deu-se início ao procedimento de averiguação em laboratório das descrições feitas em campo. Com as amostras da área *A* coletadas realizaram-se as seguintes

análises físicas: granulometria pelo método da pipeta, densidade do solo (indeformada), macroporosidade, microporosidade e porosidade total.

A análise granulométrica seguiu os procedimentos do Instituto Agronômico de Campinas (CAMARGO et al., 2009) e teve como objetivo a identificação das frações granulométricas, sua distribuição espacial nos diferentes horizontes e consequentemente, a discussão do potencial de lixiviação e/ou adsorção do solo.

Na sequência foram feitas as análises de densidade, macroporosidade, microporosidade e porosidade total, seguindo os procedimentos descritos por Camargo et. al (2009), com o intuito de relacionar todos os dados apresentados e observar a capacidade de permeabilidade do solo e possível mobilidade do agrotóxico no meio.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Pedologia do Departamento de Geografia da Universidade de São Paulo (USP).

4.3.2. Análise Química

A análise química teve como principal objetivo averiguar as principais características químicas do solo que influenciam diretamente na persistência e mobilidade do agrotóxico. Com esta finalidade, foi realizada a avaliação da fertilidade dos quais, alguns parâmetros principais foram analisados, tais como: pH, capacidade de troca catiônica, saturação por bases e teor de matéria orgânica. O ensaio foi realizado pelo Laboratório de Análise Química do Solo da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"/USP.

4.3.3. Análise Físico-Química para identificação de resíduos de carbofurano

Entre os métodos modernos de análise, a cromatografia se destaca pela capacidade de realizar separações e análises quantitativas de uma diversidade de compostos químicos. A cromatografia é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura, fragmentando os componentes em duas fases e facilitando a identificação e quantificação (COLLINS et al., 2011).

O método utilizado para identificação de resíduos do carbofurano no solo e na água pelo Laboratório de Resíduos e Contaminantes (LRC) da Embrapa Meio Ambiente (Jaguariúna) (ANASTASSIADES et al., 2003; LEHOTAY et al., 2005) e detecção do carbofurano na pupunha pelo Laboratório Eurofins foi o método QuEChERS (*Quick, Easy,Cheap, Effective, Robust and Safe)*. Este método é conhecido por apresentar vantagens

por ser rápido e fácil e de consumir pequenas quantidades de solventes orgânicos e reagentes (BRONDI et al., 2009).

As análises foram efetuadas por cromatografia líquida acoplada a espectofotometria (CLAE – UV/VIS HPLC), técnica que permitiu a separação, identificação e quantificação do carbofurano (2,3 Dihidro-2,2 dimetilbnzofurano-7-metilcarbamato) e seus metabólitos 3-hidroxicarbofurano e 3-ceto-carbofurano em solo.

As características da fase estacionária e móvel, bem como as condições cromatográficas iniciais utilizadas na construção das curvas analíticas do ingrediente ativo monitorado encontram-se nas **Tabelas 12** e **13**.

Tabela 12 - Características das fases estacionária e móvel e condições cromatográficas utilizadas na construção das curvas analíticas por HPLC-UV.

Fase estacionária	**Sílica-octadecil (C18) - Varian**
Diâmetro da partícula	5 µm
Comprimento da coluna	250 mm
Diâmetro interno da coluna	4,6 mm
Fase móvel	Metanol : água
Carbofurano (v v^{-1})	50:50

Fonte: EMBRAPA.

Tabela 13 - Demais condições cromatográficas.

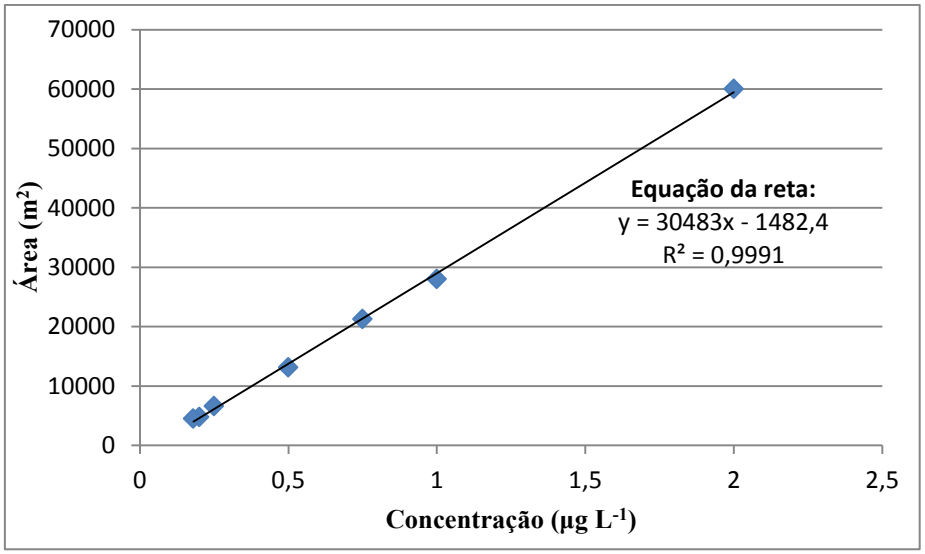
Demais condições cromatográficas	
Volume de injeção	20µL
Fluxo	1 mL. min^{-1}
Temperatura do forno	40°C

Fonte: EMBRAPA.

A avaliação dos parâmetros orgânicos de qualidade baseou-se na quantificação do ingrediente ativo carbofurano e seus metabólitos por CLAE – UV/VIS HPLC**.**

A construção da curva de calibração foi realizada com base nas concentrações já conhecidas do ingrediente ativo carbofurano e seus metabólitos (0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 µg. L^{-1} ou µg. Kg^{-1}). Calculando-se as áreas dos picos cromatográficos desses compostos, obtêm-se a equação da reta e o coeficiente de correlação (VALENTE, 2003). Foram geradas duas curvas de calibração em decorrência dos diferentes períodos que foram realizadas as análises. Seguem, portanto, as **Figuras 18 e 19** da curva de calibração do carbofurano para as áreas pesquisadas.

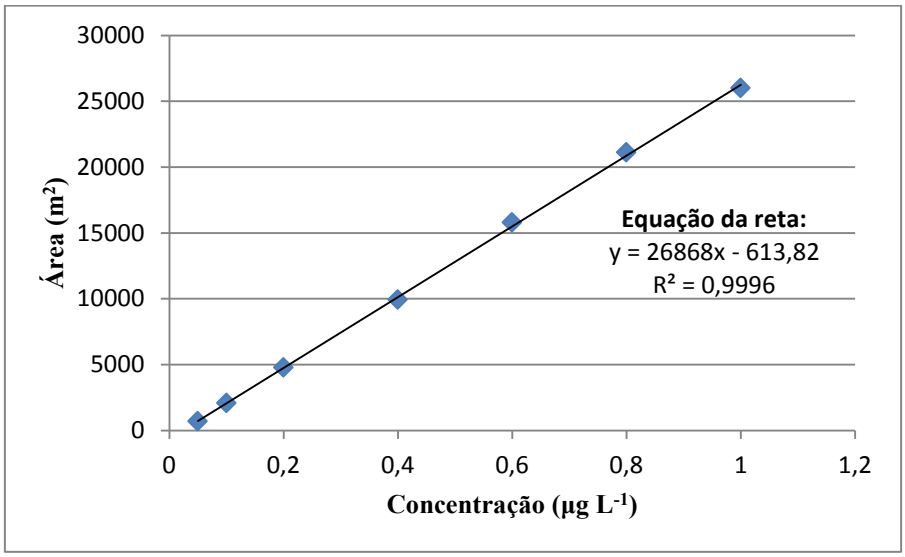
Figura 18 - Área A - Equação da curva analítica e coeficiente de correlação (R) do método QuEChERS, aplicado à matriz do solo para determinação de carbofurano.



Elaboração: SANTOS, S.V.

Segue abaixo a **Figura 19** para a curva analítica das áreas *B* e *C*:

Figura 19 - Área B e C - Equação da curva analítica e coeficiente de correlação (R) do método QuEChERS, aplicado à matriz do solo para determinação de carbofurano.



Elaboração: SANTOS, S.V.

A partir da curva analítica obtida para o ingrediente ativo de interesse, auferiram-se os limites teóricos de detecção e de quantificação. A faixa de trabalho com que foi realizada a calibração do equipamento e os limites teóricos de detecção e de quantificação para o carbofurano serão apresentados na **Tabela 14**.

Tabela 14 - Faixa de trabalho, limites teóricos de detecção e de quantificação para o ingrediente ativo monitorado.

Padrão	Faixa de trabalho (µg/ mL)	LD (µg/g)	LQ (µg/g)
Carbofurano	0,05 - 1	0,025	0,05

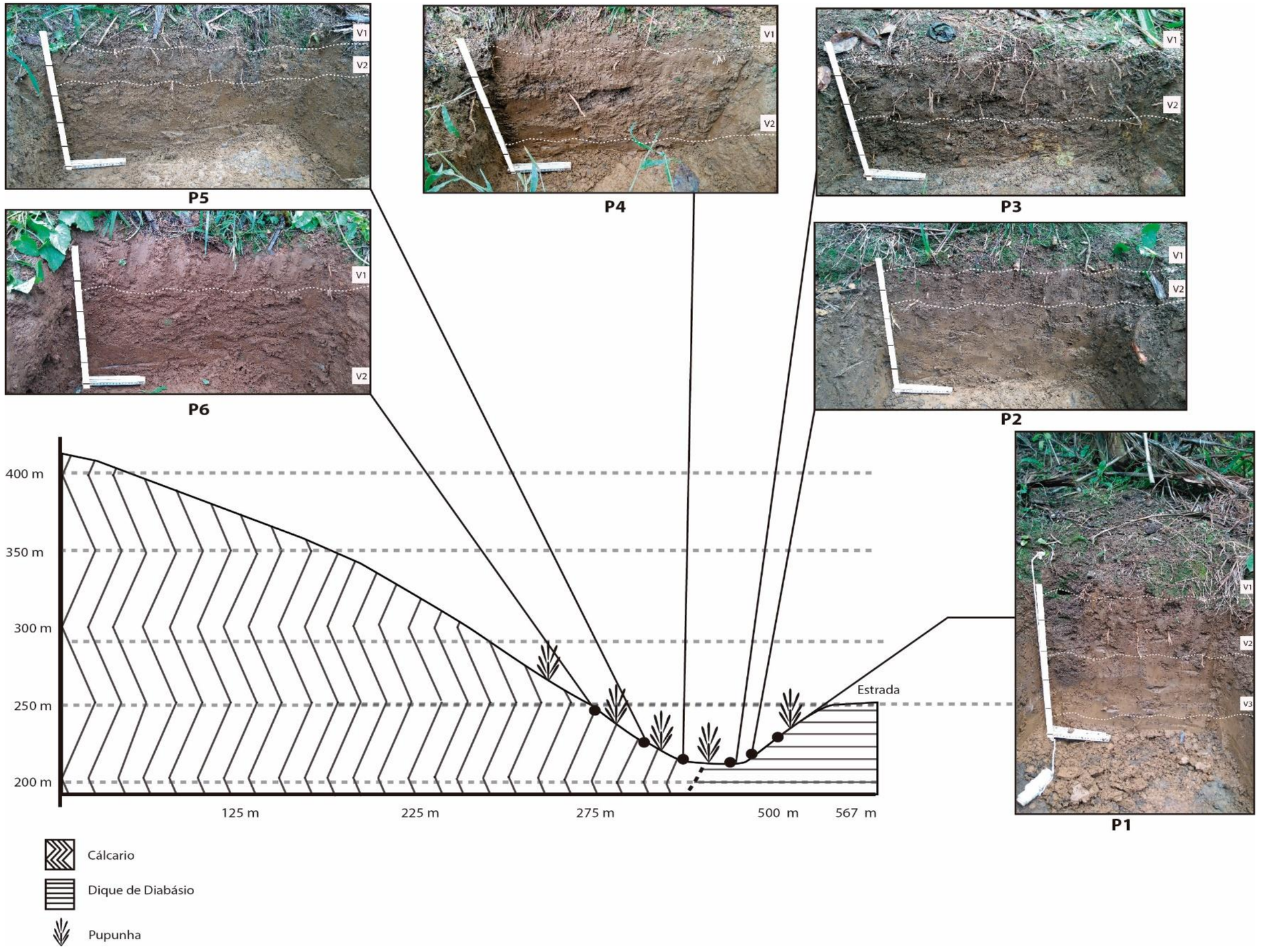
LD: limite teórico de detecção; LQ: limite teórico de quantificação.
Fonte: EMBRAPA.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Perfil de Manejo

O perfil de manejo foi realizado na área *A*, sobre as vertentes com diferentes litologias e morfologias. De modo geral, as palmeiras possuem raízes concentradas na parte superficial em ambas as litologias, indicando um limite de profundidade, dando a ideia de um possível impedimento químico ou mecânico para seu aprofundamento. Anteriormente, havia plantação de banana e pastagem no local. A **Figura 20** ilustra a morfologia da vertente e a sequência das trincheiras:

Figura 20 – Sequência das trincheiras na descrição de manejo da área A.



Elaboração: VIANA, L. ; SANTOS, S.V.

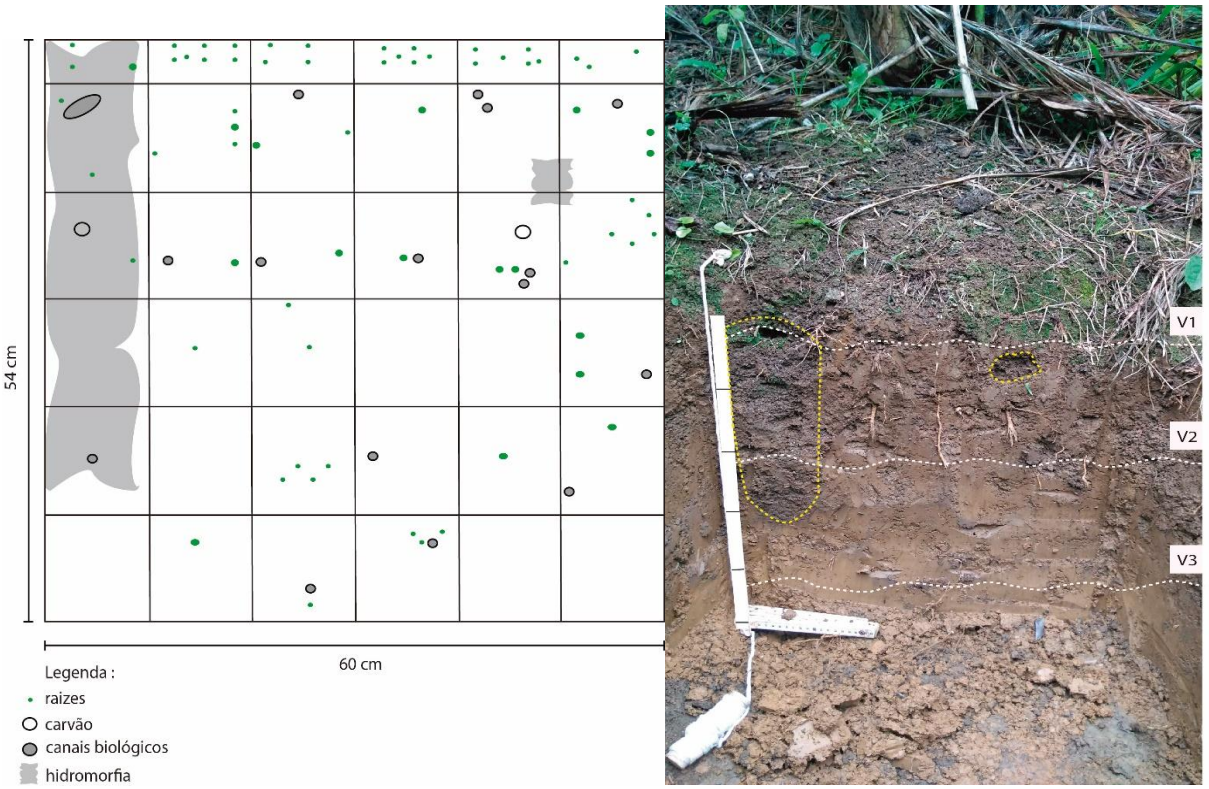
5.1.1. Vertente de Diabásio

Ao longo da primeira vertente sobre o substrato de diabásio havia menos de 1 cm de serrapilheira composta, basicamente por folhas de pupunha em diferentes estágios de decomposição e de outras culturas e vegetação espontânea. Nesta vertente todos os perfis se caracterizaram com volumes não alterados pelo manejo agrícola (NAM).

Trincheira 1: Coordenadas 48°39'57"W e 24°33'12"S, altitude de 213, 1 m.

Trincheira aberta na média vertente da margem esquerda, sobre substrato de diabásio. Plantação de pupunha com raízes concentradas na parte superficial. Presença de atividade biológica (minhocas, formigas, pulgões e vermes). O perfil possuía indícios de restrições à drenagem. Os volumes se dividiram em quatro e apresentaram transição gradual (**Figura 21 e Tabela 15).**

Figura 21 – Croqui da Trincheira 1 e Foto do Perfil 1.



Elaboração: VIANA, L. (Croqui); SANTOS, S.V. (foto).

