



**Fundação Educacional do Município de Assis
Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis
Campus "José Santilli Sobrinho"**

JÉSSICA MUNHOZ

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DA PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR NA
ADSORÇÃO DO HERBICIDA TEBUTHIURON EM SOLO DE
CULTIVO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

**Assis/SP
2016**



**Fundação Educacional do Município de Assis
Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis
Campus "José Santilli Sobrinho"**

JÉSSICA MUNHOZ

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DA PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR NA
ADSORÇÃO DO HERBICIDA TEBUTHIURON EM SOLO DE
CULTIVO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Química Industrial do Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis – IMESA e a Fundação Educacional do Município de Assis – FEMA, como requisito parcial à obtenção do Certificado de Conclusão.

Orientanda: Jéssica Munhoz

Orientadora: Dra. Patrícia Cavani Martins de Mello

**Assis/SP
2016**

FICHA CATALOGRÁFICA

MUNHOZ, Jéssica.

Influência da adição da palha da cana-de-açúcar na adsorção do herbicida Tebuthiuron em solo de cultivo de cana-de-açúcar / Jéssica Munhoz. Fundação Educacional do Município de Assis –FEMA – Assis, 2016.

70p.

1. Palha da cana-de-açúcar. 2. Tebuthiuron. 3. Adsorção.

CDD: 660
Biblioteca da FEMA

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DA PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR NA
ADSORÇÃO DO HERBICIDA TEBUTHIURON EM SOLO DE CULTIVO DE
CANHA-DE-AÇÚCAR

JÉSSICA MUNHOZ

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis, como requisito do Curso de Graduação, avaliado pela seguinte comissão examinadora:

Orientadora: Dra. Patricia Cavani Martins de Mello

Examinadora: Dra. Mary Leiva de Faria

Assis/SP
2016

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, que lutaram durante quatro anos para garantir os meus estudos e por isso merecem esta conquista tanto quanto eu.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a toda minha família por ter me dado força em todos os momentos que a vontade era desistir diante dos obstáculos, porém os apoios de todos fizeram com que eu me levantasse ainda mais forte.

Ao meu noivo Atílio Brizzi que com toda paciência e carinho estava sempre ao meu lado me apoiando nas horas difíceis da graduação.

E por fim, a minha orientadora Dra. Patricia Cavani que acreditou em mim e me ajudou na elaboração deste trabalho de conclusão de curso, do início ao fim.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

Marthin Luther King

RESUMO

O Tebuthiuron (TBH) é um herbicida amplamente utilizado na lavoura de cana-de-açúcar. É considerado um agroquímico tóxico pois é persistente, móvel, possui alta solubilidade em água, levando assim, a contaminação do solo e dos reservatórios. Com o aumento da produção açucareira, faz-se necessário aplicações de técnicas que visam minimizar os efeitos negativos causados pela aplicação destes agentes químicos no solo. Portanto, este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da adição de palhas de cana-de-açúcar na adsorção do herbicida TBH em solo de cultivo de cana-de-açúcar. Realizaram-se análises físico-químicas para identificação das características do solo e a quantificação do TBH no mesmo, após aplicação nas recomendações agronômicas, comparando-se solo adicionado ou não de palha de cana de açúcar. O solo foi caracterizado como levemente ácido, de textura argilosa e alta C.T.C., ideais para o desenvolvimento da cultura de cana de açúcar. A resposta do sistema cromatográfico foi efetiva para o TBH. A curva de calibração apresentou resposta linear e bom coeficiente de correlação. Para a quantificação do TBH utilizou-se o método da adição padrão, em função da presença de interferentes das amostras. Contudo pode-se observar que nas coletas realizadas em 01/07/2016, em ambos os solos e na coleta do dia 13/07/2016 apenas na profundidade de 0-10cm, a concentração de TBH foi menor no solo com a palha da cana-de-açúcar. Para todas os outros solos coletados, a concentração de TBH no solo com palha da cana-de-açúcar foi maior do que no solo em que não possuía a cobertura. Este fator mostra a capacidade de retenção do TBH neste tipo de solo, quando do seu enriquecimento com a palhada de cana de açúcar, nas profundidades estudadas. O valor de K_{oc} do TBH é relativamente baixo, classificando-o como um herbicida lixiviável, portanto o teor de matéria orgânica do solo e a classificação do mesmo influencia na mobilidade desse herbicida.

Palavras-chave: Palha da cana-de-açúcar; Tebuthiuron; Adsorção.

ABSTRACT

The Tebuthiuron (TBH) is a herbicide widely used in the fields of sugarcane. It is considered as a toxic agrochemical it is persistent, mobile, has high solubility in water, thus leading to contamination of soil and reservoirs. With the increase in sugar production, it is necessary for technical applications that aim to minimize the negative effects caused by the application of these chemicals in the soil. Therefore, this study aimed to evaluate the effect of adding sugarcane straw in the adsorption of TBH herbicide in soil sugarcane cultivation. There were physicochemical analysis to identify their soil characteristics and quantification of TBH in that, after application on the agronomic recommendations, comparing the added soil or no sugar cane straw. The soil was characterized as slightly acidic, clayey and high C.T.C., ideal for the development of the sugar cane crop. The response of the chromatographic system was effective for TBH. The calibration curve showed a linear response and good correlation coefficient. To quantify the TBH used the standard addition method according to the presence of interfering sample. However, it can be seen that the samples taken on 07.01.2016, in both soils and day of collection 07.13.2016 only in depth of 0-10cm, the concentration of TBH was lower in the ground with the straw sugar cane. For all the other soils collected, the concentration of TBH on the ground with straw sugarcane was higher than that in the soil that had no coverage. This factor shows the retention capability of TBH this type of soil where the enrichment with sugar cane straw, studied in depth. The Koc value of TBH is relatively low, classifying it as a leachable herbicides, so the content of soil organic matter and the classification of the same influences the mobility of this herbicide.

Keywords: Straw sugarcane; Tebuthiuron; Adsorption.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Fórmula estrutural do Tebuthiuron.....	22
Figura 2: Sítios de ligação de alguns herbicidas inibidores do fotossistema II ao complexo proteico QB na membrana dos cloroplastos.....	24
Figura 3: Representação esquemática dos processos envolvidos no comportamento e no destino ambiental dos agrotóxicos, com ênfase nos processos que ocorrem no solo.....	27
Figura 4: Esquema da celulose, hemicelulose e lignina na parede celular das plantas	31
Figura 5: Casos de intoxicações por agrotóxicos no Brasil de 1999 a 2009.....	37
Figura 6: Área demarcada para estudo de adsorção do TBH (A: sem aplicação de palha de cana-de-açúcar; B: com aplicação da palha de cana-de-açúcar).....	40
Figura 7: Cromatograma da solução 0,05 mg/L, com o pico de TBH em destaque.....	51
Figura 8: Cromatograma da solução 10,0 mg/L, com o pico de TBH em destaque.....	51
Figura 9: Cromatograma do solvente (MeOH) utilizado no preparo das soluções padrão.	52
Figura 10: Curva padrão do TBH em metanol.	52
Figura 11: Cromatograma de extrato fortificado de amostra de solo.	57
Figura 12: Cromatograma de extrato de amostra de solo.....	57
Figura 13: Concentração de TBH nas profundidades de 0-10cm em solo com e sem cobertura de palhada.....	58
Figura 14: Concentração de TBH nas profundidades de 10-20cm em solo com e sem cobertura de palhada.....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação quanto a periculosidade ambiental e de acordo com os efeitos à saúde humana dos agrotóxicos.	20
Tabela 2: Principais agrotóxicos utilizados na cultura da cana-de-açúcar.....	21
Tabela 3: Características físico químicas do TBH.	23
Tabela 4: Coeficiente de adsorção pela matéria orgânica, persistência, índices de GUS, LIX, AF e KOW para o tebuthiuron	29
Tabela 5: Principais processos que envolve MOS e seus efeitos no solo.	30
Tabela 6: Tipos de intoxicações causadas pelos principais tipos de agrotóxicos.....	36
Tabela 7: Resultados correspondentes a análise granulométrica do solo.	49
Tabela 8: Concentração das soluções padrão, tempo de retenção, área e altura dos picos.padrão empregadas para quantificação do TBH no solo analisado.	50
Tabela 9: Concentrações de TBH nas amostras de solo coletado no monitoramento.	55

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. HISTÓRICO DA CANA-DE-AÇÚCAR.....	15
2.1 O CONTEXTO ATUAL DA CANA-DE-AÇÚCAR.....	16
3. AGROTÓXICOS.....	18
3.1 CLASSIFICAÇÕES DOS AGROTÓXICOS.....	19
3.2 TEBUTHIURON.....	22
3.2.1 Classificação e Características Físico-Químicas.....	22
3.2.2 Modo de Ação.....	23
3.2.3 Toxicidade.....	25
4. COMPORTAMENTO DE HERBICIDAS NO SOLO.....	27
4.1 MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO.....	29
4.2 PALHA DA CANA-DE-AÇÚCAR.....	31
5. AGROTÓXICOS: UM TEMA PARA O ENSINO DE QUÍMICA	33
6. MATERIAIS E MÉTODOS	39
6.1 MATERIAIS.....	39
6.2 REAGENTES.....	39
6.3 MÉTODOS.....	40
6.3.1 Preparo do Solo para o Estudo da Adsorção do TBH.....	40
6.3.2 Amostragem do Solo.....	41
6.3.3 Análise do pH do Solo.....	41
6.3.4 Capacidade de troca de cátions (CTC) e bases trocáveis.....	41
6.3.4.1 Método do KCl 1 mol.L ⁻¹	41
6.3.4.2 Método do HCl 0,05 mol.L ⁻¹	42
6.3.4.3 Método do Acetato de Sódio a pH 7,0.....	42
6.3.4.4 Método do Acetato de Amônio a pH 7,0.....	42
6.3.4.5 Determinação de Alumínio Trocável.....	43
6.3.4.6 Determinação de Cálcio e Magnésio Trocáveis.....	43
6.3.4.7 Determinação de Cálcio Trocável.....	43
6.3.4.8 Determinação de Potássio Trocável.....	43
6.3.4.9 Determinação de Sódio Trocável.....	44
6.3.5 Umidade.....	44

6.3.6 Determinação do Teor de Material Mineral.....	44
6.3.7 Determinação do Teor de Matéria Orgânica do Solo.....	44
6.3.8 Análise Granulométrica.....	44
6.3.9 Extração de TBH do Solo.....	45
6.3.10 Análise Cromatográfica.....	46
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
7.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS.....	47
7.1.1 pH do solo.....	47
7.1.2 C.T.C do solo.....	47
7.1.3 Umidade do solo.....	48
7.1.4 Matéria orgânica do solo (MOS).....	49
7.1.5 Granulometria do solo.....	49
7.2 QUANTIFICAÇÃO DO TEBUTHIURON (TBH).....	50
8. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	61
REFERÊNCIAS.....	62

1. INTRODUÇÃO

Com o crescimento da população mundial, houve a necessidade do desenvolvimento de tecnologias que promovessem aumento da produtividade agrícola, disponibilizando alimentos em quantidade e qualidade necessária ao atendimento da demanda populacional (MELO et al., 2015).

Produtos químicos que ajudam no combate as pragas e doenças das plantas, como: herbicidas, acaricidas, inseticidas, fungicidas, pesticidas, entre outros, tem sido empregados na agricultura, pois auxiliam no desenvolvimento das plantas assegurando níveis de qualidade e quantidade das espécies. A aplicação desses agrotóxicos, entretanto, tem causado impactos ambientais ao ambiente e ao homem, por serem substâncias químicas potencialmente tóxicas (MELO et al., 2015).

O setor canavieiro é um dos setores agrícolas de maior crescimento no Brasil, devido a produção açucareira e a grande produção de álcool, utilizado como combustível para substituição daqueles derivados do petróleo (BARELA, 2005). Conforme Lorenzi et al (1994 apud SMARSI, MENDONÇA, 2009), como qualquer outra cultura, a cana-de-açúcar (*Sacharun officinarum*) também tem a sua produtividade reduzida com a presença de plantas daninhas, logo se faz necessário o uso de alguns agentes químicos.

Por ser cultivada em larga escala e ter o crescimento inicial lento, a utilização do controle químico das plantas daninhas é ferramenta indispensável na condução da cultura da cana-de-açúcar (SOUTHWICK et al., 2002). O intenso uso de herbicidas faz com que nas áreas próximas ao cultivo de cana-de-açúcar seja registrada a maior ocorrência de resíduos de herbicidas em águas superficiais e subterrâneas em relação a outras culturas (SOUTHWICK et al., 2002, BLANCO et al., 2010).

O Tebuthiuron (TBH) é um herbicida amplamente utilizado na lavoura de cana-de-açúcar em aplicações de pré-emergência e em cana crua, para prevenir as espécies infestantes características (CAVANAGHI et al., 2009). É considerado um dos agroquímicos mais tóxicos aplicados na cultura da cana, pois é persistente, móvel, possui alta solubilidade em água, levando assim, a contaminação do solo e dos reservatórios de água (ALVES; FERREIRA; LANZA, 2012).

A contaminação do solo pode ser minimizada pela aplicação de matéria orgânica, pois esta atua como agente de mobilização e complexação. Sua aplicação no combate aos impactos ambientais ocasionados pela utilização de agroquímicos tem sido pesquisada, a fim de contribuir com a preservação ambiental (COSTA; MONTEIRO; TORNISIELO, 1997). Esta técnica é chamada de fitorremediação, pois faz o emprego de plantas para removerem ou imobilizarem o residual de contaminantes químicos encontrados no solo, diminuindo assim os impactos provocados pelos mesmos (PIRES et al.,2003).

Tendo em vista o aumento da produção açucareira, faz-se necessário aplicações de técnicas que visam minimizar os efeitos negativos causados pela aplicação destes agentes químicos no solo. Portanto, este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da adição de palhas de cana-de-açúcar na adsorção do herbicida Tebuthiuron (TBH) em solo de cultivo de cana-de-açúcar.

2. HISTÓRICO DA CANA-DE-AÇÚCAR NO BRASIL

A cana-de-açúcar teve origem na região leste da Indonésia e Nova Guiné, ao longo de muitos séculos se disseminou para várias ilhas do sul do Oceano Pacífico, Indochina, Arquipélago da Malásia e Bengala, aparecendo somente na Índia tropical como planta produtora de açúcar. Os Persas foram os primeiros a desenvolver técnicas de produção do açúcar e também estabeleceram as rotas para que os asiáticos e africanos recebessem o produto (HAMERSKI, 2009).

Em meados do século XVI, com a necessidade de colonização, de defender e explorar as riquezas deste território, a cultura da cana-de-açúcar foi implantada em solos brasileiros. Vários foram os motivos para a escolha desta cultura, sendo o principal deles o tipo de solo, que era propício para este cultivo, além de que, o açúcar era o produto mais bem cotado no comércio europeu, capaz de gerar valiosos lucros (RODRIGUES, 2010).

Os portugueses com a experiência adquirida com o cultivo de cana-de-açúcar na Ilha da Madeira, introduziram-na no Brasil, no ano de 1532, sendo Martim Afonso de Souza o responsável pela instalação do primeiro engenho brasileiro na cidade de São Vicente. Entre a chegada dos colonizadores portugueses e a consolidação da agroindústria açucareira, decorreram-se aproximadamente sessenta anos. No final do século XVI o Brasil tinha na Bahia e em Pernambuco duas grandes e prósperas regiões produtoras de açúcar, devido ao clima tropical, o solo favorável e a proximidade dos portos de Salvador e Recife o que facilitava a distribuição do produto para o mercado consumidor, enquanto São Vicente entrava em declínio (ARBEX, 2001).

O cultivo da cana no Brasil sofreu dois impactos negativos, o primeiro foi após a introdução da cultura no Caribe, na América Central, onde os resultados mais expressivos foram em Cuba, assim houve um colapso no cultivo brasileiro, no entanto, esse impacto não eliminou completamente seu cultivo no país. O segundo, chamado "O fim do ciclo do Açúcar", ocorreu quando os franceses desenvolveram tecnologia para a produção de açúcar a partir de beterraba, neste período a dependência dos europeus do açúcar da cana brasileira reduziu drasticamente. O declínio das exportações de açúcar de 24% chegou a 10% da década de 30 a 80 do século XIX (CARVALHO et al., 2013).

