



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

MARIA DA GLÓRIA DA SILVA SANTOS

**DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE CARBOFURANO E DO
METABÓLITO 3-HIDROXI-CARBOFURANO EM ÁGUAS DE
LAVOURAS DE ARROZ IRRIGADO EM SANTA CATARINA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito para obtenção do título de mestre em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Rejane Helena
Ribeiro da Costa

Co-orientadora: Dra. Maria Laura Turino
Mattos

Florianópolis - SC

Novembro/ 2007

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu Pai (*in memoriam*) o qual esteve sempre presente, valorizando e incentivando seus filhos para o estudo.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas - IPAT, da Universidade do Extremo Sul de Santa Catarina - UNESC, onde realizo minhas atividades profissionais, pelo incentivo a realização desta pesquisa a qual poderá contribuir para missão da Universidade “Educar, por meio de ensino, pesquisa e extensão, para promover a qualidade e a sustentabilidade do ambiente de vida”.

À Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, por meio do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, pela realização deste curso de mestrado.

À Embrapa Clima Temperado, pela concessão de sua Pesquisadora Dra. Maria Laura Turino Mattos para co-orientação desta pesquisa.

Profa. Dra. Rejane Helena Ribeiro da Costa, orientadora, pela oportunidade de realização deste curso acreditando na minha proposta de pesquisa, embora sua linha de pesquisa não fosse exatamente o foco deste trabalho, entretanto como pesquisadora e parceira esteve sempre presente.

À Dra. Maria Laura Turino Mattos, co-orientadora, pela sua experiência profissional, dedicação e contribuição desde a elaboração do projeto à conclusão desta pesquisa.

Ao Engo. Agro. Anselmo Ricken, pela colaboração e esclarecimentos detalhados sobre o manejo da cultura os quais me permitiram compreender e justificar muitos resultados.

Profo. Dr. Eduardo de Oliveira Nosse, pela sua contribuição, conhecimento técnico e, sobretudo pela sua solidariedade durante toda esta caminhada.

À minha amiga, Msc. Silvia Pedroso Melegri, pela sua valiosa contribuição no desenvolvimento da metodologia de análise e, sobretudo seu companheirismo nas horas mais difíceis.

Ao Msc. Alberto Wisniewski Junior, pelo apoio no desenvolvimento e validação da metodologia de análise.

À equipe de coleta do IPAT, Valter, Renan, Edmilsom, Lucas, Rafael ... em especial ao Anselmo, pelo auxílio nos trabalhos de campo.

Aos pesquisadores do IPAT Msc. Nadja Zim Alexandre e Msc. Marcos Back, pela contribuição em suas respectivas áreas na elaboração desta dissertação.

Aos pesquisadores Profo. Dr. Álvaro José Back; Msc. Donato Lucietti; Dr. Maurici A. Monteiro e Dr. Antonio Silvio Jornada Krebs pelas informações técnicas e disponibilidade de dados, os quais contribuíram para caracterização da área de estudo.

Ao amigo Msc. Sergio Galatto, pela sua contribuição na formatação deste trabalho.

Ao colega Fábio Texeira Barros, pela elaboração dos mapas e figuras.

Ao pesquisador Dr. Pedro Melo Luiz Plese, pela contribuição na revisão bibliográfica que por sua vez foi valiosa para conclusão deste trabalho.

Aos proprietários das lavouras: Irmãos Antônio Cesar/Daniel Horr e Fernando Westrup, pela disponibilidade das áreas para realização deste trabalho.

A todos os amigos do IPAT pelo ombro amigo por toda esta longa caminhada.

À minha família que é à base de minha formação, em especial, ao esposo Itanor e meus filhos: Vinícius e Giorgia.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	8
LISTA DE TABELAS.....	10
LISTA DE ABREVIATURAS.....	12
RESUMO.....	14
ABSTRACT	15
1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	138
2.1 Objetivo geral	138
2.2 Objetivos específicos.....	138
3 CARACTERÍSTICAS GERAIS DA ÁREA DE ESTUDO	19
3.1 Qualidade dos Recursos Hídricos Superficiais - Sub-bacia rio Mãe Luzia.....	22
3.1.1 Rio Mãe Luzia	22
3.1.2 Rio São Bento/Guarapari.....	24
3.1.3 Rio Manuel Alves	24
3.2 Vulnerabilidade dos Aquíferos - Bacia do Rio Araranguá.....	25
3.3 Parâmetros climáticos da bacia.....	28
3.4 Caracterização do solo da bacia.....	30
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
4.1 Uso de agrotóxicos na orizicultura	31
4.2 Inseticida Carbofurano	33
4.2.1 Propriedades físico-químicas.....	33
4.2.2 Características dos principais metabólitos.....	34
4.2.3 Ecotoxicologia	36
4.2.4 Comportamento ambiental do carbofurano	37
4.2.4.1 Processos de transformação - Sistema água	39
4.2.4.2 Processos de transformação - Sistema solo	42
4.2.5 Legislação.....	44
4.3 Manejo da água na cultura de arroz irrigado e ecossistemas de interações.....	45
4.3.1 Perdas de água para fora da lavoura e riscos de contaminação de recursos hídricos por carbofurano.....	447
4.3.2 Formas de controle da “bicheira-da-raiz” visando minimizar o impacto ambiental.	448

4.3.2.1	Manejo integrado e redução do uso de agrotóxicos	48
4.3.2.2	Controle da lâmina d'água sobre a cancha, evitando perdas superficiais:	48
4.4	Determinação de resíduos de carbofurano e de 3-hidroxi-carbofurano	49
4.4.1	Cromatografia líquida de alta eficiência com detector ultravioleta (HPLC/UV)....	50
4.4.2	Métodos de extração	52
4.4.3	Validação de métodos analíticos para análise de resíduos	54
5	MATERIAIS E MÉTODOS	58
5.1	Metodologia de análise do carbofurano e 3-hidroxi-carbofurano (SPE/HPLC/UV)	58
5.1.1	Método de extração em fase sólida (SPE)	58
5.1.2	Método de análise por HPLC/UV	59
5.1.3	Avaliação dos dados analíticos	60
5.2	Método de análise por CG/NPD	61
5.3	Características das áreas experimentais	62
5.4	Parâmetros monitorados em campo	63
5.5	Sistema de amostragem para análise de resíduos de carbofurano e 3-hidroxi-carbofurano	66
5.5.1	Seleção dos pontos de coleta	66
5.5.2	Forma de amostragem	70
5.5.3	Frequência de amostragens	71
5.5.4	Preservação das amostras	71
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	72
6.1	Avaliação dos dados analíticos para análise do carbofurano e 3-hidroxi-carbofurano SPE/HPLC/UV	72
6.2	Estudo de campo	79
6.2.1	Propriedade - RML	79
6.2.1.1	Parâmetros monitorados em campo	79
6.2.1.2	Período de persistência do carbofurano na lâmina d'água das quatro canchas (P7, P8, P9, P10)	80
6.2.1.3	Presença de resíduos de carbofurano nos demais pontos monitorados na lavoura	83
6.2.2	Propriedade-RSB	84
6.2.2.1	Parâmetros monitorados em campo	84
6.2.2.2	Período de persistência do carbofurano na lâmina d'água das três canchas (P7, P8, P9) monitoradas	84

6.2.2.3 Presença de resíduos de carbofurano nos demais pontos monitorados na lavoura	86
6.2.3 Processos envolvidos na dissipação do carbofurano em meio aquoso ácido (propriedade-RML) e neutro (propriedade-RSB) em condições de campo	86
6.2.4 Comportamento das drenagens das lavouras e suas influências sobre os recursos hídricos superficiais.....	87
6.2.5 Tratamento estatístico e confirmação dos resultados.....	91
7 CONCLUSÕES.....	93
8 OUTRAS CONSIDERAÇÕES.....	95
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96
ANEXOS.....	105
APÊNDICES.....	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa da Bacia Hidrográfica do rio Araranguá destacando o município onde a área de estudo está instalada - Centro de Cartografia - IPAT/UNESC.....	19
Figura 2 - Mapa da Bacia Hidrográfica do rio Araranguá destacando seus subsistemas e as áreas estudadas - Centro de Cartografia - IPAT/UNESC.....	20
Figura 3 - Ambiente estuarino do rio Araranguá. Foto de autoria de Tadeu dos Santos.	23
Figura 4 - Mapa de Vulnerabilidade Natural dos Leques Aluviais da Bacia Hidrográfica do Rio Araranguá destacando as áreas de estudo (adaptado de Krebs, 2004).....	27
Figura 5 - Fórmula estrutural do carbofurano.	33
Figura 6 - Principais vias do metabolismo do carbofurano com respectivos DL50 (FMC, 1976).....	35
Figura 7 - Reação da hidrólise do carbofurano.....	39
Figura 8 - Fluxograma representando os pontos de entrada e saída de água na cultura de arroz irrigado e possíveis ecossistemas de interação.	46
Figura 9 - Cromatógrafo HPLC/UV com identificação dos principais componentes.....	50
Figura 10 - Sistema de extração (manifold) (1) com a identificação da passagem da amostra (2) pelo cartucho (3).	53
Figura 11 - Procedimento de extração (SPE) da amostra através do cartucho C18 (500mg/3mL).....	59
Figura 12 - Máquina utilizada para aplicação do carbofurano.	62
Figura 13 - Climatograma de precipitação pluviométrica e temperatura com respectivos dias de coleta, irrigação e aplicação do carbofurano na propriedade - RML. Novembro de 2006.	63
Figura 14 - Climatograma de precipitação pluviométrica e temperatura com respectivos dias de coleta, irrigação e aplicação do carbofurano na propriedade - RSB. Dezembro de 2006.	64
Figura 15 - Mapa de localização da Propriedade-RML com a identificação dos pontos de coleta.....	67
Figura 16 - Mapa de localização da Propriedade-RSB com a identificação dos pontos de coleta.....	68
Figura 17 - Ponto de coleta Sapiranga-RML. Coordenadas: 22J0645129, UTM 6802493.	69
Figura 18 - Ponto de coleta das propriedades RML e RSB - A: estação de bombeamento; B: Canal de irrigação; Lâmina d'água (C e D); Canais de drenagem (E e F).	70

Figura 19 - Cromatograma (—) Branco RSB sobreposto ao cromatograma; (—) RSB fortificado $5\mu\text{g L}^{-1}$ (valor correspondente a $2,5\text{ mg L}^{-1}$ na curva de calibração, devido ao fator de concentração da amostra de 500 vezes). SPE/HPLC/UV.	72
Figura 20 - Cromatograma (—) Branco RML sobreposto ao cromatograma; (—) RML fortificado $5\mu\text{g L}^{-1}$ (valor correspondente a $2,5\text{ mg L}^{-1}$ na curva de calibração, devido ao fator de concentração da amostra de 500 vezes). SPE/HPLC/UV.	73
Figura 21 - Curva de calibração do carbofurano no HPLC/UV.	74
Figura 22 - Curva de calibração do 3-hidroxi-carbofurano no HPLC/UV.	74
Figura 23 - Curva de calibração do carbofurano no CG/NPD.	75
Figura 24 - Curvas de dissipação do carbofurano na lâmina d'água das quatro canchas monitoradas na propriedade - RML.	81
Figura 25 - Curvas de dissipação do carbofurano na lâmina d'água das três canchas monitoradas na propriedade - RSB.	85
Figura 26 - Esquema da sub-bacia do rio Mãe Luzia representada através do seu principal rio o rio Mãe Luzia (vermelho) e afluentes rio São Bento e Manuel Alves (azul), destacando a localização das propriedades e pontos de coleta.	88
Figura 27 - Curva de dissipação do carbofurano referente ao canal principal de drenagem (CD-P6) da lavoura na propriedade - RML com saída para o rio Mãe Luzia.	89
Figura 28 - (—) Cromatograma da amostra (CD-P6) da propriedade - RML após 24h de aplicação do carbofurano e (—) cromatograma do padrão carbofurano e 3-hidroxi-carbofurano (CG-NPD).	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Médias mensais e anuais de precipitação pluviométrica (mm) nas estações instaladas na BHRA.	29
Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do carbofurano.	34
Tabela 3 - Resultados de testes ecotoxicológicos do carbofurano.	37
Tabela 4 - Balanço hídrico para o plantio considerando ciclo de 140 dias, taxa de percolação 1,5mm dia ⁻¹ e precipitação ocorrida durante o período do experimento.	47
Tabela 5 - Médias mensais de precipitação pluviométrica observada entre os meses de outubro/2006 a março/2007 (mm).	64
Tabela 6 - Análise físico-química do solo realizada nas propriedade-RML e propriedade-RSB.	65
Tabela 7 - Coeficientes de determinação (R^2), equação da reta e faixa de trabalho para o carbofurano e 3 hidroxí-carbofurano.	75
Tabela 8 - Precisão instrumental para carbofurano: HPLC/UV.	76
Tabela 9 - Precisão instrumental para 3-hidroxí-carbofurano: HPLC/UV.	76
Tabela 10 - Dados do controle da curva de calibração do carbofurano e 3-hidroxí-carbofurano HPLC/UV.	77
Tabela 11 - Recuperações percentuais e coeficientes de variação do carbofurano: SPE/HPLC/UV.	78
Tabela 12 - Recuperações percentuais e coeficientes de variação do 3-hidroxí-carbofurano: SPE/HPLC/UV.	78
Tabela 13 - Valores encontrados das concentrações de carbofurano e respectivo pH da água referente as coletas realizadas entre os 5 e 30 DAA nos pontos: cancha-C; drenagem lateral-DL; e canal de drenagem principal-CD.	80
Tabela 14 - Valores encontrados das concentrações de carbofurano e respectivo pH referente as coletas realizadas entre os 5 e 30 DAA nos pontos: cancha-C (P7, P8 e P9); canal de drenagem para o canal de irrigação P5; e canal de drenagem para o rio CD-P6.	85
Tabela 15 - Valores encontrados das concentrações de carbofurano ($\mu\text{g L}^{-1}$) referentes ao canal de drenagem da propriedade-RSB para o rio São 87	87
Tabela 16 - Valores encontrados das concentrações de carbofurano ($\mu\text{g L}^{-1}$) no rio Mãe Luzia no ponto Sapiranga-RML.	90

Tabela 17 - Concentração de carbofurano ($\mu\text{g L}^{-1}$) no canal principal de drenagem (CD-P6) da propriedade-RML obtida pelos métodos HPLC-UV e CG-NPD nos períodos de amostragem: 1, 5 e 10DAA.	91
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

AQ - Areia Quartzosa

BHRA - Bacia Hidrográfica do Rio Araranguá

CASAN - Companhia de Abastecimento e Saneamento

CAS - *American Chemical Societ* (Sociedade Americana Química)

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral

CFN - Cromatografia em Fase Normal

CFR - Cromatografia em Fase Reversa

CLAE - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CIDASC - Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina

CG - Cromatografia Gasosa

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

CONSEMA - Conselho Estadual do Meio Ambiente

CV - Coeficiente Variação

CTAR - I - Comissão Técnica de Arroz Irrigado I

DAA - Dias após a aplicação

DL₅₀ - Dose da substância que provoca a morte de 50% da população exposta

CL₅₀ - Concentração da substância que provoca a morte de 50% da população exposta

CE₅₀ - Concentração da substância que provoca a imobilidade de 50% da população exposta

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

EPA - *Environmental Protection Agency* (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)

EPAGRI - Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina

EPI - Equipamento de Proteção Individual

ELL - Extração Líquido/líquido

FAO - *Food and Agriculture Organization* (Organização da Agricultura e Alimento das Nações Unidas)

FATMA - Fundação do Meio Ambiente

FM - Fase Móvel

FMC - *Corporation Manufacture* (FMC Química do Brasil Ltda)
g i.a. - gramas ingrediente ativo
HP - *Hewlett - Packard*
HPLC - *High-Performance Liquid Chromatographic*
IBAMA - Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Renováveis
INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia
IPAT - Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas
IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry* (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
LAO - Licença Ambiental de Operação
LMR - Limite Máximo de Resíduos
LOD - *Limit of Detection* (Limite de Detecção)
LOQ - *Limit of Quantification* (Limite de Quantificação)
LVE - Latossolo Vermelho Escuro
MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
M.O. - Matéria Orgânica
NPD - Detector Fósforo Nitrogênio
NOAEL - *No-observed-adverse-effect-level* (Maior nível no qual não se observam efeitos tóxicos)
OMS - Organização Mundial de Saúde estabelece
p.c. - peso corpóreo
RML - Rio Mãe Luzia
RSB - Rio São Bento
SPE - *Solid Phase Extration* (*Extração em fase sólida*)
UNESC - Universidade do Extremo Sul Catarinense
UV - Ultra Violeta
WHO - *World Health Organization* (Organização Mundial da Saúde)

RESUMO

A Bacia Hidrográfica do Rio Araranguá (BHRA) encontra-se comprometida principalmente no que se refere à qualidade e à quantidade de seus recursos hídricos. Entre as atividades antrópicas que contribuem para o atual estado de degradação ambiental, destaca-se significativamente a atividade de extração e a de beneficiamento de carvão mineral. A agricultura, sobretudo a cultura de arroz irrigado, em função da utilização intensiva de água e uso de agrotóxicos, é apontada por gerar efeitos danosos à qualidade da água. Entretanto, existem poucos estudos sobre o comportamento ambiental dos agrotóxicos no ecossistema dessa cultura. Este estudo teve como objetivo geral determinar o período de persistência do carbofurano e do metabólito 3-hidroxi-carbofurano em águas de lavouras de arroz irrigado, visando a avaliar a influência do resíduo desse inseticida na contaminação dos recursos hídricos, em especial da sub-bacia do rio Mãe Luzia pertencente à BHRA. Os objetivos específicos foram: adaptar uma metodologia de análise de resíduos de carbofurano e do metabólito 3-hidroxi-carbofurano por cromatografia líquida de alta eficiência; comparar o período de dissipação do carbofurano em águas de pH neutro e águas contaminadas pelo carvão com pH ácido e identificar os processos envolvidos na dissipação do carbofurano em meio aquoso em condições de campo. O estudo desenvolveu-se em duas propriedades agrícolas localizadas no município de Forquilha, SC. Uma das lavouras foi irrigada com água do rio Mãe Luzia (pH 3,5) (propriedade-RML) enquanto a outra utilizou água do rio São Bento (pH 6,5) (propriedade-RSB). A dosagem do inseticida carbofurano foi de 500 g i.a.ha⁻¹. As amostragens de água foram realizadas na lâmina d'água das canchas; canais de irrigação e drenagens; rios à montante e à jusante das drenagens e em poços e lago em torno das propriedades antes da aplicação do carbofurano e dias após a aplicação (DAA) com a seguinte frequência: 5; 10; 15; 20; 25; 30; 60 e 90 DAA. Para o ponto no rio Mãe Luzia, o qual representa todas as contribuições da sub-bacia Mãe Luzia (Sapiranga-RML), as coletas foram realizadas com frequência mensal, durante o período da safra. A metodologia de análise SPE/HPLC/UV adaptada para o estudo apresentou um limite de quantificação de método (LOQ) de 0,50 µg L⁻¹. A dissipação do carbofurano na lâmina d'água das canchas para ambas as lavouras ocorreu ao 10 DAA, em meio aquoso neutro e ácido, embora os processos envolvidos não tenham sido os mesmos. Para a propriedade-RML prevaleceu o processo de transporte por escoamento superficial e lixiviação, enquanto na propriedade-RSB, o processo de transformação química por hidrólise. A drenagem da propriedade-RML apresentou fluxo durante todo o período de amostragem e o maior valor de carbofurano detectado foi de 69,3 µg L⁻¹ após 24 horas de aplicação, estando ausente a detecção do resíduo aos 30 DAA. A drenagem da propriedade-RSB ocorreu somente aos 20 DAA, com detecção de resíduos de carbofurano abaixo do LOQ do método. No rio São Bento e Mãe Luzia não ocorreu a presença de resíduos de carbofurano à montante e à jusante das duas lavouras. Somente no ponto Sapiranga-RML, o rio Mãe Luzia apresentou concentração de 0,6 µg L⁻¹ em uma das amostragens realizadas durante a safra. O metabólito 3-hidroxi-carbofurano não foi detectado em todos os pontos amostrados.

PALAVRAS-CHAVE: água, qualidade, orizicultura, inseticida e cromatografia líquida.

ABSTRACT

The Araranguá River Hydrographic Basin (BHRA) is environmentally compromised especially regarding to water sources quality and quantity. Among anthropic activities that contribute to the present environmental degradation status, we can underline as a significant one the mineral coal exploitation and treatment. Agriculture, mainly irrigated rice crops, due to the intensive use of water and pesticides, is also considered as an important cause of damages to water quality. However, there are few studies about the environmental behavior in this crop ecosystem. This work general goal is to determine the period during which carbofuran and metabolite 3-hydroxi-carbofuran remain in irrigated rice crops in order to evaluate the influence of this pesticide residue in water source contamination, specially in the sub-basin of Mãe Luzia river, which integrates the BHRA. Specific objectives were: to adapt an analysis methodology of metabolite 3-hydroxi-carbofuran and carbofuran residues through high-efficiency liquid chromatography; to compare the carbofuran dissipation period in neutral pH water as well as in acid pH water contaminated by coal and: to identify the processes that act in the carbofuran dissipation in aqueous mean in field conditions. This study has been developed in two agricultural properties situated in Forquilha, a municipality situated in Santa Catarina State, Brazil. One of the crops has been irrigated with water got from Mãe Luzia river (pH 3,5) (RML - property) whereas the other has taken water from São Bento river (pH 6,5) (RSB - property). The amount of carbofuran pesticide applied were to 500 g i.a.ha⁻¹. The water samples have been collected in the rice squares water surface, irrigating and drainage channels, rivers situated up and down the drainages and in wells and lake around the properties before and some days after carbofuran application (DAA) with the follow frequency: 5;10;20;25;30;60 and 90 DAA. In the point of Mãe Luzia river to which converge all the Mãe Luzia river sub-basin contributions (Sapiranga - RML) samples were monthly collected during the harvest. The SPE/HPLC/UV analysis methodology of adapted for the study presented a limit of method quantification (LOQ) of 0,50 µg.L⁻¹. Carbofuran dissipation in water surface of the rice squares to both rice fields has occurred at 10 DAA in neutral and acid aqueous mean, although the processes involved have not been the same. For property-RML prevailed the process of transport by runoff and leaching, as for the property-RSB, the process of transformation by chemical hydrolysis. The RML - property drainage has flowed during all sampling period and the detected higher carbofuran value has been of 69,3 µg.L⁻¹, 24 hours after addition, being absent the residue 30 DAA. RSB - property drainage has occurred only 20 DAA with detected carbofuran residues inferior to LOQ of the method. In São Bento and Mãe Luzia river there were not any carbofuran residues up or down the two crops. Only in the Sapiranga-RML point Mãe Luzia river has shown a concentration of 0,6 µg.L⁻¹ in one of the samples collected during the harvest. Metabolite 3-hydroxi-carbofuran has not been detected in none of the sampled points.

KEY-WORDS: water, quality, rice crop, pesticide, liquid chromatography

1 INTRODUÇÃO

A produção de arroz irrigado no Estado de Santa Catarina (SC) ocupa o segundo lugar no país, com uma produção anual de 1,099 milhão de toneladas, e uma produtividade de $7,05 \text{ t ha}^{-1}$ valor correspondente a 155,90 mil ha de área ocupada (CONAB, 2006). A Bacia Hidrográfica do Rio Araranguá (BHRA) representa 59,07 mil ha da área total ocupada no Estado por esta cultura, sendo em torno de 50% deste valor corresponde à sub-bacia do rio Mãe Luzia. Apesar da queda do preço praticado na comercialização do arroz nos últimos dez anos, ainda se torna atrativa a atividade desta cultura. A produção total do estado de SC, a qual tem se mantido estável, na safra de 2006/2007 foi 1,134 milhão de toneladas (CONAB, 2007). Entretanto, em função da utilização intensiva de água e uso de agrotóxicos, esta atividade agrícola é apontada por gerar riscos ambientais.

Estima-se que cerca de 470 milhões de m^3 de água são retirados da BHRA por safra para a irrigação das lavouras. Em decorrência desse uso expressivo, a BHRA apresenta sérios conflitos entre a demanda e a disponibilidade de água, afetando a sustentabilidade dessa bacia. Este cenário não se refere somente à quantidade de água disponível, mas também à sua qualidade, pois grande parte dos recursos hídricos pertencentes à referida bacia estão comprometidos. Entre as diversas atividades antrópicas que contribuem para o atual estado de degradação ambiental, a atividade de extração e beneficiamento de carvão mineral é a mais significativa, apresentando em alguns cursos d'água na região carbonífera, em especial no rio Mãe Luzia, o pH ácido (3,5), bem como a presença expressiva de metais, tais como: ferro, manganês e zinco (IPAT/UNESCO, 2000). Por outro lado, a agricultura, sobretudo a cultura de arroz irrigado, também contribui para o comprometimento ambiental, embora ainda seja uma problemática pouco estudada.

Na cultura de arroz irrigado é comum a ocorrência do inseto-praga *Oryzophagos oryzae* cujas larvas são popularmente conhecidas por “bicheira-da-raiz”, de ocorrência generalizada no Sul do estado de Santa Catarina. Para o controle, o inseticida mais utilizado é do princípio ativo do grupo químico carbamato, dentre estes, o carbofurano. Conforme recomendações da EPAGRI (2005), a dose recomendada deste produto para a formulação Furadan 50G é de $10,0$ a $15,0 \text{ kg ha}^{-1}$, ou seja, 500 a $750 \text{ g i.a. ha}^{-1}$ (grama ingrediente ativo). Tomando como base 500 g i.a. , são aplicados, em média, 29 mil kg de carbofurano em campos pertencentes a BHRA por safra (ano). Este produto apresenta classificação toxicológica III - medianamente tóxico e classificação ambiental II - produto muito perigoso ao meio ambiente (ANVISA, 2006). A Organização Mundial de Saúde (OMS) estabelece $7,0$

$\mu\text{g L}^{-1}$ como padrão de tolerância do carbofurano para água potável (WHO, 1998). Monitoramentos da qualidade da água em bacias hidrográficas de Santa Catarina detectaram valores de 23,97 e 122,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ de resíduos de carbofurano (GICQUEL e LEÃO, 1997; DESCHAMPS *et al.*, 2003). Portanto, torna-se importante a busca por uma orizicultura sustentável, sob o ponto de vista não apenas econômico, mas também social e ambiental.

Embora as questões apresentadas, por um lado a problemática ambiental, por outro e a importância da cultura de arroz para Santa Catarina, sobretudo na BHRA, existem poucos estudos sobre o comportamento ambiental dos agrotóxicos no ecossistema dessa cultura. Com relação ao carbofurano destacam-se o “Estudo de Dissipação do Carbofurano na Água e no Sedimento” realizado por Mattos (2001); “Previsão do Comportamento Ambiental” realizado por Plese (2005) e “Monitoramento de resíduos de carbofurano em área de produção de arroz irrigado” realizado por Santiago (2001). Salienta-se que o comportamento deste inseticida em meio aquoso ácido, das referências bibliográficas pesquisadas, somente foi observado em estudos de laboratório (BAILEY *et al.*, 1996).