No primeiro volume (0 – 3 cm) apresenta-se uma camada superficial de cor bruno acinzentado muito escuro (10 YR 3/2), com textura média e estrutura grumosa (máx. de 2 cm), com grau de desenvolvimento forte e consistência úmida friável. Ocorre a presença de pérolas (agregados aderidos às raízes). A porosidade é basicamente tubular (0,2 a 1 cm) associada à endopedofauna e raízes, que são abundantes, fasciculadas e na sua grande maioria pequenas (até 0,5 cm). A atividade biológica é abundante, com presença de minhocas, formigas, pulgões e vermes. A transição entre os volumes se dá de forma gradual.

No segundo volume (3 – 22 cm) a cor definiu-se como bruno amarelado escuro (10 YR 3/4), indicando uma menor presença de matéria orgânica em comparação à camada superficial. Apresentou textura média e estrutura em blocos (pequenos/médios) poliédricos, subangular, com grau de desenvolvimento forte e consistência friável. Porosidade tubular (raízes e fauna) em menor quantidade que o volume anterior (até 1 cm), com presença de raízes mais grossas e canais biológicos maiores. Atividade biológica regular com presença de minhocas, vermes e formigas. Este volume apresentou indícios de um possível hidromorfismo, com presença de um ambiente um pouco mais úmido que o anterior, acinzentado e maior acúmulo de matéria orgânica, visivelmente vindo da camada superficial. Ocorre a presença de pontos de carvão e, a transição se dá de forma gradual.

No terceiro volume (22 – 43 cm) apresentou cor bruno amarelado escuro (10 YR 4/4), com textura média e estrutura em blocos subangulares (pequenos/médios). O grau de desenvolvimento se caracterizou como forte e a consistência úmida, friável. Apresentou brilho nas paredes dos blocos, indicando cerosidade. Observou-se aumento da porosidade fissural e diminuição da porosidade tubular em relação ao volume anterior, com menor atividade biológica (formigas e minhocas) e raízes. Ocorre a presença de pisolitos e a transição se dá de forma gradual.

No quarto volume (43 – 54 cm) definiu-se a cor bruno amarelado (10 YR 5/6) com textura média e estrutura em blocos subangulares, pequenos a médios (até 2 cm). Grau de desenvolvimento forte e consistência úmida, friável. Indicação de cerosidade devido ao brilho mais intenso que no volume anterior. A porosidade fissural é predominante e a porosidade tubular, relativamente menor, apresenta túbulos até 0,2 cm, com atividade biológica pequena (minhocas e vermes) e raízes praticamente ausentes. Ocorre a presença de pisolitos.

Tabela 15 - Resumo da descrição de manejo da trincheira 1.

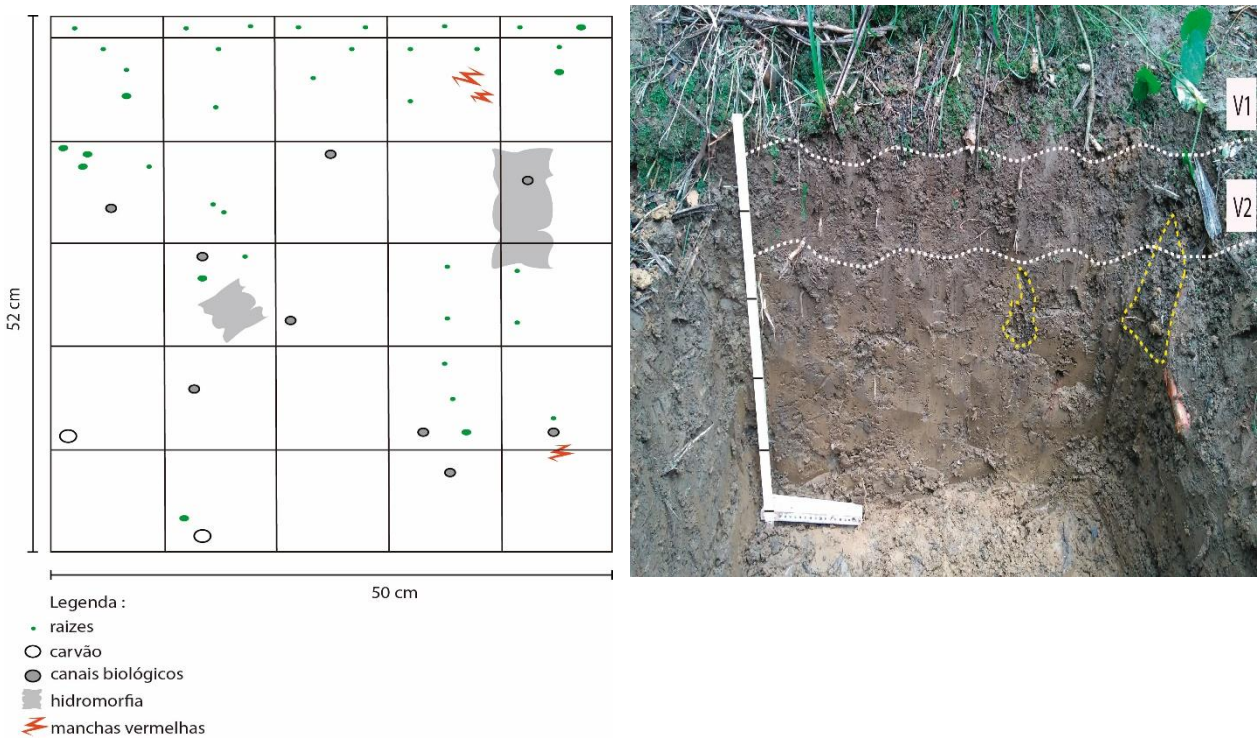
Volume	Prof. (cm)	Cor Munsell	Textura expedita	Estrutura			Porosidade	Cerosidade	Consistência em campo	Transição
				Forma	Tamanho	Grau				
1	0-3	10 YR 3/2	textura média	grumosa	médio	forte	tubular	-	friável	gradual
2	3-22	10 YR 3/4	textura média	bloco poliédrico subangular	pequenos/ médios	forte	tubular	-	friável	gradual
3	22-43	10 YR 4/4	textura média	bloco poliédrico subangular	pequenos/ médios	forte	fissural	sim	friável	gradual
4	43-54	10 YR 5/6	textura média	bloco poliédrico subangular	pequenos/ médios	forte	fissural	sim	friável	-

Elaboração: SANTOS, S.V.

Trincheira 2: Coordenadas 48°39’57”W e 24°33’12”S, altitude de 212,6 m. Distanciando-se em 6m da trincheira 1 em direção a jusante.

Trincheira aberta na baixa-média vertente, sobre substrato de diabásio. Plantação de pupunha com raízes concentradas na parte superficial. Presença de canais biológicos com formigas vermelhas. Possível indício de restrições à drenagem. Os volumes se dividiram em três e apresentaram transição gradual (**Figura 22 e Tabela 16).**

Figura 22 – Croqui da Trincheira 2 e Foto do Perfil 2.



Elaboração: VIANA, L. (Croqui); SANTOS, S.V. (foto).

No primeiro volume (0 – 4 cm) encontra-se a camada superficial de cor preta (10 YR 2/1), apresentando textura média e estrutura grumosa (até 3 cm). O grau de desenvolvimento é forte e a consistência úmida, friável. Nota-se presença de pérolas (agregados aderidos às raízes). Em comparação com a camada superficial do perfil anterior, este é mais úmido. A porosidade tubular é originada de raízes e endopedofauna, com túbulos até 0,5 cm e entre agregados. Possui atividade biológica abundante, com presença de aranhas, formigas e minhocas. A presença de raízes também é abundante e na sua maioria são pequenas com 0,2 a 0,5 cm. A transição se dá de forma gradual.

No segundo volume (4 – 15 cm) de cor bruno acinzentado muito escuro (10 YR 3/2) com textura média e estrutura em blocos subangulares (0,5 até 2,5 cm). O grau de desenvolvimento é forte, possui consistência úmida, friável. A porosidade tubular de raízes e fauna de 0,2 até 0,5 cm é predominante. A atividade biológica (formigas e minhocas) é menor que no volume anterior e a presença de raízes diminui em profundidade, na maioria são raízes grossas de sustentação (entre 0,2 e 0,5 cm). Possui indícios de restrição à drenagem em duas áreas e aparência de brilho nas paredes dos blocos. Notaram-se pequenas manchas vermelhas. A transição se dá de forma gradual.

O terceiro volume (15 – 52 cm) apresenta cor bruno amarelado escuro (10 YR 4/4) com textura média e estrutura em blocos subangulares (3 até 6 cm); possui o grau de desenvolvimento forte e consistência úmida, friável. Este volume apresenta maior umidade, indícios de restrição à drenagem, próximo ao volume adjacente, com indicações de cerosidade. A porosidade tubular de raízes e fauna encontra-se em menor quantidade com túbulos pequenos; a porosidade fissural é predominante. Com atividade biológica e presença de raízes quase inexistente.

Tabela 16 - Resumo da descrição de manejo da trincheira 2.

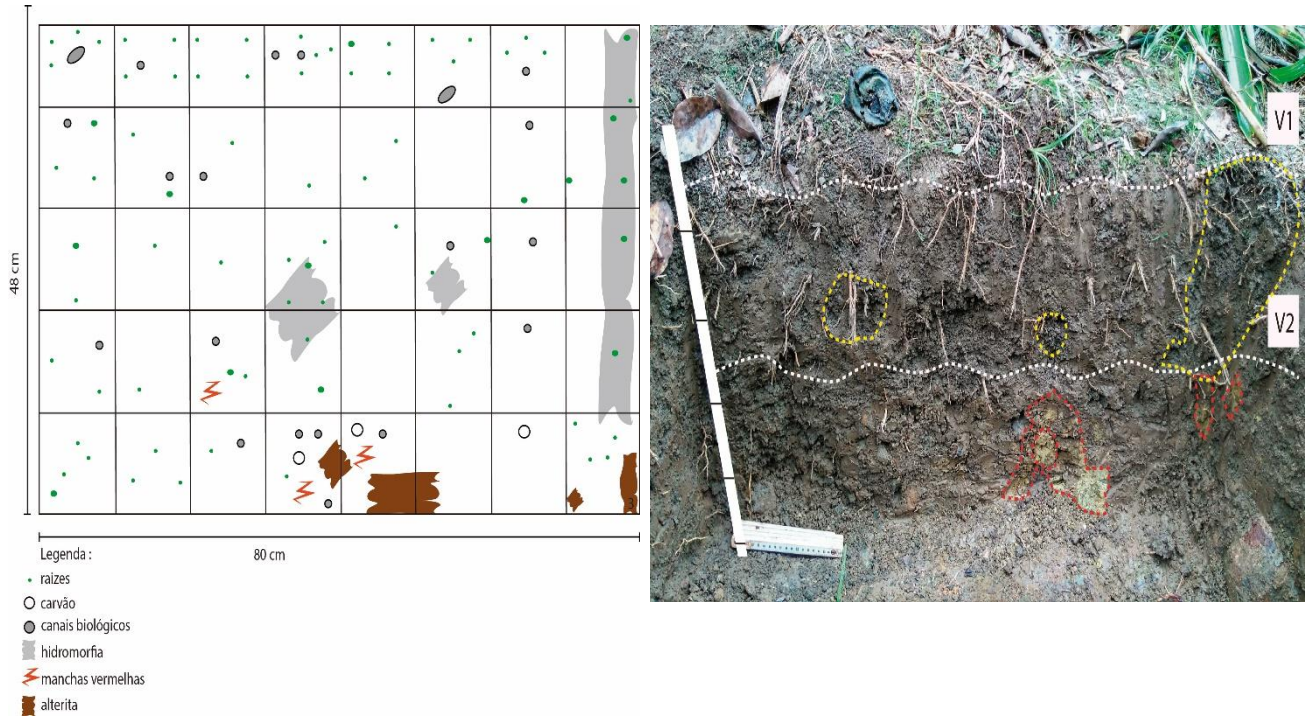
Volume	Prof. (cm)	Cor Munsell	Textura expedita	Estrutura			Porosidade	Cerosidade	Consistência em campo	Transição
				Forma	Tamanho	Grau				
1	0-4	10 YR 2/1	textura média	grumosa	pequenos/ médios	forte	tubular	-	friável	gradual
2	4-15	10 YR 3/2	textura média	bloco poliédrico subangular	pequenos/ médios	forte	tubular	sim	friável	gradual
3	15-52	10 YR 4/4	textura média	bloco poliédrico subangular	grandes	forte	fissural	sim	friável	-

Elaboração: SANTOS, S.V.

Trincheira 3: Coordenadas 48°39’57”W e 24°33’12”S, altitude de 211,4 m. Distanciando-se 5 m da trincheira 2 em direção a jusante.

Trincheira aberta no sopé da vertente, sobre substrato de diabásio. Plantação de pupunha com raízes concentradas na parte superficial. Presença de canais biológicos. Presença de blocos de diabásio ao redor e dentro da trincheira (5 cm a 24 cm). Possível indício de restrição à drenagem. Os volumes se dividiram em três, com presença de alterita e apresentaram transição gradual e difusa (**Figura 23 e Tabela 17)**.

Figura 23 – Croqui da Trincheira 3 e Foto do Perfil 3.



Elaboração: VIANA, L. (Croqui); SANTOS, S.V. (foto).

No primeiro volume (0 – 6 cm) encontra-se a camada superficial de cor cinzenta muito escura (10 YR 3/1) com textura média e estrutura grumosa (0,2 a 3 cm); com grau de desenvolvimento forte e consistência úmida, friável. Ocorre presença de pérolas. A porosidade tubular é dominante neste volume, originada das raízes, fauna e entre agregados. Grande quantidade de raízes na camada superficial na forma de radicelas (0,1 a 0,6 cm). Atividade biológica em abundância (minhocas, pulgões, aranhas e formigas) e canais biológicos maiores. A transição entre os volumes é gradual.

No segundo volume (6 – 26 cm) de cor cinzenta muito escura (10 YR 3/1) com textura média e estrutura em blocos subangulares com fraco desenvolvimento que se desfazem em grânulos (de 1 até 3 cm) e consistência úmida, friável. Presença de pérolas. A porosidade tubular se dá pelas raízes, na maioria de sustentação (0,5 até 1 cm) e canais biológicos em menor quantidade que no volume anterior. A porosidade fissural também ocorre, mas em menor quantidade. Apresenta leve brilho nas faces indicando cerosidade. Atividade biológica em abundância (minhocas, pulgões, aranhas e formigas). Este volume apresenta indícios de restrição à drenagem, com raízes de sustentação próximas, diferentes dos outros perfis nos quais não havia raízes nessas regiões. A transição é gradual.

No terceiro volume (26 – 48 cm) havia presença de alterita com a cor da matriz bruno escuro (10 YR 3/3) e pequenas manchas de amarelo (10 YR 7/6) e amarelo brunado (10 YR 6/6). Encontraram-se blocos de diabásio de 5 a 24 cm. As raízes eram quase ausentes (até 0,1 cm) e havia presença de pontos de carvão e manchas vermelhas.

Tabela 17 - Resumo da descrição de manejo da trincheira 3.

Volume	Prof. (cm)	Cor Munsell	Textura expedita	Estrutura			Porosidade	Cerosidade	Consistência em campo	Transição
				Forma	Tamanho	Grau				
1	0-6	10 YR 3/1	textura média	grumosa	pequenos/ médios	forte	tubular	-	friável	gradual
2	6-26	10 YR 3/1 Matriz-10 YR 3/3	textura média	bloco poliédrico subangular	pequenos/ médios	fraco	Tubular/ fissural	sim	friável	gradual
3	15-52	Manchas 10 YR 7/6; 10 YR 6/6	alterita	Blocos de diabásio	grandes	-	-	-	-	-

Elaboração: SANTOS, S.V.

A partir da descrição morfológica dos perfis observou-se que aparentemente a organização do solo não foi alterada pelo manejo, sendo necessária a constatação das análises químicas. Os solos são pouco espessos, encontra-se alterita logo nos primeiros 50 cm das trincheiras, indicando baixo grau de intemperismo.

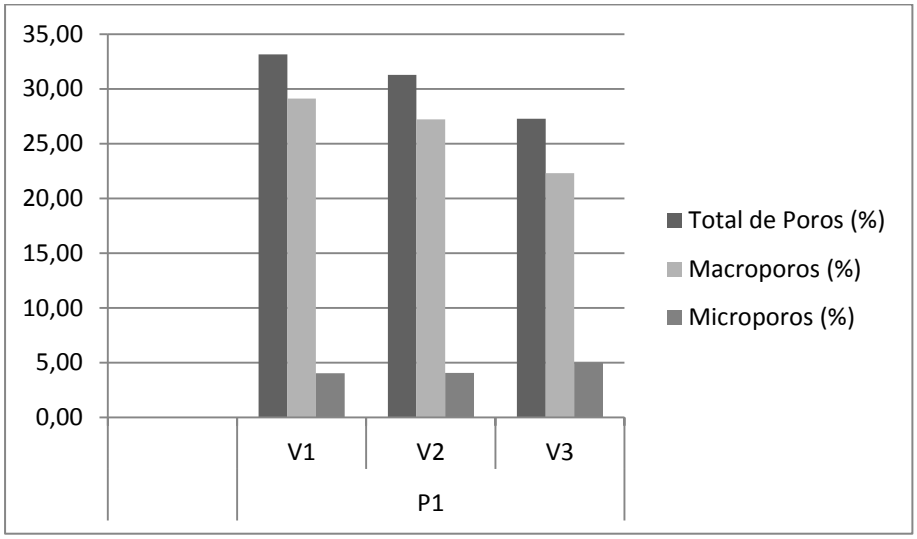
A quantidade de raízes se mostrou dentro da normalidade, com maior presença de raízes finas na parte superior e raízes mais grossas de sustentação nos volumes subjacentes, com diminuição em profundidade devido à presença do substrato rochoso. É interessante ressaltar que ocorre a aplicação de glifosato (herbicida) e mesmo assim a vegetação recobre a área. Apesar dos indícios de hidromorfismo, a vertente não apresentou zonas de saturação de água.