Somente após a abolição da escravatura, que a agroindústria brasileira remanejou os recursos utilizados na aquisição e manutenção dos escravos para modernização dos equipamentos e ampliação das usinas. O Brasil finalmente entrava na era do açúcar centrifugado, técnica que já era utilizada desde 1970 em Cuba e nas Antilhas (ARBEX, 2001).

Como resposta a essa crise internacional, novas aplicações para a cana-de-açúcar deveriam ser encontradas, então o desenvolvimento de combustível a partir da cana-de-açúcar, foi visto como um dos mais fantásticos feitos tecnológicos da humanidade na área de energia renovável (CARVALHO et al., 2013).

No ano de 1889, o açúcar ocupava o terceiro lugar nas exportações brasileiras, ficando atrás somente do café e da borracha (RODRIGUES, 2010). Já em meados de 1900 a 1930 com o aumento do consumo interno do açúcar e com o desenvolvimento de combustível a partir da cana, somente no nordeste brasileiro 80 novas usinas foram instaladas. Com as crises do café o estado de São Paulo e Rio de Janeiro voltaram-se para o cultivo de cana-de-açúcar e, conseqüentemente para produção sucroalcooleira. Em 1933 devido essa grande ascensão dos produtos obtidos através da cana, criaram o IAA – Instituto do Açúcar e do Álcool, cuja função era controlar a produção e manter um preço a nível adequado, a fim de proteger o produto brasileiro do mercado internacional (JUNIOR, 2016).

2.1 O CONTEXTO ATUAL DA CANA-DE-AÇÚCAR

A cana-de-açúcar sempre foi um dos principais produtos agrícolas do Brasil e, hoje o Brasil é o líder mundial na produção desta cultura, devido ao setor canavieiro ser tecnicamente qualificado e apresentar os menores custos de produção do mundo, além de possuir artifícios, como o uso de defensivos agrícolas ou agrotóxicos que propiciam um aumento significativo na produção (RODRIGUES, 2010).

Hoje o Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar, responsável por 1/3 de toda a produção mundial. De acordo com os dados iniciais da safra 2015/2016, o volume processado de cana até 1º de Abril de 2015, nas unidades produtoras da região Centro-Sul do Brasil, totalizou em 5,42 milhões de toneladas, um acréscimo de 44,20% comparativamente em igual período do ano safra de 2014/2015. A produção de açúcar alcançou 152, 80 mil

toneladas, enquanto o montante de etanol produzido até este mesmo período foi de 231,57 milhões de litros (UNICA, 2015).

A cultura da cana-de-açúcar apresenta grande importância no agronegócio brasileiro, pois as indústrias sucroalcooleiras são responsáveis por cerca de 2% das exportações nacionais, além de reunir 6% dos empregos agroindustriais brasileiros e contribui de maneira efetiva para o crescimento do mercado interno de bens de consumo (HAMERSKI, 2009).

Além disso, a cultura da cana-de-açúcar apresenta grande versatilidade, sendo utilizada desde maneira mais simples como ração animal, até a mais nobre como o açúcar. Na cana nada se perde: do caldo obtêm-se o açúcar, a cachaça, o álcool, a rapadura e dos resíduos gerados como o bagaço obtêm-se o papel, a ração, o adubo ou o combustível; das folhas a cobertura morta ou ração animal. Assim, a agroindústria da cana-de-açúcar, direciona-se a integrar os sistemas de produção alimentar, envolvendo atividades agrícolas e industriais, e ainda atua com vantagens comparativas em relação às outras matérias-primas, pelo fato de ser intensiva em mão-de-obra (HAMERSKI, 2009).

O principal produtor de cana-de-açúcar do Brasil é o estado de São Paulo, localizado na região Centro-sul do país, que é representada também, por outros estados como: Paraná, Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, Rio de Janeiro e Espírito Santo, esta região lidera a produção. A região Norte-Nordeste tem menor participação nesta produção, devido aos fatores climáticos e geográficos. Com essas duas regiões produtoras o Brasil tem um abastecimento de açúcar e álcool o ano todo (RODRIGUES, 2010).

Atualmente, a *Saccharum ssp* é uma das principais culturas de cana-de-açúcar cultivada no Brasil. Esta cultura é proveniente do cruzamento de duas outras espécies que apresentam algumas características desfavoráveis que afetam em seus rendimentos, logo os híbridos obtidos tinham maior capacidade de armazenamento de sacarose, resistência a doenças, vigor, rusticidade e tolerância a fatores climáticos. Além desses melhoramentos genéticos, outros fatores são empregados para obter-se uma maior produtividade como o melhoramento de tecnologias para este setor e também o intenso uso de agrotóxicos para prevenir a planta das ervas-daninhas (RODRIGUES, 2010).

3. AGROTÓXICOS

Segundo Manual de Impactos Ambientais (2016, p.9), os agrotóxicos são definidos pela Lei Federal nº 7.802 de 11 de Julho de 1989, em seu artigo 2º como:

Produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológico, destinado 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 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.

No Brasil, os agrotóxicos começaram a ser utilizados no período de 1960 a 1970 devido ao processo de automação das lavouras, com o implemento de maquinário, motivado com o Plano Nacional de Desenvolvimento, onde o governo passou a estimular os agricultores a adquirir esses produtos através dos Créditos Rurais, que instituía uma cota definida de agrotóxicos para cada financiamento requerido. Essa obrigatoriedade e as propagandas ofensivas dos fabricantes, fez com que ocorresse uma enorme disseminação no uso de agrotóxicos no Brasil, sendo hoje um dos líderes mundiais em consumo desse produto (CESV, 2015).

Esses produtos químicos são amplamente utilizados na agricultura, mesmo causando tantos impactos, pois com o grande crescimento populacional, as exigências de consumo aumentaram e com isso houve uma necessidade muito intensa de produção de alimentos. Sabe-se que o uso desses produtos auxilia no aumento da produtividade agrícola, diminuindo as interferências causadas por insetos, plantas daninhas e entre outros animais que afetam a qualidade e produtividade das plantas (OLIVEIRA; FAVARETO; ANTUNES, 2013).

A degradação do meio ambiente tem consequências em longo prazo e seus efeitos podem ser irreversíveis. A aplicação de agrotóxicos pode contaminar o solo e os sistemas hídricos, culminando numa alteração significativa ao ecossistema. Uma vez utilizados na agricultura,

os pesticidas podem seguir diferentes rotas no ambiente (BOHNER; ARAUJO; NISHIJIMA, 2016).

Os agrotóxicos são aplicados diretamente nas plantas ou no solo, e mesmo aqueles aplicados diretamente nas plantas têm como destino final o solo, sendo lavados das folhas através da ação da chuva ou da água de irrigação, com isso os lençóis freáticos subterrâneos podem ser contaminados por pesticidas através da lixiviação dessa água e da erosão dos solos. Esta contaminação também pode ocorrer superficialmente, devido à inter comunicabilidade dos sistemas hídricos, atingindo áreas distantes do local de aplicação dos agrotóxicos e tornando assim a água imprópria para o consumo (BOHNER; ARAUJO; NISHIJIMA, 2016).

Esses produtos, no entanto podem chegar de diversas maneiras a influenciar a saúde humana, através da exposição por meio de aplicações, pulverizações, na cadeia alimentar, consumo de frutas, verduras e água contaminada (OLIVEIRA; FAVARETO; ANTUNES, 2013). Diversas evidências mostram correlações com incidência de intoxicações, câncer e mutações genéticas (BOHNER; ARAUJO; NISHIJIMA, 2016).

3.1 CLASSIFICAÇÕES DOS AGROTÓXICOS

Segundo a legislação, compete ao Ministério do meio ambiente avaliar e classificar o potencial de periculosidade ambiental, ao Ministério da saúde de executar a avaliação e a classificação toxicológica e ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento realizar a avaliação de eficácia econômica. A avaliação e classificação do potencial de periculosidade ambiental de um agrotóxico está relacionada com estudos físico-químicos, toxicológicos e eco toxicológicos, podendo ser então classificados em quatro classes quanto a periculosidade ambiental e de acordo com essas classes pode-se determinar seus efeitos à saúde (Tabela 1), pois essas classificações são descritas com base em estudos ou testes realizados em laboratórios que tentam estimar a dosagem letal do agrotóxico em 50% dos animais utilizados naquela concentração (RIBAS; MATSUMURA, 2009).

Classes Toxicológicas	Classificação quanto a periculosidade ambiental	Toxicidade	Dose Letal	Faixa colorida
I	Produtos altamente perigosos ao meio ambiente	Extremamente tóxico	≤ 5 mg/kg	Vermelha
II	Produtos muito perigosos ao meio ambiente	Altamente tóxico	Entre 5 e 50 mg/kg	Amarela
III	Produtos perigosos ao meio ambiente	Mediamente tóxico	Entre 50 e 500 mg/kg	Azul
IV	Produtos pouco perigosos ao meio ambiente	Pouco tóxico	Entre 500 e 5000 mg/kg	Verde
_____	_____	Muito pouco tóxico	Acima de 5000 mg/kg	_____

Tabela 1: Classificação quanto a periculosidade ambiental e de acordo com os efeitos à saúde humana dos agrotóxicos (In: RIBAS; MATSUMURA, 2009, p.150).

O setor canavieiro, faz uso de uma boa quantidade e variedade de agrotóxicos em todas as etapas do ciclo produtivo, logo causa grandes impactos ao meio ambiente na região onde estão inseridas. Os principais agroquímicos utilizados na cultura da cana de açúcar estão listados na Tabela 2, além dos seus princípios ativos, classificação e toxicidade que cada um apresenta.

Nome comercial	Princípio ativo	Tipo	Classificação Toxicológica	Risco para a saúde	Risco para o meio ambiente
Advance	Diurom e Hexazinona	Herbicida	Classe III	Sim	Sim
Regente	Fipronil	Inseticida	Classe II	Sim	Sim
Velpar K	Diurom e Hexazinona	Herbicida	Classe III	Sim	Sim
Volcane	MSMA	Herbicida	Classe III	Sim	Sim
Furadan	Carbofurano	Inseticida	Classe I	Sim	Sim
Combine	Tebuthiuron	Herbicida	Classe III	Sim	Sim
Gamit	Clomazona	Herbicida	Classe III	Sim	Sim
Provence	Isoxaflutol	Herbicida	Classe III	Não encontrado	Sim
Derivados de Triazóis	Tebuconazol	Fungicida	Classe IV	Não encontrado	Não encontrado
Derivados de estrobilurina	Azoxistrobina	Fungicida	Classe III	Não encontrado	Não encontrado

Tabela 2: Principais agrotóxicos utilizados na cultura da cana-de-açúcar (In: RODRIGUES et. al, 2013, p.2).

Os agrotóxicos podem também apresentar diferentes classificações, devido à variedade de doenças causadas nas plantas por diferentes tipos de animais, aqueles facilmente visíveis ao olho nu são chamados de pragas, como os pulgões, as lagartas, os percevejos, etc. Já as doenças que se apresentam como manchas, ferrugem, folhas murchas, queimaduras, são sintomas decorrentes ao ataque de alguns microrganismos, que podem ser vistos através de aparelhos específicos (CARRARO, 1997).

Os agrotóxicos se classificam em:

- Bactericidas: são aqueles que controlam as doenças causadas por bactérias;
- Nematicidas: são destinados ao controle de nematoides;
- Herbicidas: são destinados para o controle de matos;
- Fungicidas: são destinados ao controle de doenças causadas por fungos;

- Inseticidas: destinados ao controle dos insetos;
- Acaricidas: destinados ao controle de ácaros.

3.2 TEBUTHIURON

O herbicida Tebuthiuron (Figura 1) é aplicado em cana-de-açúcar pré e pós-emergência para o controle de plantas daninhas mono e dicotiledôneas, absorvido pelas raízes e acumulado na parte aérea (SANTANA, 2012). Dente os herbicidas comercializados no cultivo da cana no Brasil, é registrado comercialmente por Combine 500 SC. As doses variam de acordo com as características físicas do solo, podendo ser de 1,6 a 2,4 L.ha⁻¹, porém uma única aplicação pode manter a cultura sem erva daninha até a sua colheita.

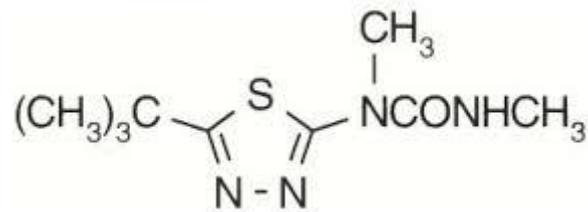


Figura 1: Fórmula estrutural do Tebuthiuron (In: ZAPPAROLI, 2009, p.12).

3.2.1 Classificação e Características Físico-Químicas

É um herbicida pertencente ao grupo químico dos derivados de uréia, cujo nome científico é (N{5 – (1,1 – dimetiletil) – 1,3,4 – tiadiazol – 2 – il} – n,n' – dimetiluréia) (ZAPPAROLI, 2009).

Possui alta solubilidade em água e um tempo de meia vida ($t_{1/2}$) longo o que explica o fato de causar sérios impactos ambientais, principalmente com relação a contaminação de reservatórios de água. Com um coeficiente de sorção (K_{oc}) baixo e $t_{1/2}$ longo, é considerado lixiviável (Tabela 3) (INOUE et al., 2003).

Peso molecular	228,31g/mol
Solubilidade em água	2500mg/L
K_{oc}	80
K_{ow}	671
K_l	1,2
Pressão de vapor (25°C)	0,27mPa
$t_{1/2}$	12-15 meses

Tabela 3: Características físico químicas do TBH (In: ZAPPAROLI, 2009, p.12).

O conhecimento das principais propriedades físico químicas das moléculas herbicidas é muito utilizado no estudo do seu comportamento no ambiente, o que permite uso mais racional dos mesmos.

A solubilidade em água indica a quantidade máxima de uma molécula que se dissolve em água pura a uma determinada temperatura, assim quanto maior a quantidade de grupos hidrofílicos que possui a substância (mais polar), maior será a sua afinidade pela água.

O coeficiente de partição normalizado para o teor de carbono (K_{oc}) prediz a capacidade da molécula em ser retida pela fração orgânica do solo, ou seja, quanto mais hidrofóbica a molécula, maior a sua tendência de partição da água para a fase orgânica.

A medida da intensidade da afinidade da molécula pela fase polar e apolar do solo é determinada pelo K_{ow} . Quanto maior o seu valor, mais atraído pela fase apolar e vice versa.

A pressão de vapor dá a tendência à volatilização no estado sólido ou líquido, sendo uma função direta da temperatura. É a principal propriedade do herbicida a ser usada no cálculo de sua volatilização e prevê se está entrando na atmosfera em concentrações significativas.

O tempo de meia vida ($t_{1/2}$) é usado pra prever a taxa de degradação e estima em quanto tempo 50% do composto será degradado (OLIVEIRA e BRIGHENTI, 2011).

3.2.2 Modo de Ação

A fotossíntese é o processo no qual as plantas utilizam a energia solar para converter água e gás carbônico em oxigênio e glicose, ocorre nos cloroplastos da planta e esses são compostos por muitas membranas tilacóides, rodeadas por um meio líquido chamado de

estroma. Dentro dos tilacóides estão os complexos de fotossistema que são compostos de pigmentos que absorvem energia (clorofila A e B, xantofilas e carotenoides), capazes de capturar a energia solar e enviá-la por uma via com capacidade de criar compostos ricos em energia (ATP e NADPH⁺). A energia é transferida para o centro de reação P680, criando um elétron excitado, este por sua vez passa primeiro para a feofitina e, então para a plastoquinona (QA) ligada a uma proteína (D1). Esta molécula QA passa o elétron para outra plastoquinona (QB), essa por sua vez é um aceptor de dois elétrons que, quando encaixa no local apropriado de D1, recebe os dois elétrons de QA. Ao receber o primeiro elétron, fica reduzida, quando o segundo elétron passa de QA para QB, a quinona reduzida se torna protonada formando uma plastohidroquinona ligada (QBH₂), cuja função é de transferir elétrons entre o FSII e um citocromo que por sua vez, transfere elétrons para o FSI via plastocianina (MARCHI; MARCHI, GUIMARÃES, 2008).