Este trabalho partiu da hipótese da existência de resíduos de carbofurano em águas de drenagens de lavoura de arroz irrigado, bem como, o possível risco de contaminação de recursos hídricos superficiais. Logo, estudou-se o período de persistência do inseticida carbofurano e seu metabólito 3-hidroxi-carbofurano em águas de duas lavouras de arroz irrigado cultivadas no sistema pré-germinado, sendo que uma foi irrigada com água de caráter ácido, comprometida qualitativamente principalmente pelas atividades de mineração de carvão (rio Mãe Luzia), e a outra sem esta contribuição (rio São Bento). Através desse estudo, buscou-se avaliar as práticas empregadas para o cultivo do arroz irrigado na região, estariam ou não liberando resíduos de carbofurano para fora da lavoura, e qual a influência destes sobre os recursos hídricos, em especial na sub-bacia do rio Mãe Luzia. Por meio desta avaliação espera-se poder contribuir para a definição de práticas adequadas de manejo nas áreas de drenagem, bem como auxiliar na definição de programas de fiscalização, monitoramento e gerenciamento na BHRA.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Determinar o período de persistência do carbofurano e do metabólito 3-hidroxi-carbofurano em águas de lavouras de arroz irrigado, visando a avaliar a influência do resíduo desse inseticida na contaminação dos recursos hídricos, em especial da sub-bacia do rio Mãe Luzia pertencente à Bacia Hidrográfica do Rio Araranguá.

2.2 Objetivos específicos

- Adaptar uma metodologia de análise de resíduos de carbofurano e do metabólito 3-hidroxi-carbofurano por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC);
- Comparar a persistência do carbofurano em águas de pH neutro e águas contaminadas pelo carvão com pH ácido;
- Identificar os processos envolvidos na dissipação do carbofurano em meio aquoso em condições de campo.

3 CARACTERÍSTICAS GERAIS DA ÁREA DE ESTUDO

A Bacia Hidrográfica do Rio Araranguá (BHRA) é integrante da 10ª região hidrográfica do estado de Santa Catarina. Está localizada no sul do Estado, através das coordenadas geográficas 28°40'00'' a 29°10'00'' LS e longitudes 49°20'00'' a 50°00'00'' LW, ocupando uma área de 3.020 km² (Figura 1) em dezesseis municípios da região (SANTA CATARINA, 1997a).

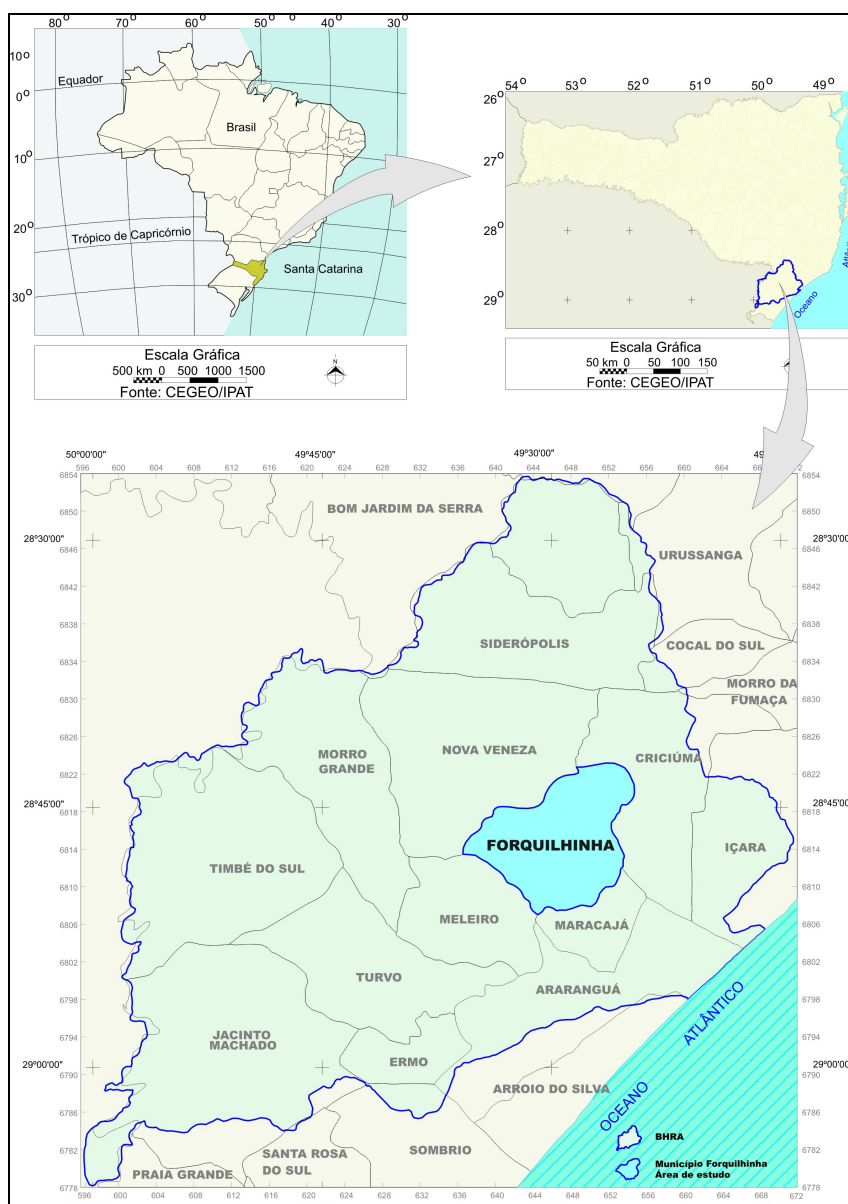


Figura 1 - Mapa da Bacia Hidrográfica do rio Araranguá destacando o município onde a área de estudo está instalada - Centro de Cartografia - IPAT/UNESC.

Alexandre (2000) considerou a BHRA como um sistema hídrico, que por sua vez foi subdividida em sete subsistemas: das escarpas da Serra geral; das águas subterrâneas; do

rio Itoupava; do rio Mãe Luzia; do rio dos Porcos; do baixo vale do rio Araranguá; e lacustre. Esta subdivisão foi realizada de acordo com a homogeneidade da área, principalmente no que se refere ao uso da terra e da água. As distribuições dos setores horizontais na área da bacia são apresentadas na Figura 2.

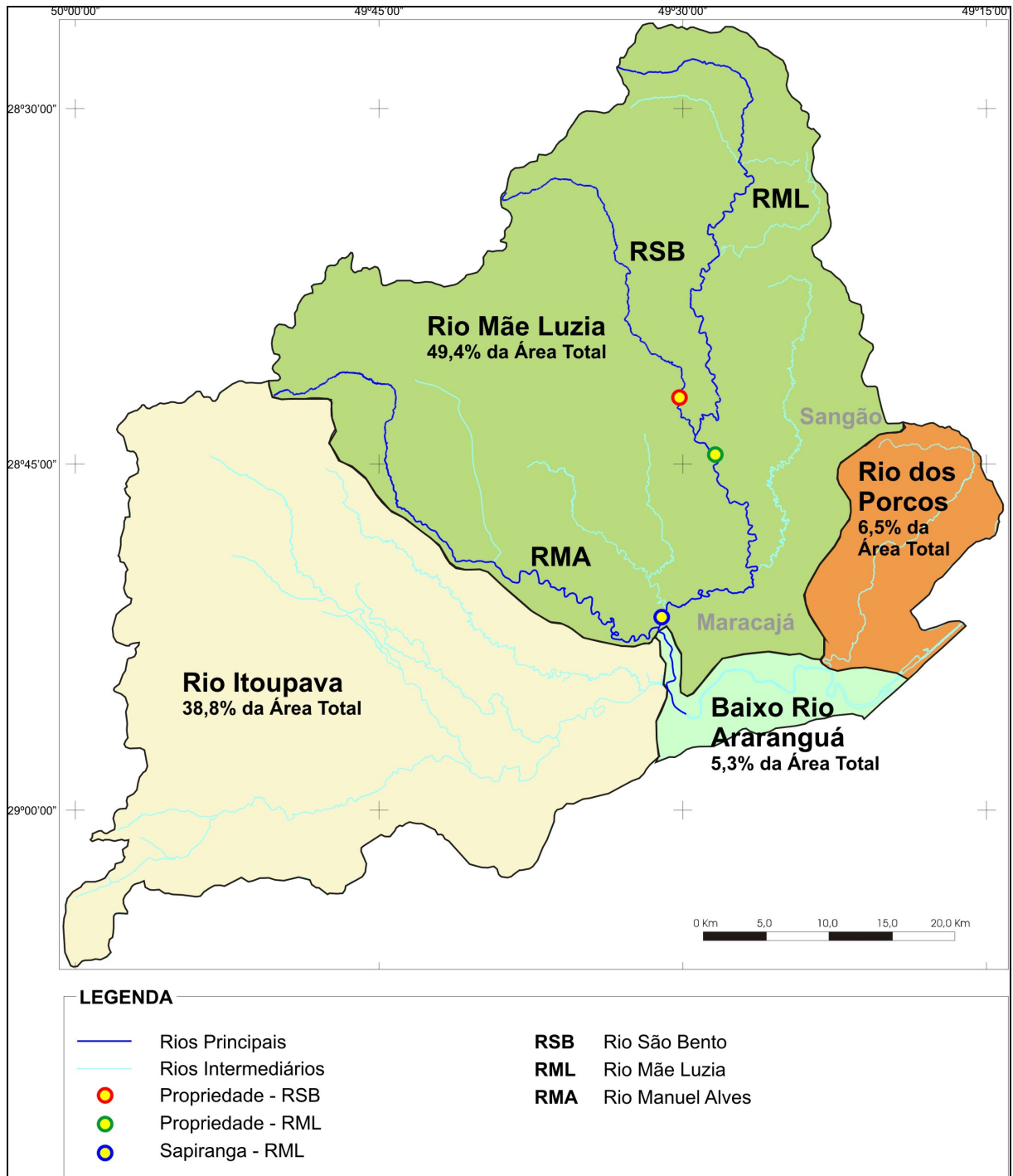


Figura 2 - Mapa da Bacia Hidrográfica do rio Araranguá destacando seus subsistemas e as áreas estudadas - Centro de Cartografia - IPAT/UNESC.

Os recursos hídricos desta bacia não possuem enquadramento¹ de acordo com a Resolução² nº 20 de 18/06/1986 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Entretanto, dois estudos realizados sobre a “Disponibilidade das Águas Superficiais” (SANTA CATARINA, 1997b) e “Análise integrada da qualidade das águas na bacia do rio Araranguá” (ALEXANDRE, 2000), relacionam a qualidade das águas com as condições de uso de cada corpo d’água.

O diagnóstico geral das bacias hidrográficas de Santa Catarina inclui a BHRA como uma das regiões com áreas críticas à disponibilidade hídrica e da qualidade das águas (SANTA CATARINA, 1997a). Em concordância, Alexandre (2000) destaca a BHRA como uma das bacias de Santa Catarina que reúne os mais complexos problemas ambientais. Estudo recente sobre o “Panorama dos recursos hídricos de Santa Catarina” apresenta a mesma situação, ou seja, coloca a BHRA, entre as duas das bacias hidrográficas do Estado, com sustentabilidade comprometida. Os indicadores que levaram a esta classificação foram: balanço hídrico entre disponibilidade e demanda; qualidade de água e situação econômica (SANTA CATARINA, 2007).

Entre as principais atividades antrópicas que alteram a condição ambiental na área estão: a extração e beneficiamento de carvão mineral e a agricultura, principalmente a atividade de arroz irrigado (orizicultura). A atividade carbonífera comprometeu diretamente a qualidade das águas das sub-bacias dos rios Mãe Luzia e dos Porcos e conseqüentemente o rio Araranguá, tornando-as impróprias para diversos usos. A agricultura é responsável por uma extensa área, onde a erradicação da vegetação nativa, inclusive da mata ciliar, é substituída principalmente por arroz e fumo (ALEXANDRE, 2000). Cerca de 59 mil hectares de área da bacia estão ocupados pelo plantio de arroz irrigado (EPAGRI, 2006).

Santa Catarina (2007) aponta a irrigação como um dos principais usos dos recursos hídricos do Estado, sendo que 42% do total de água estimada para irrigação são atribuídos a cultura de arroz irrigado, sobretudo na BHRA. Estima-se que em média 470 milhões³ de m³ de água são utilizados por safra para irrigação da cultura de arroz (água de rios e precipitação pluviométrica). Esta atividade poderá ocasionar um desequilíbrio do sistema hidrológico: aumentando a evaporação; reduzindo a infiltração e a vazão dos rios. Da mesma

¹ Enquadramento: Estabelecimento de meta ou objetivo de qualidade de água (Classe) a ser, obrigatoriamente alcançada ou mantida em um segmento de corpo de água, de acordo com os usos preponderantes pretendidos, ao longo do tempo;

² Resolução CONAMA Nº 20 de 18/06/86. Dispõe sobre a classificação de corpos de água de acordo com seu uso, substituída pela Resolução nº 357, de 17 de março de 2005;

³ Cálculo baseado nos dados do consumo previsto de 8 mil m³ ha⁻¹ (EPAGRI, 2005).

forma poderá comprometer a qualidade das águas, através do aumento de sais dissolvidos, material em suspensão e a possibilidade da presença de resíduos de agrotóxicos.

Além das atividades econômicas, aspectos de ordem natural também refletem na questão das águas dessa bacia (ALEXANDRE, 2000). Destaca-se a situação geográfica, uma vez que a bacia encontra-se entre a escarpa do Planalto Sul Brasileiro, conhecido como Serra Geral, e o Oceano Atlântico, numa faixa de aproximadamente 50 km de largura. O relevo com grandes amplitudes faz com que a bacia apresente elevações com mais de 1.000 m de altura, fornecendo sedimentos para a planície. Praticamente 2/3 de sua área constituem a planície costeira e 1/3 distribui-se entre as cotas de 200 e 1500 metros, onde os processos erosivos encontram-se em intensa atividade.

3.1 Qualidade dos Recursos Hídricos Superficiais - Sub-bacia rio Mãe Luzia

O rio Mãe Luzia, principal formador da sub-bacia rio Mãe Luzia, tem suas nascentes nas escarpas, com disposição e direção N-S. Possui como afluentes mais importantes os rios: Guarapari /São Bento, Manuel Alves e do Cedro pela margem direita e Fiorita e Sangão pela margem esquerda (ALEXANDRE, 2000). Esta sub-bacia contribui com uma área de 49,4% para a formação da área de 3.020 km² correspondente a toda bacia (Figura 2).

3.1.1 Rio Mãe Luzia

O rio Mãe Luzia bem como seus afluentes, rios Fiorita e Sangão, encontram-se com a qualidade das águas comprometida praticamente em toda sua extensão pelas atividades de mineração de carvão, não apresentando qualquer condição de uso (SANTA CATARINA, 1997b; ALEXANDRE, 2000). Em suas nascentes, possuem águas próprias para consumo humano, porém a partir das áreas de mineração torna visível o efeito causado por esta atividade. Em determinados trechos encontram-se valores de pH < 3,0, conseqüentemente elevada acidez e presença de metais. Mesmo com vários programas de recuperação ambiental já realizados e em desenvolvimento, pouco se observa na melhoria da qualidade dessas águas. Resultados do estudo que vem sendo desenvolvido pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), revelam que o rio Mãe Luzia em sua nascente apresenta pH em torno de 7,3 e em locais próximos às áreas de lavra e beneficiamento de carvão mineral, o pH varia de 3,0 a 3,8; acidez de 40 a 133 mg L⁻¹; sulfato 90 a 240 mg L⁻¹; ferro total de 2 a 12 mg L⁻¹ e manganês 0,6 a 1,7 mg L⁻¹.

É comum na região encontrar lavouras de arroz sendo irrigadas com águas do rio Mãe Luzia, quando estas propriedades não têm acesso a água de qualidade. Estima-se que em torno de 4,15 mil hectares, entre os municípios de Maracajá, Forquilha e Nova Veneza, fazem uso deste recurso (LUCIETTI, 2007a). É o caso da lavoura propriedade-RML, da presente pesquisa, localizada no município de Forquilha nas coordenadas 22J.0648380, UTM 6818402 e altitude:20, ocupando uma área de 14,5 ha, representada na Figura 2.

Na proximidade da foz do rio Mãe Luzia, após receber a contribuição do rio Manuel Alves, o mesmo ainda se apresenta impactado pela atividade carbonífera, com pH variando entre 3,5 - 4,0. Neste ponto, além da contribuição da mineração de carvão, recebe também a contribuição da orizicultura, principalmente aquela desenvolvida na área drenada pelo rio Manuel Alves (ALEXANDRE, 2000).

A confluência entre o rios Mãe Luzia e o Itoupava (sub-bacia Itoupava) tem-se a formação do rio Araranguá o qual apresenta comportamento estuarino. A pesca que deveria ser abundante nesse trecho do rio encontra-se seriamente comprometida. Além da poluição proveniente da mineração de carvão na sub-bacia rio Mãe Luzia, a ocorrência da orizicultura por toda a planície da bacia (Figura 3), bem com a instalação de área urbana, inclusive em locais de domínio de mata ciliar, comprometem a vida aquática dessa bacia (ALEXANDRE, 2000).



Figura 3 - Ambiente estuarino do rio Araranguá. Foto de autoria de Tadeu dos Santos.

3.1.2 Rio São Bento/Guarapari

Afluente da margem direita do rio Mãe Luzia, o rio São Bento/Guarapari compõe uma bacia hidrográfica adjacente à do rio do Cedro, drenando, contudo, uma porção mais expressiva da escarpa da Serra Geral (KREBS, 2004). Percorre 40 Km até a confluência com o rio Mãe Luzia (ALEXANDRE, 2000).

A ocorrência de conflitos de uso da água gerados na BHRA, basicamente se deu pela contaminação através do carvão impossibilitando o uso da maioria dos recursos hídricos. Além da falta de qualidade, houve redução na quantidade de água devido ao elevado consumo pela cultura de arroz irrigado, chegando a comprometer o abastecimento público. A solução, para este problema foi a construção de uma barragem localizada no rio São Bento. De acordo com a Companhia Catarinense de Águas e Saneamento - CASAN (2005), o benefício principal deste empreendimento é a garantia de abastecimento de água de qualidade para mais de 300 mil habitantes, atendendo os municípios de Criciúma, Forquilha, Nova Veneza, Maracajá e parte de Içara. A orizicultura é outra beneficiada pela barragem do rio São Bento, onde cerca de 5,30 mil hectares são irrigados com estas águas (LUCIETTI, 2007b). A lavoura propriedade-RSB, do presente estudo, com área de 9,1ha, localizada no município de Forquilha nas coordenadas 22J.0646586, UTM 6821511 e altitude: 28, representada na Figura 2, também é abastecida por esta barragem, através da captação Associação São Miguel.

De acordo com o previsto na Resolução n°. 20/86 do CONAMA para os parâmetros analisados na estação da barragem, este recurso hídrico obteve Classe I (ALEXANDRE, 2000).

3.1.3 Rio Manuel Alves

O rio Manuel Alves consiste no mais importante afluente da margem direita do RML, drena uma extensa porção da escarpa da Serra Geral (KREBS, 2004). Os principais usos são: o abastecimento público do município de Meleiro e a orizicultura, onde se localizam 11,54 mil hectares de área cultivada com arroz irrigado (MARTINS, 2007). Estima-se que essa atividade consome 92,32 milhões de m³ de água por safra. Devido a sérios conflitos em função de uso da água nos meses que antecedem e durante o plantio de arroz, tem-se avaliado a necessidade da construção de uma barragem no rio Salto.

Este rio não apresenta contaminação pela mineração de carvão, entretanto recebe intensa contribuição de atividades agrícolas e da suinocultura (SANTA CATARINA, 1997b).

Em três pontos monitorados, dois apresentaram águas em condição de uso segundo a Resolução nº 20/86 do CONAMA, como Classe I. O terceiro, mais próximo à foz com o RML apresentou Classe II com relação aos parâmetros analisados (ALEXANDRE, 2000), porém não foi avaliada a presença de agrotóxicos. Considerando que são intensas as atividades agrícolas na BHRA, existe a hipótese de que os recursos hídricos possam apresentar resíduos de agrotóxicos. Em função disso, no estudo realizado por Santa Catarina (1997b) foram selecionados 16 pontos distribuídos no centro-oeste da BHRA para análise de compostos organoclorados, sendo estes previstos na referida Resolução. Embora não tenha sido detectado nenhum destes compostos, os autores reforçam a necessidade da implementação de um programa de monitoramento, com um período de duração mínima de 12 meses. Dados mais concretos sobre a real qualidade dos recursos hídricos são obtidos quando se faz uma pesquisa dos possíveis contaminantes inseridos na área de estudo, não só visando atender uma legislação. Neste sentido Deschamps *et al.* (2003), realizaram um monitoramento de resíduos de agrotóxicos utilizados na cultura de arroz irrigado, em sete bacias hidrográficas de Santa Catarina. Dentre os agrotóxicos investigados, a presença do inseticida carbufurano e do metabólito 3-hidroxi-carbofurano, em áreas de drenagem, foi detectado somente em duas das bacias hidrográficas monitoradas, não sendo detectado na BHRA.

3.2 Vulnerabilidade dos Aquíferos - Bacia do Rio Araranguá

O conhecimento da vulnerabilidade natural dos aquíferos e possíveis riscos de contaminação de águas subterrâneas se faz necessário para um sistema de gestão de recursos hídricos. No caso da BHRA, estas informações são ainda mais relevantes tendo em vista que os recursos hídricos superficiais estão seriamente comprometidos. Este estudo foi realizado por Krebs (2004), onde sua pesquisa com relação à carga difusa da cultura de arroz irrigado conclui que:

1) Entre os aquíferos pertencentes à BHRA, o sistema de aquífero relacionado aos depósitos de leques aluviais, possui a maior distribuição em área, perfazendo um total de 1088 km². Praticamente toda cultura de arroz irrigado, instalada nesta bacia hidrográfica encontra-se sobre este sistema de aquífero. A formação geológica, deste aquífero é constituída desde material grosso, como seixos, cascalhos, a areno-argilosa com formação de lamias, resultantes da ação de intemperismo e processos aluviais. A espessura, extensão e granulometria são bastante variadas, os quais irão depender de sua formação geológica e posição topográfica. Nas encostas onde é constituído basicamente de material grosso, lhe confere uma alta permeabilidade, à medida que se aproxima da planície, a tendência de ocorrer a formação de

uma matriz “formação da lama” através de material mais fino, como silto, argilas e matéria orgânica. Esta matriz, então funciona como uma proteção ao aquífero. Enquanto na região em que ocorre esta formação o aquífero é classificado como confinado e nas encostas, em função da elevada permeabilidade e a falta desta proteção, o aquífero é considerado livre.

2) A vulnerabilidade natural dos aquíferos é baseada no fato de que o meio físico possui características capazes de atenuar ou proteger a água disposta no subsolo das cargas contaminantes, sejam naturais ou de contribuição humana. Para esta análise o referido autor utilizou o método (GOD), o qual consiste num sistema de classificação envolvendo a indexação de parâmetros em três fases diferentes. A primeira é a caracterização do tipo de aquífero, confinado ou livre, indexado dentro de uma faixa de variação de 0 a 1. A segunda etapa é avaliar a camada acima da zona saturada. São considerados os parâmetros: porosidade, permeabilidade, conteúdo de umidade e retenção específica da zona não saturada. Por último, para o caso de aquíferos livres, é determinada a profundidade do nível freático, e no caso de aquíferos confinados deve ser determinado a profundidade da capa confinante. Com base nesta metodologia Krebs (2004) concluiu que o aquífero formado por depósito de leques aluviais apresenta vulnerabilidade natural que varia de moderada à extrema, como pode ser verificado na Figura 4.

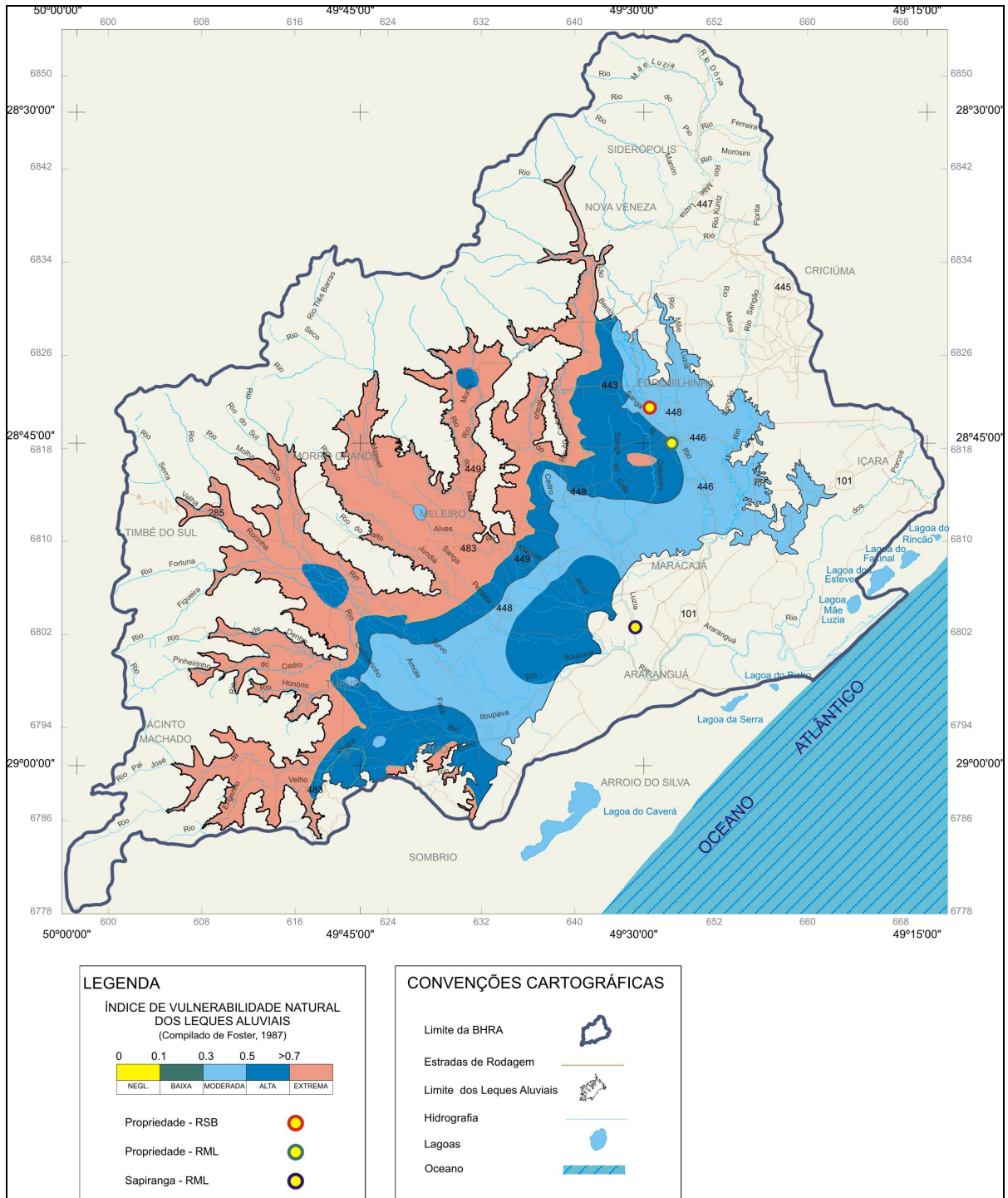


Figura 4 - Mapa de Vulnerabilidade Natural dos Leques Aluviais da Bacia Hidrográfica do Rio Araranguá destacando as áreas de estudo (adaptado de Krebs, 2004).