5.1.1.1.Análises Físicas

A seguir, serão apresentados os resultados da granulometria, porosidade total e densidade para cada trincheira; na sequência, será feita uma análise geral.

A **Figura 24**, **Tabela 18 e 19** são referentes à primeira trincheira aberta na média vertente:

Figura 24 - Resultados da porosidade total para o P1.



Elaboração: SANTOS, S.V.

Tabela 18 – Análise Granulométrica P1.

Perfil	Prof. (cm)	Argila (g/kg)	Silte (g/kg)	Areia (g/kg)	Relação Silte/Argila
P1	0 - 3	208	313	369	1,50
	3 - 22	246	286	355	1,16
	22 - 43	250	339	341	1,36
	43 - 54	267	416	237	1,56

Elaboração: SANTOS, S.V.

Tabela 19 – Densidade P1.

Perfil	Volume	Densidade (g/cm³)
P1	V1	1,77
	V2	1,82

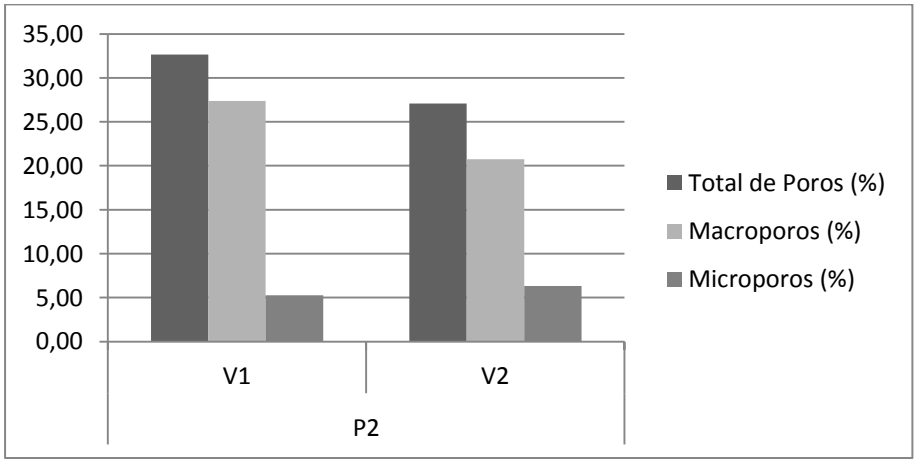
Elaboração: SANTOS, S.V.

A primeira trincheira, P1, caracteriza-se pela maior presença de areia e silte, sendo que este último é associada a solos pouco desenvolvidos. A relação silte/argila indica o grau de intemperismo para alguns solos tropicais (SiBCS, 2013; IBGE, 2015); neste caso, muito baixo.

A primeira camada apresenta textura média, com presença em maior quantidade de areia e silte e estrutura grumosa, caracterizando uma estrutura com maior porosidade e menor quantidade de argila e, consequentemente, menor potencial de adsorção, facilitando lixiviação de soluções para os volumes mais profundos. A presença de canais biológicos e raízes, também favorece o fluxo descendente, caracterizando o predomínio da porosidade tubular nos dois primeiros volumes. Com o aumento da argila em profundidade e da densidade pelo aumento dos microporos e, consequente diminuição da aeração nas camadas mais profundas, a fixação de raízes e presença de atividade biológica diminui. Para este perfil, nos dois últimos volumes a porosidade fissural aumenta, com presença de cerosidade e possível migração de argila, que só poderia ser confirmada e discutida a partir de trabalhos de pedogênese.

A **Figura 25**, **Tabela 20 e 21** são referentes à segunda trincheira aberta na baixa-média vertente:

Figura 25 - Resultados da porosidade total para o P2.



Elaboração: SANTOS, S.V.

Tabela 20 – Análise Granulométrica P2.

Perfil	Prof. (cm)	Argila (g/kg)	Silte (g/kg)	Areia (g/kg)	Relação Silte/Argila
P2	0 - 4	212	333	359	1,57
	4 - 15	240	326	346	1,36
	15 - 52	278	289	306	1,04

Elaboração: SANTOS, S.V.

Tabela 21 – Densidade P2.

Perfil	Volume	Densidade (g/cm³)
P2	V1	1,78
	V2	1,93

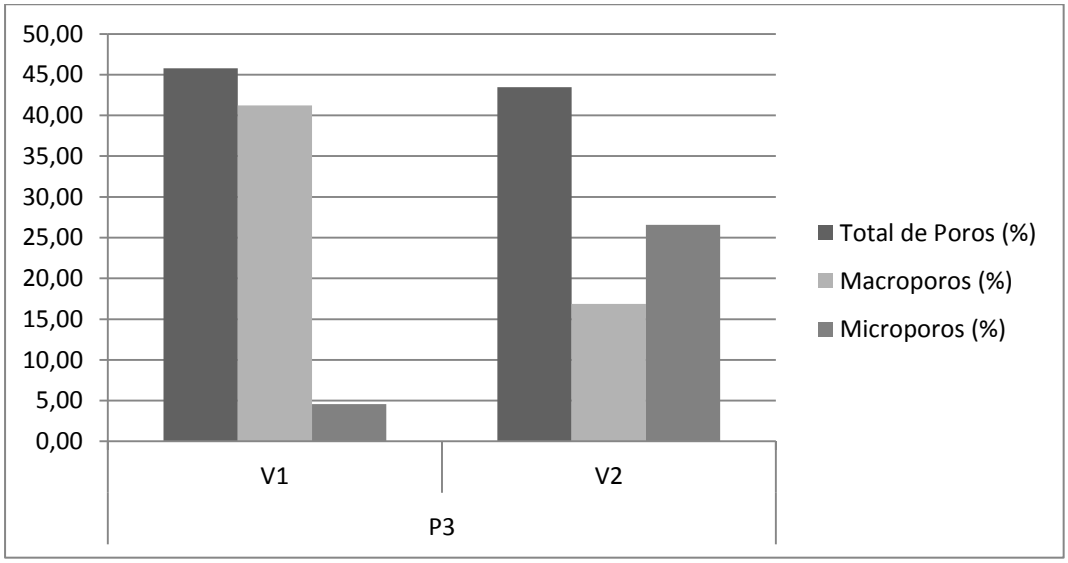
Elaboração: SANTOS, S.V.

A segunda trincheira P2, aberta na baixa-média vertente; como o perfil P1, possui maior quantidade de partículas maiores e inativas, areia e silte, caracterizando-se pelo baixo grau de intemperismo.

Nos dois primeiros volumes há predominância de raízes e canais biológicos prevalecendo a porosidade tubular, que diminui com o aumento da porosidade fissural a partir do terceiro volume. O total de poros diminui ao longo do perfil, predominando os macroporos, porém, com elevação da quantidade dos microporos em profundidade. A argila também aumenta nos volumes subjacentes, aumentando a densidade, a porosidade fissural e dificultando a fixação de raízes e presença de canais biológicos. Como descrito, este perfil possui maior umidade, indícios de restrição à drenagem em pequenos pontos com coloração acinzentada, presença de matéria orgânica e indicações de cerosidade.

A **Figura 26**, **Tabela 22 e 23** são referentes à terceira trincheira aberta no sopé da vertente:

Figura 26 - Resultados da porosidade total para o P3.



Elaboração: SANTOS, S.V.

Tabela 22 – Análise Granulométrica P3.

Perfil	Prof. (cm)	Argila (g/kg)	Silte (g/kg)	Areia (g/kg)	Relação Silte/Argila
P3	0 - 6	180	370	357	2,05
	6 - 26	179	354	361	1,98
	26 - 48	208	336	321	1,62

Elaboração: SANTOS, S.V.

Tabela 23 – Densidade P3.

Perfil	Volume	Densidade (g/cm³)
P3	V1	1,44
	V2	1,50

Elaoração: SANTOS, S.V.

O perfil P3, no sopé da vertente, apresenta maior quantidade de partículas de silte e areia. A relação entre silte e argila é alta, principalmente no primeiro horizonte, caracterizando baixo grau de intemperismo para este perfil, que pode ser observado pela presença de alterita. O primeiro volume possui estrutura grumosa e textura média, com predominância de macroporos. Já no segundo, a quantidade de microporos aumenta consideravelmente, podendo ser um indicativo de algum erro da análise para este volume, já que a argila não apresenta valores altos. Considerando as características dos dois primeiros volumes, com predominância da porosidade tubular originada de raízes e canais biológicos, menor densidade e menor teor de argila, pode-se deduzir que este perfil apresenta baixo potencial de adsorção e facilidade de lixiviação de substâncias.

Segundo as descrições morfológicas e os resultados da granulometria observa-se que os perfis se caracterizam por serem pouco espessos, pouco maiores que 50 cm. Os perfis P1, P2 e P3 possuem maior quantidade de silte e areia, caracterizando um solo de textura média e baixo grau de intemperismo. A presença em maior quantidade de areia e silte associado aos macroporos em todos os perfis ao longo da vertente pode caracterizar alto potencial de lixiviação, favorecendo o fluxo de contaminantes em solução. A lixiviação desses compostos depende do potencial de permeabilidade, que será influenciado não apenas pela textura, mas também pela estrutura do solo, que caracterizará a quantidade e continuidade dos poros e a taxa de infiltração. Desta forma, é necessária a análise da porosidade total e da densidade dos perfis ao longo da vertente, para que se possa compreender a dinâmica e avaliar a permeabilidade e consequentemente, o potencial de lixiviação.

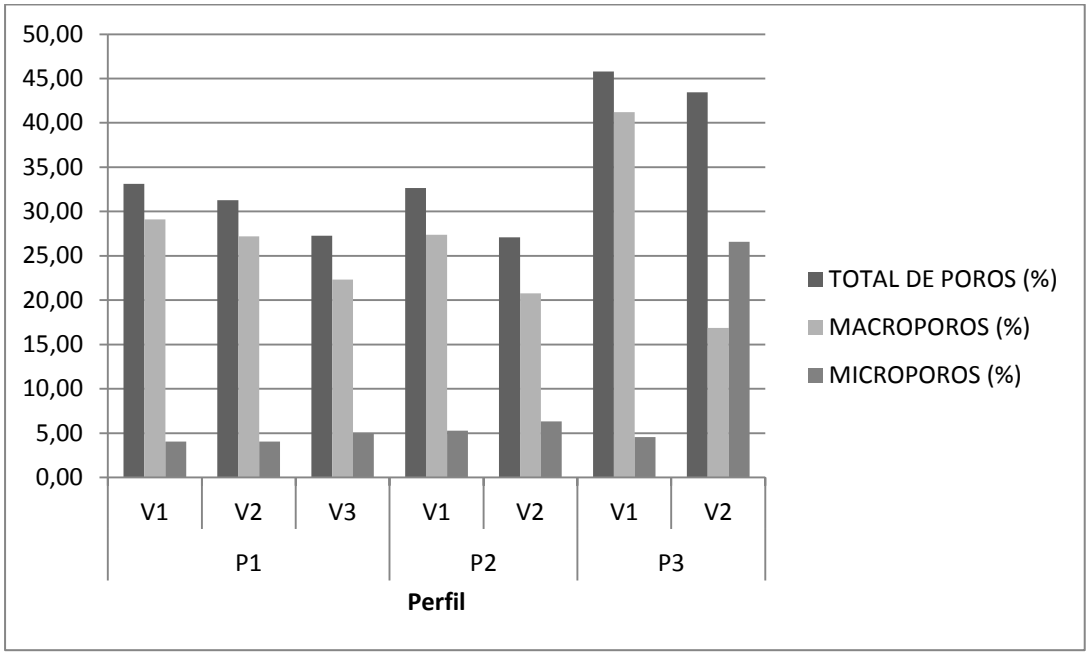
Abaixo verifica-se a **Tabela 24** e **Figura 27** relacionando a densidade (g/cm^3), total de poros (%), macroporosidade (%) e microporosidade (%) para cada volume dos perfis da vertente sobre substrato de diabásio.

Tabela 24 - Densidade (g/cm^3)

Perfil	Volume	Densidade (g/cm³)
P1	V1	1,77
	V2	1,82
	V3	1,93
P2	V1	1,78
	V2	1,93
P3	V1	1,44
	V2	1,50

Elaboração: SANTOS, S.V.

Figura 27 – Resultados da macroporosidade, microporosidade e porosidade total.



Elaboração: SANTOS, S.V.

Observa-se ao longo dos perfis que a quantidade total de poros diminui do primeiro ao último volume e a densidade aumenta, indicando diminuição da permeabilidade.

O aumento de argila em profundidade, que ocorre para todos os perfis, explicaria o aumento da quantidade de microporos e talvez a prevalência da porosidade fissural nas últimas camadas, já que a predominância de argila favorece a formação de agregados mais bem estruturados e, em eventos de seca ou umidade podem se contrair ou expandir formando

fissuras.

A estrutura nos primeiros volumes, como foi visto na descrição morfológica, é grumosa e possui maior quantidade de macroporos e menor densidade, indicando uma maior facilidade de infiltração; nos horizontes subjacentes, a diminuição da macroporosidade em consequência do aumento da quantidade de argila dificulta percolação de substâncias. Este fato pode favorecer a adsorção de contaminantes em solução que mantenham o fluxo descendente. Mesmo com os volumes superiores apresentando partículas com tamanho maior, porosidade mais elevada e menor densidade, facilitando assim a percolação de substâncias no solo, estas ainda poderão ser retidas ou degradadas nas últimas camadas. Isto ocorre em função da maior quantidade de argila e presença de atividade biológica. Como os solos são rasos, ocorre a presença de atividade biológica ao longo de todo perfil, facilitando a degradação por micro-organismos.

5.1.2. Vertente Calcário

As trincheiras a seguir foram abertas na vertente de calcário, que possui maior comprimento e declividade. A serrapilheira é mais espessa e a vegetação espontânea ocorre em maior quantidade. Para esta vertente todos os perfis se caracterizaram com volumes visualmente não alterados pelo manejo (NAM).

Trincheira 4: Coordenadas 48°39’56”W e 24°33’12”S, altitude de 211,8 m.

Trincheira aberta no sopé da vertente da margem direita, sobre substrato de calcário. Plantação de pupunha com raízes concentradas na parte superficial, em menor quantidade no sopé. Possível indício de restrições à drenagem. Os volumes se dividiram três, com transição difusa (**Figura 28 e Tabela 25).**

Figura 28 - Croqui da Trincheira 4 e Foto do Perfil 4.

Elaboração: VIANA, L. (Croqui); SANTOS, S.V. (foto).

O primeiro volume (0 – 12 cm) apresenta-se como camada superficial de cor bruno (10 YR 4/3) com textura média e estrutura em blocos subangulares; grau de desenvolvimento moderado e consistência úmida, friável. Presença de pérolas (agregados aderidos às raízes). A presença de raízes era menor que nos perfis da vertente de diabásio e na sua maioria pequenas (0,1 a 0,5 cm) A porosidade tubular caracteriza-se por poucos túbulos de raízes e fauna (0,1 a 0,5 cm), a porosidade fissural é mínima. Atividade biológica em abundância (minhocas, formigas e vermes). Transição entre os volumes se dá de forma difusa.

O segundo volume (12 – 35 cm) coloração brunado e cor bruno (10 YR 4/3) com textura média e estrutura em blocos subangulares; grau de desenvolvimento forte e consistência úmida, friável. Presença de raízes em maior quantidade que o volume anterior, na sua maioria grossas com poucas radicelas. A porosidade tubular aumenta um pouco, com raízes maiores (0,1 a 1 cm). Atividade biológica intensa (minhocas, vermes e formigas). O volume possuía indícios de restrição à drenagem com solo acinzentado, mais úmido e com presença de matéria orgânica. Presença de pisolitos. A transição se dá de forma difusa.

O terceiro volume (35 – 51 cm) de cor bruno amarelado escuro (10 YR 4/4) com textura média e estrutura laminar vertical; com grau de desenvolvimento forte e consistência úmida, friável. Predominância da porosidade fissural entre as lâminas verticais e porosidade

tubular, com túbulos bem pequenos (0,1 a 0,3 cm). Presença de raízes quase inexistente e pouca atividade biológica (vermes, minhocas e formigas). O volume apresentou pontos de carvão e pisolitos.

Tabela 25 - Resumo da descrição de manejo da trincheira 4.