O Tebuthiuron age pela inibição fotossistema II (FSII), onde o herbicida obstrui a ligação da plastoquinona (QB) e o processo de transferência fotossintética de elétrons é afetado, dessa forma cessa o fluxo de elétrons no FSII, enquanto as moléculas continuam captando energia solar, esse processo pode ser visualizado na Figura 2.

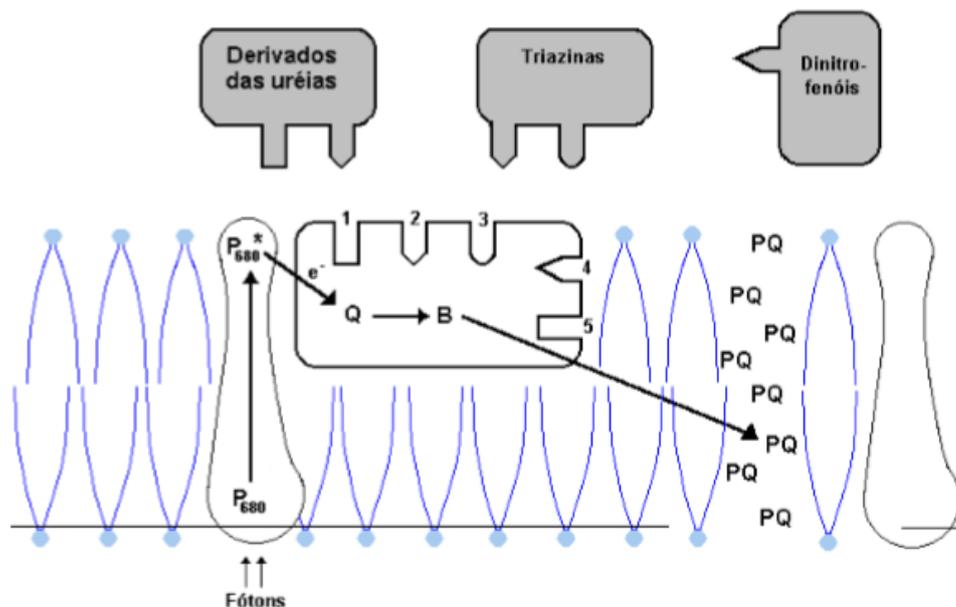


Figura 2: Sítios de ligação de alguns herbicidas inibidores do fotossistema II ao complexo proteico QB na membrana dos cloroplastos (In: JUNIOR, 2011, p. 161).

Embora inibida a fotossíntese, as plantas mais susceptíveis não morrem simplesmente pela fome. Com o fluxo de elétrons interrompido as moléculas de clorofila ficam com carga

energética acentuada denominadas de clorofilas tripleto, isso porque os elétrons não são armazenados como energia química (ATP e NADPH) no FSII, mas sim como radicais livres. As plantas morrem por causa da peroxidação de lipídeos nas membranas, pois o Tebuthiuron funciona pela interrupção da fotossíntese que pode ocorrer em três diferentes sítios de ligação na proteína D1, A, B e C. Os herbicidas que se ligam ao sítio A e B, como no caso do TBH, são aqueles cuja aplicação é realizada no solo ou em pós-emergência, são também absorvidos pela raiz e pela parte aérea e translocados na planta pelo xilema. Os sintomas que esse herbicida proporciona nas plantas ocorrem vagorosamente, iniciando primeiramente uma clorose, seguida de necrose (MARCHI; MARCHI, GUIMARÃES, 2008).

3.2.3 Toxicidade

Devido a seu grande período de persistência no solo, que pode variar de 11 a 14 meses, de 15 a 25 meses ou estender-se a aproximadamente 7 anos e a sua elevada solubilidade em água, o herbicida é classificado como um dos mais tóxicos aplicados na cultura e por isso pode causar sérios impactos ambientais, sendo que o principal deles é a contaminação de águas superficiais e subterrâneas pois o mesmo apresenta facilidade de movimentação no solo (PIRES et al., 2008).

Além da possível contaminação do lençol freático, o Tebuthiuron pode também afetar a flora e a fauna do solo. A mesofauna edáfica é considerada como indicadora de qualidade biológica do solo, ela atua como catalisadora na atividade microbiana de decomposição da matéria orgânica, na desagregação mecânica do material vegetal em decomposição, e formação e manutenção da estrutura do solo, por isso é necessário que haja um cuidado com relação ao uso deste herbicida, para que esses impactos sejam amenizados ou até mesmo extinguidos (SILVA et al., 2012).

A degradação do TBH ocorre através da fotólise e seus metabólitos aparentemente, apresentam uma atividade herbicida fraca, ou ainda não apresentam tal atividade, porém não se tem relatos em pesquisas de quais seriam esses metabólitos (SAGGIORO, 2012).

Logo se faz necessário estudos que minimizam os impactos causados por esse agroquímico. Hoje tem se levantado estudos sobre a eficiência da adição de matéria orgânica no solo, pois esta é apontada como um dos principais fatores que afetam a sorção e, conseqüentemente, a lixiviação de pesticidas. Geralmente a adição de matéria orgânica

aumenta a adsorção de pesticidas e diminui sua mobilidade no perfil do solo, minimizando assim os impactos causados por eles (MORAES, 2012).

4. COMPORTAMENTO DE HERBICIDAS NO SOLO

Os mecanismos que controlam a distribuição dos agrotóxicos no ambiente são lixiviação, carreamento superficial, volatilização, sorção e degradação. A lixiviação corresponde ao transporte vertical dos pesticidas no perfil do solo com a água da chuva ou irrigação que infiltra pelos poros. É relevante mencionar que diversos fatores relacionados ao solo, ao clima e à molécula do composto influenciam seu transporte no perfil do solo (GUERRA et al., 2016).

O solo é o destino final dos produtos químicos usados na agricultura, sejam eles aplicados diretamente no solo ou na parte aérea das plantas. Ao entrarem em contato com o solo, os herbicidas estão sujeitos a processos físico-químicos que regulam seu destino no ambiente. Exemplos desse processo são a retenção, a lixiviação, a volatilização, a fotodegradação, a decomposição química e microbiológica, o escoamento superficial e a absorção pelas plantas, conforme ilustrado na Figura 3.

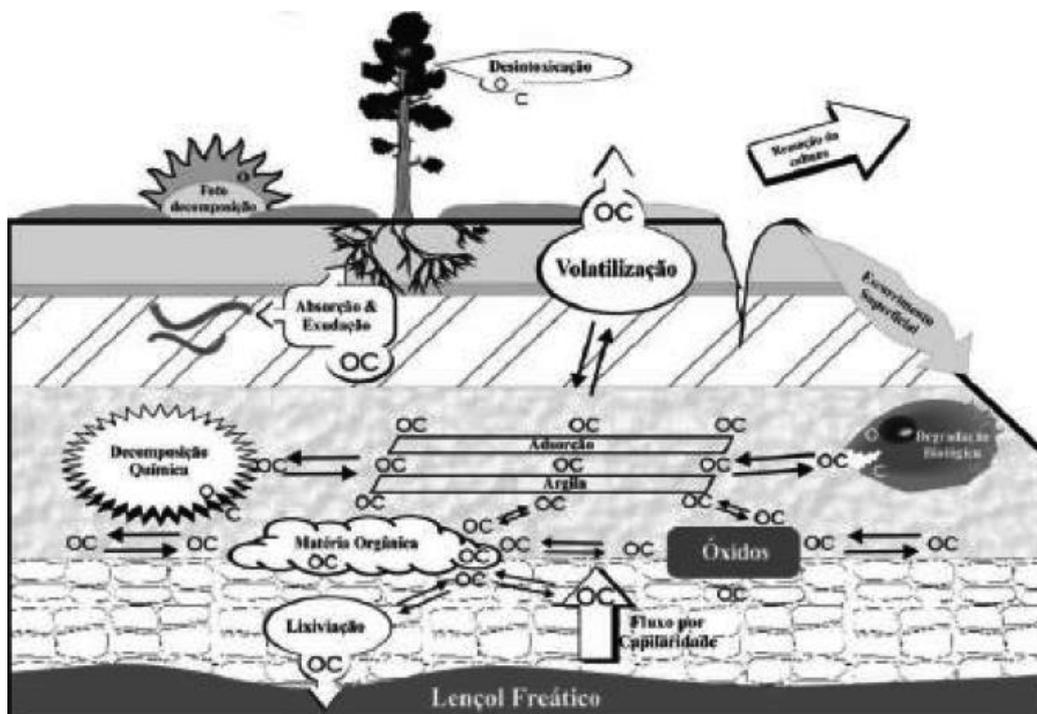


Figura 3: Representação esquemática dos processos envolvidos no comportamento e no destino ambiental dos agrotóxicos, com ênfase nos processos que ocorrem no solo (In: SPADOTTO et al., 2004, p.11).

As duas propriedades mais relevantes do pesticida no que diz respeito ao potencial de lixiviação são a sorção (usualmente medidas por índices como coeficiente de sorção (K_d), coeficiente de sorção normalizado pelo teor de carbono orgânico (K_{oc}), coeficiente de sorção de Freundlich (K_f) e a meia-vida ($t_{1/2}$) do composto. A sorção dita a disponibilidade de um agroquímico na solução do solo e a meia vida reflete sua persistência, portanto, ambos regulam o potencial de lixiviação do composto. A solubilidade é de relevância secundária, embora solubilidade muito baixa possa limitar o transporte com a água (GUERRA et al., 2016).

A avaliação da lixiviação de pesticidas no solo pode envolver estimativas diretas ou indiretas. Estimativas diretas incluem a aplicação dos pesticidas no campo ou em colunas de solo e as estimativas indiretas são baseadas na medida de parâmetros que utilizam modelos para avaliação do potencial de contaminação dos pesticidas no solo (OLIVEIRA JR et al., 2001).

Na literatura, alguns modelos são citados para avaliar o risco de contaminação por parte dos agrotóxicos. Os mais citados são: GUS (Groundwater Ubiquity Score) proposto por Gustafson (1989) para água subterrâneas, os critérios da EPA (Guideline on Ecological risk assessment) pela agência ambiental americana e GOSS proposto por Goss (1992) para águas superficiais. Esses índices são reconhecidos e aceitos internacionalmente no Brasil (DIAS et al., 2014).

O modelo "Attenuation Factor" (AF) generalizado para solos com multi-camadas foi utilizado para estimar os potenciais de lixiviação de pesticidas não-iônicos e não-ionizáveis em solos brasileiros. O modelo aplicado considera as propriedades dos pesticidas e dos solos, assim como a taxa de recarga líquida (SPADOTTO, GOMES e HORNSBY, 2002).

O índice de lixiviação (LIX) é útil a fim de determinar quais pesticidas utilizados devem receber uma maior atenção com respeito às águas subterrâneas. Ele oferece valores mais facilmente interpretáveis do que o índice GUS, e resulta em uma escala que delimita o mínimo e o máximo potencial de lixiviação, enquanto GUS resulta em uma gama menos definível, incluindo valores negativos (SPADOTTO, GOMES e HORNSBY, 2002).

O índice GUS, classifica o tebutiuron como lixiviável e cuja característica está estreitamente relacionada com seu coeficiente de lipofilicidade (K_{ow}). O LIX (SPADOTTO, GOMES e HORNSBY, 2002), adota um intervalo de 0 a 1, o mostra com um valor de 0,86, confirmando seu caráter de composto muito lixiviável. O AF, cujo valor de 0,32 obtido em

argissolos de textura média da região de Piracicaba/SP, o classifica como um produto com potencial de lixiviação muito alto (GOMES et al., 2006).

A Tabela 4, sintetiza algumas características importantes do tebuthiuron na avaliação de sua mobilidade no perfil do solo.

K_{oc} (mL. g⁻¹)	$t_{1/2}$ (dias)	GUS	LIX	AF	K_{ow}
80	360	5,4	5,4	0,32	671

Tabela 4: Coeficiente de adsorção pela matéria orgânica, persistência, índices de GUS, LIX, AF e KOW para o Tebuthiuron (In: GOMES, M.A.F. et al., 2006, p.70).

4.1. MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO

A matéria orgânica, juntamente com a fase mineral sólida exerce um papel fundamental na química do solo, apesar de compor menos do que 5% da constituição do solo, apresenta alta capacidade de interagir com outros componentes e alterar as propriedades físicas, químicas e biológicas do mesmo, o que influenciaria no desenvolvimento e crescimento das plantas. É proveniente da decomposição dos resíduos de plantas e animais formada por diversos compostos de carbono, fazendo parte do ciclo do carbono total da terra (MEURER, 2000).

Em sistemas agrícolas a matéria orgânica do solo (MOS) é de fundamental importância devido aos diversos efeitos que produz nas propriedades do solo e no desenvolvimento e crescimento das plantas, conforme mostrado na Tabela 5 (MEURER, 2000).

Propriedades do solo	Processo	Efeito no solo
Química	Mineralização de nutrientes	Fertilidades dos solos e necessidade de adubação
	Troca de cátions	Disponibilidade de nutrientes para as plantas
	Poder tampão	Acidez do solo e necessidade de calagem
	Reações com metais	Disponibilidade de micronutrientes e elementos tóxicos
Física	Estruturação do solo	Agregação, aeração e infiltração de água no solo
	Retenção de água	Disponibilidade de água para as plantas
	Cor	Aquecimento do solo
Biológica	Fonte de energia e nutrientes para os micro-organismos	Atividade biológica, taxas de decomposição e mineralização
	Atividade enzimática	Estimulação ou inibição de enzimas extracelulares
	Desenvolvimento de plantas	Estimulação ou inibição pela produção de fito hormônios ou de compostos orgânicos tóxicos

Tabela 5: Principais processos que envolve MOS e seus efeitos no solo (In: MEURER, 2000, p.53).

A manutenção e melhoria da qualidade do solo é de fundamental importância para garantir uma boa produtividade agrícola (COSTA; SILVA; RIBEIRO, 2013) e o manejo adotado pode diminuir ou aumentar a quantidade de MOS, porém faz-se necessário a utilização de práticas sustentáveis como plantio direto (BAYER; MIELNICZUK; MARTIN-NETO, 2000).

Além de todos esses benefícios, tem-se também um aumento na quantidade de carbono orgânico do solo (COS) que está diretamente relacionado com MOS presente no mesmo. (COSTA; SILVA; RIBEIRO, 2013). Para a cultura da cana-de-açúcar tem-se como principal fonte de MOS, a palha da mesma.

Com o Protocolo Ambiental de 2007, a queima da palha deve ser eliminada até 2017 e grandes mudanças ocorreram na indústria da cana. Este novo processo, conhecido como colheita da cana verde, deixa 5-20 ton.ha⁻¹ de palha na superfície do solo, promovendo mudanças significativas em suas características físicas, químicas e biológicas. A presença da palha pode comprometer a eficácia do herbicida e comportamento no ambiente, especialmente para aqueles com atividades residuais são influenciadas pelas chuvas, que

tendem a transferi-los para o solo. Por exemplo, uma camada de palha de 7 ton.ha⁻¹ pode conter até 200 L do herbicida pulverizado, reduzindo a sua contaminação lixiviação e subterrâneas (TONIETO e REGINATO, 2014).

4.2 PALHA DA CANA-DE-AÇÚCAR

A palha da cana-de-açúcar é definida dentro da MOS como resíduo orgânico ou liteira o que seria todo material orgânico formado por tecidos de plantas e animais não decompostos e produtos da decomposição parcial desses compostos encontrados na superfície do solo (MEURER, 2000)

Toda a parte aérea da planta menos os colmos industrializáveis são conhecidos como palha, sendo constituída basicamente de celulose, hemicelulose e lignina (Figura 4). (SANTOS et al., 2012).