3) Em suas porções mais baixas, a vulnerabilidade é moderada. Isto se deve ao fato de que nestas porções os leques possuem uma cobertura de material siltico-argiloso (matriz). Na porção média destes depósitos de leques, ocorre uma faixa onde a vulnerabilidade é alta, em decorrência da cobertura pouco espessa e da alta densidade de drenagem. Em suas áreas próximas às encostas, apresentam extrema vulnerabilidade em

função da alta permeabilidade do solo. Cabe ressaltar-se que nestas porções com gradientes topográficos mais elevados se processa a recarga deste aquífero.

4) O risco de poluição das águas subterrâneas é conceituado como a interação entre os fatores carga poluente x vulnerabilidade natural à poluição do aquífero. O risco potencial mais alto relaciona-se às cargas difusas, oriundas dos agrotóxicos e fertilizantes utilizados de maneira extensiva nesta bacia, no domínio dos Leques Aluviais, para a orizicultura.

5) Além do seu próprio risco este sistema pode causar contaminação em aquíferos considerados profundos. Como é o caso do sistema de aquífero Rio Bonito, no município de Maracajá, onde ocorre conexão entre os dois sistemas. Mais agravante ainda é no município de Jacinto Machado, onde os Leques Aluviais apresentam extrema vulnerabilidade em determinado ponto em ocorrência da conexão ao aquífero Guarani.

As lavouras propriedade-RML e propriedade-RSB estão localizadas em áreas que apresentam de moderada a elevada vulnerabilidade, conforme a classificação do mapa de Vulnerabilidade Natural dos Leques Aluviais (Figura 4). Em áreas mais elevadas onde ocorrem pontos de recarga, as culturas de arroz ali instaladas lhes conferem um alto risco de contaminação para este aquífero. A maior probabilidade de poluição das águas subterrâneas está relacionada principalmente aos aquíferos não confinados, ou seja, livres cujo nível freático é raso, característica em grande parte do aquífero Leques Aluviais.

3.3 Parâmetros climáticos da bacia

Os parâmetros que caracterizam o clima de uma região, tais como: temperatura; precipitação; umidade relativa; pressão atmosférica e velocidade do vento são influenciados por vários fatores, destacando a radiação solar, latitude, altitude, continentalidade, massas de ar e correntes oceânicas (BACK, 1999). A situação geográfica da BHRA tem grande influência no seu clima. Como já mencionado esta apresenta uma variação brusca em sua altitude. Praticamente 2/3 de sua área constituem a planície costeira com altitude inferior a 100 metros, entretanto 1/3 distribuem-se entre as cotas de 200 e 1500 metros, do sopé da escarpa até o seu topo. Esta variação leva a precipitação com regimes torrenciais e afeta sua espacialidade. A temperatura diminui 6,5°C para cada km com a altitude de 0,65°C/100m (MONTEIRO, 2001). O Clima da região Sul de Santa Catarina é classificado como mesotérmico úmido com umidade relativa em torno de 80%, sendo que entre novembro e dezembro apresenta umidade mais baixa. A temperatura média anual varia de 15 a 19,3 °C, com média das mínimas de 12,0 a 15,1°C e a média das máximas entre 23,4 a 25,9 °C

(EPAGRI, 1999). É influenciada pelas massas de ar tropicais de verão e polares de inverno e ainda com interferências significativas da Serra Geral e do Atlântico (MONTEIRO, 2007).

O litoral sul do estado apresenta-se com valores de precipitação total anual variando de 1.220 a 1.660 mm, com um total de dias de chuva entre 98 e 150 dias (EPAGRI, 1999). De acordo com Monteiro (2007), em locais como nas proximidades da barragem do São Bento e nos municípios de Timbé do Sul e Praia Grande, os totais anuais ficam em torno de 2000 mm, com maior frequência no verão. Esta ocorrência se deve ao efeito das escarpas da Serra sobre as nuvens, tornando-as mais persistentes, e conseqüentemente, chovendo mais. Climatologicamente é comum diminuir a instabilidade da primavera entre a segunda quinzena de novembro e primeira de dezembro, portanto é um período que até, às vezes, ocorrem pequenas estiagens (MONTEIRO, 2001). Situações atípicas foram observadas na estação meteorológica de Urussanga, ou seja, à ocorrência da intensidade de chuvas equivalente a 148% em novembro/2006, índice este, acima da média no mesmo período. Por outro lado, no mês de dezembro a intensidade de chuvas foi menor, correspondendo a 35% do normal (MONTEIRO, 2007).

Na Tabela 1 é apresentado o histórico sobre as precipitações observadas em algumas estações localizadas na BHRA.

Tabela 1 - Médias mensais e anuais de precipitação pluviométrica (mm) nas estações instaladas na BHRA.

Estação	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez	Anual
Araranguá	125	128	126	88	76	86	76	104	120	131	110	137	1318
Forquilha	153	183	162	101	87	82	98	111	131	126	115	132	1604
Foz M. Alves	196	177	140	105	102	96	120	107	127	149	133	153	1739
Meleiro	178	196	158	102	83	87	94	108	137	127	113	142	1652
Timbé do Sul	232	261	193	123	112	102	126	149	148	178	173	199	2162
Urussanga	201	204	161	104	94	85	92	109	128	131	122	145	1707
B. São Bento	249	253	176	116	128	91	111	78	165	169	154	173	1863

Fonte: Adaptado de Monteiro (2007).

3.4 Caracterização do solo da bacia

Os solos cultivados com arroz irrigado na BHRA são classificados como cambissolos háplicos e gleissolos háplicos. Ambos são constituídos por minerais sendo que os cambissolos apresentam horizonte B incipiente (fraco, em formação) e os gleissolos horizonte glei imediatamente abaixo do horizonte A (EMBRAPA, 1999). São formados por processos aluviais e intemperismo, com ocorrência em ambientes mais secos e posições mais elevadas para os cambissolos, enquanto os gleissolos em áreas alagadas e topografias mais baixas. Apresentam uma textura, com pouca variação, entre 40-45% de argila para os cambissolos estendendo um pouco mais para os gleissolo em torno de 55%. A diferença maior está na permeabilidade devido ao processo de formação. O cambissolo, embora tenha sua estrutura ainda em formação, possui maior permeabilidade que os gleissolos, que possuem estrutura maciça. A espessura dos horizontes varia em função da topografia.

Particularmente nas áreas onde estão instaladas as culturas de arroz, ocorre o revolvimento da superfície do solo para nivelamento do terreno, necessário ao tipo de cultivo, com isto há a mistura dos dois solos. Acrescenta-se ainda que a cada novo ciclo da cultura é necessário novamente o preparo do solo. Nesta etapa, a desestruturação das partículas é intensificada tornando o solo com menor permeabilidade (EPAGRI, 2005).

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Uso de agrotóxicos na orizicultura

A Lei Federal nº 7802 de 1989 - Agrotóxicos e Afins - trata o termo agrotóxico como “Os produtos e os agentes de processos físicos químicos ou biológicos destinados ao uso nos setores de produção no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas nas pastagens na proteção de florestas nativas ou implantadas e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos”. Na agricultura, refere-se a herbicidas, inseticidas, fungicidas e nematicidas (BRASIL, 1989; FAO, 1996).

De acordo com a Lei Federal de Agrotóxicos, estes só poderão ser produzidos, manipulados, importados, exportados, comercializados e utilizados no território nacional se previamente registrados no órgão federal competente, atendidas as diretrizes e exigências dos órgãos federais responsáveis pelos setores de agricultura, saúde e meio ambiente. O Decreto Federal nº 4074/2002 (BRASIL, 2002) da Lei Federal 7802/1989 - reza que, parte integrante do registro de qualquer produto novo e para reavaliação dos já existentes no mercado, o Ministério da Saúde através da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) deverá realizar uma avaliação toxicológica do produto, baseada na Portaria nº 03/MS/SNVS, de 16/01/1992 (BRASIL, 1992). Outro requisito é a avaliação de risco ambiental dos agrotóxicos, estabelecendo suas classificações quanto ao potencial de periculosidade ambiental. Cabe ao Ministério do Meio Ambiente através do Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Renováveis (IBAMA) com o uso da Portaria nº 84, 15/10/1996 fazer esta análise (BRASIL, 1996). O registro do agrotóxico é então efetuado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).

O Decreto Estadual nº 1.900 de 12 de dezembro de 2000, que regulamenta a Lei nº 11.069 de 29 de dezembro de 1998 sobre Agrotóxicos no estado de Santa Catarina, estabelece competências às Secretarias do Estado do Desenvolvimento Rural e Agricultura, Saúde e Meio Ambiente no controle da produção, comércio, uso, transporte e armazenamento de agrotóxicos, visando à proteção da saúde humana do meio ambiente. Atualmente a comercialização dos agrotóxicos no Estado é controlada pela Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina (CIDASC), através de um balanço sobre a compra e venda destes produtos comercializados pelas agropecuárias. Qualquer produto vendido deve constar em seu balanço no receituário agrônomo. Conforme Legislação

Estadual os agrotóxicos comercializados no Estado além do registro no MAPA, devem apresentar cadastro na Secretaria de Estado do Desenvolvimento Rural e Agricultura conforme Lei nº 11.069 de 29 de dezembro de 1998 (SANTA CATARINA, 1998).

A Resolução CONSEMA nº 01/2006 (Conselho Estadual do Meio Ambiente) que aprovou a “Listagem das Atividades Consideradas Potencialmente Causadoras de Degradação Ambiental” passíveis de licenciamento ambiental pela Fundação do Meio Ambiente (FATMA) insere a atividade de orizicultura nesta listagem. A Instrução Normativa (IN - 12) que instrui o licenciamento ambiental para a referida atividade prevê como requisitos necessários para a Licença Ambiental de Operação (LAO), vistoria da área para constatar a eficiência do sistema de manejo das águas, bem como apresentar o receituário agrônômico dos produtos utilizados (CONSEMA, 2006; FATMA, 2006).

Apesar das legislações vigentes, verifica-se que em muitas situações a falta de controle na comercialização e a falta de conhecimentos aos critérios que devem ser adotados durante o uso de agrotóxicos, possam estar comprometendo a saúde humana e o meio ambiente.

O manejo da cultura de arroz irrigado no Estado deve ser realizado conforme recomendações da Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina (EPAGRI, 2005). Neste sistema a semeadura ocorre em solo inundado, canchas ou quadras niveladas, com sementes pré-germinadas. O sistema em áreas alagadas tem a vantagem na redução de ocorrência de plantas daninhas, entretanto, propicia o aparecimento de outras pragas. A cultura é caracterizada por monocultura, ou seja, não há rotação com outras culturas. Em decorrência disso, observa-se um aumento na incidência de pragas, como exemplo, a elevação da população dos insetos *Oryzophagus oryzae* (bicheira-da-raiz) e *Tibraca limbativentris* (percevejo do colmo) conforme, Comissão Técnica de Arroz Irrigado I (CTAR I, 2005). O manejo de inseto-pragas e plantas daninhas é realizado de forma integrada conforme recomendações da Epagri, porém o uso de produtos químicos é fundamental no controle.

Para o controle do inseto-praga *Oryzophagos oryzae* cujas larvas são popularmente conhecidas por “bicheira-da-raiz”, o inseticida mais utilizado é do princípio ativo do grupo químico carbamato, dentre estes, o carbofurano. Este produto age sobre o sistema nervoso central da praga e interrompe a ação da enzima acetilcolinesterase que atua na degradação do neurotransmissor acetilcolina, após a transmissão do impulso nervoso. Se a enzima é inibida pelo inseticida, ocorre hiper excitabilidade nervosa, o que ocasiona tremores, convulsões e morte da praga (FMC, 1976).

A dose recomendada deste produto para a formulação Furadan 50G é de 10,0 a 15,0 kg.ha⁻¹ e para formulação Furadan 100G de 5,0 a 7,5 kg.ha⁻¹, ou seja, 500 a 750 g.i.a.⁴ ha⁻¹, Epagri (2005). A aplicação do inseticida deve ser feita após inundação e/ou aparecimento das pragas com equipamento manual, terrestre ou aéreo. A Anvisa (2006) recomenda manter a lâmina d'água fechada por 48 horas após a aplicação.

4.2 Inseticida Carbofurano

Conforme recomendações da Anvisa (2007) o inseticida carbofurano é largamente empregado em diversas culturas tais como: café, algodão, arroz irrigado, repolho, amendoim, trigo, cana de açúcar, milho, alface, batata, tomate, tabaco, uva, trigo e milho no controle de diversas pragas. Os produtos comerciais com ingrediente ativo carbofurano mais utilizados na cultura de arroz irrigado são Furadan 50 G (contendo 5% do ingrediente ativo) e Furadan 100G (10%) em formulações granuladas, comercializadas pela FMC Química do Brasil Ltda.

O Furadan 100 G (registro MAPA: 2088591) e o Furadan 50 G (registro MAPA: 0468590) apresentam classificação toxicológica III - medianamente tóxico e classificação ambiental II - produto muito perigoso ao meio ambiente (ANVISA, 2006).

4.2.1 Propriedades físico-químicas

O carbofurano é um inseticida nematicida sistêmico do grupo químico dos carbamatos conhecido pelo nome químico de 2,3-dihidro-2,2-dimetilbenzofurano-7-metilcarbamato IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), Seu número de registro no CAS (*American Chemical Society*) 1563-66-2 (TONLIM, 2001).

Na Figura 5 é apresentada a fórmula estrutural do carbofurano e na Tabela 2 suas propriedades físico-químicas.

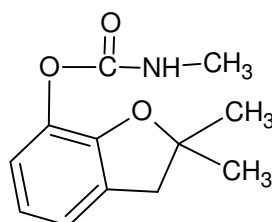


Figura 5 - Fórmula estrutural do carbofurano.

⁴ gramas ingrediente ativo.

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do carbofurano.

Massa molar (g mol ⁻¹)	221,3
Fórmula molecular	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃
Solubilidade em água (Cw ^{sat}) ⁵	351mg.L ⁻¹ (25°C)
Aparência/odor	Sólido cristalino branco com odor ligeiramente fenólico
Pressão de Vapor (Pv) ⁶	6x10 ⁻⁷ mmHg (25°C)
Densidade	1,18 (20°C)
Coefficiente de partição octanol-água (Kow) ⁷	17 - 26
Coefficiente de adsorção a matéria orgânica (Koc) ⁸	30
Constante da Lei de Henry (K _H) ⁹	3,9x10 ⁻⁹ atm m ³ mol ⁻¹
Ionizabilidade ¹⁰	Não iônico

Fonte: Weber (1994), Tomlin (2001) e FMC (2004).

4.2.2 Características dos principais metabólitos

Os principais metabólitos do carbofurano são carbofurano fenol, 3-hidroxi-carbofurano e 3-ceto-carbofurano, cujas fórmulas estruturais podem ser vistas na Figura 6. Ocorrem tanto em mamíferos e insetos, como em plantas (METCALF *et al.*, 1968). Sendo objeto desse estudo o 3-hidroxi-carbofurano, quimicamente conhecido por 2,3-dihidro-2,2-dimetil-3-hidroxi-7-benzofurano N-metilcarbamato. Sua ocorrência se dá pelo processo de hidroxilação, o qual pode ser oxidado com a formação do 3-ceto-carbofurano ou hidrolisado para formação do 3-hidroxi-7-fenol ou ainda a formação de conjugado. Apresenta meia-vida de 1/3 da meia-vida do carbofurano (FMC, 1976), entretanto apresenta a mesma toxicidade como pode ser vista na Figura 6. O 3-ceto-carbofurano é hidroliticamente instável. Estas

⁵ **Solubilidade em água (Cw^{sat}):** definida como a concentração máxima de uma composto químico por unidade de volume na fase aquosa, em equilíbrio a (25°C e 1 atm) (SCHWARZENBACH, 1993);

⁶ **Volatilidade:** Refere-se a tendência da molécula em entrar para o estado de vapor e a **pressão de vapor (Vp)** em mmHg a 25°C é um index deste fenômeno (WEBER, 1994);

⁷ **Coefficiente de partição octanol/água (Kow):** estabelece a relação entre a concentração, no equilíbrio, de um composto na fase orgânica com a sua concentração na fase aquosa. Sendo o solvente o 1-octanol a constante é representada por Kow (SCHWARZENBACH, 1993);

⁸ **Coefficiente de adsorção a matéria orgânica (Koc):** descreve a adsorção de substâncias orgânicas não polares pelo carbono orgânico do solo (retenção no solo) (WEBER, 1994);

⁹ **Constante da Lei de Henry (K_H):** relaciona a concentração, no equilíbrio, de um composto no ar e na água, dada por (Vp/ Cw^{sat}) (SCHWARZENBACH, 1993);

¹⁰ **Ionizabilidade** - refere-se a resistência de grupos funcionais ionizáveis presentes e se o pesticida tem propriedades básico, ácido, anfótero ou não ionizável, onde pKa ou pKb (log negativo da constante de dissociação) é um index da resistência a ácido ou base respectivamente de um composto e é definido como o pH em que a metade do composto está na forma ionizada e metade na sua forma original (WEBER, 1994).

transformações bioquímicas sucessivas produzem substâncias mais hidrossolúveis para rápida eliminação bem como apresentam DL_{50} menos significante.

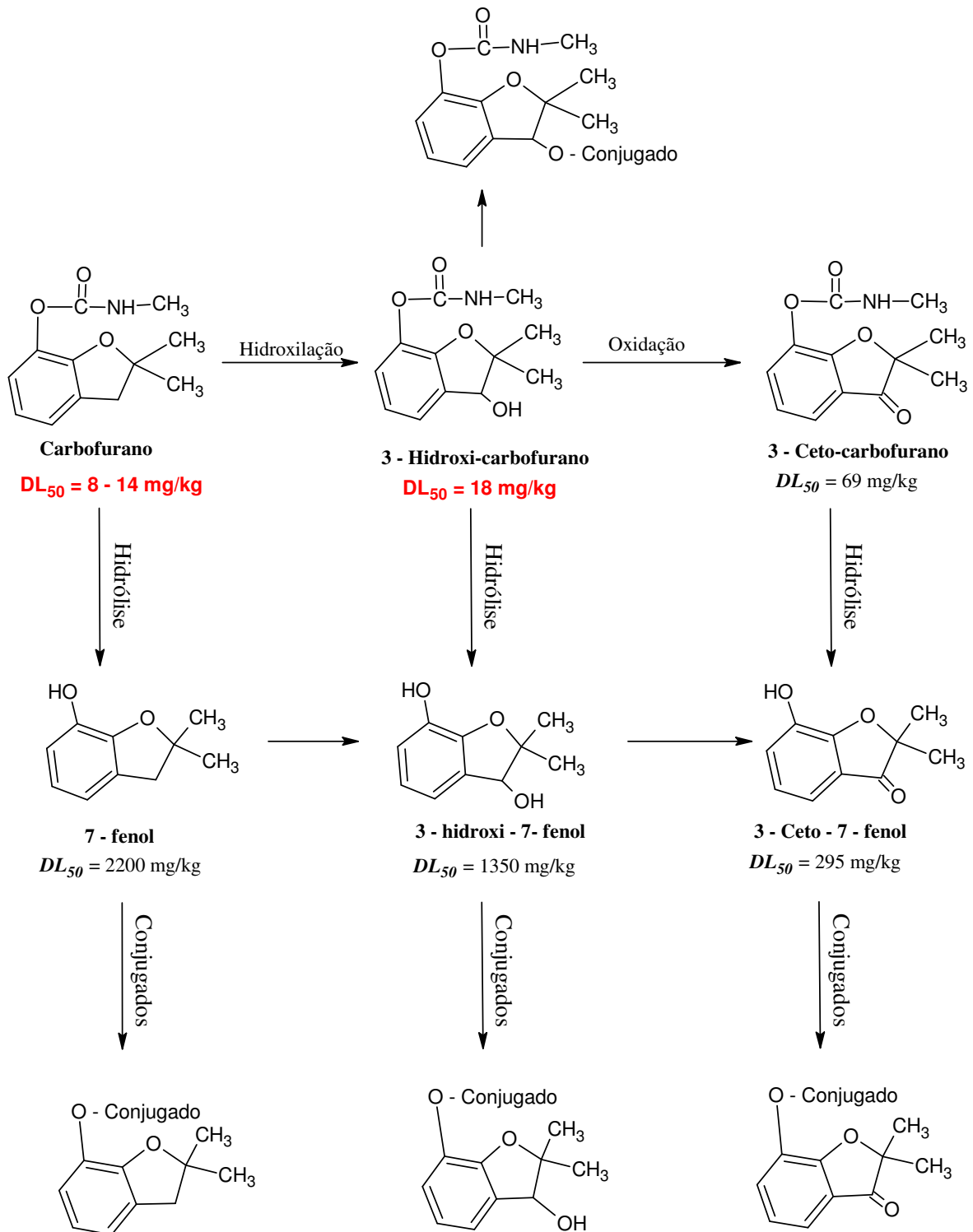


Figura 6 - Principais vias do metabolismo do carbofurano com respectivos DL_{50} (FMC, 1976).

4.2.3 Ecotoxicologia

A ecotoxicologia relaciona os efeitos tóxicos de substâncias químicas e agentes físicos sobre os organismos vivos, de um ecossistema definido. Entretanto, o tipo de composto e a concentração que está disponível para contato com o organismo dependem, em grande parte, do que acontece com o composto no ambiente antes do contato com o organismo. Logo, torna-se necessário o conhecimento sobre a forma como o composto é introduzido, distribuído e se transformado no sistema em estudo (MATIAS, 2005).

Na cultura de arroz irrigado, o carbofurano é aplicado na forma granulada, em cobertura, na água de irrigação. Por apresentar elevada solubilidade em água, tende a se distribuir neste sistema. Os metabolitos, como mencionado anteriormente, com exceção do 3-hidroxi-carbofurano, apresentam menor toxicidade, com relação à molécula original. Entretanto o carbofurano, mesmo em formulações comerciais é muito perigoso ao meio ambiente, altamente tóxico para a maioria dos organismos aquáticos, principalmente para pássaros (ANVISA, 2006).

Atualmente, a forma granulada é proibida nos Estados Unidos, devido a inúmeros relatos de mortes de pássaros por ingestão direta do inseticida em campos (EVERT, 2002). Em estudo realizado sobre a fauna aquática em área tratada com carbofurano em ecossistema de arroz irrigado, foi observado, de modo geral, uma redução na população das espécies presentes até 48 horas após a aplicação, com restabelecimento aos 30 dias (MELO, 2001). A alta periculosidade ao meio ambiente pode ser avaliada por meio dos ensaios ecotoxicológicos na Tabela 3, onde se verificam valores muito baixos de LD₅₀.

Tabela 3 - Resultados de testes ecotoxicológicos do carbofurano.

Escala Zoológica	Organismo Teste	Duração/Tipo de exposição	Valor	Fonte
Aves	Pato	Agudo	DL 50 = 0,24 a 0,51 mg/Kg	(EXTOXNET, 1996)
	Faisão		DL50= 4,51 mg/Kg	(EXTOXNET, 1996)
	Codornizes		DL50= 2,5 - 5,0mg/Kg	(TOMLIN, 2001)
Organismos aquáticos	Peixe	96 h	LC50= 0,24-0,38mg/L	(EXTOXNET, 1996)
	Peixe	96 h	LC50= 0,088 - 1,99 mg/L	(TROTTER, 1991)
	Peixe: <i>Poecilia reticulada</i>	Agudo (48h)	CL 50 = 0,147 mg/L	(MEZZARI, 2000)
	<i>Poecilia reticulada</i>	Agudo (48h)	CL 50 = 0,165 mg/L	(FRELLO, 1998)
	Microcrustáceo: <i>Daphnia magna</i>	Agudo (48h)	CL 50 = 0,0187 mg/L	(FRELLO, 1998)
	<i>Daphnia magna</i>	Agudo (48h)	CL 50 = 0,048 mg/L	(TROTTER, 1991)

Trotter (1991) relata que algumas espécies de peixes podem ser afetadas quando expostas ao carbofurano a concentrações de até $80 \mu\text{g L}^{-1}$ ($0,08 \text{ mg L}^{-1}$) por períodos curtos de tempo. Sintomas subletais já são observados, tais como: hipoatividade, paralisia corporal, curvatura lateral da espinha, perda de equilíbrio e paralisia da boca. Outro fato importante é que são depurados do organismo em alguns dias. A hidroxilação do carbofurano em 3-hidroxi-carbofurano, geralmente aumenta a solubilidade, sendo excretado (TROTTER, 1991; MEZZARI, 2000). Além do mais, o mesmo já apresenta coeficiente de partição octanol-água K_{ow} muito baixo, o que indica baixa afinidade à gordura animal, conseqüentemente, não bioacumula.

4.2.4 Comportamento ambiental do carbofurano

O comportamento de agrotóxicos no ambiente é baseado em processos de retenção (adsorção ao solo); de transformação (química ou biológica) e de transporte (volatilização, lixiviação e escoamento superficial). Estes processos são regulados por propriedades dos compostos que incluem: ionizabilidade (pKa); solubilidade em água (C_w^{sat});

pressão de vapor (V_p); retenção no solo (K_{oc}) e longevidade¹¹ ($t_{1/2}$), incluindo constituintes do solo com os quais tem contato, a hidrogeologia do solo como também fatores climáticos (EMBRAPA, 2007; WEBER, 1994).

O transporte do carbofurano por volatilização não é verificado tendo em vista sua baixa pressão de vapor e baixa constante da Lei de Henry, como pode ser observado na Tabela 2 e verificado por Deuel *et al.* (1979).

O potencial de transporte dos agrotóxicos conduzidos pela água e, conseqüentemente, riscos de contaminação de águas superficiais e subterrâneas tem sido avaliado por modelos matemáticos, os quais podem ser apresentados como índices ou intervalos matemáticos, tais como Índice de GUS e o Método GOSS (Anexo A). Baseado nestes modelos, o carbofurano apresenta alto potencial de transporte dissolvido na água e médio potencial associado a sedimento, devido, principalmente, ao tempo de meia vida no solo ser considerado persistente, e provável lixiviação para água subterrânea (MAGALHÃES, 2002; EMBRAPA, 2007).

O processo de lixiviação ao qual corresponde o movimento físico de um agrotóxico no solo conduzido pela água é influenciado pelas propriedades físicas do solo (textura e permeabilidade); fluxo hidráulico e adsorção da substância às partículas do solo. Este processo depende principalmente do K_{oc} da substância, do teor de argila e matéria orgânica do solo (LEÃO, 1997). Além do baixo K_{oc} o carbofurano é classificado como um composto não iônico, logo apresenta baixa reatividade com o solo e, conseqüentemente, relativa mobilidade neste meio (WEBER, 1994).