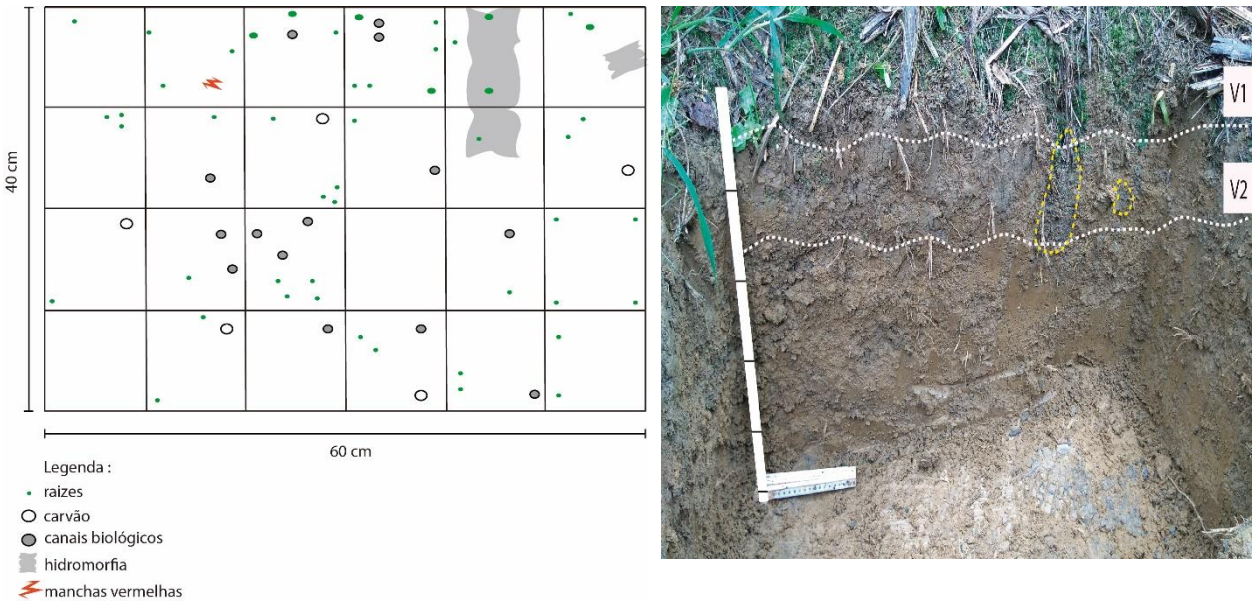
Volume	Prof. (cm)	Cor Munsell	Textura expedita	Estrutura			Porosidade	Cerosidade	Consistência em campo	Transição
				Forma	Tamanho	Grau				
1	0-12	10 YR 4/3	textura média	bloco poliédrico subangular	pequenos	moderado	Tubular/ fissural	-	friável	difusa
2	12-35	10 YR 4/3	textura média	bloco poliédrico subangular	pequenos/ médios	forte	tubular	-	friável	difusa
3	35-51	10 YR 4/4	textura média	laminar vertical	pequenos/ médios	forte	fissural	-	friável	-

Elaboração: SANTOS, S.V.

Trincheira 5: Coordenadas 48°39’55”W e 24°33’12”S, altitude de 223,6 m. Distanciando-se em 30 m da trincheira 4 em direção a montante.

Trincheira aberta na baixa-média vertente da margem direita, sobre substrato de calcário a 35 cm da base de um pé de pupunha. Plantação de pupunha com raízes concentradas na parte superficial. Presença de atividade biológica. Indícios de restrições à drenagem. Os volumes dividiram-se em três e apresentaram transição gradual **(Figura 29 e Tabela 26).**

Figura 29 - Croqui da Trincheira 5 e Foto do Perfil 5.



Elaboração: VIANA, L. (Croqui); SANTOS, S.V. (foto).

O primeiro volume (0 – 5 cm) caracteriza-se como a camada superficial de cor bruno (10 YR 3/4) com textura média e estrutura em blocos subangulares quase grumosa, com grau de desenvolvimento fraco e consistência úmida, friável. Presença de pérolas, raízes em maior quantidade que o perfil anterior e um pouco maiores (até 0,5 cm). A porosidade tubular é predominante, principalmente associada às raízes e fauna (0,1 a 0,5 cm). Presença de atividade biológica como minhocas e formigas. O volume possuía indícios de restrição à drenagem. A transição se dá de forma gradual.

No segundo volume (5 – 15 cm) houve variações quanto a identificação das cores na tabela de Munsell, o solo foi identificado entre a cor bruno amarelado escuro (10 YR 3/4) e bruno escuro (7.5 YR 3/4). O volume apresentou textura média com estrutura em blocos subangulares, com grau de desenvolvimento fraco e consistência friável. Presença de raízes em grande quantidade, predominando a porosidade tubular originada das raízes e fauna (0,2 a 0,5 cm). Atividade biológica abundante (minhocas, vermes e formigas). Havia presença de pontos de carvão, nódulos e manchas vermelhas no solo. Possível indício de restrição à drenagem que teve início na primeira camada. A transição entre os volumes se dá de forma gradual.

No terceiro volume (15 – 40 cm) houve variação na identificação das cores, entre a cor bruno amarelado (10 YR 5/6) a bruno forte (7.5 YR 5/6). Apresentou textura média com estrutura em blocos subangulares, com grau de desenvolvimento forte e consistência friável.

A presença de raízes era quase ausente (até 0,3 cm). A porosidade fissural era predominante, com existência de porosidade tubular, com túbulos até 0,3 cm. A atividade biológica era menor que no horizonte anterior, sendo que a maior parte dos canais biológicos eram pequenos. Havia presença de pontos de carvão em maior quantidade e nódulos. A transição entre os volumes se dá de forma gradual.

Tabela 26 - Resumo da descrição de manejo da trincheira 5.

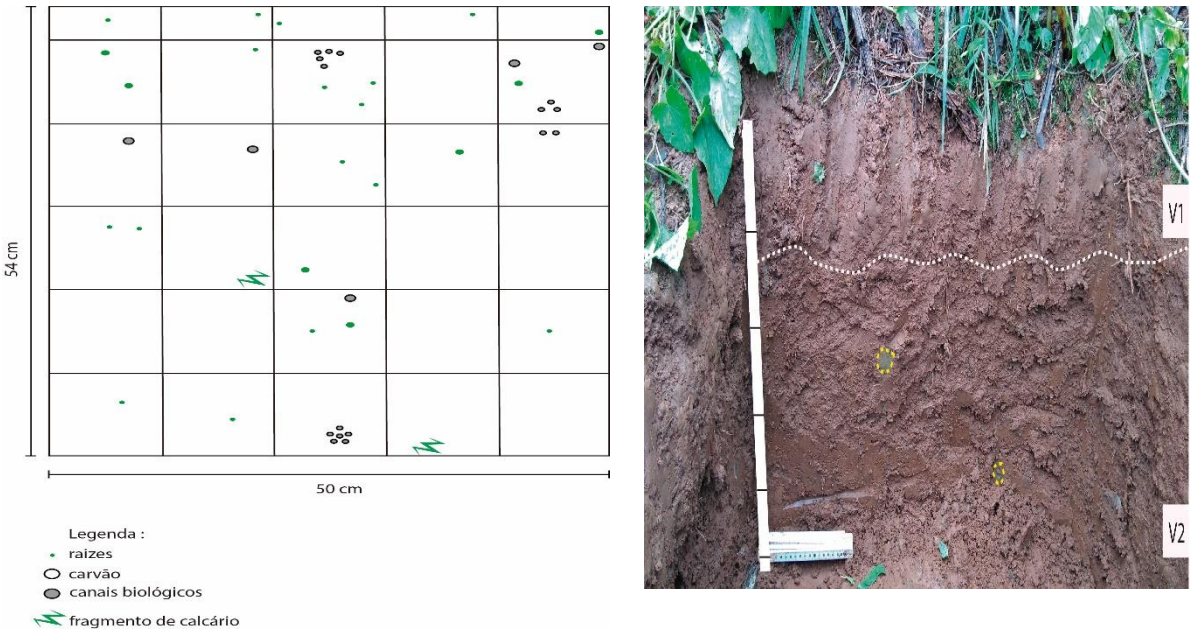
Volume	Prof. (cm)	Cor Munsell	Textura expedita	Estrutura			Porosidade	Cerosidade	Consistência em campo	Transição
				Forma	Tamanho	Grau				
1	0-5	10 YR 3/4	textura média	bloco poliédrico subangular quase grumosa	pequenos	fraco	tubular	-	friável	gradual
2	5-25	10 YR 3/4 a 7.5 YR 3/4	textura média	bloco poliédrico subangular quase grumosa	pequenos/médios	fraco	tubular	-	friável	gradual
3	15 - 40	10 YR 5/6 a 7.5 YR 5/6	textura média	bloco poliédrico subangular	pequenos/médios	forte	fissural	-	friável	-

Elaboração: SANTOS, S.V., 2017.

Trincheira 6 : Coordenadas 48°39’54”W e 24°33’11”S, altitude de 234,7 m. Distanciando-se em 27 m da Trincheira 5 em direção a montante.

Trincheira aberta na média vertente da margem direita, sobre substrato de calcário. Plantação de pupunha com raízes concentradas na parte superficial. Presença de canais biológicos. Os volumes se dividiram em 2 e apresentaram transição difusa **(Figura 30 e Tabela 27).**

Figura 30 - Croqui da Trincheira 6 e Foto do Perfil 6.



Elaboração: VIANA, L. (Croqui); SANTOS, S.V. (foto).

No primeiro volume (0 – 13 cm) apresenta-se a camada superficial de cor bruno muito escuro (7.5 YR 2.5/3) com textura média e estrutura em blocos subangulares, grau de desenvolvimento forte e consistência úmida, friável. A presença de raízes é rara e de forma esparsa. A porosidade tubular se dá principalmente, por túbulos de até 0,5 cm, na sua maioria de cupins ou formigas. A atividade biológica é pequena (formigas, minhocas, pulgões e vermes). A transição entre os volumes se dá de forma difusa.

No segundo volume (13 – 53 cm) de cor bruno escuro (7.5 YR 3/3) com textura média e estrutura em blocos subangulares, quase laminar, com grau de desenvolvimento forte e consistência úmida, friável. Presença de raízes quase inexistente. Predomínio da porosidade fissural. Atividade biológica (formigas, minhocas, pulgões e vermes). Presença de nódulos e fragmentos de calcário.

Tabela 27 - Resumo da descrição de manejo da trincheira 6.

Volume	Prof. (cm)	Cor Munsell	Textura expedita	Estrutura			Porosidade	Cerosidade	Consistência em campo	Transição
				Forma	Tamanho	Grau				
1	0-13	7.5 YR 2.5/ 3	textura média	bloco poliédrico subangular	pequenos	forte	tubular	-	friável	difusa
2	13-53	7.5 YR 3/3	textura média	bloco poliédrico subangular, quase laminar	pequenos/ médios	forte	fissural	-	friável	-

Elaboração: SANTOS, S.V.

Na descrição morfológica observou-se que visualmente a organização do solo não foi alterada pelo manejo e, da mesma forma que a vertente anterior, é necessário verificar as informações da análise química para tal afirmação.

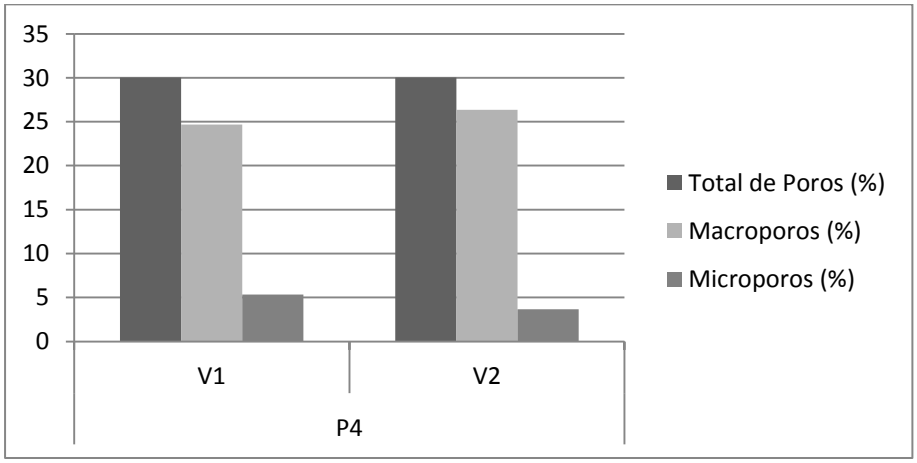
Em relação à vertente de diabásio, esta é mais declivosa e com maior comprimento. Assim como na vertente oposta, o solo é pouco espesso; encontraram-se fragmentos de calcário no último perfil, indicando baixo grau de intemperismo. A vegetação é mais intensa, com maior presença de raízes superficiais, possivelmente devido à inclinação da vertente e maior probabilidade de escoamento superficial e processos erosivos, dificultando a sustentação das plantas. Pode-se observar que os indícios de hidromorfia nesta vertente são menores. Isso pode ser explicado pela declividade que facilita o escoamento superficial ou pela facilidade de infiltração, já que o substrato rochoso é o calcário. Esta rocha é menos resistente e mais porosa, o que dificulta a saturação do solo. Os dados obtidos da análise física serão apresentados, detalhadamente, por trincheira. A seguir serão apresentadas as considerações gerais da vertente, com o objetivo de analisar melhor as características do solo quanto a textura, estrutura, total de poros e densidade, para discussão da permeabilidade e potencial de lixiviação.

5.1.2.1.Análises Físicas

Serão apresentados os resultados da análise física para os perfis P4, P5 e P6 relacionados às trincheiras abertas na segunda vertente sobre o substrato de calcário.

A **Figura 31**, **Tabela 28 e 29** são referentes à primeira trincheira no sopé da vertente:

Figura 31 - Resultados da porosidade total para o P4.



Elaboração: SANTOS, S.V.

Tabela 28 - Análise Granulométrica P4.

Perfil	Prof. (cm)	Argila (g/kg)	Silte (g/kg)	Areia (g/kg)	Relação Silte/Argila
P4	0 - 3	185	407	396	2,2
	3 - 35	197	422	344	2,1
	35 - 51	234	387	344	1,7

Elaboração: SANTOS, S.V.

Tabela 29 – Densidade P4.

Perfil	Volume	Densidade (g/cm³)
P4	V1	1,85
	V2	1,85

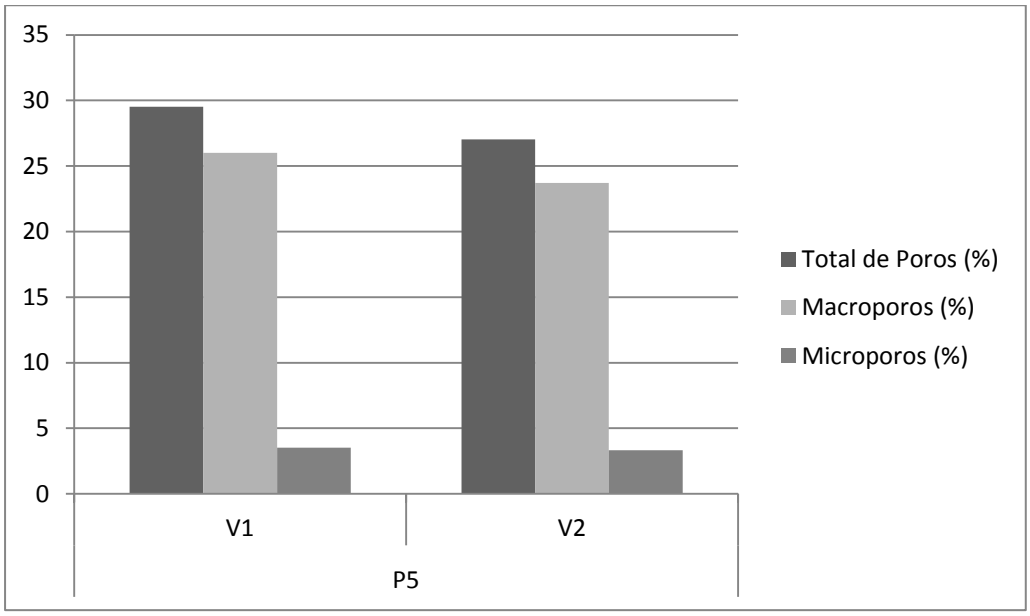
Elaboração: SANTOS, S.V.

Para este perfil há uma maior quantidade da fração silte, diminuindo em profundidade juntamente com a areia, caracterizando-se pelo baixo grau de intemperismo. O solo nos diferentes volumes apresentava coloração próxima indicando uma transição difusa. Em relação aos outros perfis já apresentados, este possui a quantidade de microporos maior no primeiro volume do que no segundo, mas da mesma forma que nos outros, o total de macroporos é maior para todas as camadas. Ocorre o aumento de argila em profundidade, influenciando na estrutura de forma laminar vertical, se diferenciando dos outros perfis já apresentados. A densidade e a quantidade de areia e silte em relação aos volumes é bem parecida.

Da mesma forma, a presença de raízes e canais biológicos é bem menor em relação aos outros perfis e praticamente não se diferencia das outras camadas. Nos dois primeiros volumes a porosidade tubular é predominante, e decorrência da estrutura dos agregados, já que possui poucas raízes e canais biológicos.

A **Figura 32**, **Tabela 30 e 31** são referentes à segunda trincheira localizada na baixa-média vertente:

Figura 32 - Resultados da porosidade total para o P5.