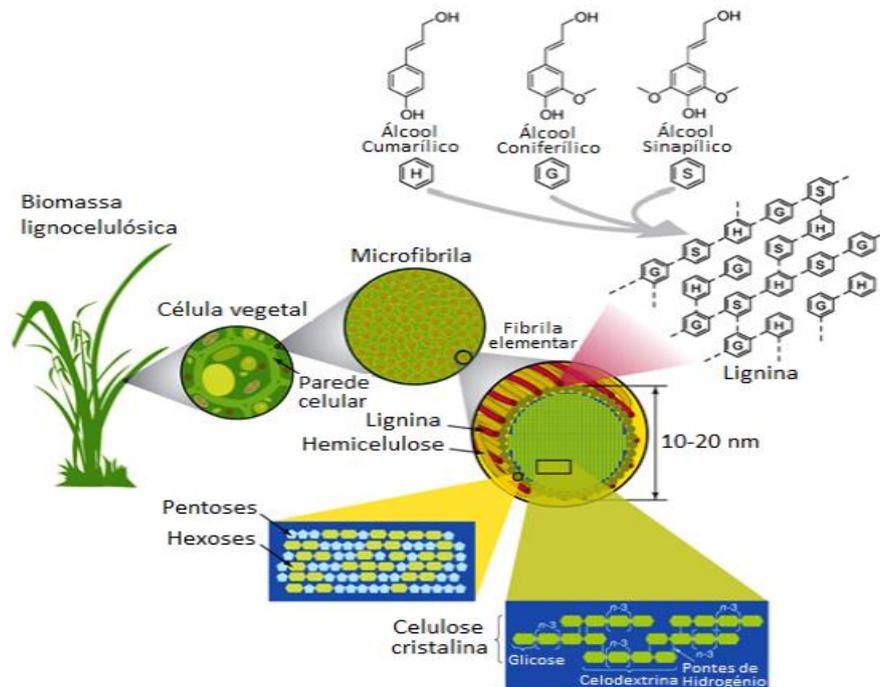


Figura 4: Esquema da celulose, hemicelulose e lignina na parede celular das plantas (MARTÍNEZ, 2014)

Na cultura da cana-de-açúcar, a colheita mecanizada deixa sobre o solo uma espessa camada de palha, que pode superar 20 t.ha⁻¹. A palha, associada às modificações técnicas

necessárias para implementar a colheita mecanizada da cultura, criou um novo sistema de produção de cana-de-açúcar, popularmente denominado cana crua (CORREIA; DURIGAN, 2004).

Além do melhoramento das propriedades do solo a palhada de cana-de-açúcar ajuda a controlar mais de 50% das plantas que infestam a cultura, principalmente no caso de espécies com sementes pequenas. De modo similar aos herbicidas, a palha deve estar distribuída uniformemente no campo e em quantidades adequadas, para que o controle seja efetivo (NEGRISOLI, 2005).

A palhada mantém uma elevada umidade do solo, maior capacidade de infiltração da água, melhor estrutura física, elevação do teor de carbono orgânico e nitrogênio total, diminuição do ataque da broca da cana, entre outros. As desvantagens com relação as suas utilizações referem-se ao aumento da população da cigarrinha da raiz e perdas de fertilizantes e herbicidas por volatilização, o que está sendo resolvido com a imobilização líquida de N pela biomassa microbiana do solo e em certas condições climáticas, formação de substâncias fitotóxicas (VITTI; CARDOSO; PINTO, 2004).

5. AGROTÓXICOS: UM TEMA PARA O ENSINO DE QUÍMICA

O ensino da Química voltado para o Ensino Médio era marcado por uma tendência livresca e teórica, sendo somente no ano de 1930, proposto legislações educacionais de aprendizagem por meio dos métodos experimentais. (CALLEGARIO et al., 2015).

Em 1978, a Proposta Curricular de Química do Estado de São Paulo, destacou a importância do uso do laboratório e também, a exemplificação de acontecimentos no cotidiano para auxiliar na escolha dos conteúdos a serem trabalhados em sala de aula. Tais princípios foram lapidados ou reinterpretados, para serem adotados no presente currículo de química (CURRÍCULO DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2011).

Hoje um dos maiores objetivos do ensino da Química, é preparar os alunos para que possam relacionar as reações naturais que ocorrem diariamente ao nosso redor, com os conteúdos ministrados em sala, pois assim, o ensino de química tem seu verdadeiro sentido, que é a vivência, deixando de ser uma simples memorização de fórmulas, informações, nomes, entre outros (CURRÍCULO DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2011).

No Ensino Médio, o aluno deve compreender alguns princípios dos processos químicos como: suas aplicações ambientais, tecnológicas e sociais, a fim de tomar decisões responsáveis e ter argumentos suficientes para criticar, principalmente os impactos causados por esses processos, seja de maneira individual ou coletiva (CURRÍCULO DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2011).

Para que esses objetivos sejam alcançados, a organização e seleção dos conteúdos são de extrema importância, pois é necessário que os estudantes busquem um maior enriquecimento dos seus conhecimentos, isso só acontece se os conteúdos forem ministrados de maneira adequada e instigante pelos professores, a fim de promover a formação de indivíduos que saibam apropriar seus saberes de maneira crítica e ética (CALLEGARIO et al., 2015).

A disciplina de química sempre foi estruturada sobre um tripé, cujos temas são: transformações químicas, materiais e suas propriedades e modelos explicativos. Portanto, o material a ser trabalhado sobre este tripé deve ser relevante, permitindo uma maior compreensão do mundo físico, social, político e econômico, através de fatos mensuráveis, perceptíveis, para que os alunos possam entender de uma maneira mais clara e objetiva.

Somente em última alternativa, devem-se utilizar os modelos abstratos propostos antigamente. Portanto, os conteúdos devem ser abordados de maneira que permitam o desenvolvimento de competências e habilidades relacionadas à comunicação e expressão, à compreensão e investigação e à contextualização e ação (CURRÍCULO DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2011).

Os agrotóxicos estão presentes no cotidiano do aluno, o que facilita o processo ensino aprendizagem e torna o ensino de química menos abstrato. Assim, os agrotóxicos é um contexto que está inserido no cotidiano e seria uma abordagem alternativa para o ensino de vários conceitos químicos.

Os agrotóxicos são conhecidos apenas como produtos químicos empregados na agricultura, porém eles também possuem outras aplicações, como no ambiente doméstico, através dos inseticidas, bactericidas, fungicidas, entre outros produtos químicos. Alguns tipos de solventes, produtos de limpeza, lubrificantes, etc, também podem ser conhecidos como um tipo de agrotóxico devido a toxicidade que apresentam. Estes por sua vez, podem trazer sérios impactos ao meio ambiente, aos seres humanos e animais, quando aplicados ou utilizados de maneira inadequada (CAVALCANTE et al., 2010).

Atualmente, o impacto do uso desses produtos para a saúde humana, vem chamando muita atenção, visto que este problema cresce cada vez mais, principalmente em países que estão em desenvolvimento (CESV, 2015).

Levando em consideração os aspectos acima, torna-se necessário fazer uma contextualização deste assunto na disciplina de química, pois está diretamente ligado ao conteúdo ministrado na 1ª, 2ª e 3ª série do Ensino Médio, sendo estes respectivamente: Transformações químicas na Natureza; Fontes de poluição da água e extração de materiais úteis da biosfera.

Pode-se por exemplo discutir as doenças causadas pelo uso de agrotóxicos pois são compostos constituídos por diferentes tipos de substâncias químicas, com o objetivo de exterminar, matar, combater os organismos considerados prejudiciais as culturas implantadas no sistema agrícola mundial, causando assim diferentes doenças a saúde humana (RIBAS; MATSUMURA, 2009).

As pessoas mais expostas aos riscos apresentados por esses agroquímicos são aquelas que possuem um contato direto, através da sua fabricação, formulação ou aplicação do mesmo nas lavouras. Também tem aquelas que apresentam um contato indireto, na

realização da colheita, nas capinas, roçadas e os consumidores, que se alimentam durante longos anos de produtos com altas taxas de resíduos de agrotóxicos. Pode-se abordar ainda que os moradores de regiões com o predomínio de atividades agrícolas, também são considerados um grupo de grande risco, pois muitas aplicações desses produtos são realizadas por vias aéreas, conforme os estudos indicam, cerca de 30% do veneno atingem realmente o alvo, o restante contamina solos, águas, florestas e as áreas residenciais (LONDRES, 2005).

Os efeitos destes agrotóxicos na saúde podem ser abordados, mostrando que os mesmos podem ser de três tipos:

Intoxicação aguda: é aquela cujos sintomas surgem rapidamente, devido a exposição a altas concentrações de agrotóxicos cuja sua toxicidade é elevada. Esta intoxicação pode se apresentar em vários níveis de gravidade, em casos extremos podem levar a morte.

Intoxicação subaguda: esta ocorre devido a uma moderada ou pequena exposição a produtos de alta ou mediana toxicidade, os efeitos podem aparecer após alguns dias ou semanas.

Intoxicação crônica: caracterizam pelo surgimento tardio dos sintomas, eles aparecem após meses ou anos a exposição pequena ou moderada a esses produtos. Os danos muitas vezes são irreversíveis, devido a uma dificuldade de se diagnosticar a doença (LONDRES, 2005).

De acordo com a Tabela 6, pode-se observar os efeitos dessas intoxicações de acordo com os principais agrotóxicos disponíveis, as pragas que esses combatem e ao grupo químico que pertencem, os principais sintomas causados pela intoxicação crônica e aguda são: náusea, vômito, fraqueza, dores de cabeça, convulsão, cânceres, entre outras (RIBAS; MATSUMURA, 2009).

Classificação	Grupo químico	Intoxicação Aguda	Intoxicação Crônica
INSETICIDAS	Organofosforados	Fraqueza Cólica Abdominal Vômito Espasmos musculares Convulsão	Efeitos neurológicos retardados Alterações Cromossomais Dermatite de contato
	Organoclorados	Náusea Vômito Contrações musculares involuntárias	Arritmias cardíacas Lesões renais Neuropatias periféricas
	Piretróides sintéticos	Irritação das conjuntivas Espirros Excitação Convulsão	Alergias Asma brônquica Irritação das mucosas Hipersensibilidade
FUNGICIDAS	Ditiocarbamatos	Tonteira Vômito Tremores musculares Dor de cabeça	Alergias respiratórias Dermatites Doença de Parkinson Cânceres
	Fentalamidas		Teratogênese
	Dinitrofenóis e pentaclorofenol	Dificuldade respiratória Hipertermia Convulsão	Cânceres Cloroacnes
HERBICIDAS	Fenoxiacético	Perda de apetite Enjôo Vômito Fasciculação muscular	Indução de produção de enzimas hepáticas Cânceres Teratogênese
	Dipiridilos	Sangramento nasal Fraqueza Desmaio Conjuntivites	Lesões hepáticas Dermatite de contato Fibrose pulmonar

Tabela 6: Tipos de intoxicações causadas pelos principais tipos de agrotóxicos (In: RIBAS; MATSUMURA, 2009, p. 153).

Ao apresentar a Figura 5, em que se visualiza os Estados com os maiores números de casos de intoxicação provocados pelos agrotóxicos aplicados na lavoura (BOMBARDI, 2011), pode-se observar a grande ocorrência de intoxicação por esses defensivos

agrícolas, conteúdo que pode ser contextualizado no ensino médio, visto estar presente no dia-a-dia, facilitando assim a aprendizagem.

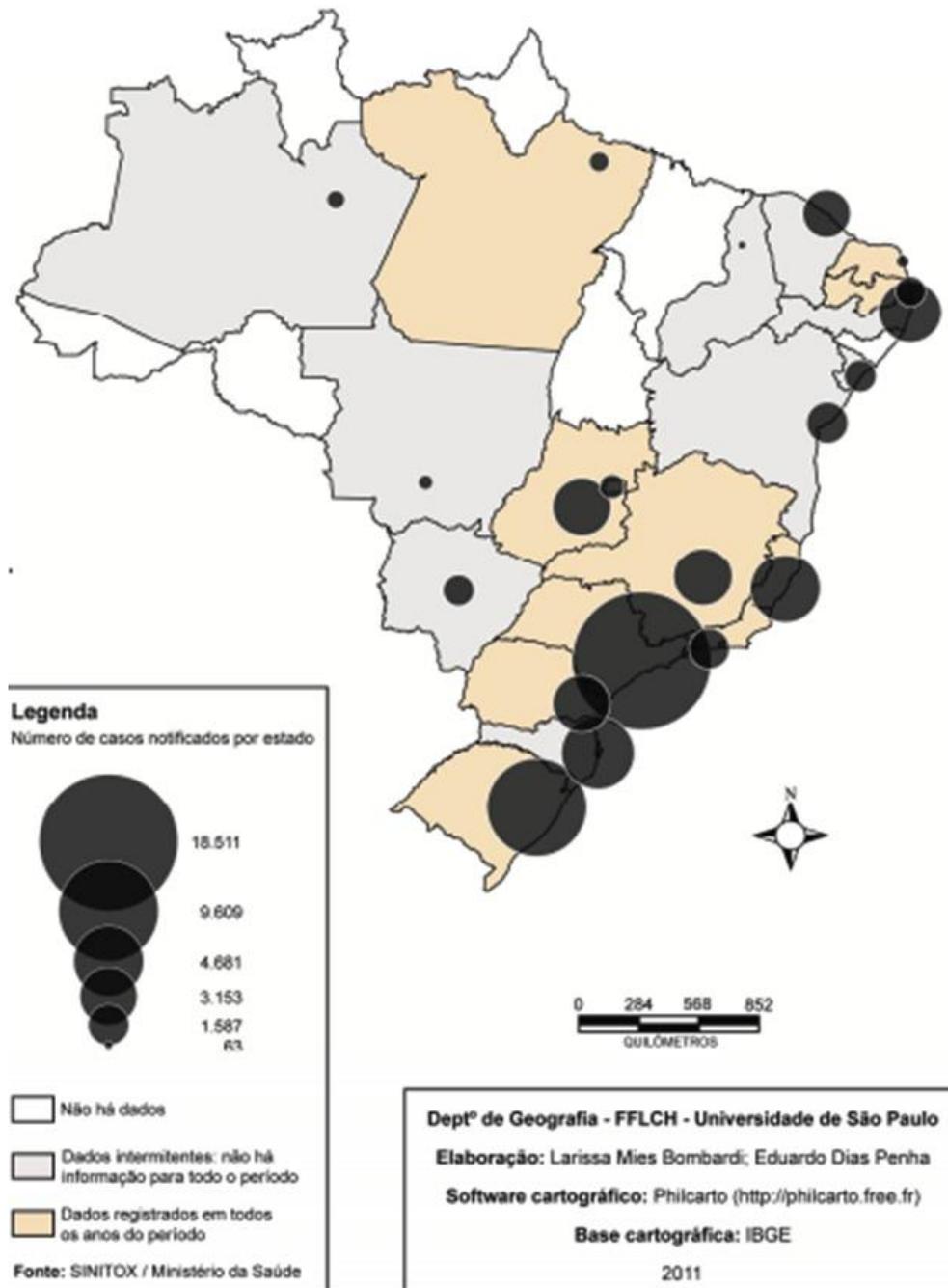


Figura 5: Casos de intoxicações por agrotóxicos no Brasil de 1999 a 2009 (In: BOMBARDI, 2011, p. 8).

Devido aos grandes impactos ocasionados pelo uso de agrotóxicos na sociedade e também a sua necessidade de utilização na lavoura, para atender a demanda de produção devido ao aumento populacional dos últimos anos, é necessário que se agregue este tema na disciplina, pois facilitará a compreensão dos alunos, visto que esses produtos estão

empregados em nosso dia-a-dia e hoje se torna uma das maiores preocupações do Ministério da Saúde (CAVALCANTE et al., 2010).

O mesmo, poderia ser trabalhado na 1ª série do Ensino Médio quando tratado os assuntos substâncias e misturas, tabela periódica e química ambiental, já na 2ª série em funções químicas, soluções e química ambiental. Por fim, na 3ª série do Ensino médio empregado para contextualização no ensino do carbono, funções orgânicas e química ambiental (CAVALCANTE et al.,2010).