Entre os compartimentos ambientais ar, água, solo, biota, sedimento e sólido suspenso, os quais estão inseridos no ecossistema da cultura de arroz irrigado, o meio mais vulnerável para a distribuição do carbofurano é a água. Por meio de modelo matemático baseado no conceito de fugacidade¹², concluiu-se que 99% do carbofurano em ecossistema de arroz irrigado distribui-se no meio água (PLESE, 2005).

¹¹ Longevidade do pesticida - é normalmente expresso em termos de meia-vida ($t_{1/2}$) do composto original, que é função além de suas propriedades físico-químicas como das condições ambientais em que se encontra (WEBER, 1994).

¹² Fugacidade constitui uma grandeza da termodinâmica relacionada ao potencial químico e caracterizada pela tendência de escape da substância para um compartimento ambiental, seja ar, água, solo, sedimento, planta ou biotas. (SCHWARZENBACH, 1993).

4.2.4.1 Processos de transformação - Sistema água

O principal fator na degradação do carbofurano em meio aquoso é baseado fundamentalmente no processo químico por hidrólise catalisado por íons hidróxidos (SEIBER, *et al.*, 1978; SIDDARAMAPPA e SEIBER, 1979; BAILEY *et al.*, 1996). A persistência do carbofurano está diretamente relacionada ao pH da água, sendo estável em água de caráter ácido (TROTTER, 1991). A meia-vida em água (22 °C) pode chegar a 1 ano a pH 4,0 e até 31 horas a pH 9,0 (TOMLIN, 2001).

A velocidade de hidrólise do carbofurano em soluções aumenta drasticamente com aumento do pH. Um estudo de laboratório relatou que 80 - 95% do carbofurano em solução a pH 3 foi recuperado após seis horas. Em contraste, a pH 10 somente 10%, foi recuperado (BAILEY *et al.*, 1996).

Experimentos realizados com águas de campo de arroz e deionizada revelaram que a perda do carbofurano devido à hidrólise foi de 700 vezes mais rápida a pH 10,0 ($t_{1/2}$ = 1,2 horas) do que a pH 7,0 ($t_{1/2}$ = 864 horas) em água deionizada. Em amostras de campo a pH 7,0 ($t_{1/2}$ = 240 horas) e pH 10,0 ($t_{1/2}$ = 1,3 horas). Sendo que a média global da meia-vida ($t_{1/2}$) do carbofurano em águas de campo de arroz em laboratório foi de 40 horas a pH 8,0. Esta concordância com o $t_{1/2}$ observado de 57 horas em experimentos em águas de campo de arroz tratado com formulação granular do inseticida (Furadan 2 G - 2 kg ha⁻¹), particularmente mesmo considerando a variação de pH, temperatura, luz-solar, e outros parâmetros que ocorreram em campo, confirma que o pH é o fator predominante no declínio do carbofurano em águas na faixa de pH deste estudo (SEIBER *et al.*, 1978).

A meia-vida do carbofurano em água em pH entre 7-10 é regida pelo mecanismo de hidrólise simples mediado por íons hidróxido. Carbofurano fenol foi encontrado durante os estágios iniciais dos estudos de laboratório na quantidade esperada por esta reação (Figura 7) (SEIBER *et al.*, 1978).

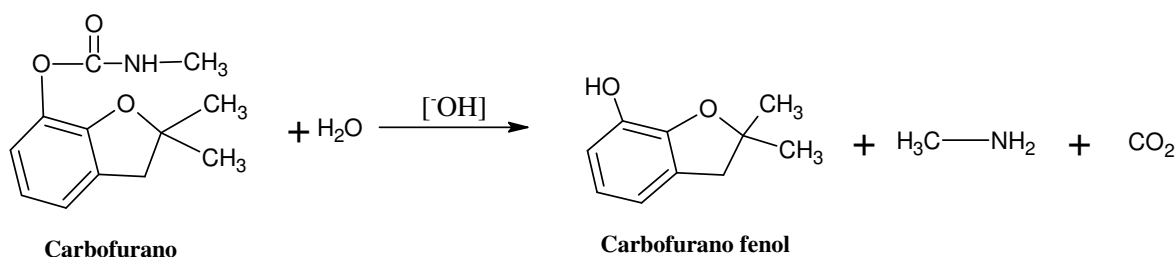


Figura 7 - Reação da hidrólise do carbofurano.

Siddaramappa *et al.* (1978) analogamente associaram a perda do inseticida carbofurano, em águas de cultura de arroz irrigado, com a formação do carbofurano fenol. A concentração do carbofurano diminuiu rapidamente em aproximadamente cinco dias, sendo observado o aumento até cinco dias do carbofurano fenol e subsequente decréscimo.

Além do pH outros fatores podem interferir, em menor grau, na taxa de degradação do carbofurano por hidrólise, tais como, impurezas na amostra podem propiciar um acréscimo na velocidade da perda do carbofurano, como observado entre amostras de campo e água deionizada quando foram mantidas sob as mesmas condições, demonstrado anteriormente por Seiber *et al.* (1978). Fato este observado em amostras com pH 7,0 e 8,7. Por outro lado, um aumento da resistência iônica, entretanto, retarda a hidrólise de N-metilcarbamatos, aparentemente por diminuir a atividade do íon hidróxido ou do carbamato. A temperatura é outro fator que atua diretamente na velocidade de perda aumentando de 2 -3 vezes a cada acréscimo de 10° C. O que confirma os dados expostos por Trotter (1991), sobre a constante de velocidade da hidrólise na degradação do carbofurano. Em temperatura de 10°C a constante de velocidade é 18L/min/mol; a 25° C é 67 L/min/mol; e a 35°C é 163 L/min/mol.

A fotólise é outra forma de transformação abiótica que também pode contribuir para a degradação do carbofurano, embora de menor importância. Fotometabólitos incluem 2,3-dihidro-2,2 dimetil benzofurano-4,7-diol, 3-ceto-carbofurano e 3-hidroxi-carbofurano, (EVERT, 2002; MOREIRA *et al.*, 2004). Um estudo que compara a recuperação do carbofurano em água deionizada exposto à luz solar do verão por 96 horas e quando exposto somente à luz de laboratório, a média de recuperação foi de 75,6% quando o carbofurano exposto à luz solar natural, enquanto a recuperação média do carbofurano exposto à luz artificial foi de 93,3%. Esta diferença sugere que a fotodecomposição do carbofurano pode ser significativa (DEUEL *et al.*, 1979).

Seiber *et al.* (1978) relataram pequena diferença em meias vidas do carbofurano obtidas em água deionizada, água de plantas de arroz e águas de drenagens das plantas de arroz quando exposto a luz UV de laboratório e quando não expostos a luz. O efeito da luz na meia-vida ($t_{1/2}$) (horas) para perda do carbofurano sob condições controladas de pH e temperatura foram: água deionizada-luz, 660; água deionizada-escuro, 753; água de planta de arroz - luz, 173; água planta de arroz-escuro, 224; água de drenagem-luz, 187; água de drenagem-escuro, 288. Segundo os mesmos autores, há indicação que a fotoativação pode acelerar a hidrólise. Para Siddaramappa & Seiber (1979), o efeito da luz parece ser indireto na degradação do carbofurano em águas de arroz. A degradação realça em cultura onde ocorre o

crescimento de algas e um concomitante aumento no pH em média 8,2 para 9,0 contra 8,6 no escuro. Esta ocorrência deve-se a liberação do CO₂ (gás carbônico) pela fotossíntese dos microorganismos aquáticos .

Tomando por base os trabalhos de Seiber *et al.* (1978) não há evidência que a oxidação desempenha um papel na perda do carbofurano em água. Medidas de velocidade de decomposição a pH 8,7 foram idênticas quando soluções foram mantidas com N₂ (nitrogênio) ou ar. Além do mais, análises de soluções de campo e laboratório não apresentaram 3-hidroxi-carbofurano ou 3-cetocarbofurano, conhecidos como produto de oxidação do carbofurano. A presença destes produtos em água em ecossistemas pode ter sido devido à formação deles por metabolismo do carbofurano um tanto ou bastante mais do que por diretamente oxidação química.

O processo de degradação biológica do carbofurano foi estudado por Deuel *et al.* (1979) por meio de experimentos de laboratório com amostras esterilizadas e não esterilizadas. A aproximação da recuperação indica que o carbofurano foi dissipado não biologicamente, além do mais não foi detectado nenhum dos metabólitos 3-ceto ou 3-hidroxi-carbofurano, conhecidos por serem produtos de degradação biológica.

De acordo com trabalhos realizados por vários autores, a meia-vida ($t_{1/2}$) do carbofurano em água estará sempre associada ao pH e a temperatura. Plese (2005) obteve valor para meia-vida de 78 horas (3 dias) na água lâminar com pH 6,5 e temperatura 33°C, similar àqueles obtidos por Seiber *et al.* (1978). Para este valor de meia-vida Weber (1994) considera que o composto apresenta baixa persistência neste compartimento.

Em estudo realizado por Mattos *et al.* (2001), sobre a dissipação do carbofurano na água e no sedimento de lavoura cultivada com arroz irrigado, em condições controladas de água em parcela experimental, os autores constataram que as maiores concentrações de carbofurano foram detectadas até três dias após sua aplicação, sendo de 100 µg L⁻¹ e 300 µg L⁻¹ na lâmina d'água e no canal de drenagem da parcela, respectivamente. Foi detectada a presença de resíduos na lâmina d'água e canal de drenagem até 30 dias após a aplicação do inseticida Furadan 50 G na dosagem de 500 g i.a. ha⁻¹ (10 kg ha⁻¹). Os valores de pH, na lâmina d'água, variaram de 6,0 - 6,5, temperatura de 23 - 36°C e a altura da lâmina d'água variou de 13 - 15 cm. Para Plese (2005) a dissipação do carbofurano em meio aquoso ocorreu até 8 dias após a aplicação do inseticida (8DAA). Aos 8DAA, na lâmina d'água e saída do tabuleiro, foram detectados 6 µg L⁻¹ e 0,4 µg L⁻¹, respectivamente. A concentração máxima de carbofurano na água lâminar foi detectada em torno de 24 horas após a sua aplicação, o valor

de 233,4 $\mu\text{g L}^{-1}$. De acordo com o autor, a ocorrência de chuvas durante o período de dissipação pode ter provocado a lixiviação do produto e perda por escoamento superficial.

Estudo de monitoramento de resíduos de carbofurano em área de produção de arroz irrigado em Taubaté SP, tratada com o inseticida Ralzera 50 GR contendo 5% do carbofurano, na dosagem de 150 g i.a. ha^{-1} (3,0 kg ha^{-1}) e utilizando água no sistema de irrigação com uma variação de pH de 6,5-8,0, apresentou nível máximo de resíduos de carbofurano na concentração de 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ no canal de drenagem principal para o rio, após cinco dias da aplicação. Nas amostras coletadas no rio a montante e a jusante das águas de lançamento não foram detectados resíduos de carbofurano e de seu metabólito 3-hidroxi-carbofurano (SANTIAGO, 2001).

Diagnósticos sobre a qualidade de águas superficiais onde ocorre esta cultura, indicam que o manejo é fundamental ao controle da qualidade, onde se observam desde áreas sem interferência a áreas com comprometimento. Deschamps *et al.* (2003), avaliaram a ocorrência de resíduos de agrotóxicos em águas de sete bacias hidrográficas de Santa Catarina onde se cultiva arroz irrigado. O inseticida carbofurano e o metabólito 3-hidroxi-carbofurano, em áreas de drenagem, foram detectados em duas das sete bacias hidrográficas avaliadas, sendo que na bacia do rio Araranguá não foi detectado. Embora com frequência muito pequena (761 amostras em 2 anos durante a safra de arroz), foi encontrado em três amostras os valores de 66,3; 76,9 e 122,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o carbofurano e 11,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o 3-hidroxi-carbofurano.

Em pesquisas realizadas por Gicquel & Leão (1997) também foram detectados valores de até 23,97 $\mu\text{g L}^{-1}$ do inseticida carbofurano no rio Cubatão do Sul onde predominam atividades agrícolas. Outro estudo realizado por Frello (1998), na mesma região, detectou valores menores 4,65 $\mu\text{g L}^{-1}$, enquanto Mezzari (2000) não observou a presença de carbofurano na mesma bacia hidrográfica. Em monitoramento realizado nas águas da região do Pará de Minas (MG), o valor máximo encontrado para o carbofurano foi de 0,13 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 1,48 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o 3-hidroxi-carbofurano (PARREIRA, 2001).

4.2.4.2 Processos de transformação - Sistema solo

A persistência do carbofurano em solo de arroz inundado foi estudada por Siddaramappa & Seiber (1979), diferentemente do comportamento na água cuja maior forma de degradação do carbofurano ocorre por hidrólise química, em solos além da hidrólise química ocorre também a degradação biológica. A relativa persistência do carbofurano em diferentes solos sob condições inundadas ocorreu em todas as amostras de solos autoclavados.

Sendo que, em solos não autoclavados, a degradação ficou em torno de 60 % em 40 dias de ensaio cujo pH do solo estava em torno de 6-7. Para solo com pH 5,0 a degradação foi de 20 % para o mesmo período. O teor de matéria orgânica para todas as amostras de solo foi em torno de 2-3%. Estudo semelhante realizado por Venkateswarlu *et al.* (1977), apresentou o mesmo comportamento. A degradação do carbofurano em 40 dias ocorreu entre 63-75% quando solos não foram autoclavados, contra 18-27% quando os solos foram autoclavados. Esse comportamento indica a participação microbiana na degradação do carbofurano em solo sob condições de inundação. Torna-se mais evidente o papel dos microrganismos na degradação do carbofurano em solo inundado quando bactérias isoladas do solo mostram a capacidade de degradação do carbofurano. De acordo com Mattos *et al.* (2001), em torno de 90% dos microrganismos capazes de degradar o carbofurano são bactérias aeróbias, Gram-negativas (Famílias: Pseudomonaceae, Azotobacteraceae, Rhizobiaceae, Methylococcaceae, Halobacteriaceae, Acetobacteriaceae, Legionellaceae, Neisseriaceae). O restante 10% são anaeróbias facultativas, Gram-negativas, correspondendo a um membro da Família Enterobacteriaceae.

Similarmente ao efeito de pH na degradação do carbofurano em água, em solo alcalino a degradação é muito mais rápida do que em solo ácido. Venkateswarlu *et al.* (1977) encontraram: solo (pH 6,2) (80%); solo (pH 5,0) (70%); solo (pH 4,2) (65%); solo (pH 3,0) (23%); respectivamente percentuais degradados de carbofurano em 40 dias, condição de solo inundado. A degradação do carbofurano em solo (pH 6,2) inundado ocorreu 75% contra 26% com o solo não inundado. Evert (2002) indica que a hidrólise é a maior rota de degradação do carbofurano em solo alcalino, e que a degradação em solos ácidos e neutros foi dominada por mecanismos microbiológicos e químicos. Produtos de degradação no solo incluem carbofurano fenol, 3-hidroxi-carbofurano e 3-ceto-carbofurano.

Miles *et al.* (1981) *apud* Evert (2002) compararam rotas de dissipação em dois solos, um solo arenoso (M.O. 3.3%, pH 7,3) e um adubado (M.O. 36%, pH 7,3) em condição esterilizada e não esterilizada. Carbofurano foi persistente em solos estéreis, com 77% remanescente no solo adubado e 50% em solo arenoso depois de 8 semanas. Em contraste 25% permaneceram no solo adubado não estéril enquanto no solo arenoso não estéril depois de 8 semanas o carbofurano não foi detectado. Em outro estudo realizado pela FMC (1993) *apud* Mattos *et al.* (2001) relata que em solo arenoso (Areia Quartzosa - AQ), carbofurano apresentou uma meia-vida menor do que 30 dias (não persistente), enquanto que em solo argiloso (Latosolo Vermelho Escuro - LVE) uma meia-vida entre 30 e 90 dias (persistência reduzida). Entretanto, em teste de adsorção realizado com o carbofurano em laboratório, o

valor de $(K_f)^{13}$ foi muito baixo, sem diferenças significativas para as profundidades estudadas, mostrando que a adsorção não é alterada pelo teor de argila ou de matéria orgânica presentes nas condições ambientais (LEÃO, 1997).

Em solução do solo amostrada na profundidade de 0-20cm a concentração máxima de resíduos de carbofurano foi de $0,2476\text{mg L}^{-1}$ em 3,8 dias após a aplicação e $T_{1/2} = 10$ dias, entretanto as amostragens realizadas no solo na mesma profundidade não foi detectado (PLESE, 2005). Quando este produto é aplicado diretamente na água laminar, não tem sido encontrado resíduo no solo, conforme mencionado por SEIBER *et al.* (1978) e DEUEL *et al.* (1979). Entretanto, estudo de dissipação do carbofurano na lâmina d'água e sedimento/solo (0-20cm) foram detectados resíduos no sedimento até 20DAA, embora em concentrações bem inferiores as obtidas na lâmina d'água (MATTOS *et al.*, 2001).

A meia vida do carbofurano no solo, assim como na água, está intimamente ligada ao pH, entretanto no solo também é influenciada pela ação de microrganismos e relativamente pelas características físico-químicas do mesmo. Extoxnet (1996) relata a meia-vida de 30 a 120 dias. Para Weber (1994), o $t_{1/2} = 50$ dias e que segundo sua classificação indica ter média persistência neste compartimento. A FMC (1976) relata ter sido encontrado em solo agrícola o $t_{1/2} = 15 - 45$ dias, entretanto no inverno foram observados valores entre 3 - 5 meses.

O tempo de meia vida e a reatividade de determinado composto no solo determinam a contaminação ou não de compostos em águas subterrâneas (Weber, 1994). Como relatado acima, o carbofurano é relativamente persistente no solo além de apresentar elevada mobilidade, logo apresenta risco de contaminação de águas subterrâneas, como previsto por Magalhães (2002).

Extoxnet (1996) relata que o carbofurano foi detectado (1 a $5\mu\text{g L}^{-1}$) em água de aquíferos sob solo arenoso em New York e Wisconsin. Já a WHO (1998) observou níveis mais elevados de 1 a $30\mu\text{g L}^{-1}$.

4.2.5 Legislação

No Brasil não foram estabelecidos limites máximos de resíduos (LMR) de carbofurano tanto para água potável como para proteção de vida aquática. Somente no grão de arroz foi estipulado limite máximo de resíduos, incluindo a soma do princípio ativo e seu metabólito 3-hidroxi-carbofurano, em $0,2\text{ mg kg}^{-1}$, com intervalo de segurança de 30 dias ANVISA (2007).

¹³ K_f = constante de equilíbrio, que indica a capacidade de adsorção do pesticida em solos (Isoterma de freudlich) (Weber, 1994).

Dentre as legislações nacionais, onde se faz referência aos resíduos de agrotóxicos, ressalta-se a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005 do CONAMA a qual define para águas consideradas classes I e II, o limite máximo permitido de $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ somente para o carbaryl entre os carbamatos. Por outro lado, a toxicidade do carbaryl é $DL_{50} = 500 \text{ mg kg}^{-1}$ enquanto para carbofurano é $DL_{50} = 10 - 12 \text{ mg kg}^{-1}$ (CONAMA, 2005; FILHO, 1988).

A Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde, que estabelece critérios para águas destinadas ao consumo humano, indica um método de ensaio toxicológico - inibição da enzima acetilcolinesterase, a qual é o principal efeito causado pelo grupo carbamatos (BRASIL, 2004).

Nas normas internacionais já se observam maiores preocupações com a saúde humana e a proteção ambiental com relação a estes compostos. De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, os padrões para água destinada ao consumo humano permitem níveis máximos de carbofurano de $40 \mu\text{g L}^{-1}$ (EPA, 2006). A Organização Mundial de Saúde estabelece $7,0 \mu\text{g L}^{-1}$ como padrão de tolerância para água potável (WHO, 1998). De forma mais criteriosa, a Legislação da Comunidade Européia estabelece $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ para todos os agrotóxicos individualmente em águas para consumo humano, sendo que, a soma total dos agrotóxicos na água não deve ultrapassar a $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$.

4.3 Manejo da água na cultura de arroz irrigado e ecossistemas de interações

Para avaliar o comportamento ambiental do carbofurano no ecossistema onde se desenvolve a cultura de arroz irrigado, é necessário o conhecimento do manejo da água, visto que este inseticida apresenta um alto potencial de transporte através da água, principalmente na forma dissolvida e que 99% de sua quantidade aplicada neste sistema se distribui no meio aquoso.

No sistema pré-germinado, a cultura necessita de água durante todo o seu ciclo, a qual é suprida por rios e água de chuvas (Figura 8). A quantidade necessária está condicionada a diversos fatores, entre estes: i) tipo de solo; ii) nível do lençol freático; iii) manejo da cultura; iv) condições climáticas; e v) duração do ciclo. Entretanto, a água de irrigação é utilizada em três etapas distintas: no preparo do solo e formação da lâmina d'água (5-10cm) para a semeadura; na reposição da lâmina d'água após a aplicação de herbicidas pós-emergentes; e o suprimento da lâmina d'água durante todo o ciclo da cultura, devido ao consumo por evapotranspiração e perdas. De acordo com estudo realizado pela Epagri (2005),

a necessidade média por safra varia em torno de 8 a 10 mil $\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$, incluindo-se as água de chuvas.

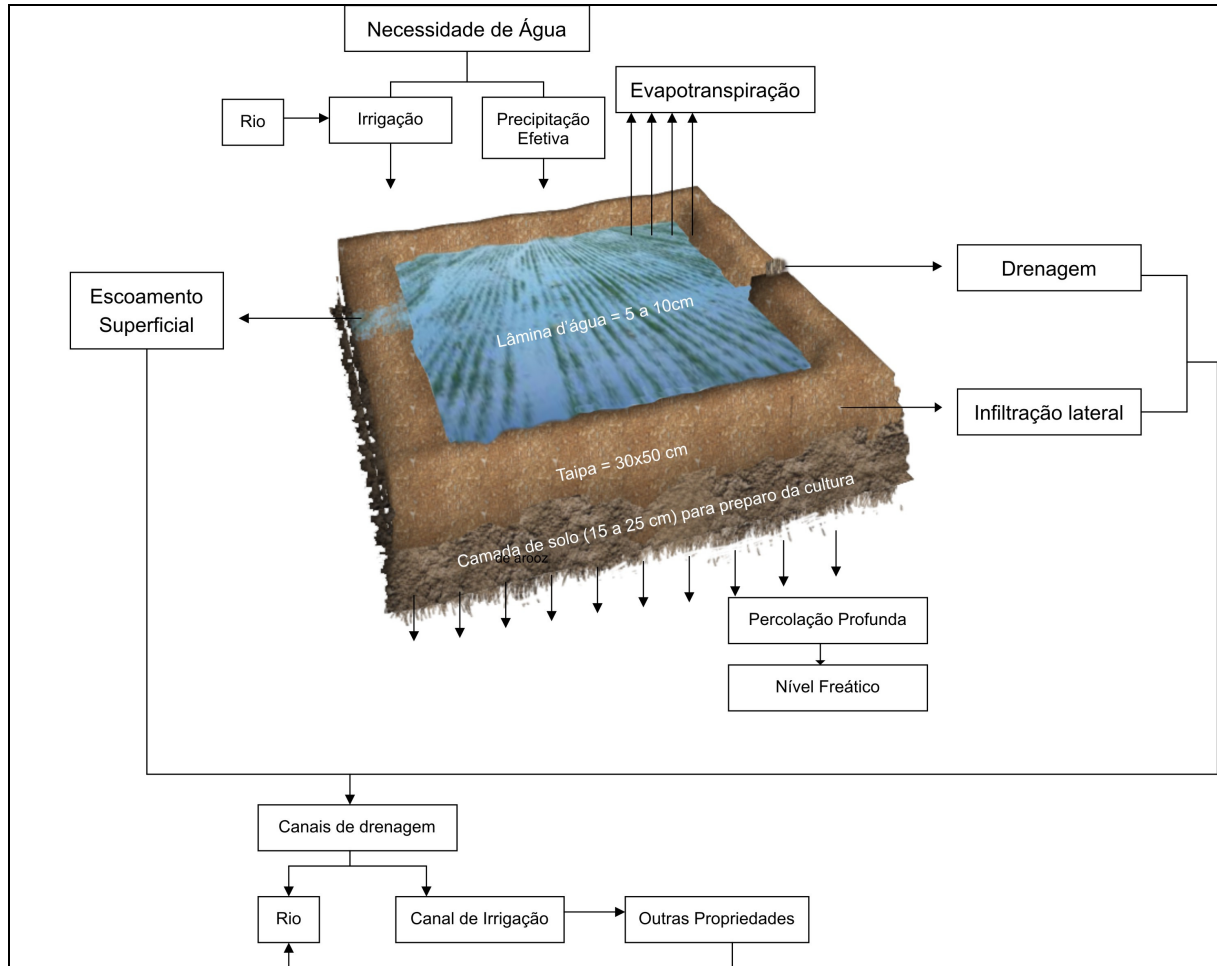


Figura 8 - Fluxograma representando os pontos de entrada e saída de água na cultura de arroz irrigado e possíveis ecossistemas de interação.

Experimentos realizados por Rosso (2007), em campo da sub-bacia do rio Mãe Luzia, durante a safra 2005/2006, permitiram determinar o balanço hídrico para a cultura de arroz irrigado a partir de cálculos realizados sobre a quantidade de água necessária para todas as fases da planta (vegetativa, reprodutiva, maturação) e demais consumos, além de uma série de dados meteorológicos. O balanço foi condicionado a diferentes taxas de percolação. Assumindo uma taxa de percolação de $1,5 \text{ mm dia}^{-1}$, devido as características do solo da região e baixo nível do lençol freático, e plantio com ciclo de 140 dias, obteve-se uma quantidade de água necessária para suprir a irrigação de 821,8 mm por safra corresponde a 8,2 mil $\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$. Este valor aproxima-se da média referenciada pela Epagri (2005), embora a mesma incluiu nos dados a água de chuvas. Os resultados apresentados na Tabela 4 indicam

que a evapotranspiração (ET) é o componente de maior consumo e que a precipitação efetiva representa praticamente 50% da quantidade de água necessária por todo o ciclo.

Tabela 4 - Balanço hídrico para o plantio considerando ciclo de 140 dias, taxa de percolação 1,5mm dia⁻¹ e precipitação ocorrida durante o período do experimento.

Entrada	Irrigação (rio) (mm)	Precipitação total (mm)	Precipitação efetiva (*)	Total
	821,8 (57,7%)	793,8	602,2 (42,3%)	1424,0
Saída	ET (**)	Drenagem	Percolação Profunda	
	891,7 (62,6%)	292,3 (20,5%)	240 (16,9%)	1424,0

Fonte: Rosso (2007).

(*) Corresponde à precipitação total menos o escoamento (quantidade que excede a capacidade de armazenamento das canchas);

(**) Evapotranspiração corresponde ao consumo de água através da transpiração das plantas e evaporação da água direta da lâmina d'água.