Elaboração: SANTOS, S.V.

Tabela 30 - Análise Granulométrica P5.

Perfil	Prof. (cm)	Argila (g/kg)	Silte (g/kg)	Areia (g/kg)	Relação Silte/Argila
P5	0 - 5	151	423	380	2,8
	5 - 15	183	430	341	2,3
	15 - 40	297	375	301	1,3

Elaboração: SANTOS, S.V.

Tabela 31 - Densidade P5.

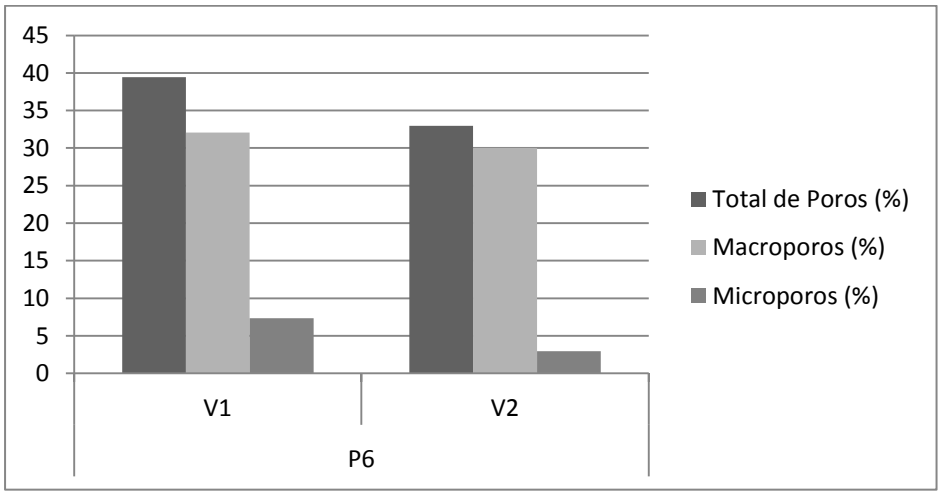
Perfil	Volume	Densidade (g/cm³)
P5	V1	1,87
	V2	1,93

Elaboração: SANTOS, S.V.

Neste perfil, localizado na baixa-média vertente, como no perfil anterior há maior presença de silte e areia e, como nos outros, se caracteriza pelo baixo grau de intemperismo. Os dois primeiros volumes apresentaram textura média com estrutura que se desmanchava em grumos, com grau de desenvolvimento fraco, predominância de macroporos e baixo teor de argila caracterizando baixo grau de adsorção e alto potencial de lixiviação de contaminantes. A quantidade de microporos é muito baixa, mesmo com o aumento de argila em profundidade. A porosidade tubular é predominante nas primeiras camadas, principalmente entre as raízes que se apresentam em maior quantidade e pelos canais biológicos, que no geral eram pequenos. A porosidade fissural aumenta no último volume, no qual também aumenta a quantidade de argila e como consequência ocorre a diminuição da densidade, das raízes e da atividade biológica.

A **Figura 33**, **Tabela 32 e 33** são referentes à terceira trincheira localizada na média vertente:

Figura 33 - Resultados da porosidade total para o P6.



Elaboração: SANTOS, S.V.

Tabela 32 - Análise Granulométrica P6.

Perfil	Prof. (cm)	Argila (g/kg)	Silte (g/kg)	Areia (g/kg)	Relação Silte/Argila
P6	0 - 13	161	449	306	2,8
	13 - 53	187	425	308	2,3

Elaboração: SANTOS, S.V.

Tabela 33 – Densidade P6.

Perfil	Volume	Densidade (g/cm³)
P6	V1	1,60
	V2	1,78

Elaboração: SANTOS, S.V.

Para este perfil, a quantidade de areia se mantém proporcional nos dois horizontes e a fração silte se encontra em maior quantidade, diminuindo em profundidade, caracterizando novamente baixo grau de intemperismo. Foram também encontrados fragmentos de calcário neste perfil. A transição dos horizontes se deu de forma difusa, sendo inclusive o único perfil que variou a coloração dentro da tabela de Munsell de 10 YR para 7.5 YR. A quantidade de macroporos é muito maior, nos dois volumes, sendo que para este perfil a quantidade de microporos é maior na primeira camada e o teor de argila e densidade aumentam em profundidade. Na última camada a porosidade fissural é predominante, ao contrário do que ocorre na primeira camada onde se encontra, com mais frequência, a porosidade tubular, relacionando-se a canais biológicos. Neste perfil a quantidade de raízes é quase ausente, com a diminuição da profundidade, aumento da densidade, estrutura quase laminar e menor aeração, fatores que dificultam a fixação das raízes, ou que diminuem a taxa de infiltração, favorecendo a adsorção dos contaminantes pelos coloides.

Segundo as descrições morfológicas e os resultados da granulometria observa-se que tal como na vertente de diabásio, os perfis se caracterizam por serem pouco espessos sendo pouco maiores que 50 cm. Os perfis P4, P5 e P6, possuem maior quantidade da fração silte e areia, que diminuem em profundidade.

Esta vertente, como já descrito, possui vegetação espontânea, palmeiras de pupunha de maior porte e, segundo o agricultor, apresenta maior produtividade. Os solos se caracterizam pela coloração amarelo-vermelha, principalmente no último perfil. A menor quantidade de argila favorece a infiltração da água no solo, porém neste caso, deve-se considerar que em função da maior declividade espera-se que o escoamento superficial prevaleça, com possibilidade de contaminação das águas superficiais.

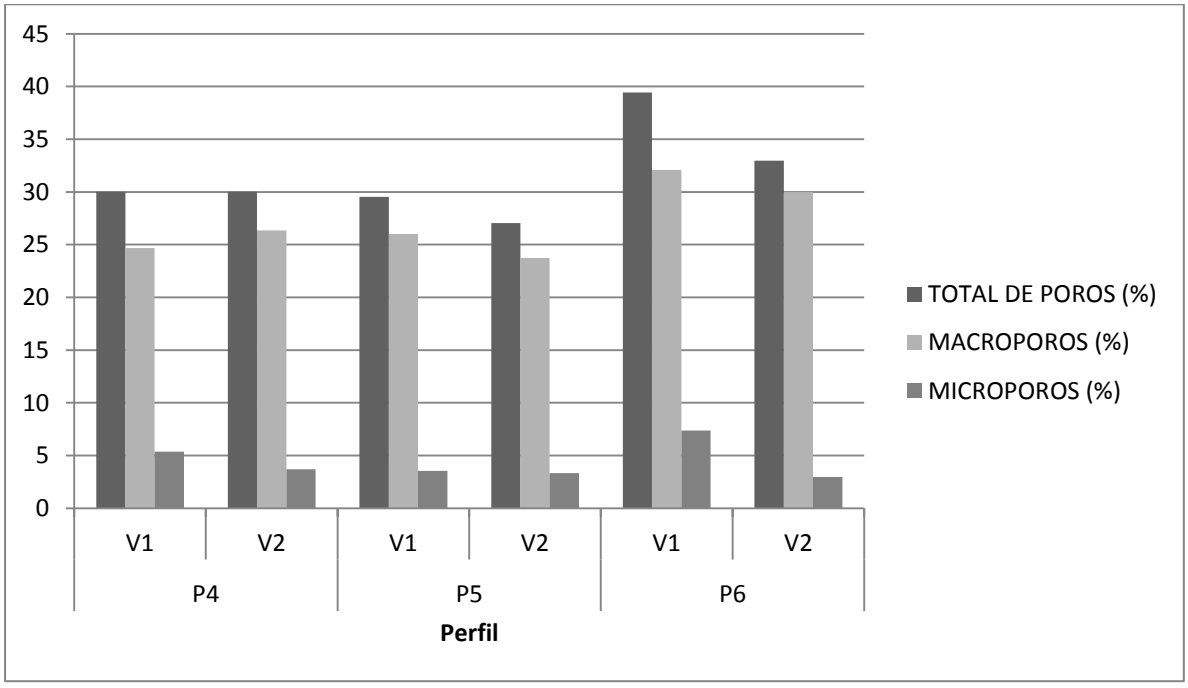
Para que se tenha uma análise completa dos perfis em relação à permeabilidade, porosidade total, incluindo a relação de macro e microporos e a densidade dos volumes, a seguir verificam-se os dados **(Tabela 34 e Figura 34)** para a vertente de calcário:

Tabela 34 - Densidade (g/cm^3)

Perfil	Volume	Densidade (g/cm³)
P4	V1	1,85
	V2	1,85
P5	V1	1,87
	V2	1,93
P6	V1	1,60
	V2	1,78

Elaboração: SANTOS, S.V.

Figura 34 – Resultados da macroporosidade, microporosidade e porosidade total.



Elaboração: SANTOS, S.V.

Observa-se que a quantidade total de poros diminui em profundidade nos perfis, e ocorre o aumento da densidade, exceto para P4 que se mantém constante. Ao contrário da vertente de diabásio, a maior quantidade de microporos ocorre nos primeiros volumes e diminui em profundidade, apesar do aumento da argila nas camadas subjacentes.

A análise está de acordo com a descrição do perfil feito em campo, onde foi observado que no P4V1 a presença de raízes era menor e na sua maioria túbulos, prevalecendo a porosidade fissural e, em P4V2 a quantidade de raízes e canais biológicos aumenta, favorecendo a porosidade tubular, resultando em densidades iguais.

Como em todos os perfis, em P5 ocorre à prevalência de macroporos tanto para o primeiro quanto o segundo volumes, prevalecendo a porosidade tubular, devido à presença de

pequenas raízes e canais biológicos. Como a quantidade de microporos permanece praticamente constante e ocorre a diminuição dos macroporos em profundidade, a densidade aumenta do primeiro para o segundo volume.

Para o P6, o total de poros aumenta consideravelmente e, como nos outros perfis da vertente de calcário, os primeiros volumes possuem maior quantidade de microporos dos que os subsequentes.

Para esta vertente há o risco do escoamento superficial, como já foi dito e possível contaminação das águas superficiais, caso o agrotóxico possua características físico-químicas favoráveis, como solubilidade em água, mobilidade e persistência no meio.

As descrições morfológicas não são suficientes para avaliar as modificações causadas pelo manejo; é preciso considerar a análise química, pois, em decorrência de déficits químicos, pode ocorrer a desestabilização de agregados; as ligações entre óxidos de ferro e argila podem se romper, favorecendo a migração dos compostos e consequente lixiviação dos elementos base, além de processos erosivos e alterações nas espécies cultivadas.

5.1.3. Análise Química

5.1.3.1.Área A

As resultantes do manejo agrícola podem ser analisadas através das descrições morfológicas e observações feitas em campo, juntamente com as análises físicas e químicas, levando em consideração as fragilidades da área.

Para isso observou-se a análise de fertilidade para os perfis (P1, P2, P3, P4, P5 e P6) em conjunto, para que se possa relacionar as informações obtidas ao longo das duas vertentes **(Tabela 35).**

Tabela 35 – Resultado da análise química de fertilidade para a área *A*.

Determinações	Unidades	Vertente do Diabásio			Vertente do Calcário		
		P1	P2	P3	P4	P5	P6
pH_H2O	-	5,9	6,0	5,8	5,4	5,5	5,9
P Mehlich 1	mg.dm·³	57,8	30,3	99,5	10,2	6,6	3,7
K	mg.dm·³	258,0	93,0	228,0	64,0	62,0	38,0
Ca KCl 1 mol.L-¹	cmolc.dm·³	18,0	17,0	11,7	3,2	3,6	3,7
Mg KCl 1 mol.L-¹	cmolc.dm·³	3,8	2,9	2,0	0,9	1,0	1,0
Al KCl 1 mol.L-¹	cmolc.dm·³	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
H+Al Acetato de Cálcio	cmolc.dm·³	3,3	3,7	4,8	4,7	3,7	2,3
SB	cmolc.dm·³	22,5	20,1	14,3	4,3	4,8	4,8
CTC	cmolc.dm·³	25,8	23,8	19,1	9,0	8,5	7,1
V	%	87,2	84,5	74,9	47,8	56,5	67,6
m	%	0,4	0,5	0,7	2,3	2,0	2,0
pH CaCl2	-	5,2	5,2	5,2	4,6	4,7	5,1
M.O. Colorimétrica	g.dm·³	48,2	38,8	41,7	30,8	27,6	17,7

Fonte: ESALQ, 2016.

Os resultados obtidos da CTC, da camada arável, indicam a capacidade de retenção de cátions em forma trocável, entre eles alguns elementos essenciais para o desenvolvimento das plantas (Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, H^{+} e Al^{+3}). A troca iônica se dá pela capacidade de adsorção das partículas coloidais do solo, como os minerais de argila, matéria orgânica decomposta, óxidos de ferro e alumínio que possuem elevada superfície específica e conseguem reter substâncias diminuindo seu potencial tóxico ou até mesmo acelerando sua degradação.

De acordo com a análise de fertilidade pode-se verificar que a capacidade de troca de cátions juntamente com a soma de bases trocáveis (SB) que representa a soma dos teores de cátions trocáveis (exceto H^{+} e Al^{3+}) indica quanto o complexo sortivo do solo está saturado pelos cátions essenciais (Ca^{2+}, Mg^{2+} e K^{+}).

Para os perfis 1, 2 e 3 a soma de bases trocáveis (cmolc.dm^{-3}) é de 22,5, 20,1 e 14,3, sendo que os valores de saturação das bases (soma das bases trocáveis expressa em porcentagem de capacidade de troca de cátions) resultaram em 87,2%, 84,5% e 74,9% respectivamente. O que demostra que mesmo com a CTC baixa, a maioria dos íons trocáveis no complexo coloidal é de cátions essenciais. Os perfis 4, 5 e 6, da vertente de calcário, possuem valores de soma das bases (cmolc.dm^{-3}) bem mais baixos que aqueles encontrados na vertente oposta, cerca de 4,3, 4,8 e 4,8, e saturação de bases em 47,8%, 56,5% e 67,6% , indicando que o complexo coloidal do solo está com defasagem de íons básicos, o que explicaria inclusive o

valor de pH menor para esta vertente. A vertente de calcário possui maior quantidade de silte em sua granulometria, material pouco intemperizado e inerte, dificultando a estabilização de agregados. Como consequência, após incessantes chuvas, os íons essenciais são lixiviados com maior facilidade, restando apenas H^{+} e Al^{+3}, caracterizando uma vertente com solo mais ácido, apesar do material de origem ser o calcário.

O valor de saturação de bases é muito importante, já que os íons em questão são essenciais para a manutenção e crescimento das plantas. Além disso, avaliando os resultados observa-se que os valores para o cálcio (Ca^{2+} trocável) nos perfis P1, P2 e P3 são teores considerados altos (RAIJ et al., 1985) em oposição à vertente de calcário que mantêm os valores de cálcio baixos. Em relação ao magnésio (Mg^{2+} trocável) os teores são baixos para ambas as vertentes. A análise indica deficiência em algumas bases, como é o caso do magnésio e alta fixação de fósforo nos coloides do solo, característica de solos ácidos por possuírem poucos íons básicos adsorvidos ao complexo sortivo.

Quanto ao pH observou-se que os solos são ácidos, provavelmente em decorrência das elevadas precipitações pluviométricas, comuns nas regiões tropicais, associado às formações com altos declives que favorecem a remoção de elementos básicos pelas águas contendo CO_2, sendo substituídos nos coloides pelos íons H^{+}. O pH do solo influencia diretamente na solubilidade de materiais, na estrutura do solo, disponibilidade de nutrientes, atividade de micro-organismos (anaeróbia e anaeróbicas), absorção dos íons e favorecimento de mecanismos de degradação por reações químicas.

Algumas características do solo como o teor de matéria orgânica, além da textura e permeabilidade afetam diretamente o transporte de substâncias pelo solo através da sorção/dessorção; quanto maior a presença de matéria orgânica no solo, menor seu potencial de lixiviação, influenciando, inclusive, na atividade biológica.

Segundo Ronquim (2010) para solos argilosos, após alguns anos de cultivo, o teor de matéria orgânica se estabiliza em torno de 25 a 30 g/dm^{-3} e para solos de textura média, como é o caso da área de estudo, os valores ficam um pouco abaixo. Para os perfis P1, P2 e P3, os valores são respectivamente: 48,2 g/dm^{-3}, 38,8 g/dm^{-3} e 41,7 g/dm^{-3}. Esses índices nos permitem supor que o teor de matéria orgânica, para um solo de textura média, juntamente com a saturação em bases representam bons indicativo para o cultivo da pupunha sobre o substrato de diabásio. Já para os perfis P4, P5 e P6 a quantidade de matéria orgânica é 30,8 g/dm^{-3}, 27,6 g/dm^{-3} e 17,7 g/dm^{-3}, resultando em valores inferiores quando comparado a vertente oposta, inclusive para a saturação de bases.