Como o tema química ambiental está presente em todas as séries, os professores deveriam propor em cada uma delas, uma pesquisa que contenha algumas informações pró e contra da utilização desses produtos, cujos tópicos dos assuntos e divisão da sala ficaria a escolha do professor.

Essa pesquisa poderia conter os tipos de agrotóxicos mais utilizados pelos agricultores da região, quais as culturas mais cultivadas, como funciona a aplicação dos mesmos, quais os cuidados tomados com o meio ambiente e a saúde humana, devido sua exposição durante a aplicação. Após selecionar os agrotóxicos mais empregados, discutir os impactos ambientais causados por eles, como a agricultura reagiria sem a sua aplicação, entre outros temas.

Depois da realização da pesquisa, poderia promover um debate entre as séries dos grupos pró e contra, havendo além de uma contextualização, uma exposição de opiniões e críticas sobre um assunto que é hoje um problema social.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 MATERIAIS

- Bastão de vidro;
- pHmetro PROLAB MPA 210;
- Peneira em malha 2mm;
- Estufa Tecnal, modelo TE 393/2;
- Dessecador Sibata, modelo Sibata;
- Filtro de seringa Millipore, modelo HV Millex com 0,45 μm de poro
- Vials capacidade de 2mL;
- Cachimbo de 10 mL para tomada de amostra;
- Mufla EDG, modelo EDG3P-S;
- Balança Analítica BEL ENGINEERING M214Ai;
- Peneira malha de 0,053mm;
- Coluna X Terra[®] RPB 5 μM (4,6x250mm);
- Cromatógrafo Waters, composto de módulo de bombeamento Waters 600, módulo para desgaseificação de solventes, injetor automático Waters 2707 Plus, detetor UV-Variável por Arranjo de Diodos (Waters 2996) e software Waters (Empower 2 Personal Single System Add-On);
- Espectrômetro de absorção atômica (Perkin Elmer A analyst 100);
- Mesa agitadora Orbital TE-145;

6.2 REAGENTES

- Cloreto de Cálcio - Synth;
- $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Synth;
- Água destilada e deionizada;
- CaCl_2 – Synth;
- KCl; - Dinâmica;

- HCl – Dinâmica;
- Acetato de Sódio a pH 7,0 - Synth;
- Acetato de Amônio a pH 7,0 - Synth;
- Azul de Bromotimol - Dinâmica;
- NaOH - Dinâmica;
- EDTA - Synth;
- Tebuthiuron P.A. – Fisher Scientific;
- Metanol grau HPLC – Dinâmica;
- Água Mili-Q;
- Acetonitrila grau HPLC – Fisher Scientific;

6.3 MÉTODOS

6.3.1 Preparo do Solo para o Estudo da Adsorção do TBH

As amostras de solos foram coletadas de uma área demarcada de 3m² em propriedade rural localizada na cidade de Cândido Mota – São Paulo. A área foi dividida em duas partes, conforme ilustrado na Figura 6, sendo que em uma delas colocou-se na superfície palha de cana-de-açúcar de maneira homogênea. Em ambas foi aplicado o herbicida em sua formulação comercial, de acordo com recomendações agrônômicas. Aplicou-se 50 mL de Combine (Lote 1044132000; Fabricação: Set/2013; Vencimento: Set/2016) diluído em 60 mL de água, com auxílio de uma bomba. Essa aplicação foi realizada de maneira com que toda a superfície recebesse a mesma quantidade do produto.

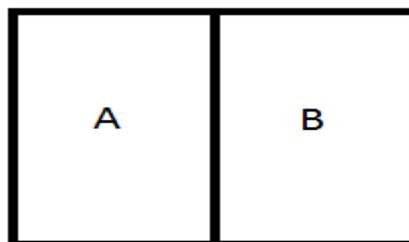


Figura 6: Área demarcada para estudo de adsorção do TBH (A: sem aplicação de palha de cana-de-açúcar; B: com aplicação da palha de cana-de-açúcar).

6.3.2 Amostragem do Solo

Para amostrar o solo, foram coletadas amostras na profundidade de 0 – 10 cm e de 10-20 cm. E uma amostra de solo virgem, sem a aplicação do herbicida, para realização de análises de pH, umidade, matéria orgânica, CTC e granulometria. Após 24 horas da aplicação do Combine, retirou-se amostras das duas partes, com e sem palha da cana-de-açúcar, cada amostra devidamente identificada.

6.3.3 Análise do pH do Solo

Com auxílio do cachimbo, pegou-se 10 mL de solo e colou-se em um Becker de 50 mL, adicionou-se 25 mL de CaCl_2 $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, agitou-se a amostra com bastão de vidro individual e deixou-se em repouso por uma hora. Posteriormente realizou-se a leitura do pH em pHmetro calibrado.

6.3.4 Capacidade de troca de cátions (CTC) e bases trocáveis

6.3.4.1 Método do KCl 1 mol.L^{-1}

Pesou-se 7,5 g de solo, colocou-se em erlenmeyer de 250 mL e adicionou-se 150 mL de solução de KCl 1 mol.L^{-1} . Fechou-se com rolha de borracha e agitou-se com movimentos circulares, evitando molhar a rolha; repetiu-se essa operação várias vezes ao dia. Depois da última agitação, desfez-se o montículo que se forma na parte central do fundo do erlenmeyer e deixou-se em repouso durante uma noite. Pipetou-se para erlenmeyer de 200 mL duas alíquotas de 50,00 mL da parte sobrenadante da solução, para determinação do alumínio extraível, cálcio, magnésio e cálcio trocáveis.

6.3.4.2 Método do HCl 0,05 mol.L⁻¹

Pesou-se 10 g de solo, colocou-se em erlenmeyer de 200 mL e adicionou-se 100 mL da solução de ácido clorídrico 0,05 mol.L⁻¹. Fechou-se com rolha de borracha e agitou-se com movimentos circulares, evitando molhar a rolha; repetiu-se esta operação várias vezes ao dia. Depois da última agitação, desfez o montículo que se forma na parte central do fundo do erlenmeyer e deixou-se em repouso durante uma noite. Filtrou-se, no filtrado, determinou-se o sódio e o potássio em fotômetro de chama, diretamente ou em alíquotas diluídas conforme os teores de Na⁺ e K⁺ existentes na amostra.

6.3.4.3 Método do Acetato de Sódio a pH 7,0

Pesou-se 10 g de solo, colocou-se em erlenmeyer de 200 mL e juntou-se 150 mL de solução de acetato de cálcio pH 7,0. Fechou-se com rolha de borracha e agitou-se com movimentos circulares, evitando molhar a rolha; repetiu-se esta operação várias vezes ao dia. Depois da última agitação, desfez o montículo que fica na parte central do fundo do erlenmeyer e deixou-se em repouso durante uma noite. Utilizou-se o sobrenadante da solução para a determinação da acidez extraível (H⁺⁺ Al⁺⁺⁺).

6.3.4.4 Método do Acetato de Amônio a pH 7,0

Pesou-se 12,5 g de solo, colocou-se em erlenmeyer de 250 mL e adicionou-se 125 mL da solução de acetato de amônio a pH 7,0. Fechou-se com rolha de borracha, agitou-se com movimentos circulares, evitando molhar a rolha e repetiu-se essa operação várias vezes ao dia. Depois da última agitação, desfez o montículo que se forma na parte central do erlenmeyer e deixou-se em repouso durante uma noite. Pipetou-se 100 mL do líquido sobrenadante e passar para depósito de plástico com tampa, de onde são tiradas as alíquotas para determinação dos íons trocáveis

6.3.4.5 Determinação de Alumínio Trocável

Em uma das duas alíquotas de 50 mL obtidas na extração com KCl 1 mol.L⁻¹, adicionou-se 3 gotas do indicador azul de bromotimol e titulou-se com solução de NaOH 0,025 1 mol.L⁻¹, até a coloração verde-azulada persistente. Anotou-se a quantidade de NaOH 0,025 1 mol.L⁻¹, para posterior resolução do cálculo.

6.3.4.6 Determinação de Cálcio e Magnésio Trocáveis

No erlenmeyer, onde foi feita a titulação do Al⁺⁺⁺ trocável, adicionou-se 1 gota de água de bromo para destruir o azul de bromotimol. Adicionou-se 6,5 mL do coquetel tampão e 4 gotas do indicador eriochrome black e titulou-se, imediatamente, com a solução de EDTA 0,0125 mol.L⁻¹, até viragem da cor vermelho-arroxeadada para azul puro ou esverdeada (com esta titulação são determinados conjuntamente (Ca⁺⁺ e Mg⁺⁺), anotou-se o volume de EDTA gasto.

6.3.4.7 Determinação de Cálcio Trocável

No segundo erlenmeyer, colocou-se 2 mL de trietanolamina a 50%, 2 mL de KOH a 10% e uma pitada de murexida (\pm 50 mg). Titulou-se com solução de EDTA 0,0125 mol.L⁻¹ até viragem da cor rósea para roxa e anotou-se o volume de EDTA gasto, que corresponde ao cálcio existente.

6.3.4.8 Determinação de Potássio Trocável

Passou-se o extrato de solo obtido com HCl 0,05 mol.L⁻¹ no fotômetro de chama, utilizou-se o filtro próprio do potássio, fez a leitura.

6.3.4.9 Determinação de Sódio Trocável

Passou-se o extrato de solo obtido com HCl 0,05 mol.L⁻¹ no fotômetro de chama, utilizando o filtro próprio do Na⁺. Procedeu-se a leitura do aparelho.

6.3.5 Umidade

Colocou-se 10 g da amostra, com ou sem estrutura deformada, em lata de alumínio numerada e de massa conhecida. Pesou-se e transferiu-se para estufa a 105 – 110°C, deixando nesta condição durante 24 horas. Retirou-se da estufa, colocou-se em dessecador, deixou-se esfriar e pesou-se o conjunto cadinho mais amostra.

6.3.6 Determinação do Teor de Material Mineral

Pesou-se 5 g da amostra, com ou sem estrutura deformada, em cadinhos de porcelanas numerados e de massa conhecida. Pesou-se e transferiu-se para estufa a 105 – 110°C, deixando nesta condição durante 24 horas. Retirou-se da estufa, colocou-se em dessecador, deixou-se esfriar e pesou-se.

6.3.7 Determinação do Teor de Matéria Orgânica do Solo

A determinação de matéria orgânica do solo foi realizada da maneira indireta, através da subtração do teor de umidade e material mineral, da massa total do solo.

6.3.8 Análise Granulométrica

Colocou-se 20 g de solo em copo plástico de 250 mL. Adicionou-se 100 mL de água e 10 mL de solução normal de hidróxido de sódio. Agitou-se com bastão de vidro e deixou-se

em repouso durante uma noite, cobriu-se o copo com vidro de relógio. Transferiu-se o conteúdo para copo metálico do agitador elétrico “stirrer” com o auxílio de um jato de água, deixou-se o volume em torno de 300 mL. Colocou-se o copo no agitador e procedeu-se à agitação durante 15 minutos. Passou-se o conteúdo através de peneira de 20 cm de diâmetro e malha de 0,053 mm (nº 270), colocou-se sobre um funil apoiado em um suporte, tendo logo abaixo uma proveta de 1.000 mL. Lavou-se o material retido na peneira com água proveniente de depósito colocado a mais ou menos 3 metros de altura, de modo a se obter uma pressão uniforme na mangueira e uma lavagem eficiente e rápida das areias. Completou-se o volume do cilindro até o aferimento, com o auxílio de uma pisseta. Agitou-se a suspensão durante 20 segundos com um bastão, tendo este, na sua extremidade inferior, uma tampa de borracha contendo vários furos e de diâmetro um pouco menor do que o do cilindro ou proveta. Marcou-se o tempo após concluir a agitação. Introduziu-se uma pipeta de 50 mL, colocada em pipetador automático de borracha, até a profundidade de 5 cm, e coletou-se a suspensão. Transferiu-se para cápsula de porcelana, ou bécher numerado e de massa conhecida, juntamente com a porção proveniente da lavagem da pipeta. Colocou-se a cápsula na estufa e deixou-se durante uma noite ou até evaporar completamente a suspensão. Retirou-se, colocou-se em dessecador, deixou-se esfriar e pesou com aproximação de 0,0001 g, concluindo, assim, a determinação da argila. Completou-se a lavagem da areia retida na peneira de 0,053 mm com jato forte de água de torneira. Transferiu-se a fração areia para lata de alumínio numerada e de massa conhecida, eliminou-se o excesso de água e colocou-se na estufa. Após secagem (3 a 5 horas), deixou esfriar e pesou-se, com aproximação de 0,05 g, obtendo-se assim a massa da areia grossa + areia fina. Transferiu-se essa fração para peneira de 20 cm de diâmetro e malha 0,2 mm (nº 70), colocou-se sobre recipiente metálico de mesmo diâmetro, e procedeu-se à separação da areia grossa. Transferiu-se a areia fina para a mesma lata que foi usada anteriormente e pesou-se.

6.3.9 Extração de TBH do Solo

A extração do TBH foi realizada em triplicata com uma solução de cloreto de cálcio 0,005 mol L⁻¹. Tubos tipo “Falcon” com capacidade para 210 mL, foram separados e identificados, e adicionados 20 g de cada amostra de solo, mais 50 mL de solução CaCl₂ 2H₂O 0,005 mol.L⁻¹. Os tubos foram levados a uma mesa agitadora por 24h sob rotação de 240RPM,

Após este período, as amostras foram mantidas em repouso por mais 24 horas para a decantação das partículas em suspensão e separação do sobrenadante. O sobrenadante foi retirado e filtrado em seringas plásticas de 3 ml equipadas com filtro de seringa Millipore, modelo HV Millex, confeccionadas em polietileno com membrana durapore 0,45 μm de poro e 13 mm de diâmetro, e posteriormente transferidas para “vials” de 2 mL. Os “vials” contendo tebuthiuron em solução $\text{CaCl}_2/\text{água}$ foram lacrados e armazenados em geladeira a $(8 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C})$, para posterior análise por HPLC.

6.3.10 Análise Cromatográfica

Utilizou-se um Cromatógrafo Líquido Waters, composto de módulo de bombeamento Waters 600, módulo para desgaseificação de solventes, injetor automático Waters 2707 Plus, detetor UV-Variável por Arranjo de Diodos (Waters 2996) e software Waters (Empower 2 Personal Single System Add-On), operando a 247 nm, num volume de injeção de 20 μL . A separação foi obtida com Coluna X Terra[®] RP8 5 μM (4,6x250mm) e fase móvel água mili-Q, com fluxo de 1,0 mL min^{-1} . As curvas de calibração foram obtidas com soluções de Tebuthiuron grau analítico (99,9%, validade: 22/5/2016) em água, nas concentrações de 7,5; 5,0; 2,5; 1,0; 0,5 e 0,25 $\mu\text{g mL}^{-1}$. A identificação do TBH obtido a partir dos extratos obtidos conforme descrito no item 6.2.9, foi executado por comparação entre o espectro UV dos extratos de solo e do composto em solução padrão. A quantificação foi executada pelo método da adição de padrão, onde o sinal do analito da amostra (1) é intensificado pela adição de padrão, de concentração conhecida à amostra em análise (2). Calculou-se o resultado através da diferença entre 2 e 1.

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO SOLO

A caracterização físico-química do solo é de fundamental importância, pois estão relacionadas diretamente na mobilidade do herbicida no perfil do solo, além disso são essas características que determinam se o mesmo está adequado ou não ao plantio de qualquer cultura.

7.1.1 pH do solo

O resultado obtido com relação ao pH do solo foi de 6,1, caracterizando-o assim como um solo pouco ácido, sendo este um excelente pH para plantio de cana-de-açúcar.

Geralmente a maioria dos solos brasileiros são ácidos, necessitando assim a adição de calcário (calagem) para a correção do mesmo, pois solos muito ácidos apresentam uma concentração de alumínio e manganês que podem ser tóxicos para as plantas, além da deficiência de cálcio, magnésio e fósforo (CAIRES, FONSECA, 2000).