4.3.1 Perdas de água para fora da lavoura e riscos de contaminação de recursos hídricos por carbofurano

Durante o período de inundação, os drenos devem permanecer fechados para diminuir as perdas de água e possíveis contaminações ao meio ambiente (EPAGRI, 2005). Mesmo com o controle destes drenos, as perdas podem ocorrer naturalmente durante todo o ciclo como representado na Figura 8, podendo ser por escoamento superficial e lixiviação através de infiltração lateral ou infiltração profunda (percolação).

As perdas superficiais são conduzidas ao canal de drenagem, que dependendo do manejo, são lançadas diretamente no rio ou retornam ao canal de irrigação alimentando outras propriedades para então posteriormente serem lançadas ao rio. Tendo em vista, o carbofurano apresentar um alto potencial de ser transportado pela água, principalmente, na forma dissolvida, mesmo apresentando uma meia-vida considerada curta em meio aquoso (EMBRAPA, 2007 e WEBER, 1994), existe o risco de contaminação de recursos hídricos superficiais, principalmente quando este inseticida estiver presente nos canais de drenagens lançados diretamente nos rios. Este risco estará condicionado ao sistema de taipas, a qual mantém a lâmina d'água sobre as canchas. Quanto maior a permeabilidade e presença de defeitos associados a elevada precipitação pluviométrica e falta de controle na irrigação que excedam a capacidade das taipas, maior serão estas perdas.

A contaminação de águas subterrâneas está relacionada às perdas por percolação, as quais estão intimamente ligadas a: tipo de solo, altura da lâmina, preparo do solo e nível do

lençol freático. Em solos argilosos, com lençol freático raso, as perdas por percolação são baixas, não superando a taxa de 1mm dia^{-1} . No caso de solos arenosos e com lençol freático profundo, as perdas podem ser muito altas, em torno de 10mm dia^{-1} (EPAGRI, 2002). O preparo do solo para a cultura, além da característica natural dos solos da região, resultam de modo geral em baixa permeabilidade. Entretanto, a área em que a cultura de arroz se encontra, apresenta um sistema de aquífero classificado em grande parte como livre e nível freático raso (KREBS, 2004). A contaminação de águas subterrâneas, além das características físicas do solo; tipo de aquífero e condição climática está condicionada ao tempo de meia vida do contaminante e interação deste ao solo. Como o carbofurano é relativamente persistente no solo, além de apresentar elevada mobilidade, apresenta risco de contaminação de águas subterrâneas (WEBER, 1994). Sendo assim, se nas perdas por percolação houver a presença de resíduos deste inseticida, poderá ocorrer risco de contaminação às águas subterrâneas.

4.3.2 Formas de controle da “bicheira-da-raiz” visando minimizar o impacto ambiental

4.3.2.1 Manejo integrado e redução do uso de agrotóxicos

O manejo integrado de pragas (MIP) consiste no uso de todos os meios de controle (químico e não químico). O aplainamento do solo e conseqüentemente a distribuição da água sobre a cancha, a limpeza dos canais de irrigação, são algumas medidas que contribuem no controle da bicheira-da-raiz” (EPAGRI, 2005). Entretanto, o método mais usado para o controle das larvas consiste na aplicação direta do inseticida carbofurano granulado, em cobertura, na água de irrigação. Embora, a dosagem aplicada pode ser reduzida para $250\text{ g i.a. ha}^{-1}$ (MARTINS et al, 2001), a dosagem recomendada pela Comissão Técnica de Arroz Irrigado I CTAR-I, (2005) é de $250\text{ a }400\text{ g i.a. ha}^{-1}$. Salienta-se que no presente estudo a dosagem aplicada foi de $500\text{ g i.a. ha}^{-1}$ (EPAGRI, 2005). Supõe-se que esta variação esteja condicionada a população de insetos presentes na área a ser tratada. De qualquer forma é importante se ter em mente que, quanto menor for a dose aplicada, menor será o risco de contaminar os recursos hídricos.

4.3.2.2 Controle da lâmina d’água sobre a cancha, evitando perdas superficiais:

- Sistema de taipas mais compactadas, principalmente as que fazem extrema da área cultivada, impedindo a infiltração lateral bem como escoamento superficial;
- Irrigação deverá ser realizada mediante previsão das condições meteorológica evitando assim que ocorra precipitação pluviométrica após a irrigação. A irrigação

dever ser realizada de forma a manter o nível necessário da lâmina d'água na cancha, evitando transbordamento.

4.4 Determinação de resíduos de carbofurano e de 3-hidroxi-carbofurano

O estudo do comportamento ambiental de resíduos de agrotóxicos requer o desenvolvimento de um método analítico adequado aos objetivos a serem atingidos. A técnica de cromatografia líquida de alta resolução (CLAE), conhecida por HPLC (*High-Performance Liquid Chromatographic*) constitui um método de quantificação largamente empregado na análise de carbamatos. Método este validado pela EPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), para análise de resíduos de carbamatos em águas, como segue o método 8318 - (HPLC) com detector de fluorescência e extração líquido/líquido e o método 531.2 com injeção direta da amostra. Técnica amplamente aplicada por apresentar elevada sensibilidade e seletividade, não havendo necessidade de confirmação, assim descrito no método 531.2. Quanto ao limite de detecção (LOD) para este método utilizando um nível de fortificação de $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ foi de $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ (relação:sinal ruído) para o carbofurano e $0,038 \mu\text{g L}^{-1}$ para o 3-hidroxi-carbofurano (EPA, 1994 e 2001).

Um método alternativo para análise de carbamatos é a cromatografia líquida de alta eficiência com detector ultravioleta (HPLC/UV). Apesar da desvantagem com relação ao detector fluorescência em menor seletividade, devido ao baixo comprimento de onda de máxima absorção principalmente para carbofurano, vários estudos têm utilizado esta técnica: (BAILEY, 1992) LOD = $0,03 \mu\text{g L}^{-1}$; (PARREIRA, 2001) LOD = $0,07 \mu\text{g L}^{-1}$ para o carbofurano e $0,21 \mu\text{g L}^{-1}$ para o 3-hidroxi-carbofurano. Destaca-se como vantagens em relação à técnica HPLC-Fluorescência, a análise ser mais rápida e de menor custo.

A cromatografia em fase gasosa (CG) com detector específico NPD¹⁴ tem sido outra técnica possível de análises do carbofurano, embora este possa se decompor em temperaturas empregadas no procedimento analítico. Segundo Delgado *et al.* (2001) sob determinada condição analítica é possível a utilização desta técnica, como demonstrado por (BUSCEMA *et al.*, 1999; MATTOS *et al.*, 2001 e TREVISAN, 2002).

A seletividade e sensibilidade bem como os limites de detecção e quantificação das metodologias acima citadas são funções não só do tipo e desempenho do detector. Além das características químicas da substância, matriz em que se apresenta, dependerá do preparo

¹⁴ NPD = Detetor específico para compostos que apresentam fósforo ou nitrogênio na molécula, tendo a ionização da molécula como princípio de operação (COLLINS, 1997);

da mesma, ou seja, forma de concentração e limpeza realizada. As principais técnicas de extração e purificação de amostras são: extração líquido/líquido; extração sólido/líquido (SPE) e mais recentemente micro-extração em fase sólida - SPME¹⁵.

4.4.1 Cromatografia líquida de alta eficiência com detector ultravioleta (HPLC/UV)

A moderna cromatografia líquida de alta eficiência utiliza uma pressão muito alta para forçar a passagem do solvente pelas colunas contendo partículas finas que proporcionam separações muito eficientes. Os principais componentes e fatores que regem a qualidade de uma separação cromatográfica são vistos na Figura 9 e descritos a seguir: (SKOOG *et al.*, 2002).

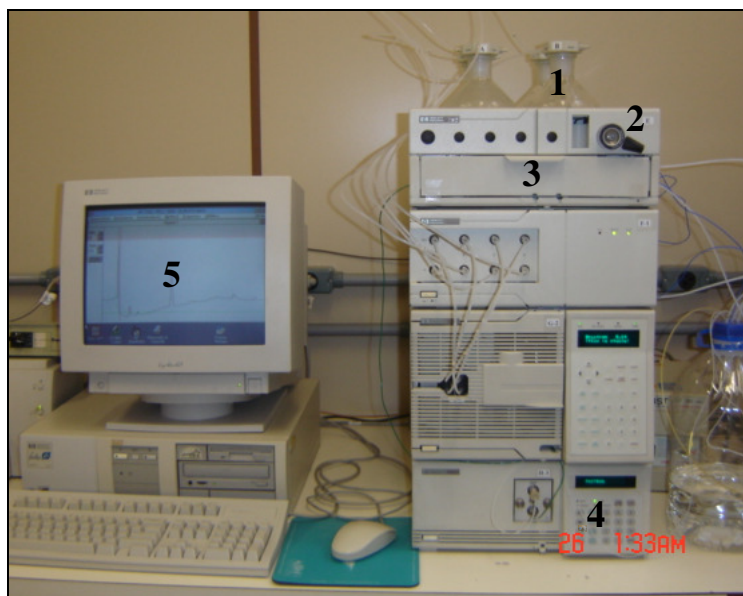


Figura 9 - Cromatógrafo HPLC/UV com identificação dos principais componentes.

Sistema de distribuição de solventes (1): a fase móvel (FM) é composta por uma mistura de solventes com característica polar (água:metanol:acetonitrila) quando se trata de cromatografia em fase reversa (CFR)¹⁶, e solventes apolares, por exemplo, (diclorometano:hexano) para cromatografia de fase normal (CFN)¹⁷. Esta mistura tem a função de eluir a amostra por todo o sistema, bem como de “competir” com a fase estacionária para o processo de separação dos compostos. O processo de eluição pode ser de forma isocrática, feita com um único solvente (ou mistura constantes de solventes) ou por

¹⁵ SPME = micro-extração em fase sólida onde o adsorvente está ligado à agulha de uma microseringa (Neto & Nunes, 2003). Segundo (BLANCO, *et al.*, 2002) o limite de detecção do carbofurano é 10 vezes menor comparado com SPE.

¹⁶ CFR = Fase estacionária é apolar e fase móvel polar

¹⁷ CFN = Fase estacionária é polar e fase móvel apolar

gradiente, ou seja, variando a proporção dos solventes ao longo da análise. Como a presença de oxigênio, bem como determinados gases presentes na fase móvel podem interferir na resolução e danificar colunas e detectores, a FM antes de ser bombeada para a coluna é passada por um sistema de desgaseificação. O sistema de bombeamento da fase móvel é realizado através de bombas que permitem um fluxo preciso e constante, previamente estabelecido. É fundamental a estabilidade do fluxo e pressão da fase móvel após sua otimização, propiciando uma melhor resolução da análise. Na escolha da fase móvel deve-se tomar o cuidado para que a mesma não absorva no comprimento de onda da substância analisada.

Válvula de injeção da amostra (2): possui alças (*loop*) de amostragens substituíveis, as quais possui um volume fixo o que proporciona a medida exata da amostra. É disponível em diversas capacidades variando de 20 a 1000 μ L. Na posição de carregamento, é usada uma seringa para lavar e carregar a alça com uma nova amostra à pressão atmosférica. Uma vazão, com alta pressão, vinda da bomba para a coluna passa pelo segmento da válvula na parte inferior, à esquerda. Quando se gira a válvula 60° no sentido horário, o que está contido na alça de amostragem é injetado dentro da coluna em alta pressão.

Coluna (3): componente do sistema cromatográfico onde ocorre a separação das substâncias de uma determinada mistura. São colunas com tamanhos que variam de 15 - 25cm, recheadas com partículas microporosas com diâmetros de 3 a 10 μ m constituídas de sílica com uma fase líquida ligada covalentemente, como os grupos octadecila (C₁₈H₃₇), são as mais comuns, quando se trata de CFR. A maioria das separações de compostos orgânicos pode ser feita nas colunas com fase reversa.

Detector ultravioleta (4): corresponde ao sistema de detecção cujo princípio de funcionamento se baseia na absorbância da luz por parte da amostra ao passar através dela qualquer radiação eletromagnética, em dado comprimento de onda (COLLINS, 1997). A definição do comprimento de onda apropriado para determinada substância onde esta apresente maior absorbância, conseqüentemente maior sensibilidade. A desvantagem do uso deste detector é que muitas substâncias absorvem na radiação do UV, diminuindo com isto a seletividade.

Registro dos dados (5): microcomputador onde converte o sinal eletrônico em sinal analítico.

4.4.2 Métodos de extração

O processo para preparo (extração/concentração) de amostras para análises cromatográficas teve início com a técnica de extração líquido/líquido (ELL), em que a amostra é submetida a porções de solventes apropriados sob agitação. O composto então transferido a fase orgânica é concentrado em rota vapor. A aceitação rápida a partir de 1986, da técnica extração por fase sólida (*solid Phase Extration* - SPE) para o tratamento de amostras, justifica-se pelo fato de que esta técnica permite não só a extração eficiente dos analitos, mas possibilita sua pré-concentração e pré-purificação. Outra vantagem frente a ELL inclui menor uso de solventes, não formar emulsão, fácil automação e geralmente maior rapidez (NETO e NUNES, 2003). Esta técnica consiste na passagem da amostra por uma micro-coluna (cartucho) constituída por um sorvente apropriado a retenção de determinado analito. A eluição (dessorção) deste é realizada por pequenos volumes de solventes apropriados.

A descrição das etapas envolvidas e fatores que controlam a eficiência de extração de acordo com Neto & Nunes (2003) são: a ativação do sorvente através da passagem de um solvente apropriado para condicionar a superfície do sólido; remoção do solvente de ativação por um líquido de composição similar à amostra; aplicação da amostra, onde os analitos deveriam ser retidos pelo sorvente; remoção dos interferentes e parte da matriz com um solvente que não remova os analitos (etapa de lavagem); eluição dos analitos do sorvente com um solvente apropriado (etapa de dessorção), coletando o eluato para eventual concentração e posterior análise.

A Figura 10 ilustra o sistema de extração com a identificação da passagem da amostra.



Figura 10 - Sistema de extração (manifold) (1) com a identificação da passagem da amostra (2) pelo cartucho (3).

A escolha do cartucho é em função do tipo e quantidade de fase adsorvente (sólida) e seu volume. As fases sólidas mais empregadas para análise de carbamatos são: C8; C18 e C18/OH de apolar a média polaridade sucessivamente. O C18 (estrutura do grupamento octadesilsilano Si-(CH₂)₁₇-CH₃) apresenta baixa polaridade, sendo largamente empregado para análise de carbofurano. O solvente mais apropriado para a dessorção deste analíto apresenta característica polar sendo o metanol e acetonitrila, ou mistura destes, os mais utilizados para aplicação em análises de carbamatos (BAILEY, 1996; MEZZARI, 2000; KOK e HIEMSTRA, 1992; PARREIRA, 2001; DESCHAMPS e NOLDIN, 2001; SANTIAGO, 2001).

Kok & Hiemstra (1992) comparou as técnicas ELL e SPE com diferentes cartuchos (C8; C18; C18/OH). Estes foram condicionados com 2 mL de acetonitrila seguido por 2 mL de água. Após a passagem da amostra o cartucho foi lavado com 3 mL de água. A eluição foi realizada com 2 mL de acetonitrila. Para o carbofurano, por ser um composto praticamente apolar, não houve variação considerada entre as recuperações obtidas com os diferentes adsorventes, ficando em torno 98 - 105% de recuperação com variação (RSD %) 0,5 - 4,0. Para a técnica extração líquido-líquido foi utilizado 250 mL de amostra e a extração foi realizado com três porções de 100mL de diclorometano. A recuperação para o carbofurano foi de 89% com RSD de 7,8.

4.4.3 Validação de métodos analíticos para análise de resíduos

O desenvolvimento de métodos analíticos constitui etapa extremamente relevante na área de análise de resíduos de agrotóxicos. A validação do método desenvolvido é essencial principalmente quando envolve sua aplicação em determinado tipo de matriz e não apenas estudos com solução padrão. Os parâmetros analíticos normalmente encontrados para validação de métodos de separação, por exemplo, métodos cromatográficos são: seletividade; linearidade e faixa de aplicação; precisão; exatidão; limite de detecção; limite de quantificação (EPA, 2001; BOTTOLI *et al.*, 2004; BRITO *et al.*, 2002 e 2003).

A seletividade de um método instrumental de separação é a capacidade de avaliar, de forma inequívoca, as substâncias em exame na presença de componentes que podem interferir com a sua determinação em uma amostra complexa. A seletividade garante que o pico de resposta seja exclusivamente do composto de interesse. Se a seletividade não for assegurada, a linearidade, a exatidão e a precisão estarão seriamente comprometidas. A primeira forma de avaliar a seletividade é comparando a matriz isenta da substância de interesse e a matriz adicionada com esta substância. O método de adição de padrão também pode ser aplicado, porém é utilizado quando não é possível obter a matriz isenta da substância de interesse. Neste caso é feita uma curva analítica com adição da substância de interesse na amostra e comparada com a curva analítica sem a presença da matriz. Outro procedimento para avaliar a seletividade é através da análise pela técnica cromatográfica, acoplada à espectrometria de massa (BOTTOLI *et al.*, 2004).

A linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados, relação de áreas ou altura de picos em análises cromatográficas, diretamente proporcionais à concentração da substância, em análise, dentro de uma determinada faixa de trabalho. A relação matemática entre o sinal e a concentração, determinada empiricamente a partir dos sinais medidos para concentrações conhecidas das espécies, pode ser expressa como uma equação de reta chamada curva analítica. Matematicamente, a estimativa dos coeficientes de uma curva analítica, a partir de um conjunto de medições experimentais, pode ser efetuada usando o método matemático de regressão linear (método dos mínimos quadrados). Além dos coeficientes de regressão a e b , também é possível calcular o coeficiente de correlação (R), que expressa a relação de x (concentração) e y (sinal obtido, área ou altura do pico) na curva, onde os valores ideais esperados são -1 e 1 , ou seja, quanto mais próximo da unidade maior a relação entre x e y , maior a probabilidade de existir uma relação linear (LEITE, 2002). Sendo que R^2 representa o coeficiente de determinação, onde o valor ideal é 1 . Quanto mais próximo

deste valor indica que o modelo definido (por exemplo, linear) explica bem a variação dos dados. A ANVISA recomenda um coeficiente de correlação igual a 0,99 e o INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia) um valor acima de 0,90 (BOTTOLI *et al.*, 2004).

A faixa de aplicação corresponde ao intervalo entre o valor superior e inferior da substância em análise que atenda aos requisitos de precisão e exatidão. O método 532.1 recomenda pelo menos cinco concentrações e que devem ser injetadas no mínimo três vezes cada. Outra recomendação é que a faixa de trabalho seja entre os valores de interesse, assim como estudos científicos voltados para análise de resíduos em águas buscam faixa dinâmica, que atendam as legislações que regulamentam valores máximos permitidos de resíduos em águas de acordo com seu destino ou classificação (EPA, 2001).

A quantificação do composto de interesse em validação pode ser obtida através dos seguintes métodos: padronização externa; padronização interna; superposição da matriz; adição de padrão. Os métodos mais comumente encontrados em métodos cromatográficos são o de padronização externa e padronização interna (BOTTOLI *et al.*, 2004).

O método de padronização externa compara a área da substância a ser quantificada na amostra com as áreas obtidas com soluções de concentrações conhecidas, preparadas a partir de um padrão. Preparam-se soluções da substância a serem quantificadas em concentrações pré-definidas de acordo com o objetivo do estudo. Através do cromatograma resultante da injeção dos padrões relacionam-se as áreas obtidas com as concentrações. Utilizando a equação da curva resultante, pode-se calcular a concentração desta substância na amostra a partir da área da substância obtida no cromatograma resultante de uma injeção.

A padronização interna consiste na preparação das soluções padrão de concentrações conhecidas da substância de interesse, às quais se adiciona uma quantidade conhecida de um composto chamada padrão interno. Após análise dessas soluções, constrói-se um gráfico, relacionando a razão de áreas (área da substância/ área do padrão interno que tem concentração constante) com a concentração, variada, da substância. A amostra também é analisada após a adição da mesma quantidade conhecida do padrão interno. Este método é bastante útil em cromatografia gasosa, na qual se usa seringa para injeção da amostra. As propriedades principais para escolha do padrão interno é que este não deve reagir com a substância ou outro componente da amostra e que tenha tempo de retenção próximo ao da substância analisada.

A precisão representa a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra. Em validação de métodos analíticos desenvolvidos para

aplicação em um determinado estudo, a precisão é determinada pela repetitividade, ou seja, medições sucessivas efetuadas sob as mesmas condições de medição: mesmo procedimento; mesmo analista; mesmo instrumento usado sob as mesmas condições; mesmo local; repetições em curto intervalo de tempo. Esta pode ser expressa através da estimativa do desvio padrão relativo (RSD), também conhecido como coeficiente de variação (CV), ou seja, expressa a amplitude de desvio em torno da média de uma sucessiva medida de valores, obtida através da equação: $CV(\%) = (s/X) \times 100$, onde s é a estimativa do desvio padrão e X a média aritmética dos valores obtidos de um determinado ensaio.

A exatidão representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados em um determinado ensaio, a um valor de referência aceito como verdadeiro. A exatidão é sempre considerada dentro de certos limites, a um dado nível de confiança, ou seja, aparece sempre associado a valores de precisão. Os processos mais utilizados para avaliar a exatidão de um método são: materiais de referência; comparação de métodos; ensaios de recuperação e adição de padrão (BRITO *et al.*, 2003). Dentre estes, o método de recuperação é o mais empregado para análise de resíduos de pesticidas. O estudo de recuperação consiste na “fortificação” da amostra, ou seja, na adição de soluções com diferentes concentrações do analito de interesse seguida pela determinação da concentração do analito adicionado. Calcula-se a quantidade percentual recuperada pela equação: $Rec(\%) = (\text{valor obtido}/\text{valor real}) \times 100$. Outra forma de avaliar a recuperação é pela relação de áreas, ou seja, valor de área obtido na fortificação/valor de áreas obtido pela injeção direta do padrão. Os intervalos aceitáveis de recuperação para análise de resíduos estão entre 70-130% aceito pelo método 531.2 EPA, com precisão definida através do coeficiente de variação de no máximo 20%. Para confirmar a exatidão do método, os resultados podem ser submetidos ao teste de hipótese, sendo estabelecida como hipótese nula (H_0): $Rec. = 100\%$ e como hipótese alternativa (H_1): $Rec. \neq 100\%$ (BRITO *et al.*, 2002).

Os níveis de fortificações e o número de repetições sugeridos pelo método 531.2 são do menor ponto e o maior ponto da curva analítica com 7 repetições (EPA, 2001). Para Bottoli *et al.* (2004) deve ter três concentrações, por exemplo, próximo ao limite de quantificação, próximo à concentração máxima permitida pelo método e uma concentração próxima à média da faixa de uso do método. Na maioria dos casos a dispersão dos resultados, segundo esses autores, aumenta com a diminuição da concentração e a recuperação pode diferir substancialmente a altas e baixas concentrações. Por este motivo, a recuperação deve ser avaliada na faixa de concentração esperada para o composto de interesse.

O Limite de Detecção (LOD) representa a menor concentração da substância em análise que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada.

O Limite de Quantificação (LOQ) representa a menor concentração da substância em análise que pode ser medida com precisão e exatidão, utilizando determinado procedimento experimental. O método para cálculo do LOD e LOQ mais utilizado para análises cromatográficas é baseado em parâmetros da curva analítica, onde: $LOD = 3,3 \times s/S$ e para o $LOQ = 10 \times s/S$, onde s é a estimativa do desvio padrão da curva de calibração do método e S o coeficiente angular desta curva (BOTTOLI *et al.*, 2004). A utilização deste método torna necessário que a curva analítica tenha a concentração correspondente ao LOQ. Estes parâmetros podem ainda ser determinados experimentalmente onde se verifica a menor concentração com recuperação e dispersão aceitáveis (KAIPPER, 1998; LEITE, 2002).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Metodologia de análise do carbofurano e 3-hidroxi-carbofurano (SPE/HPLC/UV)

A extração das amostras foi realizada por SPE e as análises por cromatografia líquida com detector ultravioleta. Para adaptação do método analítico SPE/HPLC/UV, e realização das análises foi utilizado um cromatógrafo de fase líquida da marca Hewlett-Packard (HP), modelo 1050, conforme Figura 9, equipado com coluna C18 marca Metachen, tamanho 250 x 4,6 mm, diâmetro das partículas de 5 μ m; detector ultravioleta múltiplo de comprimento de onda variável marca HP, modelo 1050, e software Chemstation HP 3365. No método de extração foi utilizado cartucho (coluna) Strata C18-E (55 μ m,) 500mg/3mL, conectado a um sistema de extração (manifold) marca Varian, ligado a uma bomba de vácuo (pressão 15 mmHg) que proporcionou o fluxo da amostra pelo cartucho de 6 - 7 mLmin⁻¹, conforme Figura 10.

Os reagentes utilizados foram acetonitrila grau CLAE da J.T.Baker, água ultra pura e os padrões analíticos certificados: 3-hidroxi-carbofurano marca AccuStandard e carbofurano marca STD 99,5%, fornecido pela FMC.

5.1.1 Método de extração em fase sólida (SPE)

O processo de extração e purificação das amostras, bem como testes preliminares para adaptação do método analítico, através de fortificações e recuperações, foram realizados no laboratório de cromatografia do IPAT/UNESC, conforme metodologia descrita por Kok & Hiemstra (1992).

As amostras de água, previamente ao processo de extração, foram filtradas por meio de membrana com porosidade 0,45 μ m (Milipore), para retirada dos sólidos em suspensão presentes.

O procedimento da extração da amostra foi realizado em cinco etapas como pode ser visto na Figura 11.

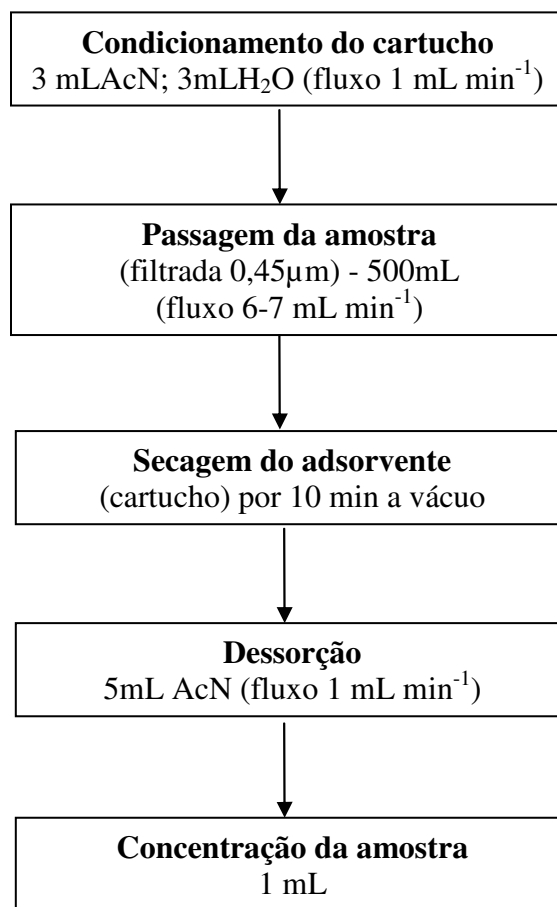


Figura 11 - Procedimento de extração (SPE) da amostra através do cartucho C18 (500mg/3mL).