A pesquisa de Felsot e Dahm (1979) relaciona a sorção dos inseticidas organofosforados e carbamatos em solos oxidados, contendo quantidades distintas de matéria orgânica. Para isso os solos foram esterilizados de modo que a atividade biológica não interferisse nos resultados obtidos. Segundo os autores, o processo de adsorção se correlaciona de forma linear com a quantidade de compostos orgânicos e a capacidade de troca de cátions (CTC), sendo que a sorção de inseticidas organofosforados e carbamatos da solução aquosa ocorre principalmente em superfícies de matéria orgânica, que está intimamente associada aos componentes inorgânicos do solo, e fornece uma grande porcentagem da área superficial devido à sua estrutura molecular porosa. O estudo realizado por Luchini et al. (1984) também constatou a correlação entre o conteúdo de matéria orgânica e a mobilidade e sorção de pesticidas em diferentes tipos de solo. Observou-se inclusive que, para solos com predominância de areia, alguns dos agrotóxicos utilizados na pesquisa, como o aldrin, lindano malation e paration tinham menor potencial de sorção.

A partir dos resultados das análises apresentadas pode-se observar que as vertentes se diferenciam entre si pelas características físico-químicas provenientes da morfologia e litologia; quanto maior o teor de argila e matéria orgânica, maior será a capacidade de troca de cátions, favorecendo a retenção dos contaminantes.

5.1.3.2.Área B

Para a área B coletou-se amostras de solo somente para a análise química e físico-química na média e baixa vertente. Os resultados da análise química são importantes para verificar parâmetros condicionantes da presença de carbofurano. Nesta área o cultivo da pupunha fica restrito ao sopé da vertente e a planície, onde estão localizadas palmeiras maiores e com menor incidência de doenças. Já no sopé havia uma quantidade maior de pupunha; apresentava manchas concêntricas nas folhas caracterizando-se como Antracnose. Na **Tabela 36** são apresentados os resultados da análise química.

Nesta área, da mesma forma que na anterior, o pH do solo é ácido e apresenta a CTC muito baixa, no valor de 8,5 $cmolc.dm^{-3}$, indicando que o solo tem pequena capacidade para reter cátions em forma trocável. Como a saturação de bases é ainda mais baixa, no valor de 18,8%, mostra que o complexo coloidal está ocupado por Al^{+3} e H^{+} e não por íons básicos necessários ao crescimento das plantas, caracterizando um solo pobre em nutrientes. Os valores muito baixos para o cálcio e magnésio comprovam esta afirmação.

Tabela 36 - Resultado da análise química de fertilidade para a Área *B*.

Determinações	**Unidades**	**Área *B* *(J1)***
pH_H2O	-	5,2
P Mehlich 1	mg.dm·³	5,2
K	mg.dm·³	25,0
Ca KCl 1 mol.L-¹	cmolc.dm·³	0,8
Mg KCl 1 mol.L-¹	cmolc.dm·³	0,7
Al KCl 1 mol.L-¹	cmolc.dm·³	1,6
H+Al Acetato de Cálcio	cmolc.dm·³	6,9
SB	cmolc.dm·³	1,6
CTC	cmolc.dm·³	8,5
V	%	18,8
m	%	50,0
pH CaCl2	-	3,9
M.O. Colorimétrica	g.dm·³	32,7

Fonte: ESALQ, 2016.

Para solos tropicais, como é o caso da área de estudo, a acidificação ocorre justamente pela presença de grande fluxo de água, lixiviando os componentes básicos e restando principalmente íons Al^{+3}, indicando saturação de alumínio (50%). Esta área possui 32,7 g/dm^{-3} de matéria orgânica, e capacidade de troca de íons e saturação em bases muito baixa, além da alta saturação de alumínio, o que seria um indício de excesso de água (deficiência de O_2) no solo ou escassez de nutrientes.

5.1.3.3.Área C

Essa área foi a segunda escolhida para fins comparativos para detecção de carbofurano, em decorrência da idade do cultivo de 15 anos. As amostras de solo foram coletadas na baixa-média vertente e no terraço, onde teoricamente poderia haver maior acúmulo de agrotóxicos. A área possui duas vertentes, das quais a menos íngreme e onde havia maior cultivo de pupunha foi escolhida. O cultivo da pupunha é feito tanto nas vertentes quanto no terraço, onde há palmeiras maiores e de onde se retira maior quantidade de palmito, mas a incidência de pragas é maior. Nesta área a maioria das palmeiras está com antracnose e, alguns caules da vertente estavam podres, indicando possivelmente podridão na base do estipe. A seguir, na **Tabela 37**, serão apresentados os resultados da análise química.

Tabela 37 - Resultado da análise química de fertilidade para a Área *C*.

Determinações	**Unidades**	**Área *C* *(J2)***
pH_H2O	-	5,9
P Mehlich 1	mg.dm^{-3}	2,5
K	mg.dm^{-3}	59,0
Ca KCl 1 mol.L^{-1}	cmolc.dm^{-3}	3,4
Mg KCl 1 mol.L^{-1}	cmolc.dm^{-3}	2,2
Al KCl 1 mol.L^{-1}	cmolc.dm^{-3}	0,0
H+Al Acetato de Cálcio	cmolc.dm^{-3}	2,0
SB	cmolc.dm^{-3}	5,8
CTC	cmolc.dm^{-3}	7,8
V	%	74,4
m	%	0,0
pH CaCl2	-	4,9
M.O. Colorimétrica	g.dm^{-3}	22,1

Fonte: ESALQ, 2016.

O pH desta área, como das outras, é ácido o que favorece o deslocamento dos íons básicos trocáveis do complexo coloidal para a solução do solo por íons H^+ e consequentemente a lixiviação destes elementos. A CTC é baixa e a saturação de bases é alta (74,4%), indicando que a maioria dos elementos presentes no complexo são bases trocáveis. Dos elementos básicos disponíveis, o potássio está em maior quantidade, provavelmente pela aplicação de adubo, os outros elementos como o cálcio e o magnésio estão em menor quantidade. Possui baixa concentração de matéria orgânica, 22,1 g.dm^{-3}, o que parece ser, neste caso, um bom indicativo, já que o material está se decompondo e sendo incorporado ao solo em forma de elementos básicos necessários ao desenvolvimento das plantas.

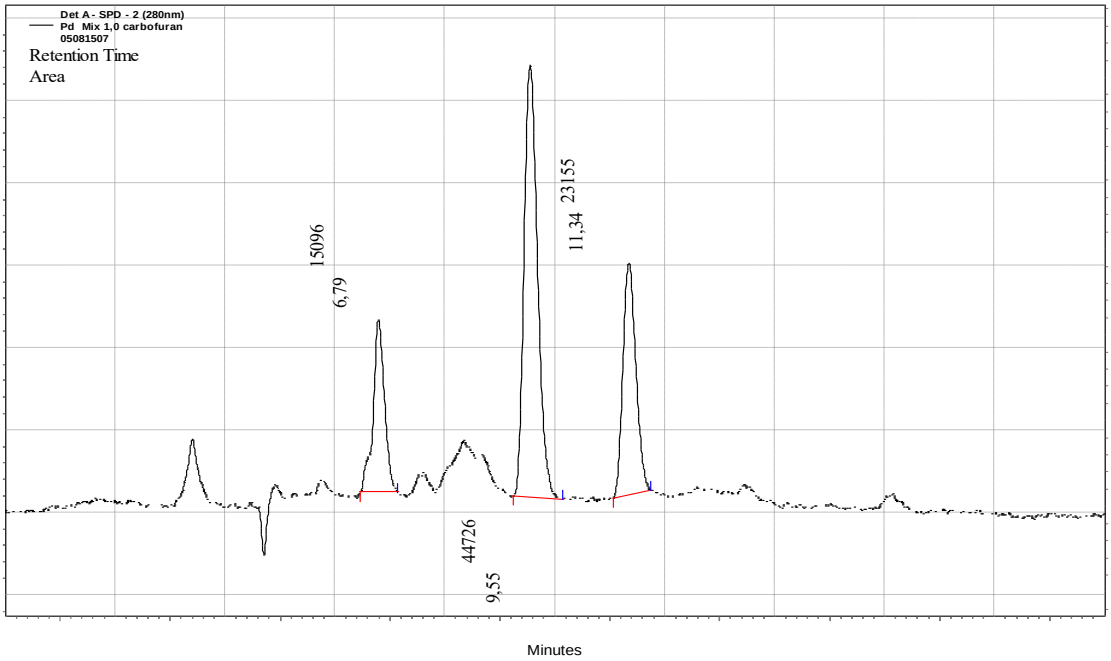
5.2. Análise Físico-Química para avaliação de resíduos de carbofurano

A avaliação dos parâmetros orgânicos de qualidade baseou-se na quantificação do ingrediente ativo carbofurano e seus metabólitos. O tempo de retenção atribuído ao carbofurano é de 11,3 minutos e para seus metabólitos 3-hidroxicarbofurano e 3-ceto-carbofurano 6,8 minutos e 9,2 minutos, respectivamente.

Na **Figura 35** apresenta-se um exemplo de cromatograma, um padrão do ingrediente ativo e seus metabólitos analisados (na matriz) na concentração de 1,0 μg/g, obtidos segundo as

condições cromatográficas utilizadas neste trabalho. Verifica-se o pico para o carbofurano e seus metabólitos no tempo de retenção de cada composto.

Figura 35 - Cromatograma de um padrão dos três compostos analisados (na matriz) na concentração de 1,0 µg/g.



Elaboração: SANTOS, S.V.

Este cromatograma apenas ilustra como os resultados foram obtidos e como a partir deles pode-se verificar a quantidade de resíduos do carbofurano em uma amostra. A seguir serão apresentados os resultados para a análise de cromatografia do solo.

5.2.1. Análise físico-química no solo

A análise do solo realizada pelo método QuEChERS efetuado por cromatografia líquida acoplada a espectrofotometria (CLAE – UV/VIS HPLC) permitiu a análise de detecção do carbofurano e seus metabólitos. Foram coletadas amostras da área *A* na vertente sobre substrato de diabásio (P1, P2 e P3) e na vertente sobre o substrato de calcário (P4, P5 e P6); na área *B* na média (J1 e J2) e baixa vertente (J3) e na área C no sopé da vertente (J4 e J5) e no terraço (J6). A partir dessas análises, realizadas pela EMBRAPA, foi possível quantificar a presença de resíduos do composto em estudo nas amostras de solo, como se observa na **Tabela 38.**

Tabela 38 - Determinação de resíduos de carbofurano no solo.

		LQ (µg/g)	Resultado da amostra
Área *A*	P1	0,05	< LQ
	P2	0,05	< LQ
	P3	0,05	< LQ
	P4	0,05	< LQ
	P5	0,05	< LQ
	P6	0,05	< LQ
Área *B*	J1	0,05	< LQ
	J2	0,05	< LQ
	J3	0,05	< LQ
Área *C*	J4	0,05	< LQ
	J5	0,05	< LQ
	J6	0,05	< LQ

LQ*- Limite de Quantificação

Elaboração: SANTOS, S.V., 2015.

Observou-se que para a profundidade de 0-20 cm, no limite de quantificação (LQ) de 0,05 µg/g não se identificou a presença do agrotóxico, o que demostra que, possivelmente, a dosagem utilizada e o modo de aplicação não caracterizam altas concentrações suficientes para a contaminação do solo ou, como os solos em estudo possuem baixo pH, a degradação química e/ou biológica estaria agindo na decomposição do carbofurano.

5.2.2. Análise físico-química na água

A coleta de água foi realizada em dois pontos do rio Betari, à montante (Amostra 1) e à jusante (Amostra 2) da área *A*. Decidiu-se analisar a água bruta do rio Betari para verificar uma possível contaminação das águas superficiais, já que, nesta região, ocorrem elevadas precipitações pluviométricas, favorecendo o escoamento superficial em áreas que utilizam agrotóxicos. Eventos de inundação nas áreas mais baixas também são comuns nos períodos chuvosos, o que possibilita a percolação de substâncias potencialmente tóxicas. É importante observar que o munícipio de Iporanga, no Bairro da Serra, onde se realizou o trabalho de campo, recebe água tratada da SABESP, mas a população em geral possui duas torneiras, uma com a água tratada da Sabesp e a outra com água vinda diretamente do rio ou de poços, no caso das casas mais distantes. Com o objetivo de verificar a contaminação das águas superficiais do

rio Betari, foi realizada a análise para detecção de resíduos de carbofurano, como se pode observar na **Tabela 39** abaixo.

Tabela 39 - Determinação de resíduos de carbofurano na água.

	LQ (µg/g)	**Resultado da amostra**
Amostra 1	0,05	< LQ
Amostra 2	0,05	< LQ

LQ*- Limite de Quantificação

Elaboração: SANTOS, S.V., 2015.

Os resultados para as duas amostras de água bruta indicaram valores abaixo dos limites de detecção de resíduos para o carbofurano. Segundo Dores e De-Lamonica-Freire (2001) a baixa concentração da maioria dos pesticidas em água se dá devido ao efeito da diluição, a verificação de altas concentrações de contaminantes nas águas superficiais pode indicar uso de agrotóxicos acima dos níveis permitidos. Na pesquisa de Filizola et al. (2002), após estudo de dois anos e meio na região de Guaíra analisando as águas superficiais, poços e águas subterrâneas sem observar indícios de contaminação, percebeu-se altas concentrações de agrotóxicos nas águas superficiais. Segundo os mesmos autores, quando havia episódios de interrupção de energia elétrica, os tanques de aplicação, e por vezes as embalagens, eram lavados nos córregos. O que demostra que quando os agrotóxicos são utilizados em altas concentrações ou em atividades irregulares, as águas superficiais e os solos podem ser comprometidos.

5.2.3. Análise físico-química no palmito Pupunha

A determinação de resíduos tóxicos nos produtos agrícolas, primordiais à alimentação, é de grande importância. O limite máximo recomendado pela Organização Mundial da Saúde para resíduos de carbofurano em vegetais é de 0,01 mg/kg (FAO/WHO, 2008). No Brasil, como o carbofurano é utilizado de forma irregular no cultivo da pupunha, não se prevê um limite máximo para o seu consumo nessa cultura.

As amostras foram retiradas na área *A* na média vertente sob substrato de diabásio (Amostra 1); na média vertente do calcário (Amostra 2); e em condição plana, entre a vertente de calcário e diabásio (Amostra 3). Na área B, as amostras foram coletadas na média vertente

(Amostra 4) e na planície (Amostra 5). O limite de detecção do aparelho não foi informado pelo laboratório responsável.

A **Tabela 40** indica que para todas as amostras de palmito pupunha coletadas, todos apresentam valores abaixo do limite de quantificação.

Tabela 40 - Determinação de resíduos de carbofurano no palmito.

		LQ (µg/g)	Resultado da amostra
Área *A*	Amostra 1	0,005	< LQ
	Amostra 2	0,005	< LQ
	Amostra 3	0,005	< LQ
Área *B*	Amostra 4	0,005	< LQ
	Amostra 5	0,005	< LQ

LQ*- Limite de Quantificação

Fonte: EUROFINS, 2016.

A partir dos valores obtidos, verificamos que, a quantidade de resíduo de carbofurano e seus metabólitos se encontram fora destes parâmetros, ou seja, a quantidade de composto nas amostras é menor do que o limite de quantificação do aparelho.

6. CONCLUSÕES

A pesquisa teve como objetivo avaliar a contaminação do solo e a influência do manejo agrícola na dinâmica do contaminante. As duas vertentes estudadas possuem materiais de origem distintos, que geram diferentes características físicas, químicas e mineralógicas. Tais características irão influenciar diretamente nas vias de degradação do composto, em contraponto com a hipótese inicial de que o manejo agrícola determinaria as rotas de decomposição da substância.

Ao contrário, de acordo com as observações feitas no decorrer do trabalho, aparentemente são as condições pedobioclimáticas as principais responsáveis pela degradação do carbofurano, prevalecendo sobre os impactos gerados pelo manejo agrícola na área. É importante ressaltar, porém, que na área de estudos a orientação técnica para o manejo agrícola é precária.

A primeira característica do meio físico cuja influência se destaca é a litologia. A natureza dos diferentes materiais nas vertentes estudadas, diabásio e calcário, acarretam na

formação de solos com diferentes teores de argilo-minerais, que por sua vez, têm influência direta nas características da cobertura pedológica: estrutura, densidade e porosidade. Essas características determinam o comportamento do fluxo hídrico interno das vertentes, levando, portanto, à diferentes taxas de percolação de substâncias transportadas através dos solos.

Em relação ao relevo da área de estudos, é importante apontar que, esta se encontra inserida em um contexto geomorfológico marcado por formas do tipo morros, morrotes e escarpas, portanto, de altas declividades. É sabido que, sobre relevos declivosos, o escoamento da água ocorre, preferencialmente, em superfície, em detrimento da infiltração vertical. Outra consequência das declividades acentuadas é o aumento da ação erosiva por gravidade, o que dificulta a permanência de material pedogeneizado sobre as vertentes.

Não fosse pelo fator relevo, as condições de formação do solo na região seriam favoráveis à formação de perfis profundos e muito intemperizados: alta pluviosidade, alta temperatura, cobertura vegetal abundante. Os solos da área são, portanto, rasos, predominando os Cambissolos e Neossolos Litólicos. As vertentes estudadas apresentam cobertura de Cambissolos háplicos. Em função dos diferentes materiais de origem, encontramos, nas duas vertentes, solos com características distintas: na vertente sobre o diabásio, os maiores valores da fração argila, que aumentam em profundidade, são diretamente relacionados a um aumento de densidade, elevação da microporosidade, e presença de estruturas poliédricas com porosidade fissural, favorecendo a percolação de água ao redor dessas estruturas.