Segundo Meurer (2000) a acidez do solo é proveniente de substâncias ou compostos que liberam íons H^+ , como Al^{3+} trocável, adsorvido às cargas negativas das argilas e dos grupos funcionais $COOH^-$ e OH^- da matéria orgânica. Da mesma forma, OH^- ligados às superfícies dos óxi-hidróxidos de ferro e alumínio e os existentes na borda dos argilominerais que também podem se dissociar em íons H^+ para a solução do solo.

7.1.2 C.T.C do solo

Os cátions e anions que estão adsorvidos nas superfícies das partículas minerais e orgânicas do solo podem ser trocados por outros íons da solução do solo, podem também passar para a solução do solo para repor os nutrientes absorvidos pelas plantas. Essa troca de cátions que ocorre no solo chamamos de C.T.C (MEURER, 2000).

A quantidade e a proporção dos constituintes do solo determinam o valor da C.T.C do mesmo. Em solos que predominam argilominerais a capacidade de troca catiônica (C.T.C) é alta (MEURER, 2000). Isto sustenta a C.T.C no solo analisado, cujo resultado foi de 98,4 mmolc/dm³ sendo esta um concentração alta, influenciando positivamente a mobilidade do herbicida no perfil do solo estudado.

A capacidade de troca catiônica, é função da mineralogia do solo e dos níveis de MOS presentes, tendo em vista que essas partículas apresentam cargas elétricas superficiais que variam em função do pH, mas de qualquer forma contribuem para a CTC do solo, especialmente de solos tropicais, tipicamente intemperizados (CÓ JÚNIOR, 2011)

7.1.3 Umidade do solo

O teor de umidade obtido nas análises do solo foi de 22%. Pode-se dizer que este é um valor baixo, existindo assim uma certa compactação do solo, o que dificulta a infiltração de nutrientes para as plantas. Durante o período de monitoramento do teor de TBH no solo, houveram precipitações. Como o objetivo estabelecido foi de considerar condições de campo, não foi feito monitoramento da umidade obedecendo as condições climáticas do período.

A umidade do solo influencia diretamente o volume de água nele armazenado, bem como a sua resistência e a compactação, entre outros fatores. O conhecimento da umidade do solo para estudos de movimento da água no solo, bem como a adoção de determinadas práticas de manejo culturais e irrigação, é de grande importância (NUNES et al., 2012). Segundo Vieira; Klein (2007) a compactação do solo afeta diretamente o crescimento de raízes, diminui a capacidade de infiltração de água no solo e reduz a translocação de nutrientes, resultando em uma pequena camada para ser explorada pelas raízes. Destaca-se ainda que, por depender de vários fatores, como a variabilidade temporal da umidade do solo na zona do crescimento das raízes, o efeito da compactação na produção das culturas é difícil de ser quantificado. A capacidade de infiltração de água no solo é afetada pelo tempo, umidade inicial, porosidade e textura, condutividade hidráulica, dentre outros.

Em períodos de precipitações, alguns agroquímicos aplicados na agricultura podem ser lixiviados e infiltrados juntamente com a água para o solo, isso ocorre com o TBH, pois segundo Inoue et al. (2003), o valor de K_{oc} do TBH é relativamente baixo e devido ao seu

longo período de persistência no solo ele é classificado como um herbicida lixiviador, esses parâmetros também servem para outros tipos de agrotóxicos.

7.1.4 Matéria orgânica do solo (MOS)

A MOS é muito importante em sistemas agrícolas, devido a diversos efeitos que produz nas suas propriedades químicas, físicas e biológicas e no desenvolvimento e crescimento de plantas. Com relação às análises realizadas, este solo apresenta um teor de 20 g/dm³, sendo este excelente segundo as recomendações agronômicas (MEURER, 2000).

Segundo Prata; Lavorenti (2000) a adição de materiais orgânicos reduzidos ao solo, como a vinhaça, e em menor grau as sobras culturais como as palhadas, promovem o aumento da atividade microbiana, o que proporciona a aceleração da degradação de herbicidas no solo, diminuindo sua persistência e conseqüentemente os impactos ambientais ocasionados por eles. Afeta também a mobilidade, volatilidade, biodegradabilidade e conseqüentemente a fitotoxicidade de moléculas orgânicas ou inorgânicas adicionadas ao solo, melhora a permeabilidade e capacidade de retenção de água pelo solo, portanto solos com boas concentrações de matéria orgânica terão um percentual maior de umidade, favorecendo então o desenvolvimento das plantas e também dificulta o arraste das partículas do solo pela chuva, diminuindo o risco de erosão (MEURER, 2000).

7.1.5 Granulometria do solo

Os resultados obtidos na análise granulométrica estão demonstrados na Tabela 7.

Areia	Argila	Silte	Classificação	Textura do solo
229 g/Kg	404 g/Kg	367 g/Kg	Tipo 3	Argiloso

Tabela 7: Resultados correspondentes a análise granulométrica do solo.

Segundo Souza et. al (2008), a classificação do solo está diretamente relacionada a mobilidade de compostos orgânicos e inorgânicos adicionados ao solo, juntamente com a

concentração de matéria orgânica do mesmo. Portanto, devido a essa dificuldade de movimentação o herbicida não chega a profundidades tão altas. Conforme pesquisas realizadas por este autor, tem-se encontrado apenas concentração de agrotóxico em profundidades de até 40 cm em solo argiloso e com alto teor de matéria orgânica, pois estas partículas promovem sua retenção. Este comportamento é comum em solos com altas concentrações de CTC.

7.2 QUANTIFICAÇÃO DO TEBUTHIURON (TBH)

A quantificação do TBH no solo foi efetuada segundo o método (modificado) proposto por Bonato et al. (1999). A Tabela 8 apresenta os valores de concentração (mg/L) das soluções padrão empregadas para quantificação do TBH no solo analisado, assim como os resultados de área, tempo de retenção (T_r) e altura (height) dos picos.

Concentração (mg/L)	T_r (min)	Área ($\mu\text{V}\cdot\text{sec}$)	Height (AU)
0,05	1,766	3467	589
0,10	1,782	5597	1112
0,50	1,780	24606	5064
1,00	1,780	49192	10406
5,00	1,779	243348	52196
10,00	1,778	504739	106723

Tabela 8: Concentração das soluções padrão, tempo de retenção, área e altura dos picos.padrão empregadas para quantificação do TBH no solo analisado.

As Figuras 7 e 8 apresentam, respectivamente, os cromatogramas das soluções 0,05mg/L e 10mg/L, com os picos de TBH em destaque.

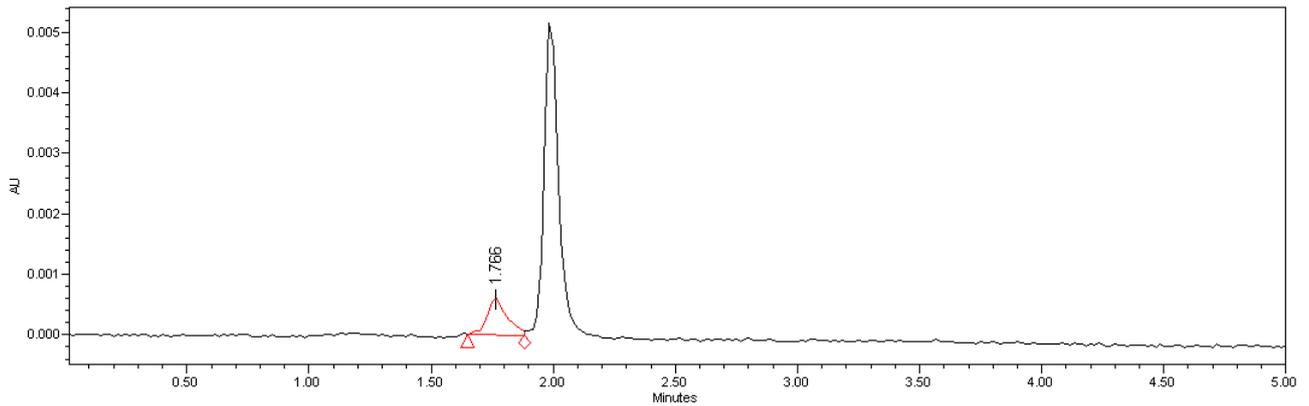


Figura 7: Cromatograma da solução 0,05 mg/L, com o pico de TBH em destaque.

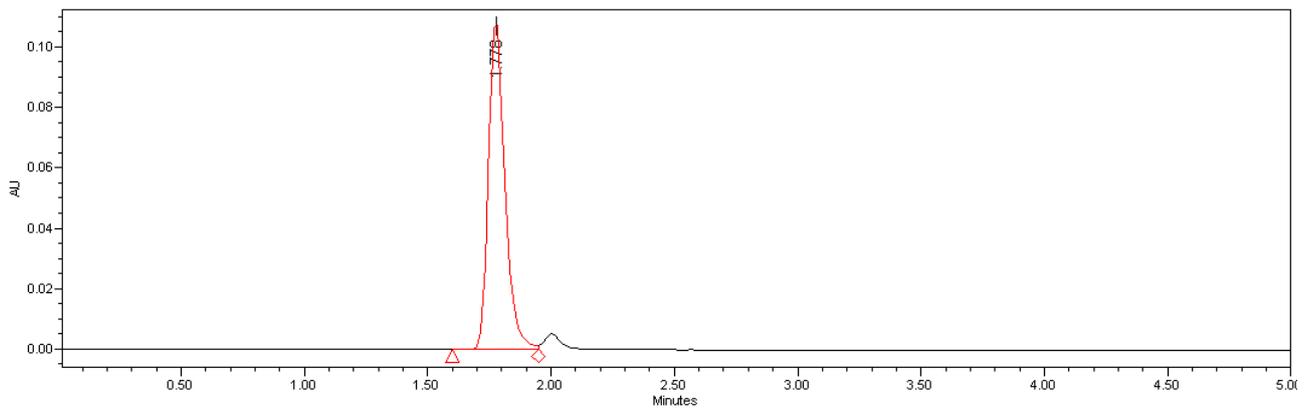


Figura 8: Cromatograma da solução 10,0 mg/L, com o pico de TBH em destaque.

Em todos os cromatogramas provenientes das análises das soluções padrão de TBH, verificou-se a formação de um segundo pico (Figura 9), proveniente do solvente (MeOH) utilizado no preparo da solução padrão. O mesmo, entretanto não interferiu na resolução do pico do TBH e, portanto na sua quantificação, nas soluções.

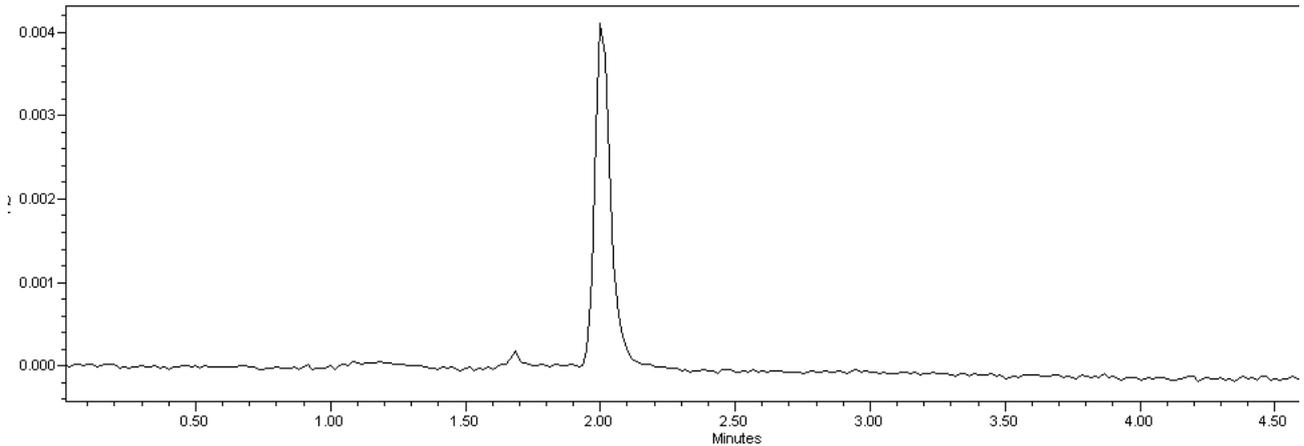


Figura 9: Cromatograma do solvente (MeOH) utilizado no preparo das soluções padrão.

Através da correlação entre as concentrações das soluções de TBH e as respectivas áreas dos picos, chegou-se à equação da reta ($y = 50303x - 1508,9$), obtido pelo Excel® (Figura 10). Verificou-se um bom coeficiente de correlação (R^2) entre as soluções e a resposta do aparelho.

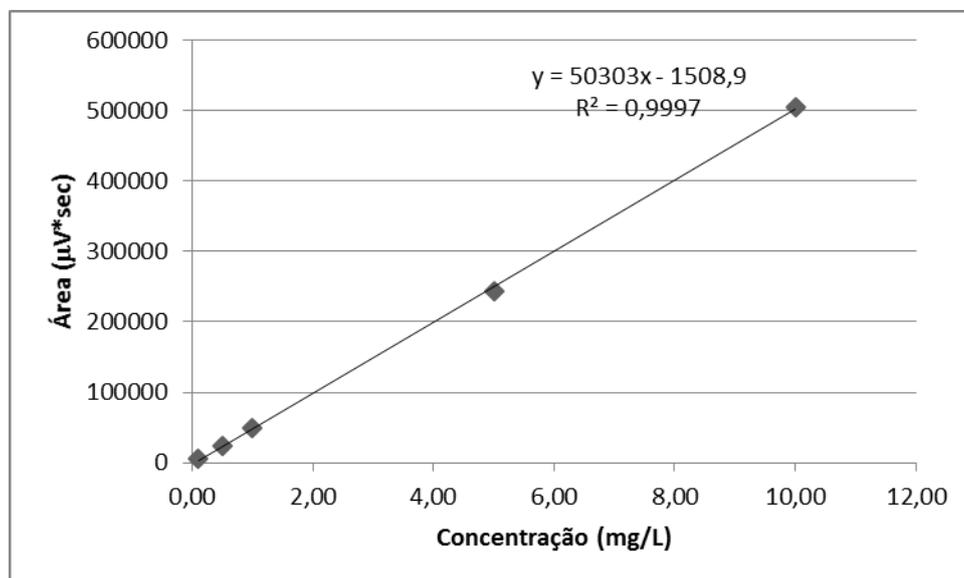


Figura 10: Curva padrão do TBH em metanol.

Esta mesma equação foi empregada na quantificação do TBH extraído dos solos coletados quinzenalmente, determinando assim a concentração do mesmo no solo e possível verificação da eficiência em se utilizar palhada como meio de minimização dos impactos ambientais.

A Tabela 9 apresenta os resultados das concentrações de TBH nas amostras de solo coletado no monitoramento.

As quantificações foram feitas pelo método da adição de padrão. O pico referente ao TBH intensificado pela adição da solução padrão ao extrato do solo, teve a sua área subtraída da área do pico do TBH, no mesmo extrato sem o padrão. Este procedimento foi realizado devido à presença de interferentes nas amostras ambientais.

Coletas	Profundidade	Replicata	Amostra	Área do TBH ($\mu\text{V}\cdot\text{sec}$) (extrato da amostra de solo + padrão)	Área do TBH ($\mu\text{V}\cdot\text{sec}$)	Diferença	Média	Concentração do TBH no solo (mg/L)
1/07/16	0.- 10cm	B	Sem palha	43264	11762	31502	31502,00	0,66
		C		42090				
		A	Com palha	37734	12771	24963	26145,67	
		B		36985	11550	25435		
		C		37148	9109	28039		
	10 -20cm	A	Sem palha	42036	21500	20536	26740,33	0,56
		B		40398	12477	27921		
		C		40119	8355	31764		
		A	Com palha	36531	11912	24619	24714,00	
		B		37441	9912	27529		
C		43007		21013	21994			
15/07/16	0.- 10cm	A	Sem palha	43693	22081	21612	17683,00	0,38
		B		41509	24245	17264		
		C		42425	28252	14173		
		A	Com palha	45295	30387	14908	17448,67	
		B		41803	22149	19654		
		C		46865	29081	17784		
	10 -20cm	A	Sem palha	44148	21818	22330	22451,00	0,48
		B		45264	23350	21914		
		C		47122	24013	23109		
		A	Com palha	76991	46368	30623	26329,33	
		B		67378	27785	39593		
		C		45537	36765	8772		

Tabela 9: Concentrações de TBH nas amostras de solo coletado no monitoramento.