A extração foi realizada com 500mL de amostra, através do cartucho C18, o qual foi previamente condicionado com 3mL de acetonitrila seguida de 3 mL água deionizada a um fluxo de 1 mL min⁻¹. A passagem da amostra através do cartucho foi de 6-7 mL min⁻¹ proporcionando assim uma boa adsorção do composto à fase adsorvente. Após a passagem da amostra secou-se o cartucho a vácuo por 10 min. O carbofurano e seu metabólito 3-hidroxi-carbofurano adsorvidos na fase octadecil foram eluídos com 5 mL de acetonitrila a um fluxo de 1mL min⁻¹. O extrato foi evaporado em rota vapor e reconstituído a 1mL de acetonitrila, transferido para um frasco para leitura cromatográfica.

5.1.2 Método de análise por HPLC/UV

A quantificação foi determinada por HPLC conforme procedimento descrito por Kok & Hiemstra (1992), modificada pelo uso do detector ultravioleta (UV) realizada no laboratório LIMA - Laboratório Integrado de Meio Ambiente, do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFSC.

Para separação dos compostos carbofurano e 3-hidroxi-carbofurano, a fase móvel foi constituída por uma programação linear; iniciando com 30% de acetonitrila e 70% de água ultrapura até 100% de acetonitrila, a um fluxo de 1 mL min^{-1} em 15 min. Foi permanecido nesta condição por 5 min para limpeza da coluna. A temperatura da coluna foi a ambiente e o volume de amostra injetado de $20\mu\text{L}$. O detector ultravioleta foi selecionado no comprimento de onda 203 nm. Conforme Parreira (2001) estes compostos apresentam maior absorbância neste comprimento de onda.

5.1.3 Avaliação dos dados analíticos

A avaliação do desempenho do método SPE/HPLC/UV foi realizada mediante experimentos para verificação da seletividade, linearidade, faixa de trabalho, exatidão, precisão, limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ), (EPA 2001; BRITO *et al.*, 2002 e 2003; BOTTOLI *et al.*, 2004).

Seletividade: a forma de avaliar a seletividade foi comparando a matriz isenta da substância de interesse e a matriz adicionada com esta substância (BOTTOLI *et al.*, 2004), ou seja, foi realizada a extração das amostras de água deionizada; rio Mãe Luzia e rio São Bento isentas de carbofurano e 3 hidroxi-carbofurano e amostras fortificadas com estes compostos.

Linearidade e Faixa de Trabalho: a linearidade do método foi determinada por regressão de “área x concentrações do composto” por injeção direta dos padrões. A faixa de trabalho foi baseada em padrões de água para consumo humano pela WHO (Organização Mundial da Saúde) bem como valores esperados no presente estudo. A quantificação dos compostos foi através de padronização externa, que segundo o método 531.2 (EPA, 2001) recomenda que a curva deve ter um número de cinco pontos. Foram preparados oito níveis de concentração em acetonitrila, a partir de uma solução mãe, obtendo-se: 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10 mg L^{-1} . Foram injetados no cromatógrafo $20\mu\text{L}$ de cada nível para elaboração da curva. Cada ponto foi injetado três vezes, para avaliar a precisão do equipamento através das áreas obtidas e o tempo de retenção de cada composto nas respectivas concentrações.

A validade da curva de calibração foi monitorada com padrão de 1 mg L^{-1} . Conforme o método 531.2 (EPA, 2001) a variação máxima na concentração aceitável para que a curva seja válida é de 15%.

Exatidão e precisão do método: dentre os critérios de validação, a exatidão e a precisão são considerados os mais relevantes porque permitem estimar os erros e as variações embutidas nos resultados analíticos (BRITO *et al.*, 2002). A exatidão representa o grau de concordância entre um resultado e o seu valor real, e a dispersão deste resultado

correspondente à precisão. A exatidão foi avaliada através do ensaio de recuperação, o qual consistiu na “fortificação” da amostra. A precisão foi determinada por medições sucessivas efetuadas sob as mesmas condições. Foram selecionados 03 níveis de fortificação com 6 repetições para análise da exatidão e precisão: menor valor quantificável do método (LOQ); valor intermediário da curva (valor máximo permitido para WHO) e um terceiro ponto sendo definido em função da média dos maiores valores encontrados. O cálculo do valor da recuperação foi obtido mediante a relação da concentração obtida/ concentração real. Para confirmar a exatidão do método, os resultados foram submetidos ao teste de hipótese. O CV(%) foi determinado através da equação (estimativa do desvio padrão/média aritmética das sucessivas recuperações obtidas das fortificações) x 100.

Limites de Quantificação e Detecção: o limite de quantificação foi determinado experimentalmente através de testes de fortificações, onde se verificou a menor concentração obtida com recuperação e dispersão aceitáveis. Para o limite de detecção, sendo o menor valor detectado não necessariamente quantificável, foi determinado através de sucessivas injeções de padrão onde foi observado o menor sinal, que respondia linearmente a curva de calibração no referido tempo de retenção dos compostos.

5.2 Método de análise por CG/NPD

Para testes de confirmação de resultados foi utilizada a técnica cromatografia gasosa com detector NPD. A metodologia foi adaptada a partir do proposto por Trevisan (2002), utilizando um cromatógrafo gasoso da marca Finnigan, modelo 9001, equipado com coluna megabore (CP- sil8, marca Varian, tamanho 50mx0,53mm de diâmetro interno e 1µm de espessura de filme), acoplado com detector NPD. Os testes foram realizados no laboratório de cromatografia do IPAT/UNESC.

Condições do cromatógrafo:

- Temperaturas: injetor: 210°C; detector: 300°C; coluna: 80°C por 1min → 20°C.min⁻¹ até 280°C por 5min;
- Fluxo de gases: He (arraste): (pressão 5 psi) 5m min⁻¹; split less por 1.5min / Split 50mL.min⁻¹; N₂ (makeup): 10mL.min⁻¹; H₂: 4,3mL min⁻¹; Ar: 74mL min⁻¹.

5.3 Características das áreas experimentais

Para avaliar o período de persistência do carbofurano e do metabolito 3 hidroxicarbofurano em águas de arrozais foram desenvolvidas atividades em duas propriedades agrícolas localizadas no município de Forquilha, SC. A lavoura com coordenadas 22J.0648380, UTM 6818402 e altitude:20 foi irrigada com água do rio Mãe Luzia (pH 3,5) (propriedade-RML), enquanto que a lavoura localizada nas coordenadas 22J.0646586, UTM 6821511 e altitude: 28 foi irrigada com água do rio São Bento (pH 6,5) (propriedade-RSB). Estas propriedades foram selecionadas para o estudo por serem representativas da área média das propriedades na região, bem como para minimizar variações nas condições ambientes e tipo de solo entre as duas propriedades e como fator fundamental às características químicas das águas de irrigação. O estudo foi desenvolvido na safra agrícola de 2006/2007 e o manejo da cultura foi realizado conforme recomendações da EPAGRI (2005).

O tratamento químico empregado para o controle da bicheira-da-raiz consistiu na aplicação do inseticida Furadan 50 G (5% do princípio ativo carbofurano) na dose de 10 kg ha⁻¹. A aplicação foi realizada a lanço com auxílio de máquina (Figura 12) em torno de 30 dias após a inundação das canchas.



Figura 12 - Máquina utilizada para aplicação do carbofurano.

5.4 Parâmetros monitorados em campo

No momento da coleta das amostras de água para análise de resíduos de carbofurano e do metabólito 3 hidróxi-carbofurano, foram monitorados o pH, a temperatura e a altura da lâmina d'água das canchas.

Os parâmetros climáticos, precipitação pluviométrica e temperatura foram observados diariamente entre os meses de novembro e dezembro de 2006, período em que foi aplicado o carbofurano. Como se observa nas Figuras 13 e 14, para a propriedade-RML ocorreu muita chuva logo após a aplicação do carbofurano, o que persistiu durante 30 dias. Tanto que a irrigação normalmente é realizada de 10 em 10 dias, e durante este mês a propriedade foi irrigada somente uma vez. Enquanto para a propriedade-RSB, choveu pouco após a aplicação do carbofurano.

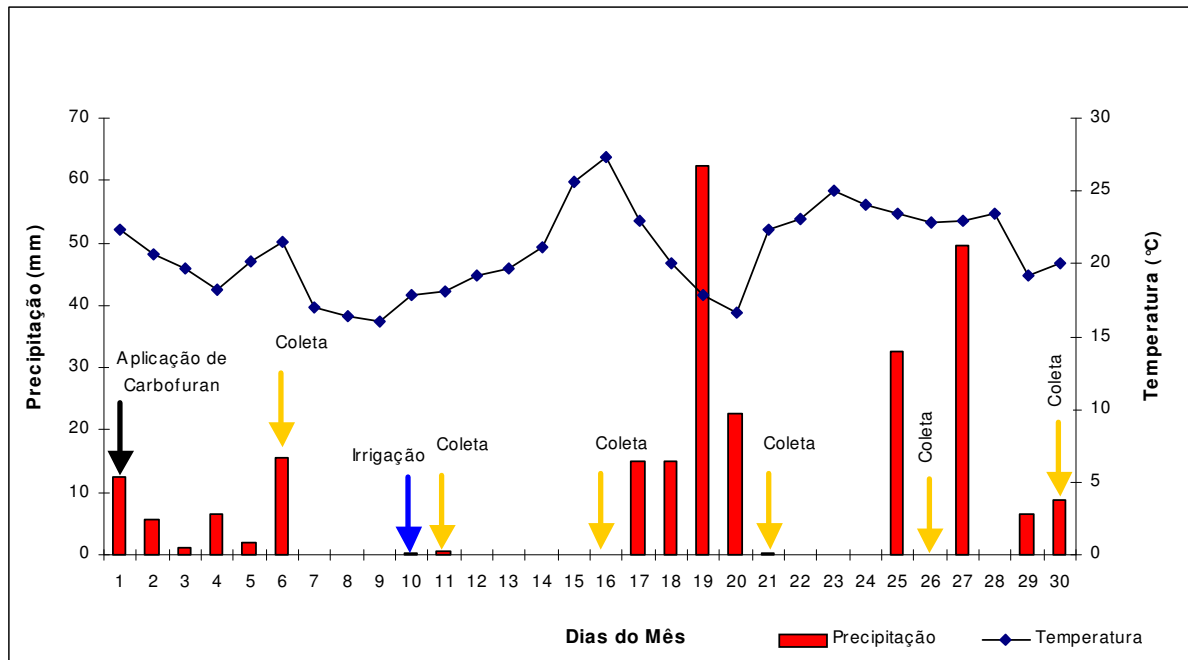


Figura 13 - Climatograma de precipitação pluviométrica e temperatura com respectivos dias de coleta, irrigação e aplicação do carbofurano na propriedade - RML. Novembro de 2006.

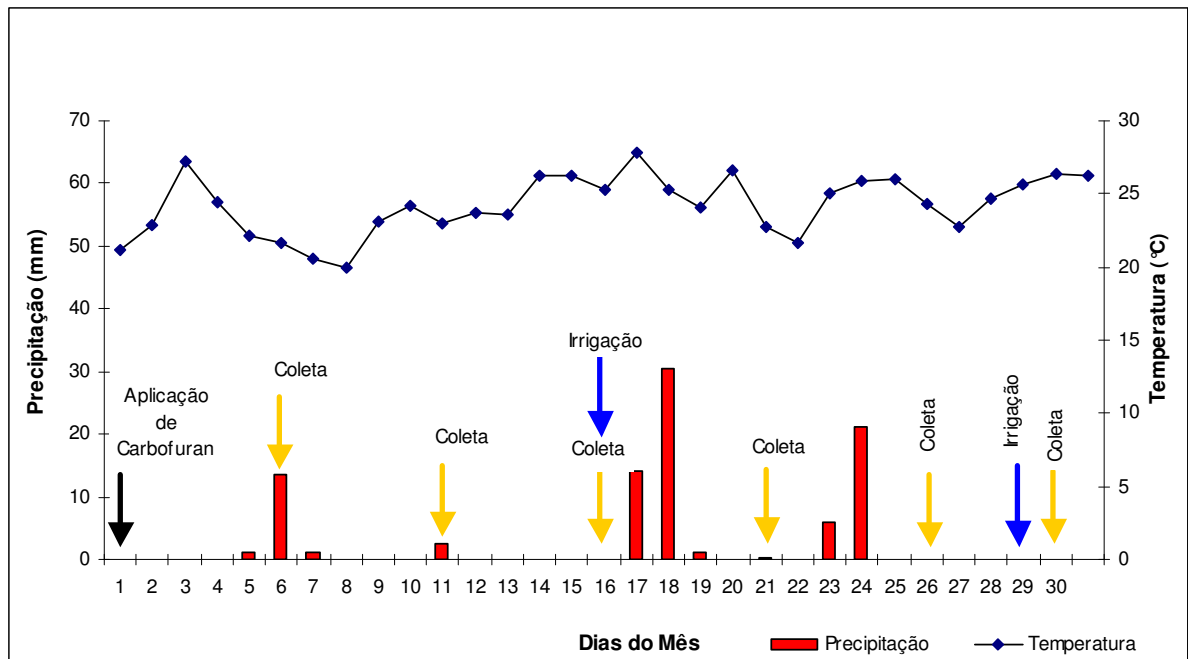


Figura 14 - Climatograma de precipitação pluviométrica e temperatura com respectivos dias de coleta, irrigação e aplicação do carbofurano na propriedade - RSB. Dezembro de 2006.

Os valores mensais de precipitação, também foram registrados entre os meses correspondentes ao período dos experimentos, entre outubro/2006 a março/2007, como apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 - Médias mensais de precipitação pluviométrica observada entre os meses de outubro/2006 a março/2007 (mm).

Out/06	Nov/06	Dez/06	Jan/07	Fev/07	Mar/07
66,6	256,8	91,3	96,4	152,7	232,7

Fonte: Estação Meteorológica, IPAT/UNESC, localizada a 10 Km das áreas de estudo.

A média de precipitação pluviométrica de um histórico no município de Forquilha no mês de novembro é de 115 mm (MONTEIRO, 2007). Conforme Tabela 5 a ocorrência de chuva no referido mês foi 256,8 mm valor este equivalente a 123% acima da média. Já no mês de dezembro choveu pouco, apenas 69% do normal.

Além dos parâmetros de campo, algumas características da área, foram analisadas, tais como: aspectos agrônômicos, análise físico-química do solo e análise físico-química e microbiológica da água de irrigação:

- Aspectos agrônômicos: no Apêndice A, encontra-se resumidamente os dados agrônômicos referentes ao manejo da cultura realizado nas lavouras propriedade-RML e

propriedade-RSB, tais como, cultivar, densidade, tipo de adubação e agrotóxicos utilizados no controle de plantas daninhas, doenças causadas por fungos, e inseto-pragas. A maioria dos produtos químicos utilizados, embora tenham registro no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), não estão listados na recomendação EPAGRI (2005). Esta ocorrência se deve pelo fato das plantas daninhas e inseto-pragas se tornarem resistentes aos produtos empregados. O inseticida carbofurano é ainda o mais utilizado, embora em doses mais elevadas.

- Caracterização do solo por análise físico-química (pH e ensaio granulométrico/classe textural): a amostragem foi de forma composta por 10 subamostras, em forma de zigue-zague num campo amostral na camada de 0 – 20 cm. A coleta foi realizada antes do revolvimento do solo e as análises foram realizadas pelo Laboratório UNITHAL (Tecnologia e Comércio de Produtos Agropecuária Ltda), SP.

Os resultados apresentados na Tabela 6, para ambos os experimentos indicam solos com características ácidas e classe textural argilosa.

Tabela 6 - Análise físico-química do solo realizada nas propriedades-RML e propriedade-RSB.

Experimento	pH (H₂O)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	Classe Textural
Propriedade-RML	4,3	24,5	25,3	49,8	argilosa
Propriedade-RSB	4,8	31,3	24,8	43,9	argilosa

- Análise físico-química e microbiológica das águas de irrigação (pH, sólidos totais, sólidos em suspensão, DBO, nitrogênio total, fósforo total, oxigênio dissolvido, turbidez, condutividade, acidez, ferro total, manganês total, sulfato, coliformes fecais). O procedimento de coleta foi baseado no “Guia Técnico para Coleta de Amostras de Água” (CETESB, 1977) e as análises foram realizadas pelo laboratório de Águas e Efluentes do IPAT/UNESC, conforme procedimentos do Standard Methods (APHA, AWWA, WEF, 2005).

A água do rio Mãe Luzia com base nos parâmetros analisados (Apêndice B), a mesma não se enquadra nas classes previstas na Resolução nº 357 do CONAMA, devido principalmente ao baixo pH (3,7), elevada concentração de ferro (1,67 mg.L⁻¹) e manganês (1,90 mg.L⁻¹), resultante da atividade de mineração de carvão. Esta situação confirma os

resultados obtidos por Alexandre (2000). Entretanto, os resultados obtidos para a água do rio São Bento, no trecho do rio amostrado, classifica como classe II.

5.5 Sistema de amostragem para análise de resíduos de carbofurano e 3-hidroxi-carbofurano

5.5.1 Seleção dos pontos de coleta

A seleção dos pontos de amostragem foi realizada após inspeção no campo e elaboração do mapa de localização das propriedades. O critério na definição dos pontos foi de avaliar o residual de carbofurano nas águas da lavoura, seu entorno e possíveis contaminações em rios receptores das drenagens. A seleção das canchas monitoradas foi baseada na sua forma de irrigação (direto do canal de irrigação ou de cancha para cancha) e vulnerabilidade das taipas à perdas por transporte.

A - Demarcação dos pontos de coleta da lavoura irrigada com água do rio Mãe Luzia (propriedade - RML), conforme Figura 15.

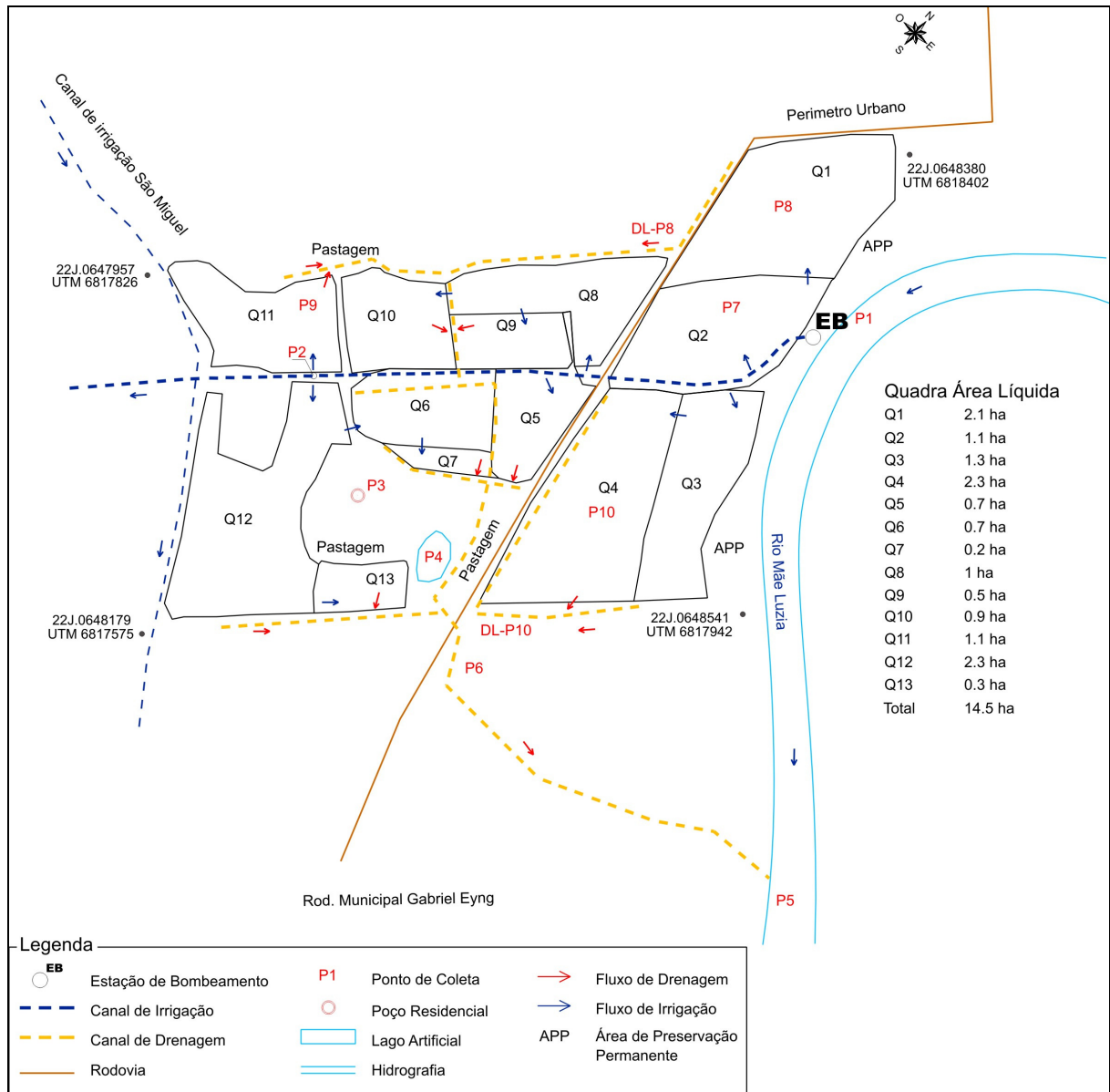


Figura 15 - Mapa de localização da Propriedade-RML com a identificação dos pontos de coleta.

- Ponto 1 - Rio Mãe Luzia - estação de bombeamento (RML-EB);
- Ponto 2 - Canal de irrigação na saída da propriedade (irriga outra propriedade);
- Ponto 3 - Poço escavado residencial;
- Ponto 4 - Lago artificial;
- Ponto 5 - Rio Mãe Luzia à jusante do lançamento da propriedade;
- Ponto 6 - Canal de drenagem na saída da lavoura para o rio Mãe Luzia;
- Pontos 7, 8, 9 e 10 - amostragem d'água das canchas.

B - Demarcação dos pontos de coleta da lavoura irrigada com água do rio São Bento (propriedade - RSB), conforme Figura 16.

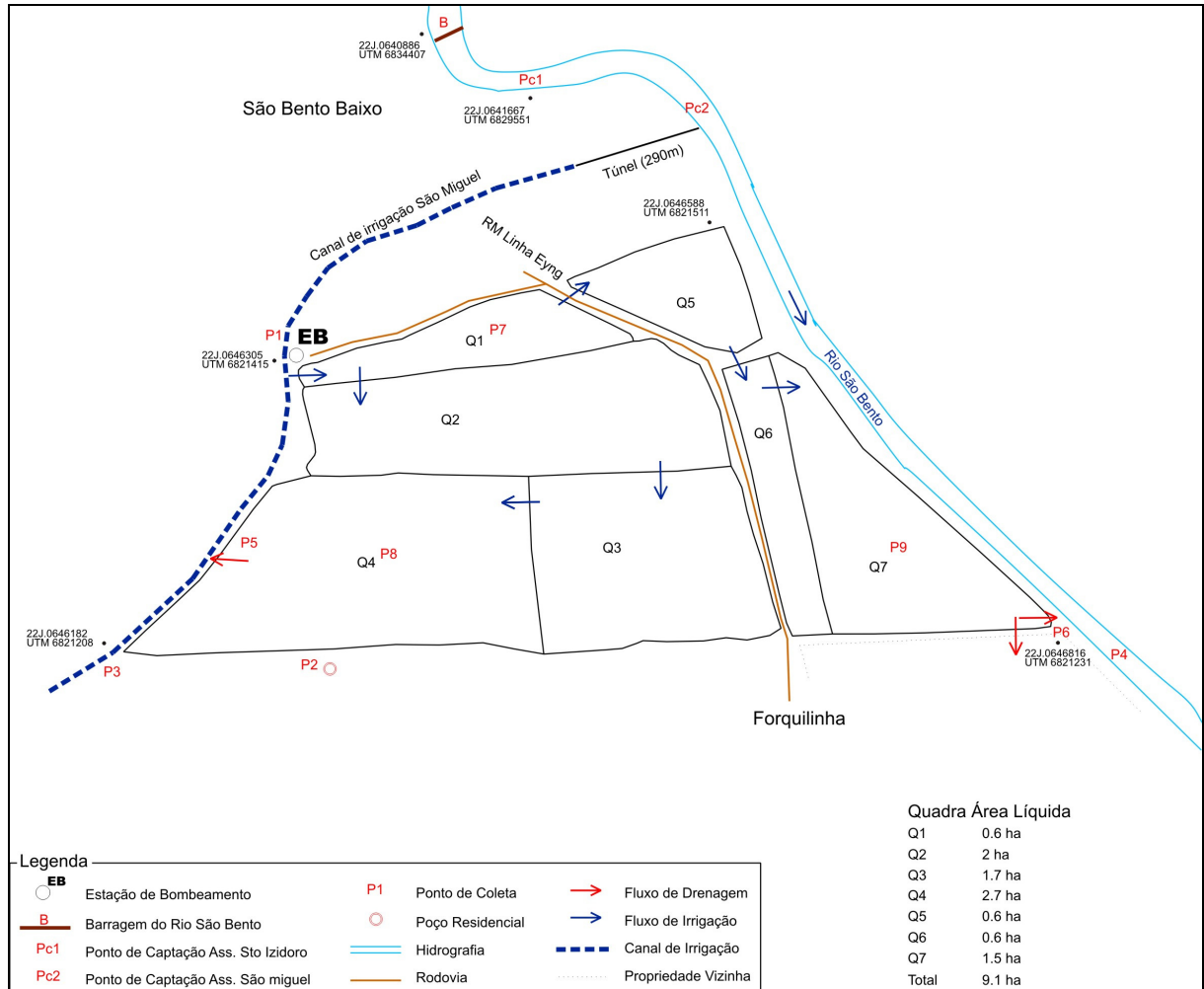


Figura 16 - Mapa de localização da Propriedade-RSB com a identificação dos pontos de coleta.

- Ponto 1 - Rio São Bento - estação de bombeamento;
- Ponto 2 - Poço escavado residencial ao lado da propriedade;
- Ponto 3 - Canal de irrigação São Miguel após drenagem do ponto 5;
- Ponto 4 - Rio São Bento à jusante da drenagem do ponto 6;
- Ponto 5 - Canal de drenagem para o canal de irrigação,
- Ponto 6 - Canal de drenagem para o rio São Bento;
- Pontos 7, 8 e 9 - amostragem d'água das canchas.