Apesar das diferenças pedológicas entre as duas vertentes, estas não foram suficientes para justificar qualquer diferença na detecção do contaminante estudado. Desta forma, até onde os dados levantados permitem afirmar, é a pluviosidade, dentre os elementos do meio físico, a principal responsável pela não detecção do carbofurano.

Outro fator que poderia influenciar na retenção ou degradação deste agrotóxico seria a atividade biológica nestes solos. Esta é condicionada por fatores como o pH, disponibilidade de matéria orgânica, temperatura e umidade.

Neste ponto, deve-se apontar para o fato de que os micro-organismos são ativos ao longo de todo o perfil, devido à pouca profundidade destes. Isto implica dizer que haveria condições para a degradação do carbofurano mesmo na base dos perfis.

Destaca-se ainda o fato de que nas duas vertentes, os diferentes materiais de origem, e consequente formação de argilo-minerais e capacidade de troca catiônica distintas, provocam a maior ou menor retenção do contaminante pelos coloides do solo: na vertente sobre calcário a menor formação de argilas, em função da pouca presença de aluminossilicatos, resulta em uma menor capacidade de retenção do carbofurano.

Retomando a vertente sobre o diabásio, as partículas com maior superfície específica possuem maior capacidade de adsorção, fornecendo condições para a maior permanência do composto. Tratando-se de solos ácidos, as vias possíveis de decomposição do carbofurano serão a degradação química, por hidrólise, e a degradação biológica.

Dadas essas premissas e levando em consideração, que nas análises realizadas não foi detectada a presença do composto, conclui-se que os fatores que levaram aos resultados obtidos estão relacionados às condições climáticas locais, particularmente à elevada pluviosidade e a dosagem da aplicação em quantidades inferiores àquelas recomendadas.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos, sérios questionamentos surgiram quanto aos possíveis caminhos e processos de degradação do carbofurano, efeito da dosagem, aplicação e tempo efetivo de persistência em campo. Como os recursos disponíveis não possibilitaram o monitoramento em campo e a quantidade das análises foi limitada, o acompanhamento temporal da dinâmica do carbofurano não pôde ser realizado; consideramos este tipo de análise importante para que se obtenham resultados mais conclusivos. Para trabalhos futuros, seguem algumas sugestões:

- Como o agrotóxico é obtido de terceiros, sem prescrição técnica, seria recomendável a análise da composição química do Furadan, com a finalidade de avaliar se a quantidade de ingrediente ativo e inertes correspondem àqueles prescritos na bula;

- Segundo literatura consultada, um dos principais metabólitos do carbofurano em solos saturados, é o carbofurano fenol, para o qual não foi realizada a análise físico-química.

- Considerando o potencial tóxico da substância em estudo, seria recomendável a realização de levantamentos que apontassem para a ocorrência ou não de possíveis consequências na saúde dos trabalhadores rurais.

8. REFERÊNCIAS

AB'SABER, A. N. **A organização natural das paisagens inter e subtropicais brasileiras**. Geomorfologia, Instituto de Geografia, São Paulo, USP, n.41, 1973.

AB'SABER, A.N. **Províncias geológicas e domínios morfo-climáticos no Brasil**. Geomorfologia. São Paulo, n. 20, 1970.

AGÊNCIA DE DEFESA AGROPECUÁRIA DO PARANÁ (ADAPAR). **Furadan**. Paraná, 2017. Disponível em:< http://celepar07web.pr.gov.br/agrotoxicos/pesquisar.asp>. Acesso em: 21 Mai 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. SUPERINTENDÊNCIA DE TOXICOLOGIA. **Relatório de reavaliação do ingrediente ativo de agrotóxico carbofurano**, p.135, 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Relatório do Agrotóxico. 2006.** Disponível em: <http://www4.anvisa.gov.br/AGROSIA/asp/frm_dados_agrotoxico.asp>. Acesso em: 19 de Out de 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **ANVISA conclui reavaliação toxicológica do Carbofurano.** 2017. Disponível em: < http://portal.anvisa.gov.br/rss/-/asset_publisher/Zk4q6UQCj9Pn/content/id/3658730>. Acesso em: 20 de Nov de 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA). Relatório das Análises de Amostras Monitoradas no Período de 2013 a 2015. Brasília, 2016. p. 246.

ALMEIDA, F. F. M. Os fundamentos geológicos do relevo paulista. **Bol. do Inst.Geol.** São Paulo, v. 41, pp. 169-263, 1964.

ANASTASSIADES, M.; LEHOTAY, S. J.; STAJNBAHER, D.; SCHENCK, F. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and ―dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce**. Journal of AOAC International,** v. 86, pp. 412-431, 2003.

ANEFALOS, L.C., MODOLO, V.A., TUCCI, M.L.S. Cultivo de Palmito Pupunha no Estado de São Paulo: Peculiaridades e Tecnologia de Produção. **Instituto Agronômico**. Campinas, pp.1-6, 2011.

ANEFALOS, L.C., MODOLO, V.A., TUCCI, M.L.S. Expansão do Cultivo da Pupunheira no Vale do Ribeira, Estado de São Paulo, 2002 – 2006. **Informações Econômicas**, v. 37, n. 10, São Paulo, 2007.

APVMA. The Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority. **Carbofuran Chemical Review**. Disponível em: <https://apvma.gov.au/node/12426>. Acesso em: 10 de junho de 2017.

ARCHER, T. E. Effects of Light on the Fate of Carbofuran during the Drying of Alfalfa. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 24, n. 5, p. 1057-1062, 1976.

ARUNACHALAM, K.; LAKSHMANAN, M. Translocation, Accumulation and Persistence of Carbofuran in Paddy, Ground Nut, e Algodão. **Bulletin Environmental Contamination and Toxicology**. New York, v. 28, p. 230-238, 1982.

BAILEY, H.C.; DIGIORGIO, C.; KROLL, K.; MILLER, J.L.; HINTON, D.E.; STARRETT, G. Development of procedures for identifying pesticide toxicity in ambient waters: carbofuran, diazinon, chlorpyrifos. **Environmental Toxicology and chemistry**, New York, v. 15, n.6, p. 837-845, 1996.

BALMER, M.; KAI-UWE, G.; SCHWARZENBACH, R. Photolytic Transformation of Organic Pollutants on Soil Surfacess an Experimental Approach. **Environmental Science & Technology.**

BIDWELL, O.W.; HOLE, F.D. The Man as a Factor of Soil Formation. **Soil Science 99.** pp. 65-72,1965.

BLANCANEAUX, P.; FREITAS, P.L.; AMABILE, R.F. Sistematização e Adaptação da Metodologia para a Caracterização do Perfil Cultural. In: Reunião Técnica sobre a Metodologia do Perfil Cultural, 1991. Londrina, 1991, p. 1-32.

BOMBARDI, L.M. A intoxicação por agrotóxicos no Brasil e a violação dos direitos humanos. In: Merlino, T; Mendonça, ML. (Org.). Direitos Humanos no Brasil 2011: Relatório. São Paulo: Rede Social de Justiça e Direitos Humanos, 2011, p. 71-82.

BOVI, M. L.A. O Agronegócio Palmito de Pupunha. **O Agronômico**, Campinas, 52 (1), p. 10-12, 2000.

BOVI, M.L.A. Palmito pupunheira: informações básicas para cultivo. **Boletim Técnico 173.** Campinas: Instituto Agronômico de Campinas, 1998, p.50.

BRAIBANTE, M. E. F.; ZAPPE, J. A. A química dos agrotóxicos. **Revista Química Nova na Escola**. São Paulo: V. 34, n. 1, p. 10-15, 2012.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n° 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília: SVS, 2011

BRASIL. Lei n° 7.802, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] república Federativa do Brasil.** Brasília, DF, 11 de julho de 1989.

BRASIL. Lei n° 11.326, de julho de 2006. Estabelece as diretrizes para a formulação da Política Nacional da Agricultura Familiar e Empreendimentos Familiares Rurais. Brasília: Casa Civil, 2006.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n° 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília: SVS, 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n° 03, de 16 de janeiro de 1992. Diretrizes e exigências referentes à autorização de registros, renovação de registro e extensão de uso de produtos agrotóxicos e afins - no 1, de 09 de dezembro de 1991.

BRONDI, H. G.S.; NOGUEIRA, A. R. de A.; VICENTE, G. H. L.; MACEDO, A. N. de. Desenvolvimento e aplicação do método Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe (QuEChERS) na análise de resíduos de agrotóxicos em água e sedimento. **Comunicado Técnico 94**. EMBRAPA. São Carlos, 2009.

BRUM, A. J. **O desenvolvimento econômico brasileiro.** 8°edição. Petrópolis: Vozes, 1990.

CAMARGO, O. A. de; MONIZ, A. C.; JORGE, J.; VALADARES, J. M. A. S. **Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agronômico de Campinas.** Campinas: Instituto Agronômico, 2009, p. 77. (Boletim técnico 106).

CARSON, R. **Primavera silenciosa**. Ed. Melhoramentos. 2°ed. 1969.

CASTRO, C.E. 2004. O caminho entre a percepção, os impactos no solo e as metodologias de manejo: o estudo de trilhas do Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – SP. Londrina: Universidade Estadual de Londrina, 2004 (Dissertação de Mestrado).

CATARUCCI, A. F. M. **A produção do homem e da natureza no campo:** A comuna da terra —nã Alberta" na reorganização da dinâmica da paisagem e seu inverso. São Paulo: USP/FFLCH, 2014. Dissertação Mestrado.

CHABARIBERY, D.; ROMÃO, D.A.; BURNIER, D.M.F; P, L.; MATSUMOTO, M.; CARVALHO, M.; ROTH, M. Desenvolvimento sustentável da bacia do rio Ribeira de Iguape: diagnóstico das

condições socioeconômicas e tipificação dos municípios. **Informações Econômicas**. São Paulo, v.34, n.9, p. 57-89, 2004.

COELHO, A. M. Amostragem de solos: a base para aplicação de corretivos e fertilizantes. **Comunicado Técnico 73**. EMBRAPA. Sete Lagoas, 2003.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S (*Org.*). **Fundamentos de Cromatografia.** Campinas, SP: Editora Unicamp, 2011. 445p.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Lista de valores orientadores para Solos e Águas Subterrâneas para o Estado de São Paulo, 2014. Disponível em: <http://solo.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/34/2014/12/valores-orientadores-nov-2014.pdf>. Acesso em: 10 de janeiro de 2016.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras**: Água, Sedimento, Comunidades Aquáticas e Efluentes Líquidos. Brasília, 2011, p.326.

DEUBER, R. **Ciência das plantas daninhas: fundamentos**. Jaboticabal: FUNEP, v. 1, p.431, 1992.

DEUEL, L.E.; PRICE, J.D.; TURNER, F.T.; BROWN, K.W.; Persistence of carbofuran and its metabolites, 3-keto and 3-hydroxy carbofuran, under flooded rice culture. **Journal of Environmental Quality**. Madison, v.8, n.1, p. 23-26, 1979.

DPR. Pesticide Chemistry Database. Environmental Monitoring Branch, California Department of Pesticide Regulation. 2002

DORES, E. F. G. C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – Análise Preliminar. **Revista Química Nova**. São Paulo, v. 24, n.1, 2001.

European Comission. EUROPEAN COMMISSION HEALTH & CONSUMER PROTECTION DIRECTORATE-GENERAL. **Review report for the active substance carbofuran 2007**. Disponível em: < file:///E:/Downloads/list_carbofuran.pdf>. Acesso em: 10 de junho de 2017.

EVERT, Summer. Environmental fate of carbofuran. Sacramento: Environmental Monitoring Branch-Department of Pesticide Regulation, (2002). 15f. Disponível em: <http://www.cdpr.ca.gov/docs/empm/pubs/fatememo/carbofuran.pdf> Acesso em: 15 de junho 2016.

FAO/WHO. Evaluation of some pesticides residue in food. 2008

FELSOT, A.; MADDOX, J. V.; BRUCE, W. Enhanced Microbial Degra of Carbofuran in Soils with Histories of Furadan Use. **Bulletin Environmental Contamination and Toxicology**. New York, v. 26, p. 781-788, 1981.

FELSOT, A.; DAHM, P.A. Sorption of Organophosphorus and Carbamate Insecticides by Soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 27, n.3, p. 557-563, 1979.

FILIZOLA, H. F.; FERRACINI, V. L.; SANS, L. M. A.; GOMES, M. A. F.; FERREIRA, J. A. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guaíra. **Pesquisa agropecuária brasileira**. Brasília, v. 37, n. 5, p. 659-667, 2002.

FMC Agrícola. **Relatório do Produto**.2012. Disponível em: <https://www.fmcagricola.com.br/bula_geraPDF.aspx?cod=3>. Acesso em: 21 Mai 2015.

FMC Agrícola. Disponível em:< https://www.fmcagricola.com.br/index.aspx>. Acesso em: 21 Mai 2015.

FMC. FURADAN INSECTICIDE-NEMATICIDE. Carbofuran Data Summary. 1976. 95p.

FREGONEZI, G. A. de F.; ESPINDOLA, C. R. Perfil de Manejo na identificação de modificações químicas do solo decorrentes do uso agrícola. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 29, n.3, p. 485-498, 2008.

FREGONEZI, G. A. de F.; ESPINDOLA, C. R. Modificações no solo por práticas agrícolas. **Científica**. Jaboticabal, v.41, n.1, p. 52-63, 2013.

FREGONEZI, G. A. de F. Perfil de Manejo na Identificação de Modificações de Atributos do Solo Decorrentes d Uso Agrícola. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola, 2006. p.124 (Tese de Doutorado).

FUNDAÇÃO FLORESTAL (FF). Plano de Manejo do Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira. São Paulo: Fundação Florestal do Estado de São Paulo, 2010. 912 p. Disponível em: <http://fflorestal.sp.gov.br/planos-de-manejo/planos-de-manejo-planos-em-analise-no-consema/>. Acesso em: 01 de outubro de 2013.

FUZITANI, E. J. **Integração de Medidas de Manejo da Podridão da Base do Estipe em Mudas de Pupunheira**. 2012. 58 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias) – Universidade Federal do Paraná, Paraná, Curitiba.

FUZITANI, E. J.; MORAES, W. da S. Principais Doenças que Ameaçam o Cultivo de Pupunha no Vale do Ribeira, SP. **Pesquisa & Tecnologia**: Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios, v. 8, n. 2, p. 1-6, 2011.

GABAS, A. dos R. **Estudo do Potencial de Contaminação do Solo Por Pesticidas Organoclorados na Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira De Iguape** - Uma Contribuição da Geografia Física. Universidade Paulista, São Paulo, 2011 (Pós-graduação "Lato Sensu" em Gestão Ambiental).

GETZIN, L.W. Persistence and Degradation of Carbofuran in Soil. **Environmental Entomology**. Washington, v.2 n. 3, p. 461-467, 1973.

GETZIN, L. W.; SHANKS, C. H. Enhanced Degradation of Carbofuran in Pacific Northwest Soils. **Journal of Environmental Science and Health**. UK, v.25(4), p.433-446, 1990.

GODEIRO, N. **Riqueza e Pobreza no Campo Brasileiro:** A luta contra o Agronegócio no Século 21. São Paulo: Editora Sundermann, 2015.

GIONGO, V.; MELO, R. F. de; CUNHA, T. J. F. Sistema solo na perspectiva da contaminação. Cap. 2, pp. 31 – 53. In: BRITO, L. T. DE L; MELO, R. F. de; GIONGO, V. (Ed). **Impactos ambientais causados pela agricultura no Semiárido brasileiro.** Petrolina: Embrapa Semiárido, 2010.

HEALTH CANADA. GOVERNMENT OF CANADA. **Re-evaluation Decision Carbofuran 2010**. Disponível em: <http://publications.gc.ca/collections/collection_2011/sc-hc/H113-28-2010-16-eng.pdf>. Acesso em: 10 de Jun de 2017.

HÉNIN, S.; GRAS, R.; MONNIER, G. **Os solos agrícolas**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1976. 334p.

HÉNIN, S.; GRAS, R.; MONNIER, G. **El perfil cultural** – el estado físico del suelo y sus consecuencias agronómicas. Madrid: Ediciones Mundi-Prensa, 1972. 333p.

Instituto Agronômico do Paraná (IAPAR). **O Agronegócio do Palmito no Brasil**. Paraná, 2007.131 p.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Manual Técnico de Pedologia**. 3 ed. Rio de Janeiro, 2015, p. 425.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Agricultura Familiar no Brasil e o Censo Agropecuário 2006.** Brasília, DF, 2006. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/agropecuaria/censoagro/agri_familiar_2006/familia_censoagro2006.pdf >. Acesso em 20 Dez 2015.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Sistema IBGE de Recuperação Automática – SIDRA. **Agricultura Familiar no Brasil e o Censo Agropecuário 2006.** Brasília, DF, 2006.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Sistema IBGE de Recuperação Automática – SIDRA. **Informações sobre extração vegetal 2014**.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Sistema IBGE de Recuperação Automática – SIDRA. **Série Histórica da área destinada à colheita, quantidade produzida e valor da produção da lavoura permanente de palmito 1994/2015.**

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS (IBAMA). **Boletim de comercialização de agrotóxicos e afins – Histórico de Vendas - 2000 a 2012.** Brasília, DF, 2012.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS (IBAMA)**. Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil.** Brasília, DF, 2009.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS (IBAMA). **Manual de testes para avaliação de ecotoxicidade de agentes químicos.** Brasília, DF, 1990.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS (IBAMA). Portaria Normativa IBAMA nº 84, de 15 de outubro de 1996.