Tabela 9 (continuação)

Coleta	Profundidade	Replicata	Amostra	Área do TBH ($\mu\text{V}\cdot\text{sec}$) (extrato da amostra de solo + padrão)	Área do TBH ($\mu\text{V}\cdot\text{sec}$)	Diferença	Média	Concentração do TBH no solo (mg/L)
04/08/2016	0 – 10cm	A	Sem palha	61497	24582	36915	31690,00	0,66
		B		60889	28666	32223		
		C		58581	32649	25932		
	10 – 20cm	A	Com palha	72713	25433	47280	36597,67	0,76
		B		54920	33447	21473		
		C		70210	29170	41040		
04/08/2016	0 – 10cm	A	Sem palha	56894	32036	24858	26541,00	0,56
		B		52804	29964	22840		
		C		60545	28620	31925		
	10 – 20cm	A	Com palha	70217	37789	32428	36346,00	0,75
		B		74999	33119	41880		
		C		70323	35593	34730		
19/08/2016	0 – 10cm	A	Sem palha	58977	30473	28504	28598,33	0,60
		B		60888	28897	31991		
		C		54967	29667	25300		
	0 – 10cm	A	Com palha	61329	19873	41456	43637,00	0,60
		B		72479	28563	43916		
		C		66155	20616	45539		
	10 – 20cm	A		66568	25523	41045	31395,00	0,65

		B	Sem palha	57395	27433	29962		
		C	Sem palha	52255	29077	23178		
		A	Com palha	63517	27498	36019	39052,33	0,81
		B		62909	21910	40999		
		C		63425	23286	40139		

As figuras 11 e 12 apresentam os cromatogramas de duas amostras de solo: extrato fortificado e extrato de solo sem padrão.

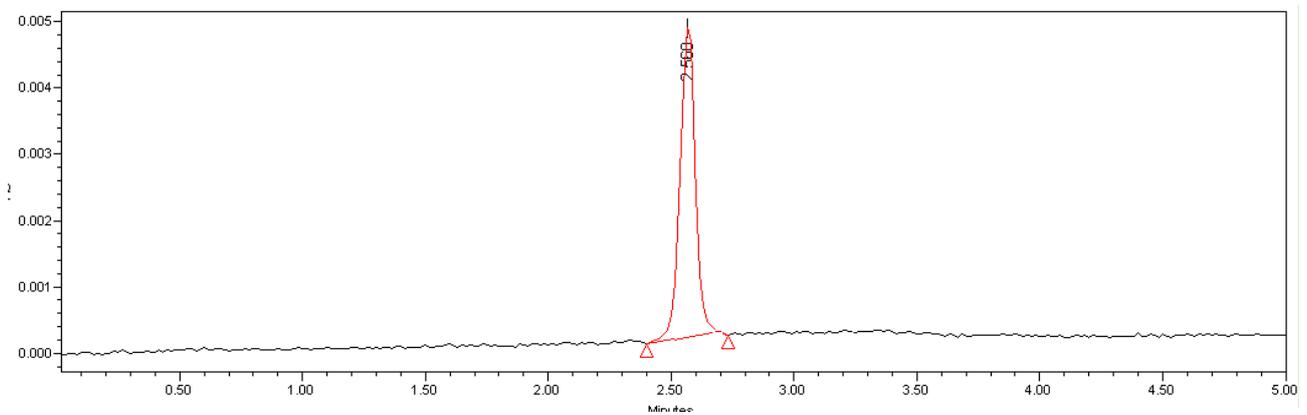


Figura 11: Cromatograma de extrato fortificado de amostra de solo.

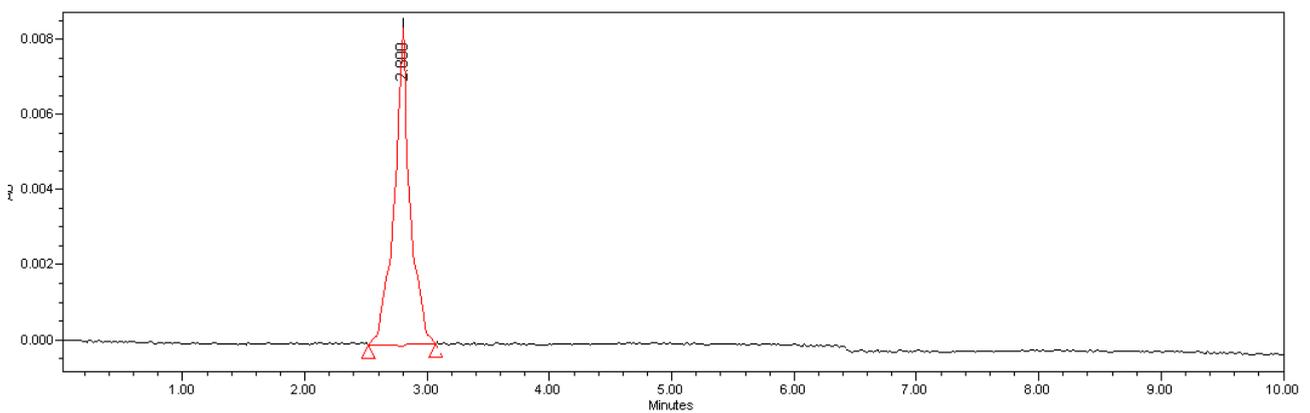


Figura 12: Cromatograma de extrato de amostra de solo.

As figuras 13 e 14 possibilitam comparar as diferenças entre as concentrações de TBH em solo sem palha de cana-de-açúcar e com palha nas profundidades de 0-10cm e de 10-20cm respectivamente, de acordo com os dias coletados.

Pôde-se observar que as concentrações de TBH foram mais altas nos solos onde houve adição de palhada de cana de açúcar. Considerando-se o total de amostras coletadas, observou-se maiores concentrações de TBH nestes solos em 62,5% das coletas.

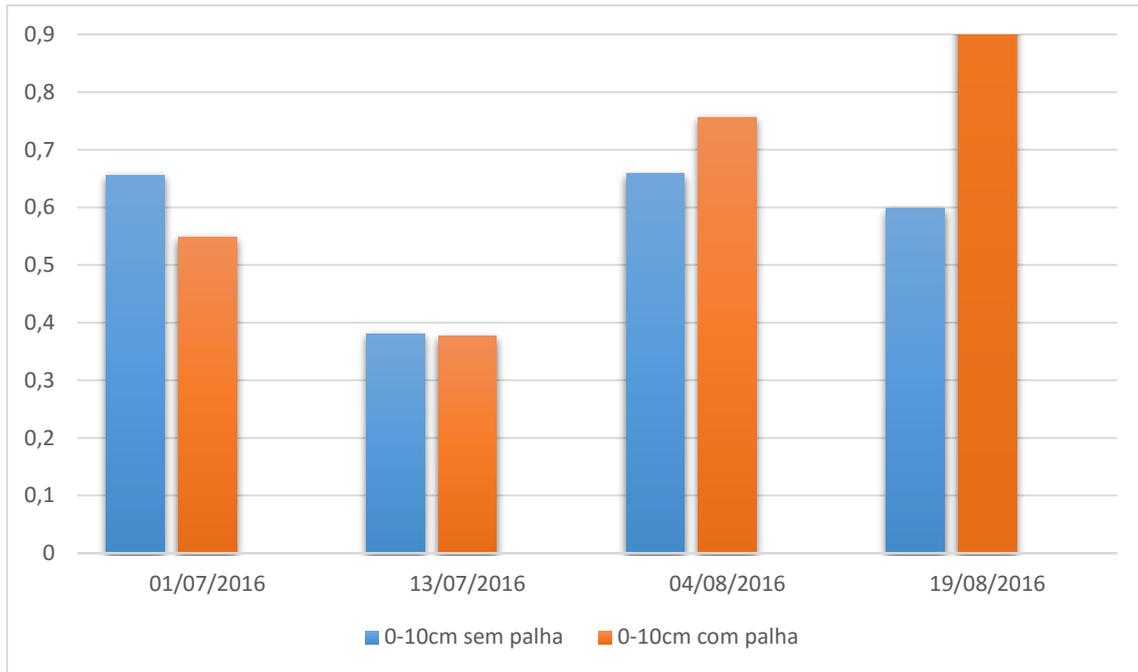


Figura 13: Concentração de TBH nas profundidades de 0-10cm em solo com e sem cobertura de palhada.

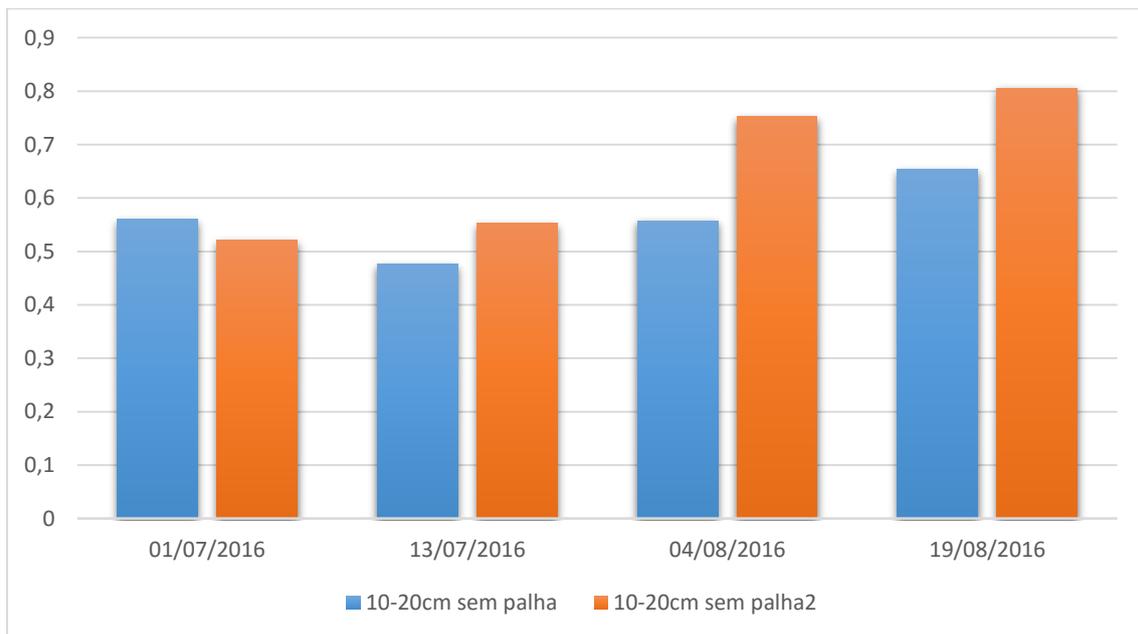


Figura 14: Concentração de TBH nas profundidades de 10-20cm em solo com e sem cobertura de palhada.

Nas coletas realizadas em 01/07/2016, em ambos os solos e na coleta do dia 13/07/2016 apenas na profundidade de 0-10cm, a concentração de TBH foi menor no solo com a palha da cana-de-açúcar. Para os outros solos coletados, a concentração de TBH no solo com palha da cana-de-açúcar foi maior do que no solo em que não possuía a cobertura. Este

fator mostra a capacidade de retenção do TBH neste tipo de solo, quando do seu enriquecimento com a palhada de cana de açúcar, nas profundidades estudadas.

Segundo Inoue et al. (2003), o valor de K_{oc} do TBH é relativamente baixo, classificando-o como um herbicida lixiviável. A palhada de cana de açúcar aumenta os teores MOS, promovendo maior retenção do mesmo e assegurando que o herbicida esteja presente nas áreas mais superficiais, minimizando os impactos a organismos vegetais não alvo, assim como protege os mananciais subterrâneos de água, da contaminação por este herbicida.

Para NEGRISOLI (2005) se houver precipitação ocorrerá a lixiviação do produto, independentemente da quantidade de palha adicionada na superfície do solo e as suas concentrações no solo serão maiores, visto que a sua ocorrência pode variar em função das diferentes propriedades físicas e químicas dos solos, tais como conteúdo de carbono orgânico, pH, quantidade e tipos de argilas. Este fator não se verificou neste trabalho, já que à partir da segunda coleta houveram breves períodos de chuva na região onde se instalou o estudo. O solo empregado no estudo de NEGRISOLI (2005) possuía teor de MOS similar ao deste trabalho, entretanto sua classificação textural é média, com teores de argila menores. Outra característica, são as diferenças entre os pH's dos solos: enquanto que neste trabalho o pH do solo foi verificado em 6,1, no estudo citado o pH do solo é de 4,3.

Segundo OLIVEIRA (2001) a constante de equilíbrio de ionização ácido (K_a) ou base (K_b) fazem que os herbicidas básicos tendam a se tornar positivamente carregados (cátions) pelo recebimento de íons de hidrogênio, sendo que se o pH da solução do solo for menor que o pK_b do herbicida, a protonação será maior do que a da forma neutra, fazendo com que o herbicida tenha grandes probabilidades de ficar adsorvido aos componentes do solo e não ser transportado para partes mais profundas. Já os herbicidas ácidos tendem a tornarem-se negativamente carregados (ânions) doando íons de hidrogênio, sendo que, se o pH da solução solo for maior que o pK_a do herbicida, o herbicida tenderá a ficar na forma aniônica, tendo mais chances de ser transportado livremente através da solução do solo, porém quanto maior for o valor do pK_a do herbicida, mais fraca é a sua força ácida, logo, menor a chance do herbicida ficar aniônico.

Tanto no trabalho de NEGRISOLI (2005) quanto nesta pesquisa, os pH's dos solos são maiores que o pK_a do TBH, que é de 1,2 e por outro lado, o pK_b do TBH é maior que o pH de ambos solos. Neste ponto o TBH seria lixiviável nas duas situações. Sendo assim, o teor de argila, no solo deste estudo, parece ter corroborado significativamente para a retenção do TBH.

Estudos que possam ocorrer com outros tipos de solo, que considerem precipitações reais e simuladas, em condições de campo ou controladas são fundamentais para elucidar com mais detalhes a dinâmica do TBH no solo.

Tais pesquisas poderão, associadamente às recomendações e orientações agronômicas, assegurar a eficácia e uso ambiental seguro, tanto do TBH quanto de outros agroquímicos de importância fundamental à produtividade agrícola

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O solo foi caracterizado como levemente ácido, de textura argilosa e alta C.T.C., ideais para o desenvolvimento da cultura de cana de açúcar.

A resposta do sistema cromatográfico foi efetiva para o TBH. A curva de calibração apresentou resposta linear e bom coeficiente de correlação.

O método de extração e quantificação do TBH no solo estudado foi eficiente para a quantificação do herbicida, porém não foi feita estimativa da taxa de recuperação do mesmo do solo contaminado. Este constitui-se num fator verificação de estudos posteriores.

A palhada de cana de açúcar aumentou os teores MOS, promovendo maior retenção do TBH e assegurando que o mesmo esteja presente nas áreas mais superficiais do solo estudado.

O teor de matéria orgânica do solo e sua classificação influencia na mobilidade do herbicida. No solo deste trabalho, dada sua caracterização físico-química, pode-se concluir que o produto não atingirá profundidades maiores do que 40cm no solo estudado, pois o MOS é alto e sua classificação é argilosa. Neste tipo de solo o TBH apresenta um pequeno potencial de contaminação das águas subterrâneas, pois terá menor mobilidade mesmo se for lixiviado da palha da cana-de-açúcar.

Não foram observadas diferenças significativas entre os períodos em que ocorreram precipitações, daqueles da época seca. Para os índices pluviométricos do período a capacidade de retenção do herbicida aos componentes do solo foi efetiva.

De acordo com os resultados obtidos nas análises físico-químicas pode-se concluir que o produto não atingirá profundidades maiores do que 40cm pois o teor de matéria orgânica do solo encontra-se excelente para o desenvolvimento da planta e também é classificado como argiloso, sendo que neste tipo de solo o TBH apresenta um pequeno potencial de contaminação das águas subterrâneas pois terá menor mobilidade para alcançar tal profundidade mesmo se for lixiviado da palha da cana-de-açúcar.