Como observa-se nas Figuras 15 e 16, o manejo da água não ocorre da mesma forma para as duas lavouras. Enquanto a propriedade-RML apresenta canais internos de

drenagens, na propriedade-RSB, por estar numa área mais plana, a irrigação ocorre de cancha para cancha apresentando somente duas drenagens, uma retorna ao canal de irrigação e a outra é descartada para o rio ou propriedade vizinha. Esta forma de manejo diminui consideravelmente as drenagens para fora da lavoura.

C - Demarcação do ponto no rio Mãe Luzia o qual representa todas as contribuições das culturas de arroz na região da sub-bacia do rio Mãe Luzia.

Este ponto do rio Mãe Luzia representa todas as contribuições das culturas de arroz na sub-bacia do rio Mãe Luzia, situada na localidade de Sapiranga, município de Meleiro (Figura 17).

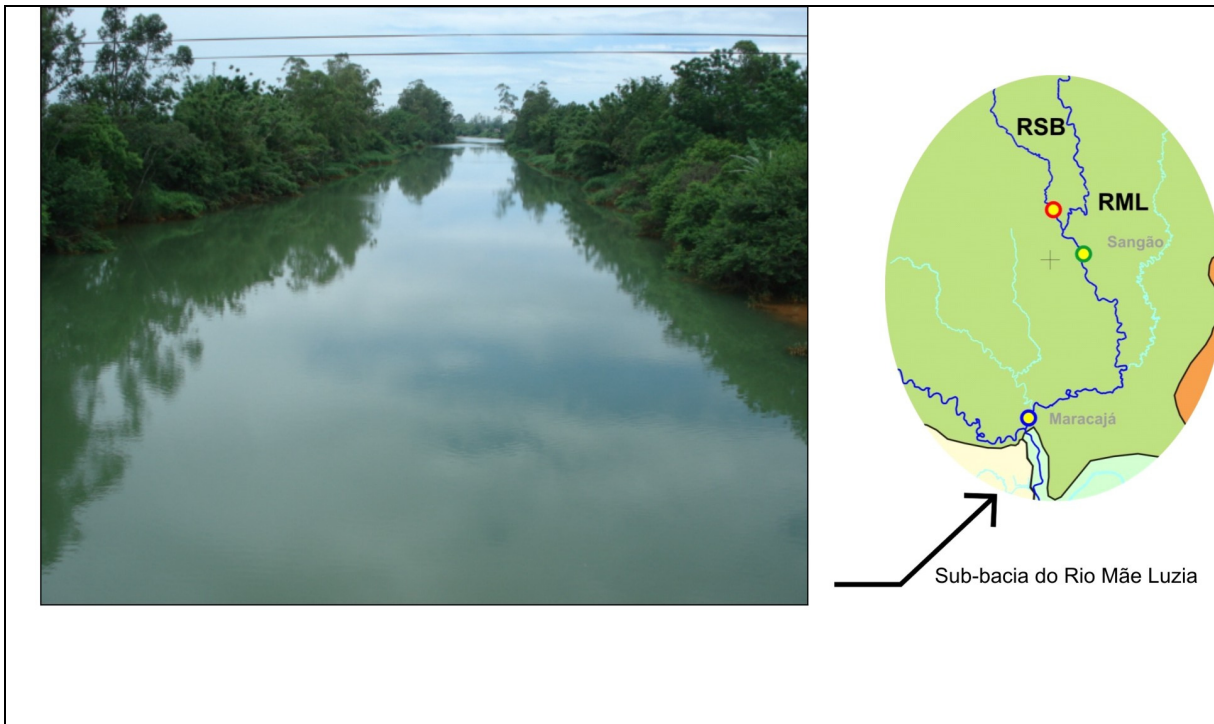


Figura 17 - Ponto de coleta Sapiranga-RML. Coordenadas: 22J0645129, UTM 6802493.

As Figuras 18A a 18F ilustram alguns dos pontos de coleta nas propriedades RML e RSB. Cabe ressaltar, que as Figuras 18C e 18D representam a lâmina d'água da cancha P8 na propriedade-RML, onde são vistas no entorno da cancha áreas urbanas e de preservação permanente. Neste caso específico, a cancha foi constituída por um sistema de taipas diferenciada das demais, apresentado maior espessura e compactação, o que resulta em baixa permeabilidade.

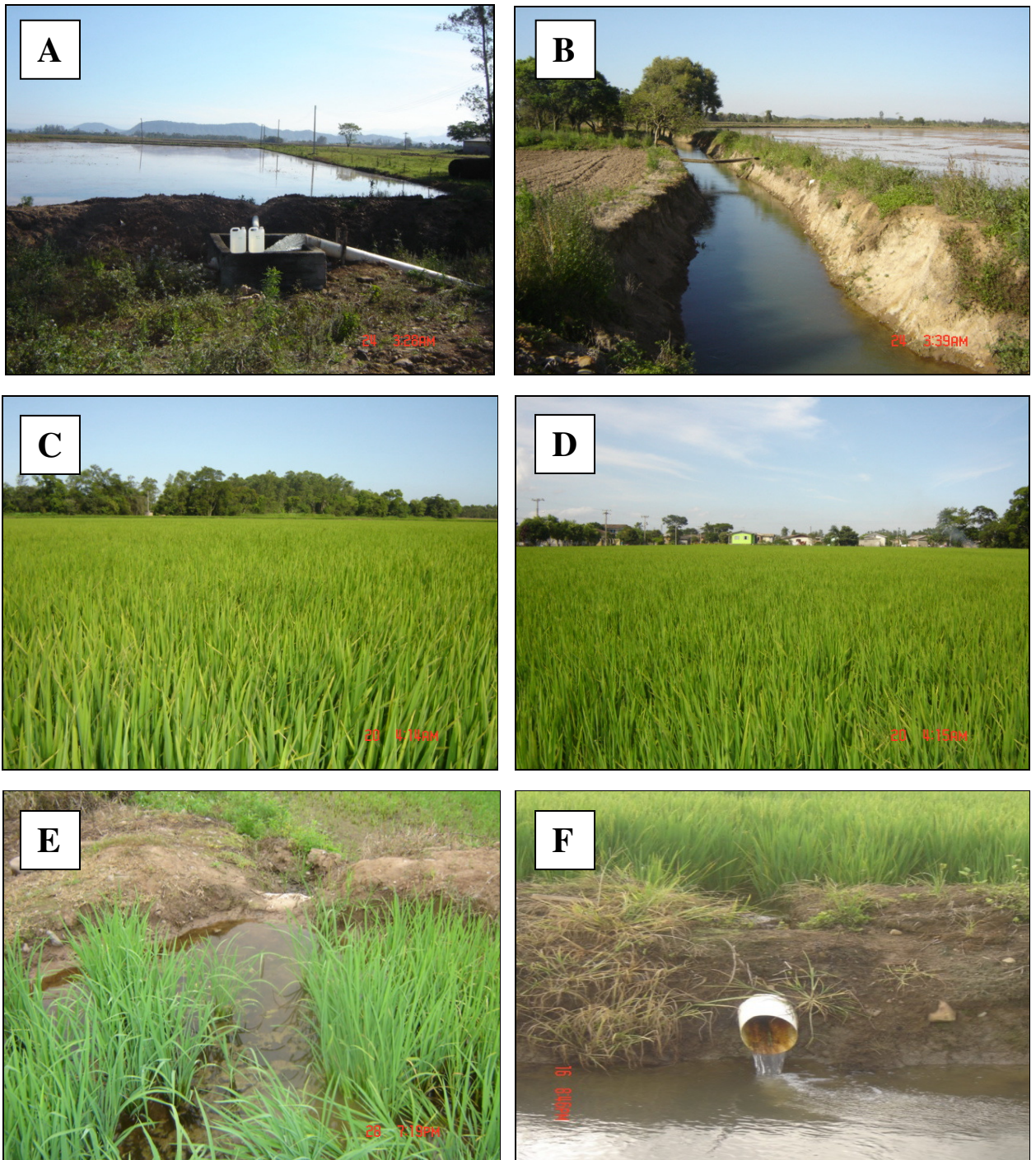


Figura 18 - Ponto de coleta das propriedades RML e RSB - A: estação de bombeamento; B: Canal de irrigação; Lâmina d'água (C e D); Canais de drenagem (E e F).

5.5.2 Forma de amostragem

Conforme recomendação de Mattos *et al.* (2001), a amostragem da lâmina d'água das canchas foi realizada de forma composta por 5 pontos distribuídos em forma de zig-zague totalizando 5 litros por amostra. Demais pontos monitorados, nos canais de drenagens e rios, a amostragem foi realizada por 5 L coletados em torno do ponto definido com maior

fluxo de água e quando possível na profundidade em torno de 30cm. No ponto em Sapiranga foi realizado no centro do rio, sobre uma ponte, na profundidade referenciada. Após a homogeneização, foi medida a temperatura da amostra e a mesma foi condicionada sob refrigeração para transporte do campo ao laboratório, que foi no máximo 3 horas.

5.5.3 Freqüência de amostragens

As amostras foram coletadas antes da aplicação do inseticida carbofurano e dias após a aplicação (DAA) com a seguinte freqüência: 5; 10; 15; 20; 25; 30; 60 e 90 dias. Para o ponto Sapiranga-RML, as coletas foram realizadas com freqüência mensal, durante a safra.

5.5.4 Preservação das amostras

Ao chegar no laboratório, foi realizada análise de pH e as amostras foram preservadas com ácido cloroacético $0,1\text{mol L}^{-1}$ a pH 3,5 - 4,0. Após homogeneização foram retiradas três amostras de 0,5 litro para análise. Duas amostras foram condicionadas a $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$ até o momento da extração/concentração que foi realizada em 7 dias. A terceira amostra foi congelada para análise posterior, quando necessário.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Avaliação dos dados analíticos para análise do carbofurano e 3-hidroxi-carbofurano SPE/HPLC/UV

A seletividade do método foi avaliada comparando a matriz água do rio Mãe Luzia e São Bento, cuja análise indicou ausência de carbofurano e 3-hidroxi-carbofurano, com as amostras fortificadas. Como se observa nas Figuras 19 e 20, os cromatogramas das amostras em branco não apresentaram sinal no tempo de retenção destes compostos como observados nas amostras quando fortificadas, o que assegura a seletividade do método e ausência de interferentes na região.

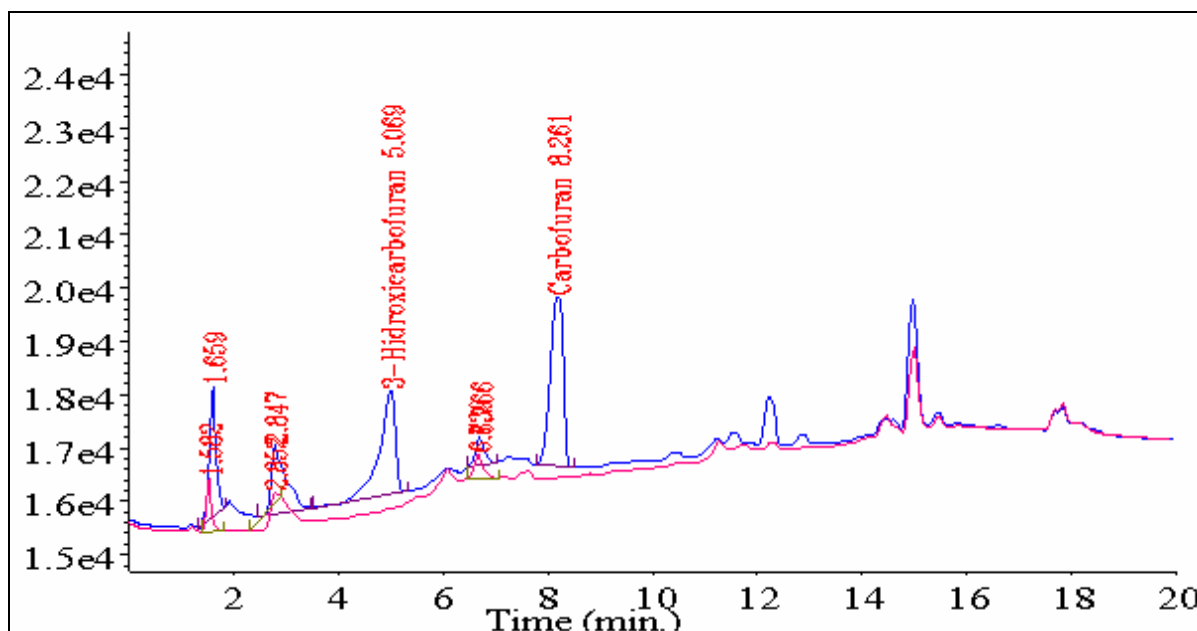


Figura 19 - Cromatograma (—) Branco RSB sobreposto ao cromatograma; (—) RSB fortificado 5µg.L⁻¹ (valor correspondente a 2,5 mg L⁻¹ na curva de calibração, devido ao fator de concentração da amostra de 500 vezes). SPE/HPLC/UV.

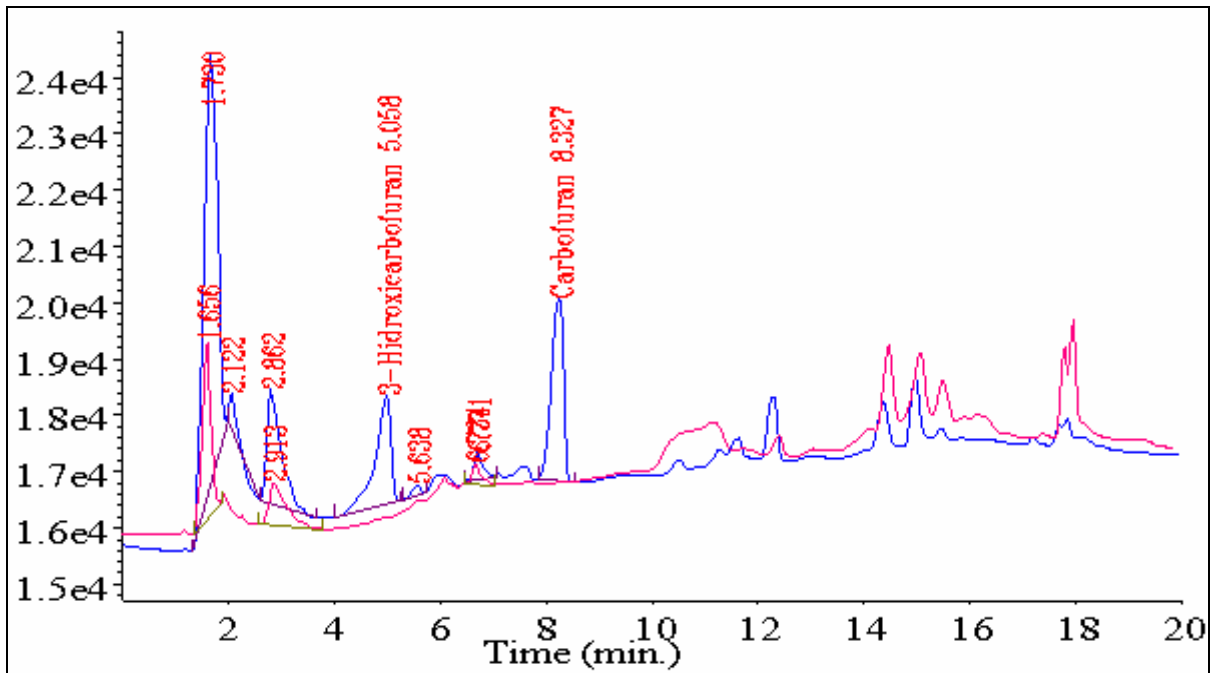


Figura 20 - Cromatograma (—) Branco RML sobreposto ao cromatograma; (—) RML fortificado $5\mu\text{g.L}^{-1}$ (valor correspondente a $2,5\text{ mg L}^{-1}$ na curva de calibração, devido ao fator de concentração da amostra de 500 vezes). SPE/HPLC/UV.

A linearidade do método foi determinada por regressão de área x concentração do composto por injeção direta dos padrões. O coeficiente de determinação (R^2) para as três curvas efetuadas indicou que o modelo escolhido explica bem a variação dos dados, sendo este uma relação linear entre a concentração e sinal obtido. Os valores obtidos estão de acordo com as recomendações da ANVISA e o INMETRO (Figuras 21, 22 e 23).

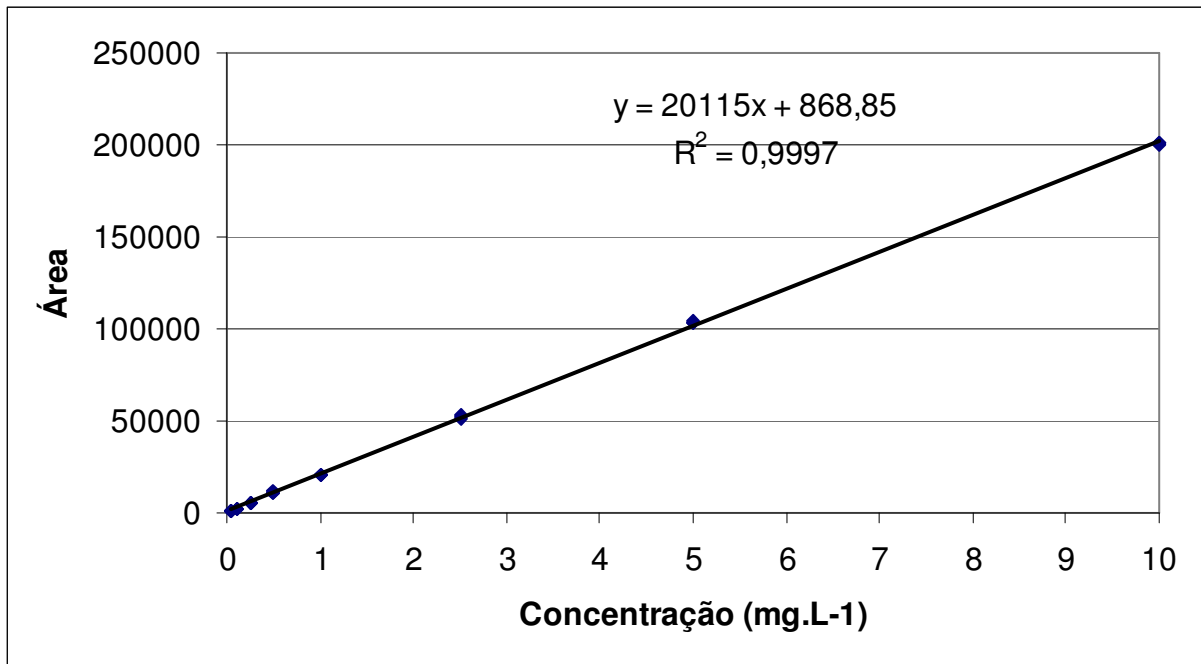


Figura 21 - Curva de calibração do carbofurano no HPLC/UV.

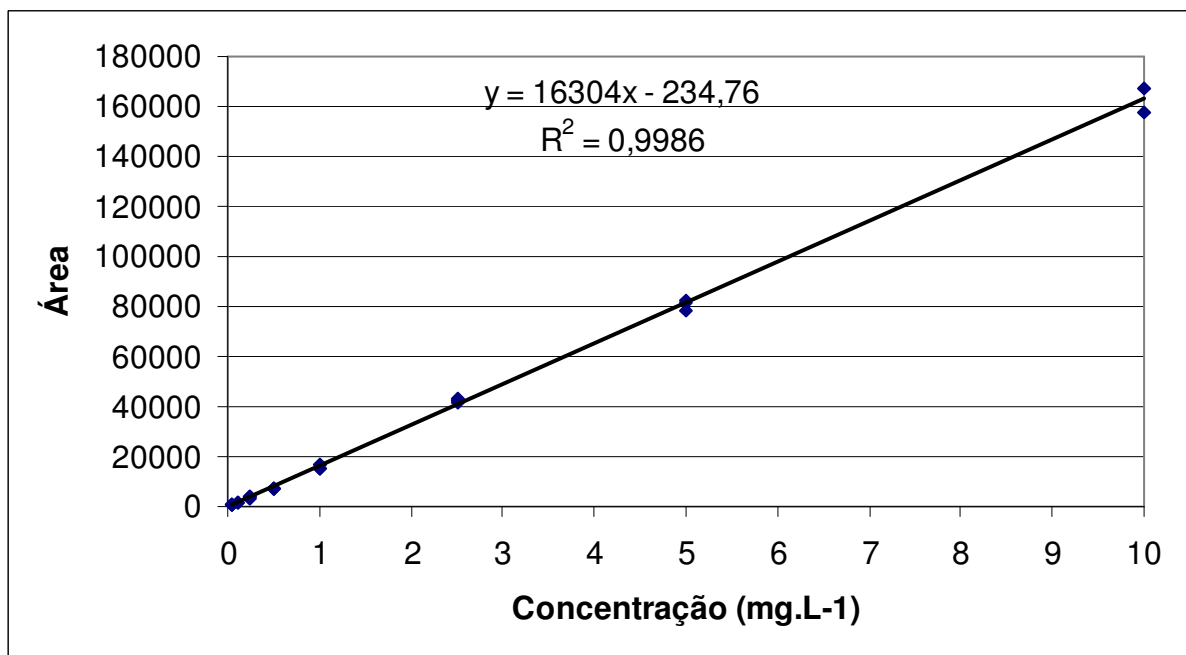


Figura 22 - Curva de calibração do 3-hidroxi-carbofurano no HPLC/UV.

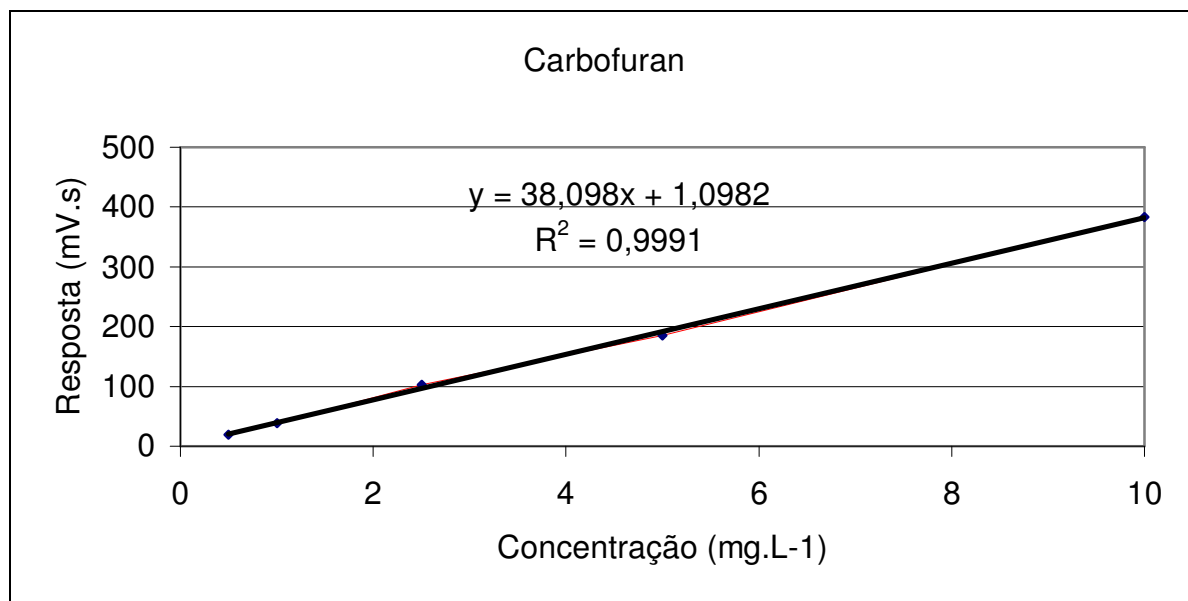


Figura 23 - Curva de calibração do carbofurano no CG/NPD.

A faixa ampla de trabalho permitiu análise de amostras com traços a valores mais elevados, como se estimava (Tabela 7).

Tabela 7 - Coeficientes de determinação (R^2), equação da reta e faixa de trabalho para o carbofurano e 3 hidróxi-carbofurano.

Composto	Equação da reta	R^2	Faixa de trabalho
Carbofurano	$Y = 20155X + 868,85$	0,9997	0,05 - 10,0 (mg.L ⁻¹)
3-hidróxi-carbofurano	$Y = 16304X - 237,76$	0,9986	0,05 - 10,0 (mg.L ⁻¹)
Carbofurano (*)	$Y = 38,098X + 1,0982$	0,9991	0,5 - 10,0 (mg.L ⁻¹)

(*) Curva de calibração no CG-NPD.

A análise da precisão instrumental foi realizada injetando três vezes consecutivas o padrão de cada concentração. Como se observa nas Tabelas 8 e 9, ocorreu uma pequena variação entre as três injeções realizadas. Valores estes dentro da faixa de variação aceitável de acordo com o método 531.2 EPA que é de no máximo 15%. Logo o equipamento apresenta boa precisão.

Tabela 8 - Precisão instrumental para carbofurano: HPLC/UV.

Concentração (mg.L ⁻¹)	Área		Tempo de retenção (min)	
	Média	CV (%)	Média	CV (%)
0,05	1168,0	4,673	8,323	0,500
0,1	2111,3	8,475	8,263	0,589
0,25	5435,3	4,711	8,235	0,096
0,5	11405,0	3,794	8,225	0,009
1	20660,7	0,469	8,298	0,615
2,5	52002,0	1,436	8,310	0,333
5	103674,0	0,728	8,289	0,273
10	200719,3	0,369	8,301	0,280

Tabela 9 - Precisão instrumental para 3-hidroxi-carbofurano: HPLC/UV.

Concentração (mg.L ⁻¹)	Área		Tempo de retenção (min)	
	Média	CV (%)	Média	CV (%)
0,05	550,3	2,597	5,080	0,643
0,1	1400,0	12,088	5,060	0,676
0,25	3600,3	2,700	5,014	0,131
0,5	7385,7	2,880	5,003	0,028
1	15592,0	6,711	5,026	0,813
2,5	42413,3	2,636	5,047	0,378
5	80844,3	2,275	5,043	0,121
10	164425,0	3,531	5,040	0,401

A validade da curva de calibração foi monitorada com padrão de 1,0mg.L⁻¹. Conforme recomendação do método 532.1 EPA a variação máxima no valor da concentração para que a curva seja válida é de 15%. A verificação foi efetuada no início da leitura das amostras conforme Tabela 10.

Tabela 10 - Dados do controle da curva de calibração do carbofurano e 3-hidroxi-carbofurano HPLC/UV.

Data	Composto			
	3-hidroxi-carbofurano		Carbofurano	
	Conc. Obtida	Variação (%)	Conc. Obtida	Variação (%)
7/nov	0,961	-3,9	0,989	-1,1
4/dez	0,952	-4,8	0,976	-2,4
6/dez	0,952	-4,8	0,976	-2,4
16/dez	1,007	0,7	1,038	3,8
20/dez	1,044	4,4	1,041	4,1
9/jan	0,972	-2,8	0,927	-7,3
22/jan	0,979	-2,1	1,016	1,6
08/mar	1,052	5,0	0,950	- 5,0

A avaliação da exatidão do método SPE/HPLC/UV foi determinada por meio do ensaio de recuperação, no qual amostras de água deionizada; água do rio Mãe Luzia e rio São Bento, foram fortificadas com carbofurano e 3-hidroxi-carbofurano como mostrado nas Tabelas 11 e 12. A precisão destes ensaios foi verificada através de sucessivas medidas (N), onde a amplitude da variação entre as leituras foi medida por meio do coeficiente de variação (CV). Todos os resultados apresentaram-se dentro da faixa recomendada pelo método 531.2 (EPA, 2001), ou seja, recuperação entre 70-130%, com variação (CV) no máximo de 20%. Para confirmar a exatidão, os resultados foram submetidos ao teste de hipótese.