INSTITUTE FOR THE CONTROL OF AGROCHEMICALS, MINISTRY OF AGRICULTURE (ICAMA). China Pesticide Information Network. Disponível em:< http://www.chinapesticide.gov.cn/zwgk/827.jhtml>. Acesso em: 10 de junho de 2017.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). **Global availability of information on agrochemicals.** Carbofuran (Ref: OMS 864), 2015. Disponível em:< http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/118.htm>. Acesso em: 21 de maio de 2015.

KARMANN, I. 1994. **Evolução e dinâmica atual do sistema cárstico do Alto Vale do Rio Ribeira do Iguape, sudeste do estado de São Paulo.** Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, 228 p. Tese de Doutorado.

KARMANN, I.; FERRARI, J. A. Carste e cavernas do Parque estadual Turístico do Alto Ribeira (PETAR), sul do estado de São Paulo. In: SCHOBBENHAUS,C.; CAMPOS, D.A.; QUEIROZ, E.T.; WINGE, M.; BERBERT-BORN, M. (Edit.) **Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil**. 1. ed. Brasilia: DNPM/CPRM - Comissão Brasileira de Sítios Geológicos e Paleobiológicos (SIGEP), v.1, pp. 401-413, 2002.

KERLE, E.A.; JENKINS, J.J.; VOGUE, P.A. Understanding pesticide persistence and mobility for groundwater and surface water protection. **Oregon State University Extension Service**, 1996. EM8561-E.

KULCHETSCKI, L.; GARDINGO, J.R. Aspectos ecológicos, botânicos e morfológicos. In: KULCHETSCKI, L.; CAHIMSOHN, F.P.; GARDINGO, J.R. Palmito Pupunheira (*Bactris gasipaes* Kunth). Ponta Grossa, UEPG, pp.148, 2001.

KUMARI, K.; SINGH, R.P.; SAXENA, S.K. Movement of Carbofuran (Nematicide) in Soil Columns. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. India, v.16, p. 36-44, 1987.

LALAH, J.O.; WANDIGA, S.O.; DAUTERMAN, W.C. Mineralization, Volatilization, and Degradation of Carbofuran in Soil Samples from Kenya. **Bulletin Environmental Contamination and Toxicology**. New York, v. 56, p. 37-41, 1996.

LANGENBACH, T. Biodegradação de xenobiontes: potencialidades e limites. In: ARAÚJO, R. S.; HUNGRIA, M. (Ed.). Microorganismos de importância agrícola. Brasília, DF: EMBRAPA – SPI; Goiânia: EMBRAPA – CNPAF, p.217-228, 1994.

LAVORENTI, A. Comportamento dos herbicidas no meio ambiente. In: WORKSHOP SOBRE BIODEGRADAÇÃO. 1996. Campinas. **Anais…**Campinas: CATI, 1996, pp. 77-80.

LEÃO, J. C. **Estudo do movimento do carbofurano no perfil de um solo agrícola.** 1997. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária Ambiental) - Faculdade de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, 1997.

LEHOTAY, S. J.; MAŠTOVSKÁ, K.; YUN, S. J. Evaluation of two fast and easy methods for pesticide residue analysis in fatty food matrixes. **Journal of AOAC Internacional**, v. 88, pp. 630-638, 2005.

LEPSCH, I.F.; PRADO, H. do; MENK, J.R.F.; SAKAI, E.; RIZZO, L.T.B. **Levantamento de Reconhecimento com Detalhes dos Solos da Região do Rio Ribeira de Iguape no Estado de São Paulo.** Campinas, Instituto Agronômico, Secretaria da Agricultura e do Abastecimento, Governo do Estado de São Paulo, 1999. Escala 1:250.000.

LEPSCH, I. L. **Formação e Conservação dos Solos**. 2ed. São Paulo: Oficina de textos, 2010.

LOURENCETTI, C.; RIBEIRO, M. L. Contaminação de Águas Subterrâneas por Pesticidas: Avaliação Preliminar. **Química Nova**, v.30, n. 3, pp.688-694, 2007.

LUCHINI, L.C.; HIRATA, R.; RUEGG, E. F. Sorção e Mobilidade de Pesticidas associadas as propriedades físico-químicas de solos de cerrados do Estado de São Paulo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. Brasília, v. 19, n.2, p. 157-162, 1984.

MACHADO, P. L. O. de A.(Coordenador). Capítulo 1: Solos. In: NOGUEIRA, A. R. de A.; SOUZA, G. B. de. (Ed.). **Manual de laboratórios: solo, água, nutrição vegetal, nutrição animal e alimentos**. São Carlos, SP: Embrapa Pecuária Sudeste, 2005. p. 1-15.

MAZOYER, M.; ROUDART, L. **História das agriculturas no mundo:** do neolítico à crise contemporânea. São Paulo: Editora UNESP; Brasília, DF: NEAD, 2010.

MELO, R. F. de; ANGELOTTI, F.;BRITO, L. T. de L.; GIONGO, V.; MIGUEL, A. A. Pesticidas e seus impactos no ambiente. Cap. 4, pp. 101 – 136. In: BRITO, L. T. DE L; MELO, R. F. de; GIONGO, V. (Ed). **Impactos ambientais causados pela agricultura no Semiárido brasileiro.** Petrolina: Embrapa Semiárido, 2010.

METCALF. R.L; FUKUTO, T.R.; COLLINS, C.; BORCK, K. Metabolism of 2,2-dimethyl- 2,3-dihydrobenzofuranyl-7 n-methylcarbamate (furadan) in plants, insects, and mammals. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 16, n. 2, p.300-311, 1968.

MILNE, G. (1934) Some suggested units of classification and mapping particularly for East African soils. **Soil Research**. London, v. 4, n. 2, p.183-98.

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO. Brasília. Agricultura familiar produz 70% dos alimentos consumidos por brasileiro. Brasília, DF, 2015. Disponível em: <http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2015/07/agricultura-familiar-produz-70-dos-alimentos-consumidos-por-brasileiro>. Acesso em: 5 Jan 2016.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Brasília. Agrotóxicos. Brasília, DF, 2017. Disponível em:< http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/agrotoxicos>. Acesso em: 20 de Set de 2017.

MONIZ, A.C. (Coord.). **Elementos de Pedologia**. Editora Polígono. São Paulo, 1972.

MONTEIRO, C.A.F. **A dinâmica climática e as chuvas no Estado de São Paulo: estudo geográfico sob a forma de atlas.** São Paulo, Instituto de Geografia - USP, 1973, 129p.

MORA-URPÍ, J.; WEBER, J.C.; CLEMENT, C.R. **Peach palm.** *Bactris gasipaes* Kunth. Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops. 20. Institute of Plant Genetics and Crop Plant Research, Gatersleben/IPGRI, Roma, Itália, 1997.

MOUNTACER, H.; ATIFI, A.; WONG-WAH-CHUNG, P.; SARAKHA, M. Degradation of the pesticide carbofuran on clay and soil surfaces upon sunlight exposure. **Environ Sci Pollut Res.** v.21, p. 3443–3451, 2013.

OLIVEIRA, J.B. de; CAMARGO, M.N.de; ROSSI, M.; CALDERANO FILHO, B. **Mapa pedológico do Estado de São Paulo: legenda expandida**. Campinas: Instituto Agronômico/EMBRAPA Solos, 1999. v. 1, 64 p.

Open Chemistry Database. National Center for Biotechnlogy Information. **Carbofuran**. Disponível em:< https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/carbofuran>. Acesso em: 10 de Out de 2016.

PICCININ, J. L. **Modificações no Perfil de Solo Sob Plantio Direto com Intervenções Mecânica Sob Sucessão e Rotação de Culturas.** Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2005. p.112 (Tese de Doutorado).

Plaguicidas de tipo organofosforado y carbamatos. Instituto de Nutrição da América Central e do Panamá- INCAP, 1986.

QUEIROZ, S. C. N.; FERRACINI, V. L.; ROSA, M.A.; ANDRADE, J. de A.; JARDIM, I. C. S. F. Métodos para a determinação de Multiresíduos de Agrotóxicos em Produtos Agrícolas. **Documentos 71**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2008, p.17.

RAIJ, B. VAN; SILVA, N.M.; BATAGLIA, O.C.; QUAGGIO, J.A.; HIROCE, R.; CANTARELLA, H.; BELLINAZZI JR.; DECHEN, A.R.; TRANI, P.E. Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo. Campinas: IAC, 1985. 107p. (IAC. Boletim Técnico, 100)

ROBLES, R. A.; CAMPANHA, V. A. **Resgate geográfico-histórico de antigas frentes de mineração e utilização das mesmas para o desenvolvimento do ecoturismo no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira - PETAR, SP**. Pontifícia Universidade Católica de São Paulo. São Paulo, 2001. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Geografia).

RONQUIM, C. C. Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 8**. Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite, 2010, p.30.

ROSS, J. L. S. ―Relevo brasileiro: uma nova proposta de classificação". **Revista do Departamento de Geografia.** São Paulo**,** v.4, p. 25-39, 1985.

ROSS, J.L.S.; MOROZ, I.C. **Mapa geomorfológico do Estado de São Paulo**. São Paulo. Lab. Geomorfologia – Depto. Geografia – FFLCH – USP / Lab. de Cartografia Geotécnica – Geologia Aplicada – IPT / FAPESP, 1997. Mapas e relatórios.

SANCHES, S. M.; SILVA, C. H. T. de P. da; CAMPOS, S. X. de; VIEIRA, E. M. Pesticidas e seus respectivos riscos associados à contaminação da água. **Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente,** Curitiba, v. 13, p. 53-58, 2003.

SANTOS, J. C. da S. **Desenvolvimento de Metodologias Voltamétricas para Determinação Simultânea de Carbofurano e Metomil Usando Eletrodo de Diamante Dopado com Boro**. Paraíba: Universidade Federal da Paraíba, 2016. p.80 (Dissertação de Mestrado).

SANTOS, M. da G. da S. **Determinação de Resíduos de Carbofurano e do Metabólito 3-Hidroxi-Carbofurano em Águas de Lavouras de Arroz Irrigado em Santa Catarina**. Florianópolis, SC: 2007. p.121 (Dissertação de Mestrado).

SANTOS, R. D. dos; LEMOS, R. C. de. **Manual de descrição do solo e coleta de solo no campo.** Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 3° ed, 1996. 84p.

SÃO PAULO. Lei Estadual 13.577, de 08 de julho de 2009 e seu Decreto nº 59.263, de 05 de junho de 2013, que a regulamenta, estabelecem os valores orientadores como um dos instrumentos para implantação do sistema de proteção da qualidade do solo e para o gerenciamento de áreas contaminadas no Estado de São Paulo, com retificação do valor de intervenção para Carbofuran para 7 $\mu g\ L^{-1}$, conforme publicado no Diário Oficial do Estado, em 07.11.2014 (DD nº 330/2014/E/C/I, de 05.11.2014).

SCOW, K. M.; MERICA, R. R; ALEXANDER, M. Kinetic Analysis of Enhanced Biodegradation of Carbofuran. **J. Agric. Food Chem**.v. 38, p. 908-912, 1990.

SERAFIM, F. G. **Contaminação Ambiental por Agrotóxicos em Áreas de Cultivo de Banana, no Vale Do Ribeira (SP)**. Instituto Biológico: São Paulo, 2009. 96p. (Dissertação Mestrado)

SECRETARIA DE SANEAMENTO E ENERGIA. Programa de Fortalecimento dos Instrumentos de Planejamento do Setor de Saneamento. Ribeira do Iguape e Litoral Sul. **Plano Regional Integrado de Saneamento Básico para a UGRHI-11**. 2009

SILVA, C.M.M. e FAY, E.F. **Agrotóxicos e ambiente.** Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2004.

SEIBER, J.N; CATAHAN, M.P.; BARRILL, C.R. Loss of carbofuran from rice paddy water: chemical and physical factors. **Journal of Environmental Science and Health**. New York, v.13 (B), n.2, p.131-148, 1978.

SHELTON, D. R.; PARKIN, T. B. Effect of Moisture on Sorption and Biodegradation of Carbofuran in Soil. **J Agric Food Chem.** v.39, n. 11, p. 2063 – 2068, 1991.

SIDDARAMAPPA, R.; TIROL, A.C.; SEIBER, J.N; HEINRICHS, E.A.; WATANABE, I. The degradation of carbofuran in paddy water and flooded soil of untreated and retreated rice fields. **Journal of Environmental Science and Health**, New York, v.13 (B), n.4, p. 369-380, 1978.

SILVA, M. das G. C. P.C. **Cultivo da Pupunheira**. Comissão Executiva de Planejamento da Lavoura Cacaueira (CEPLAC). Disponível em:< http://www.ceplac.gov.br/radar/CULTIVO%20DA%20PUPUNHEIRA.pdf>. Acesso em: 8 de Jun de 2005.

SISTEMA Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCs). 3ed. rev. ampl. Rio de Janeiro: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa Solos; Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2013. p. 553.

SOLIMAN, E. P.; GARCIA, V. A.; PAVARINI, R.; LIMA, R. C.; NOMURA, E. S.; PAVARINI, G. M. P. Avaliação da atratividade de diferentes iscas ao *Rhynchophorus Palmarum* (coleoptera: curculionidae) no cultivo da pupunheira (Bactris gasipaes). **Nucleus**, v.7, n.1,p. 197-202. 2010.

SPADOTTO, C. A.; FILIZOLA, H.; GOMES, M.A.F. Avaliação do potencial de lixiviação de pesticidas em Latossolo da região de Guaíra, SP. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente.** Curitiba, v.11, p.127-136, 2001.

TALEBI, K.; WALKER, C.H. A Comparative Study of Carbofuran Metabolism in Treated and Untreated Soils. **Pesticide Science.** Reino Unido, v.39, p.65-69, 1993.

TAVARES FILHO et al. Método do perfil cultural para avaliação do estado físico de solos em condições tropicais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.23, p. 393-399, 1999.

THEODOROVICZ, A.; THEODOROVICZ, A. M. de G. **Atlas Geoambiental**: Subsídios ao planejamento territorial e à gestão ambiental da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape. FAPESP. CPRM. UNICAMP. EUL. IAL. São Paulo, 2005.

TODESCO, T. **Estado e Terceiro Setor na organização do espaço para o turismo no Vale do Ribeira.** USP/ FFLCH, São Paulo, 2007. 197p. (Dissertação Mestrado).

TROPPMAIR, H. **Geossistemas e Geossistemas Paulistas.** Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro, 2000, 107 p.

TURCO, R.F.; KONOPKA, A. Biodegradation of Carbofuran in Enhanced and Non-enhanced Soils. **Soil Biology and Biochemistry**. Grã Bretanha, v.22, n.2, p.195-201, 1990.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US EPA Methods). **Organic Extraction and Sample Preparation.** Disponível em:< http://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3500c.pdf>. Acesso em: 8 Jun 2015.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US EPA). Medical Toxicology Branch. Departament of Pesticide Regulation California Environmental Protection Agency. **RISK CHARACTERIZATION DOCUMENT CARBOFURAN**, 2006.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US EPA). Edition of the drinking water standards and health advisories. 2006. Disponível em: <http://www.epa.gov/waterscience> Acesso em: 01 de Out 2016.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US EPA).

Carbofuran Cancellation Process. Disponível em: <https://archive.epa.gov/pesticides/reregistration/web/html/carbofuran_noic.html (2011)>

<https://archive.epa.gov/pesticides/reregistration/web/pdf/carbofuran_ired.pdf (2006)>

Acesso em: 19 de Jun 20176.

VALENTE, A. L. P.; RIEDO, C. R. F.; AUGUSTO, C. Análise Quantitativa por Cromatografia. **Chemkeys**. Licenciado sob Creative Commons (BY-NC-SA), 2003.

VENKATESWARLU, K.; SIDDARAME, T.K.; SETHUNATHAN, N. Persistence and biodegradation of carbofuran in flooded soils. Journal of Agricultural and Food Chemistry. Easton, v. 25, n.3, p. 533-536, 1977.

VIEIRA, M.J. Plantio direto. In: IAPAR, Amostragem de solo para análise química - plantio direto e convencional, culturas perenes, várzeas, pastagens e capineiras. Londrina: IAPAR, 1996, p. 11-14. (IAPAR. Circular, 90)

ZAMBERLAM, J.; FRONCHETI, A. **Agricultura ecológica:** Preservação do pequeno agricultor e do meio ambiente. Petrópolis: Editora Vozes, 2001.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification 2009. Geneva, 2009, 81p. Disponível em:< http://www.who.int/foodsafety/publications/classification-pesticides/en/>. Acesso em: 6 Mar 2016.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Public health impact of pesticides used in agriculture. Geneva, 1989, 129p.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Carbofuran in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, 2004. Disponível em:< http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/carbofuran.pdf>. Acesso em: 2 de maio de 2017.

YEN, J. H.; HSIAO, F. L.; WANG, Y. S. Assessment of the Insecticide Carbofuran's Potential to Contaminate Groundwater through Soils in the Subtropics. **Ecotoxicology Environmental Safety**, v.38, p.260-265, 1997.