REFERÊNCIAS

ALVES, Suellen A.; FERREIRA, Tanare C. R.; LANZA, Marcos R. V. Oxidação eletroquímica do herbicida Tebuthiuron utilizando eletrodo do tipo DAS. **Química Nova**, v.35, n.10, agosto, 2012, p.1981-1984.

ARBEX, Marcos Abdo. **Avaliação dos efeitos do material particulado proveniente da queima da plantação de cana-de-açúcar sobre a morbidade respiratória na população de Araraquara – SP**. 2001. 204p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

BARELA, Juliano Francisco. **Seletividade de herbicidas para a cultura da cana-de-açúcar (*Sccharum spp.*) afetada pela interação com nematicidas aplicados no plantio**. 2005. p.82. Dissertação (mestrado) – Agronomia – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

BAYER, C.; MIELNICZUK, J.; MARTIN-NETO, L.; Efeito de sistemas de preparo e de cultura na dinâmica da matéria orgânica e na mitigação das emissões de CO₂. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.24, n.3, junho, 2000, p.599-607.

BOMBARDI, Larissa Mies. Intoxicação e morte por agrotóxicos no Brasil: a nova versão do capitalismo oligopolizado. In: **BOLETIM DATALUTA**. NERA – Núcleo de Estudos, Pesquisas e Projetos de Reforma Agrária, Programa de Pós Graduação em Geografia Humana – USP, São Paulo, 2011, p.21.

BOHNER, Tanny Oliveira Lima; ARAÚJO, Luiz Ernani Bonesso; NISHIJIMA, Toshio. O impacto ambiental do uso de agrotóxicos no meio ambiente e na saúde dos trabalhadores rurais. **Revista eletrônica do curso de Direito** – UFSM. p.329-341.

CAIRES, Eduardo Fávero; FONSECA, Adriel Ferreira da. Fertilidade do solo e nutrição das plantas: absorção de nutrientes pela soja cultivada no sistema de plantio direto em função da calagem na superfície. **Revista Bragantia**, v.59, nº 2, abril, 2000, p.213-200.

CALLEGARIO, Laís J.; HYGINO, Cassiana B.; ALVES, Vanessa Leandro de O.; LUNA, Fernando José; LINHARES, Marília P. A História da Ciência no ensino de Química: uma revisão. **Revista Virtual de Química**, v.7, n.3, maio-junho, 2015, p.977-991.

CARRARO, Gilda. **Agrotóxico e Meio ambiente: uma proposta de ensino de ciências e de química**. Trabalho de Conclusão de Curso – Área de Educação Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.

CARVALHO, Leidiane Coelho; BUENO, Regiane Cristina Oliveira de Freitas; CARVALHO, Marina Mouzinho; FAVORETO, Ana Laura; GODOY, Ana Flávia. Cana-de-açúcar e álcool combustível: histórico, sustentabilidade e segurança energética. **Enciclopédia Biosfera**, v.9, n.16, julho, 2013, p. 530-543.

CAVALCANTE, Jaciene Alves; FREITAS, Juliano Carlo Rufino de; MELO, Adriana Cristina Nascimento de; FILHO, João R. de Freitas. Agrotóxicos: uma temática para o ensino de Química. **Química Nova na Escola**, v.32, n.1, fevereiro, 2010, p.31-36.

CAVANAGHI, A.L.; MARTINS, D.; NEGRISOLI, E.; TOFOLI, G.R.; VELINI, E.D. Dinâmica do Tebuthiuron em palha de cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, v.27, n.4, novembro, 2009, p.815-821.

CESV. **Agrotóxicos: impactos a saúde e ao meio ambiente**. Centro Estadual de vigilância e saúde – Rio Grande do Sul. Disponível em: <http://www.saude.rs.gov.br/upload/1337354147_AGROTOXICOS%20IMPACTOS%20A%20SAUDE%20E%20AO%20AMBIENTE.pdf> Acesso em: 30 jun. 2015.

CONCEIÇÃO, Paulo Cesar; AMADO, Telmo Jorge Carneiro; MIELNICZUK, João; SPAGNOLLO, Evandro. Qualidade do solo em sistemas de manejo avaliada pela dinâmica da matéria orgânica e atributos relacionados. **SciELO**, v.29, n.5, agosto, 2005, p.777-788.

CORREIA, N. M.; DURIGAN, J. C. Emergência de plantas daninhas em solo coberto com palha de cana-de-açúcar. **Revista Planta Daninha**, v.22, n.1, março, 2004, p.11-17.

COSTA, Elaine Martins; SILVA, Helane França; RIBEIRO, Paula Rose de Almeida. Matéria orgânica do solo e o seu papel na manutenção e produtividade dos sistemas agrícolas. **Enciclopédia Biosfera**, v.9, n.17, dezembro, 2013, p.1842-1860.

COSTA, M.A.; MONTEIRO, R.T.R.; TORNISIELO, V.L..Influencia da adição de palha de cana-de-açúcar na degradação de 14C-AMETRINA em solo areia quartzona. **SciELO**, v.54, nº 3, setembro, 1997, p. 117-122.

CURRICULO DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Ciências da Natureza e suas Tecnologias**. 1ª ed. São Paulo, 2011; p. 152.

DIAS, K.S.S., MEDEIROS, L.R.A., NETA, C.R.S., MENEZES, J.S.F., SILVA, P.T.S. Estimativa do risco de contaminação por agrotóxicos em áreas de produção de cebola no entorno do lago de Sobradinho: Índice de GUS. In: **54º Congresso Brasileiro de Química: Química e sociedade: Motores da Sustentabilidade**. Natal, RN, 2014. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2014/trabalhos/5/5443-19031.html>> Acesso em 9, out. 2016.

GOMES, M.A.F., SPADOTO, C.A., PEREIRA, A.S., MATALLO, M.B., LUCHINI, L.C. Movimento de herbicida tebuthiuron em dois solos representativos das áreas de recarga do aquífero Guarani. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental** v.10, n.2, 2006, p.479–483.

GUERRA, N., JÚNIOR, R.S.O., CONSTANTIN, J., NETO, A.M.O., GEMELLI, T.M.C.J., GUERRA, A. Potencial de lixiviação de herbicidas utilizados na cultura de cana de açúcar. **Rev. Ciências Exatas e da Terra e Ciências Agrárias**, v. 11, n. 1, jan./jul., 2016, p.42-53,

HAMERSKI, Fabiane. **Estudo de variáveis no processo de carbonatação do caldo de cana-de-açúcar**. 2009. 150p. Dissertação Mestrado – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

INOUE, M.H; JUNIOR, R.S. Oliveira; REGITANO, J.B; TORMENA, C.A; TORNISIELO, V.L; CONSTANTIN, J. Critérios para Avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas

comercializados no estado do Paraná. **Revista Planta Daninha**, v.21, nº 2, agosto, 2003, p.313-323.

JÚNIOR, Caio Prado. **História econômica do Brasil**. Digitalização Argo. Disponível em: www.portaldocriador.org> Acesso em: 03 agosto de 2016.

JUNIOR, Rubens Silvério de Oliveira. **Biologia e Manejo de Plantas Daninhas**. Editora RS Oliveira, 2011.

LONDRES, Flávia. **Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida**. 1ª. ed. Rio de Janeiro. Editora Flavia Londres e Denis Monteiro, 2005.

MANUAL DE IMPACTOS AMBIENTAIS. **Orientações básicas sobre aspectos ambientais e atividades produtivas**. 1ª Edição, São Paulo, 2016.

MARCHI, Giuliano; MARCHI, Edilene Carvalho Santos; GUIMARÃES, Tadeu Gracioli. **Herbicidas: mecanismos de ação e uso**, 1. ed. Planaltina – DF. Editora: Embrapa Cerrados, 2008.

MELO, Roseli Freire de; BRITO, Luiza Teixeira de Lima; PETRERE, VanderliseGiongo; ANGELOTTI, Francislene; MIGUEL, Aurélio Antas. **Pesticidas e seus impactos no ambiente**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA. Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/89981/1/Roseli.pdf>>. Acesso em: 11 abr. 2015.

MEURER, Egon José. **Fundamentos de Química do solo**, 1ª edição. Porto Alegre, editora: Genesis, 2000.

MORAES, Diego Augusto de Campos. **Especialização das estimativas de contaminação de água subterrânea por defensivos agrícolas**. 2012. 101p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências Agrônômicas - UNESP, São Paulo, Botucatu, 2012.

NEGRISSOLI, Eduardo. **Associação do herbicida Tebuthiuron com a cobertura de palha no controle de plantas daninhas no sistema de cana-crua**. 2005. 110p. Tese (Doutorado) – Ciências Agrônômicas – UNESP. São Paulo. Botucatu, 2005.

NUNES, João Angelo Silva; SILVEIRA, Marcos Henrique Dias; SILVA, Tonny José Araújo da; Nunes, Priscilla Cardoso Martins; CARVALHO, Kassio dos Santos. Velocidade de infiltração pelo método do infiltrômetro de anéis concêntricos em latossolo vermelho de cerrado. **Enciclopédia Biosfera**, v.8, nº 15, novembro, 2012, p.1685-1692.

OLIVEIRA JR., R.S.; KOSKINEN, W.S.; FERREIRA, F.A. **Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils**. *Weed Research*, v.41, p. 97-110, 2001.

OLIVEIRA, M. F. Comportamento de herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA JUNIOR, R. S.; CONSTANTIN, J. (Coord.). **Plantas daninhas e seu manejo**. Guaíba: Agropecuária, 2001. p. 315-362.

OLIVEIRA, Tamiris Garbiatti de; FAVARETO, Ana Paula Alves; ANTUNES, Patrícia Alexandra. Agrotóxicos: levantamento dos mais utilizados no Oeste Paulista e seus efeitos como desreguladores endócrinos. **Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v.9, nº 11, 2013, p.375-390.

PIRES, Fábio Ribeiro; PROCÓPIO, Sergio de Oliveira; SANTOS, José Barbosa; SOUZA, Caetano Marciano de; DIAS, Rafael Rosalino. Avaliação da fitorremediação de tebuthiuron utilizando *crotalaria juncea* como planta indicadora. **Revista Ciências Agrônômica**, v.39, n.02, abril, 2008, p.245-250.

PRATA, Fábio; LAVORENTI, Arquimedes. Comportamento de herbicidas no solo: influência da matéria orgânica. **Revista Biociências**, v.6, nº 2, julho-dezembro, 2000, p. 17-22.

RIBAS, Priscila Pauly; MATSUMURA, Aida Terezinha Santos. A química dos agrotóxicos: impacto sobre a saúde e meio ambiente. **Revista Liberato**, v.10, n.14, julho-dezembro, 2009, p.149-158.

RODRIGUES, Luciana Deotti. **A cana-de-açúcar como matéria-prima para a produção de biocombustíveis: impactos ambientais e o zoneamento agroecológico como ferramenta para mitigação**. 2010. p.59. Trabalho de Conclusão de Curso – Especialização em análise ambiental – Faculdade de engenharia da UFJF, Minas Gerais, Juiz de Fora, 2010.

RODRIGUES, V.C; GOMES, T.C.F; GOULART, S.M; SANTOS, J.P.V; CASTRO, L.M. Uso de agrotóxicos na cana-de-açúcar e os riscos à saúde do trabalhador rural na região de Itumbiara-GO. In: Congresso Brasileiro de Química, 53, 2013, Rio de Janeiro, Brasil. **Anais do 53º Congresso Brasileiro de Química**, outubro, 2013, p.1-2.

SAGGIORO, André Bortolucci. **Otimização de método para análise de Tebutirom, Diurom e seus produtos de degradação em água superficial**. 2012, 49p. Trabalho de Conclusão de Curso – Química -Universidade Estadual Paulista, São Paulo, Araraquara, 2012.

SANTANA, Diogo Carneiro de. **Estudo da lixiviação de herbicidas utilizados na cultura da cana-de-açúcar com plantas bioindicadoras**. 2012. 121p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Agrônômicas da UNESP, São Paulo, Botucatu, 2012.

SANTOS, Fernando A.; QUEIRÓZ, José H de; COLODETTE, Jorge L.; FERNANDES, Sérgio A.; GUIMARÃES, Valéria M.; REZENDE, Sebastião T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Revista Química Nova na Escola**, v.35, nº 05, janeiro, 2012, p.1004-1010.

SILVA, Apolino José Nogueira; CABEDA, Mário Sérgio Vaz. Compactação e compressibilidade do solo sob sistemas de manejo e níveis de umidade. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v.30, outubro, 2006, p.921-930.

SILVA, Rodrigo Ferreira da; SCHEID, Douglas Leandro; CORASSA, Geomar Mateus; BERTOLLO, Gilvan Moisés; KUSS, Cassiano Carlos; LAMEGO, Fabiane Pinto. Influência da aplicação de herbicidas pré-emergentes na fauna do solo em sistema convencional de plantio de cana-de-açúcar. **Revista Biotemas**, v.25, n.03, setembro, 2012, p.227-238.

SMARSI, Ronny Clayton; MENDONÇA, Cristiane Gonçalves de. **Controle químico de plantas daninhas em pós-emergência na cultura da cana-de-açúcar**. 2009. 4 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Agronomia) – Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul – UEMS – Unidade de Cassilândia. Mato Grosso do Sul, Cassilândia, 2009.

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

SPADOTTO, C.A., GOMES, M.A.F., HORNSBY, A.G. Pesticide leaching potencial assessment in multi-layered soils. **R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 12, jan./dez. 2002, p. 1-12.

SPADOTTO, C.A. Screening method for assessing pesticide leaching potencial. **R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 12, jan./dez. 2002, p. 69-78.

SOARES, Camila Damiane; PELEGRINI, Marina Dal'bó; MELLO, Mônica A. M. de Moura; PAULA, Verônica Jonsson de; JONSSON, Claudio M. Toxicidade aguda dos herbicidas Ametrina, Tebuthiuron e Velpar k para alevinos de tilápia (*Oreochromis niloticus*). In: 6º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC, 2012. Jaguariúna – SP. **Resumo. 12415**.

SOUZA, E.L.C; FOLONI, L.L; MANTOVANI, E.C; TEIXEIRA, J. Filho. Comportamento do Tebuthiuron em solo de cultivo de cana-de-açúcar utilizando lisímetro de drenagem modificado. **Revista Planta Daninha**, v.26, n.1, fevereiro, 2008, p.157-163.

TONIETO, T.A.P.; REGITANO, J.B.. Efeito do grau de decomposição da palha na lixiviação e eficácia de controle do tebuthiuron e da hexazinona no sistema cana crua. **Revista Planta daninha**, v. 32, n. 4, Dec 2014, p. 808-815.

TOFOLI, G.R.; VELINI, E.D.; NEGRISOLI, E.; CAVENAGHI, A.L.; MARTINS, D. Dinâmica do Tebuthiuron em palha de cana-de-açúcar. **Revista Planta Daninha**, v.27, n.04, novembro, 2009, p.815-821.

ÚNICA. **Estimativa safra 2015/2016**. União da indústria de cana-de-açúcar – São Paulo – SP. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/documentos/apresentacoes/sid/44065593/>> Acesso em : 03 jun. 2015.

VIEIRA, Márcio Luiz; KLEIN, VILSON ANTONIO. Propriedades físico-hídricas de um latossolo vermelho submetido a diferentes sistemas de manejo. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v.31, junho, 2007, p.1271-1280.

VITTI, Godofredo César; CARDOSO, Elke Jurandy Bran Nogueira; PINTO, Taís Leite Ferreira. **Avaliação da decomposição da palha, estado nutricional, produtividade e qualidade da cana colhida sem queima a partir da aplicação do produto microgeo**. Relatório de pesquisa. Universidade de São Paulo – ESALQ USP. Piracicaba/SP, março, 2004, p. 1-65.

ZAPPAROLI, Rodolfo Alexandre. **Método simplificado de extração e quantificação do herbicida Tebuthiuron em solo sob diferentes sistemas de cultivo de cana-de-açúcar**. 2009. 71p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Agrônômicas da UNESP, São Paulo, Botucatu, 2009.