Como se observa nas Tabelas 11 e 12, o “tcal” (grau de confiança médio de Student (t) calculado), foi menor que o “t” tabelado em todos os testes realizados com 95% de confiança e n -1 graus de liberdade, sendo assim, confirma-se a exatidão do método.

Tabela 11 - Recuperações percentuais e coeficientes de variação do carbofurano: SPE/HPLC/UV.

Matriz água	N	Nível de fortificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Leitura (mg L^{-1})	Recuperação Média (%)	t cal	CV (%)
deionizada	6	0,5	0,25	113,6	2,369	11,30
	6	5,0	2,5	104,0	2,236	4,21
	3	50,0	5,0	94,8	-0,167	4,17
RML	4	5	2,5	104	*	*
RSB	4	5	2,5	105	1,987	4,79

N = número de medidas;

* Não houve variação (todas as amostras foram 104 %);

t tabelado = 2,571 para N = 6, com 95% de confiança (LEITE,2002);

Tabela 12 - Recuperações percentuais e coeficientes de variação do 3-hidroxi-carbofurano: SPE/HPLC/UV.

Matriz água	N	Nível de fortificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Leitura (mg L^{-1})	Recuperação Média (%)	t cal	CV (%)
deionizada	5	0,5	0,25	100,0	0,0	10,95
	6	5,0	2,5	96,7	-2,076	4,07
	3	5,0	2,5	96,0	-1,732	4,17
RML	3	5,0	2,5	96,0	-1,732	4,17
RSB	5	0,5	0,25	100,0	0,0	10,95

N = número de medidas;

t tabelado = 2,571 para N = 6, com 95% de confiança.

O limite de quantificação (LOQ) foi determinado experimentalmente através de testes de fortificações, onde se verificou a menor concentração obtida com precisão e exatidão que foi de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ como mostrado nas Tabelas 11 e 12.

Devido ao fator de concentração através da extração em fase sólida (SPE) onde 500mL de amostra foi concentrada a 1 mL, a leitura correspondente do LOQ = $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ foi de $0,25 \text{ mg L}^{-1}$. O LOD = $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo a leitura correspondente de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$, o primeiro ponto da curva.

6.2 Estudo de campo

6.2.1 Propriedade - RML

6.2.1.1 Parâmetros monitorados em campo

O pH da água do rio Mãe Luzia (água de irrigação) e do canal de irrigação variou de 3,5 a 5,5 (Apêndice C). Valores mais elevados foram observados em dias com elevada precipitação pluviométrica, inclusive o transbordamento da barragem rio São Bento, o qual é afluente do rio Mãe Luzia. Quanto ao pH da lâmina d'água das canchas (Apêndice C), de modo geral houve acréscimo em seu valor com relação à água de irrigação apresentando em média de 4,0 a 6,0 unidades, destacando-se a cancha P8 sempre com valor acima do apresentado pelas demais canchas monitoradas. Análises realizadas posteriormente, confirmaram em parte a influência do pH do solo sobre o pH da lâmina da d'água, onde os valores detectados foram de 4,5 e 5,3 para P7 e P8, respectivamente. Além da influência do pH do solo a cancha P8, por estar localizada em torno de área de preservação permanente e área urbana, apresenta um sistema de taipas mais compactado o que faz diminuir consideravelmente as perdas de água por infiltração lateral, mantendo assim a água de chuva por mais tempo e, conseqüentemente, o pH mais elevado. Foi evidenciado aos 10DAA, que devido à irrigação ter ocorrido no dia anterior com água a pH 3,6, houve redução do pH das canchas ficando em torno de 4,0 unidades, enquanto a P8 permaneceu em 6,4. Provavelmente esta cancha já estava no nível de lâmina d'água necessário, conseqüentemente não recebeu água do rio. Logo conclui-se que precipitação pluviométrica e o sistema de taipas compactadas, reduzindo infiltrações, são os fatores determinantes no acréscimo do pH da lâmina d'água com relação a água de irrigação.

Com a elevação do pH da água nas canchas, o canal principal de drenagem CD-P6 manteve-se sempre em valor mais elevado ao da entrada na propriedade, embora não tenha sido observado aumento de pH no rio Mãe Luzia (P5) à jusante ao lançamento desta drenagem, em função do baixo fluxo desta com relação à vazão do rio.

A temperatura da água de irrigação variou de 20-32 °C durante o período de amostragem, não havendo variações significativas nas lâminas d'água das canchas (Apêndice C). De acordo com Trotter (1991) a constante de velocidade da hidrólise na degradação do carbofurano é 67 L/min/mol a 25 °C e 163 L/min/mol a 35 °C.

O nível da lâmina d'água das canchas, recomendado pela EPAGRI (2005) é de 5 a 10cm. Este valor foi mantido entre as canchas P9 e P10 (Apêndice C).

Entretanto nas canchas P7 e P8 houve variações mais acentuadas. A cancha P8 recebe água da P7 em função do desnível entre elas. Em média geral a P8 manteve o nível da lâmina sempre superior ao da P7, com exceção da 8ª coleta devido à irrigação ter ocorrido no dia anterior à coleta.

Como observado no efeito do pH, a baixa permeabilidade das taipas na P8, mantêm a lâmina d'água sobre a cancha por mais tempo.

6.2.1.2 Período de persistência do carbofurano na lâmina d'água das quatro canchas (P7, P8, P9, P10)

O período de persistência do carbofurano na lâmina d'água das canchas monitoradas pode ser acompanhado através dos resultados indicados na Tabela 13 e Figura 24.

Tabela 13 - Valores encontrados das concentrações de carbofurano e respectivo pH da água referente as coletas realizadas entre os 5 e 30 DAA nos pontos: cancha-C; drenagem lateral-DL; e canal de drenagem principal-CD.

Ponto coleta / Parâmetros		5DAA	10DAA	15DAA	20DAA	25DAA	30DAA
C-P7	Carbofurano ($\mu\text{g L}^{-1}$)	174,3	0,6	2,3	ND	0,9	< LOQ
	pH	5,39	3,77	3,84	4,07	5,38	4,80
C-P8	Carbofurano ($\mu\text{g L}^{-1}$)	333,0	228,6	70,4	22,0	13,6	1,8
	pH	6,78	6,38	5,95	5,76	6,40	6,32
DL-P8	Carbofurano ($\mu\text{g L}^{-1}$)	(*)	(*)	(*)	4,0	2,8	1,1
C-P9	Carbofurano ($\mu\text{g L}^{-1}$)	51,7	0,7	0,5	ND	ND	ND
	pH	5,20	3,96	4,0	4,30	6,21	5,64
C-P10	Carbofurano ($\mu\text{g L}^{-1}$)	29,5	0,8	ND	ND	0,5	ND
	pH	5,04	3,99	3,94	4,30	6,07	5,51
DL-P10	Carbofurano ($\mu\text{g L}^{-1}$)	(*)	31,0	2,8	0,6	< LOQ	ND
	pH		6,14	6,24	5,90	6,50	6,15
CD-P6	Carbofurano ($\mu\text{g L}^{-1}$)	24,1	5,4	1,1	0,5	0,5	ND
	pH	5,80	5,13	6,05	5,65	6,42	6,30

Ponto coleta / Parâmetros		5DAA	10DAA	15DAA	20DAA	25DAA	30DAA
Coletas realizadas após 24h de aplicação do carbofurano							
CD-P6	Carbofurano ($\mu\text{g L}^{-1}$)				69,3		
	pH				5,90		
DL-P10	Carbofurano ($\mu\text{g L}^{-1}$)				14,2		
	pH				5,90		

LOQ = Limite de quantificação ($0,5 \mu\text{g L}^{-1}$);

ND = Não detectado;

(*) = Coleta não prevista.

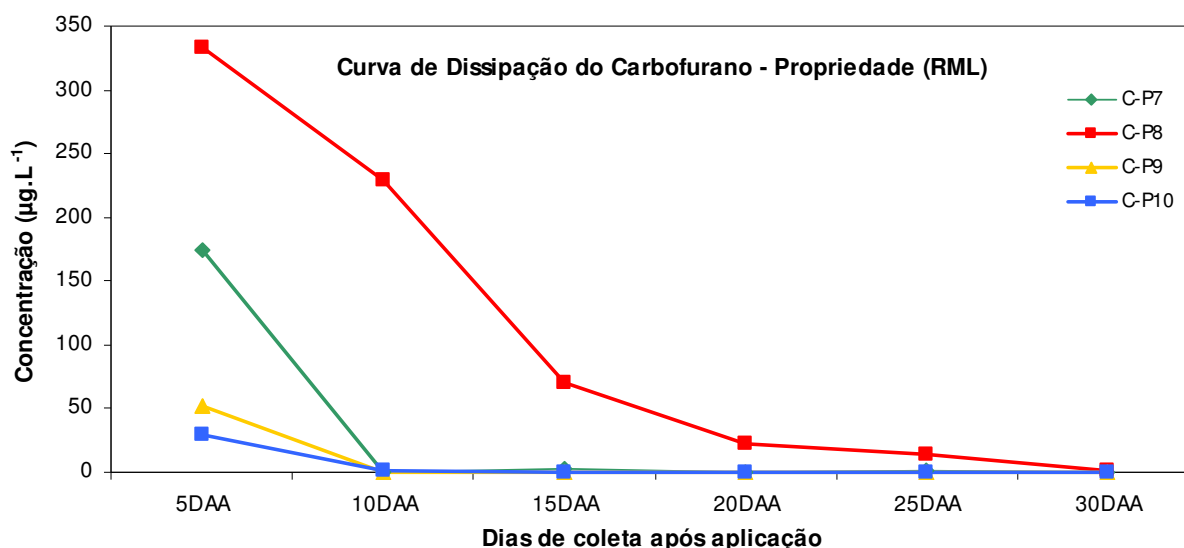


Figura 24 - Curvas de dissipação do carbofurano na lâmina d'água das quatro canchas monitoradas na propriedade - RML.

De acordo com as curvas de dissipação (Figura 24), com exceção da C-P8, o carbofurano foi praticamente todo dissipado na lâmina d'água aos 10 DAA, ou seja, em torno de 99% com relação ao valor apresentado aos 5DAA, independente do valor inicial, o qual variou bastante. Sendo que, aos 20-25DAA os valores obtidos já se encontravam abaixo do LOQ do método. Como se observa na Tabela 13, o pH da lâmina da água apresentou valores entre 3,8 a 5,4 durante o período em que ocorreu a dissipação. Sendo o processo químico por hidrólise a principal forma de degradação do carbofurano em meio aquoso, cuja reação é catalisada por íons hidróxidos, ou seja, em meio ácido o composto é estável (SEIBER, *et.al.*, 1978; BAILEY *et al.*, 1996), logo a dissipação por processo de transformação química, não foi a principal forma de dissipação desta molécula. Além do pH, outro fator que influencia na degradação do carbofurano por hidrólise é a temperatura. Observa-se (Apêndice C) entre os

10DAA valores entre 19,5 - 20,2 °C, os quais não são tão expressivos que contribuíssem para acelerar a degradação química (Trotter, 1991). Tendo em vista a intensa precipitação pluviométrica ocorrida logo após a aplicação do carbofurano, a qual persistiu durante todo o mês (Figura 13), associada à vulnerabilidade das canchas às infiltrações, vê-se uma tendência de que a dissipação ocorreu principalmente por processos de transporte (escoamento superficial e lixiviação). Fato este, evidenciado no canal de drenagem (CD-P6) (Tabela 13).

Para a cancha P8 a dissipação ocorreu gradativamente até 30DAA, sendo que o pH variou entre 6,0 - 6,5, logo, nesta condição o carbofurano foi degradado por hidrólise. Este comportamento representou melhor o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) de 3 dias (PLESE, 2005; SEIBER *et al.*, 1978) em meio aquoso da molécula de carbofurano, justamente por não ter apresentado tantas influências de perdas por escoamento superficial e infiltração lateral, como as demais canchas. Fato este que pode ser confirmado através do cálculo de meia-vida do composto tomando como base, as concentrações obtidas entre 5DAA e 30DAA. Considerando uma cinética de 1ª ordem para a degradação do carbofurno a constante de velocidade (K) foi de 0,20 dias⁻¹ e o tempo de meia-vida da molécula de 3,5 dias. Valor este similar obtido pelos autores acima citados. Estudo de dissipação realizado por Mattos (2001), em condições controladas de fluxo e mesma faixa de pH, a presença de resíduos de carbofurano também ocorreu até 30DAA.

O que pode justificar estes comportamentos é a vulnerabilidade das taipas à infiltrações e escoamentos superficiais, como pode ser visualizado no croqui de localização da propriedade (Figura 15). A P8, onde a dissipação do cabofurano ocorreu gradativamente até 30DAA, esta cancha por estar localizada em torno de área de preservação permanente e área urbana, é contornada por uma estrada com nível de 1m superior a lâmina d'água, o que reduz consideravelmente as perdas por infiltração lateral e escoamento superficial, fato contrario ocorrido principalmente na P10. Esta cancha está localizada no extremo da área, desnível acentuado com o terreno e contornada por um sistema de taipas comum (30 x 50cm), logo apresenta alta vulnerabilidade, principalmente, à infiltrações laterais, onde foi observado a dissipação do carbofurano em 10DAA.

A vulnerabilidade das taipas a perdas pode também explicar, em parte a variação da concentração do carbofurano aos 5DAA ocorrida na lâmina d'água entre as canchas. Comparando a P8 com a P10, enquanto a cancha P8 apresentou menor vulnerabilidade a infiltrações, foi detectado maior concentração de carbofurano aos 5DAA. A cancha P10 com maior vulnerabilidade à perdas, conseqüentemente menor concentração de carbofurano aos 5DAA.

6.2.1.3 Presença de resíduos de carbofurano nos demais pontos monitorados na lavoura

A amostragem realizada no canal de irrigação teve como objetivo verificar se havia interferência das canchas sobre o mesmo. Isso já constatado visivelmente durante as coletas, confirmado pelos resultados das amostras do P2 (Apêndice D) que apresentaram resíduos de carbofurano ($51,1$ e $0,9 \mu\text{g.L}^{-1}$) das amostragens realizadas aos 5 e 20DAA respectivamente, justamente nos dias em que houve escoamento superficial das canchas para o canal de irrigação, devido a elevada precipitação pluviométrica ocorrida.

As drenagens laterais DL-P10 e DL-P8, não estavam previstas para coleta, entretanto durante o experimento foi observada a necessidade de monitoramento. Com relação à DL-P10, esta é proveniente praticamente da C-P10, como já comentado anteriormente, a mesma apresenta um sistema de taipa muito vulnerável a infiltração lateral. Como observado na Tabela 13, enquanto havia resíduos de carbofurano na C-P10 apresentou também na DL-P10. Esta drenagem lateral entra direto no canal principal de drenagem (CD-P6), como pode ser observado sua influência sobre a presença de resíduos de carbofurano (Tabela 13). A DL-P10 também comprova a influência do solo e da água de chuvas sobre o acréscimo do pH da lâmina d'água, como se observa na Tabela 13, valores entre 6,0 - 6,5. Quanto a DL-P8, embora a perda por infiltração ocorra de forma não significativa, foi monitorado devido o comportamento da C-P8. Das coletas realizadas, observam-se valores bem inferiores aos encontrados na lâmina d'água da C-P8, o que indica baixo fluxo de infiltração e com influência de água de chuvas. Somente aos 30 DAA a DL-P8 apresenta praticamente o mesmo valor da C-P8. Esta drenagem não tem influência direta no CD-P6, pois está localizada ao lado oposto da área.

Nas amostragens realizadas no poço localizado na área do experimento, não foram detectadas a presença de resíduos de carbofurano. Talvez a baixa permeabilidade do solo, como observado na sua caracterização (Tabela 6), tenha impedido a percolação. Entretanto, outros fatores deverão ser levados em consideração, os quais não são objetos desta presente pesquisa. Da mesma forma no lago artificial, nas coletas realizadas durante o experimento, não foi detectada a presença de resíduos de carbofurano. Provavelmente não houve influência das canchas por infiltração e escoamento sobre o lago, talvez em função de sua posição topográfica.

Quanto ao metabólito 3-hidroxi-carbofurano em todas as amostragens realizadas, as análises cromatográficas indicaram a ausência desta molécula, $\text{LOD} = 0,1\mu\text{g.L}^{-1}$. Sua ocorrência se dá através da metabolização do carbofurano por hidroxilação, principalmente

em insetos e plantas (Metcalf *et al.*,1968), por ação microbiana no solo e, de forma não significativa, por fotólise em meio aquoso (MOREIRA, 2002). Em trabalhos realizados por Santiago (2001) também não foi detectada a presença deste metabólito.

6.2.2 Propriedade-RSB

6.2.2.1 Parâmetros monitorados em campo

O pH da água do rio São Bento (água de irrigação) variou de 6,5 a 7,5 durante todo o período de amostragem (Apêndice C). Valores similares foram observados na lâmina d'água das canchas, em torno de 6,3-7,0, com temperatura entre 23,0 a 32,5°C. O nível da lâmina d'água das canchas variou entre 5-12cm, entretanto foi observado principalmente na cancha P7 nível muito baixo entre os 5-15 DAA, chegando a secar no 15DAA, fato este observado também na P9 (Apêndice C). Esta ocorrência foi devido à baixa precipitação pluviométrica ocorrida durante o mês de dezembro/2006 e a falta de irrigação no período adequado. Por outro lado, houve a vantagem de não ter apresentado drenagens, principalmente no CD-P6, com descarte para rio São Bento ou propriedade vizinha. A drenagem só ocorreu em dias de precipitação logo após a irrigação, onde se observou um nível de lâmina d'água da cancha P9 acima de 12cm. Estas observações podem ser vistas correlacionando o climatograma da Figura 14 e o Apêndice C, situações estas que foram também relatadas pelo proprietário.

6.2.2.2 Período de persistência do carbofurano na lâmina d'água das três canchas (P7, P8, P9) monitoradas

O período de persistência do carbofurano na lâmina d'água das três canchas monitoradas pode ser acompanhado através da Figura 25 construída a partir dos valores das concentrações obtidas no período de 5 ao 30 dia após a aplicação deste inseticida, conforme Tabela 14.

Tabela 14 - Valores encontrados das concentrações de carbofurano e respectivo pH referente as coletas realizadas entre os 5 e 30 DAA nos pontos: cancha-C (P7, P8 e P9); canal de drenagem para o canal de irrigação P5; e canal de drenagem para o rio CD-P6.

Ponto coleta / Parâmetros		5DAA	10DAA	15DAA	20DAA	25DAA	30DAA
C-P7	Carbofurano ($\mu\text{g L}^{-1}$)	120,8	4,4	CS	0,6	< LOQ	ND
	pH	6,27	6,62	CS	6,30	6,48	6,60
C-P8	Carbofurano ($\mu\text{g L}^{-1}$)	125,0	0,8	< LOQ	< LOQ	ND	ND
	pH	6,49	6,78	6,86	6,52	6,78	6,70
CD-P5	Carbofurano ($\mu\text{g L}^{-1}$)	SD	SD	SD	ND	ND	SD
	pH	SD	SD	SD	7,41	7,58	SD
C-P9	Carbofurano ($\mu\text{g L}^{-1}$)	33,0	0,8	CS	0,5	< LOQ	ND
	pH	6,72	6,72	CS	6,41	6,71	6,67
CD-P6	Carbofurano ($\mu\text{g L}^{-1}$)	SD	SD	SD	< LOQ	SD	SD
	pH	SD	SD	SD	6,53	SD	SD

SD = Sem drenagem;

CS = Cancha seca;

ND = Não detectado;

LOQ = Limite de quantificação.

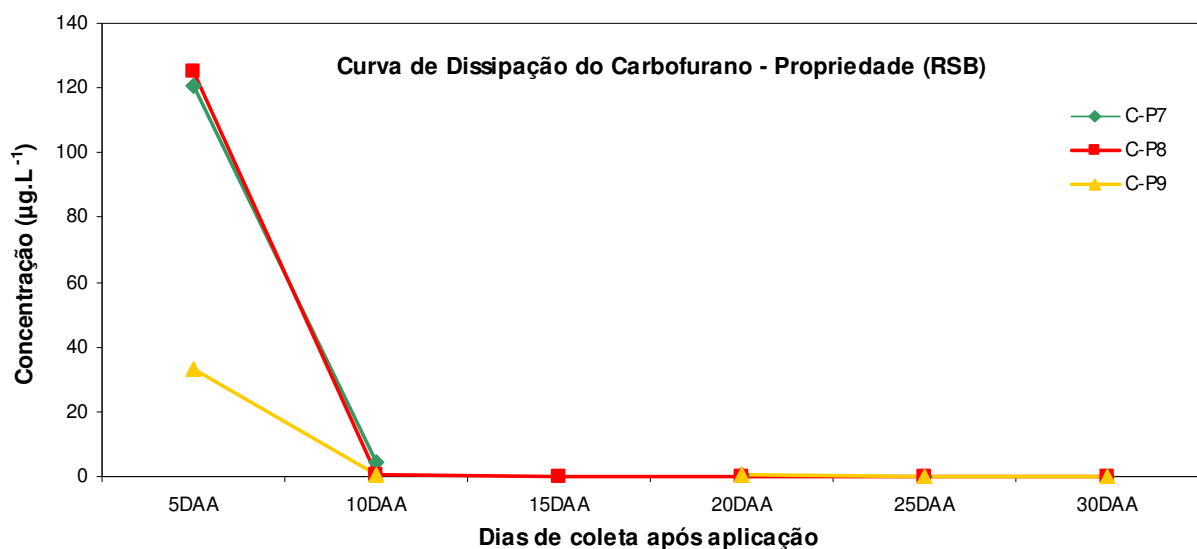


Figura 25 - Curvas de dissipação do carbofurano na lâmina d'água das três canchas monitoradas na propriedade - RSB.

Entre as canchas monitoradas, como apresentado na Figura 25, o carbofurano foi dissipado, em torno de 99% aos 10DAA com relação aos 5DAA. Durante o período em que ocorreu a dissipação, os valores de pH na lâmina d'água variaram de 6,3- 6,8, temperatura de 23 – 25°C. Logo o carbofurano, nesta faixa de pH, foi degradado por hidrólise. Embora, também tenha ocorrido perdas por transporte, já que a dissipação foi mais rápida comparada com a meia-vida da molécula. Resultado similar foi obtido por Plese (2005) com pH da lâmina d'água em torno de 6,5, a dissipação ocorreu praticamente em 8DAA. De acordo com o autor, a ocorrência de chuvas durante o período pode ter provocado a lixiviação do produto ou mesmo transportado por escoamento superficial. Logo conclui-se que além da dissipação por processo químico por hidrólise, também deve ter ocorrido transporte por lixiviação. Perdas por escoamento superficial, provavelmente não ocorreu, já que não foram observadas drenagens entre o período equivalente a dissipação, ou seja, aos 10DAA.

6.2.2.3 Presença de resíduos de carbofurano nos demais pontos monitorados na lavoura

As amostragens realizadas no canal de irrigação à montante da propriedade e a jusante da drenagem não foram detectados resíduos de carbofurano, assim como no poço escavado (4m) ao lado da propriedade.

Quanto ao metabólito 3-hidroxi-carbofurano, também não foi detectado a sua presença em todos os pontos monitorados.

6.2.3 Processos envolvidos na dissipação do carbofurano em meio aquoso ácido (propriedade-RML) e neutro (propriedade-RSB) em condições de campo

A persistência do carbofurano na lâmina d'água das canchas, nas condições experimentais realizadas, ocorreu em 10DAA para ambas as lavouras, entretanto, os processos envolvidos não foram os mesmos. Na propriedade-RML a dissipação ocorreu principalmente por processos de transporte (lixiviação e escoamento superficial), visualizado nas drenagens com a presença de resíduos de carbofurano até 25DAA, pois a condição do meio aquoso ácido apresentado (pH 3,8-5,4) o carbofurano é praticamente estável com relação a degradação por processo químico por hidrólise. Na propriedade-RSB a lâmina d'água apresentou pH 6,3-6,8, sendo que não ocorreu drenagens durante este período. Logo, para esta lavoura a dissipação ocorreu por processo de transformação química por hidrólise, embora também tenha ocorrido perdas por lixiviação, já que a cinética de degradação foi mais rápida comparada com a meia-vida da molécula. Somente a cancha P8, da propriedade-RML,

a dissipação se deu praticamente por processo de transformação química por hidrólise, apresentando resíduos até 30DAA.

6.2.4 Comportamento das drenagens das lavouras e suas influências sobre os recursos hídricos superficiais

A Figura 26 representa a sub-bacia do rio Mãe Luzia com seus principais afluentes rio São Bento e Manuel Alves, destacando os pontos de monitoramento: rio São Bento à montante da propriedade (P1), e (P4) jusante do lançamento da drenagem (P6), o rio Mãe Luzia à montante da propriedade (P1) e (P5) jusante jusante da drenagem (P6) e o ponto Sapiranga- RML o qual representa todas as contribuições da cultura de arroz para sub-bacia rio Mãe Luzia.

De acordo com os resultados dispostos no Apêndice D, durante o período de amostragem, antes e após a aplicação do carbofurano não foram detectados resíduos de carbofurano e do metabólito 3-hidroxi-carbofurano, no rio São Bento à montante (P1) (água de irrigação) e (P4) à jusante do lançamento da propriedade através da drenagem no P6. Estudo similar realizado por Santiago (2001), com água de irrigação com pH 6,5 – 8,0 e dosagem de carbofurano bem inferior ao presente estudo (3kg ha^{-1}), também não detectou resíduos de carbofurano no rio à jusante do lançamento.

A drenagem da propriedade-RSB para o rio (P6) ocorreu somente no 20DAA, sendo que a concentração de carbofurano detectada estava abaixo do LOQ do método (Tabela 15).

Tabela 15 - Valores encontrados das concentrações de carbofurano ($\mu\text{g L}^{-1}$) referentes ao canal de drenagem da propriedade-RSB para o rio São

Período de coleta	5 DAA	10DAA	15DAA	20DAA	25DAA	30DAA
carbofurano ($\mu\text{g L}^{-1}$)	SD	SD	SD	< LOQ	SD	SD

SD = Sem drenagem;

LOQ = Limite de quantificação ($0,5 \mu\text{g L}^{-1}$).

O ponto (P1) no rio Mãe Luzia, correspondente a água de irrigação da propriedade-RML, de acordo com os resultados dispostos no Apêndice D, durante o período de amostragem, não foram detectados resíduos de carbofurano e do metabólito 3-hidroxi-carbofurano.

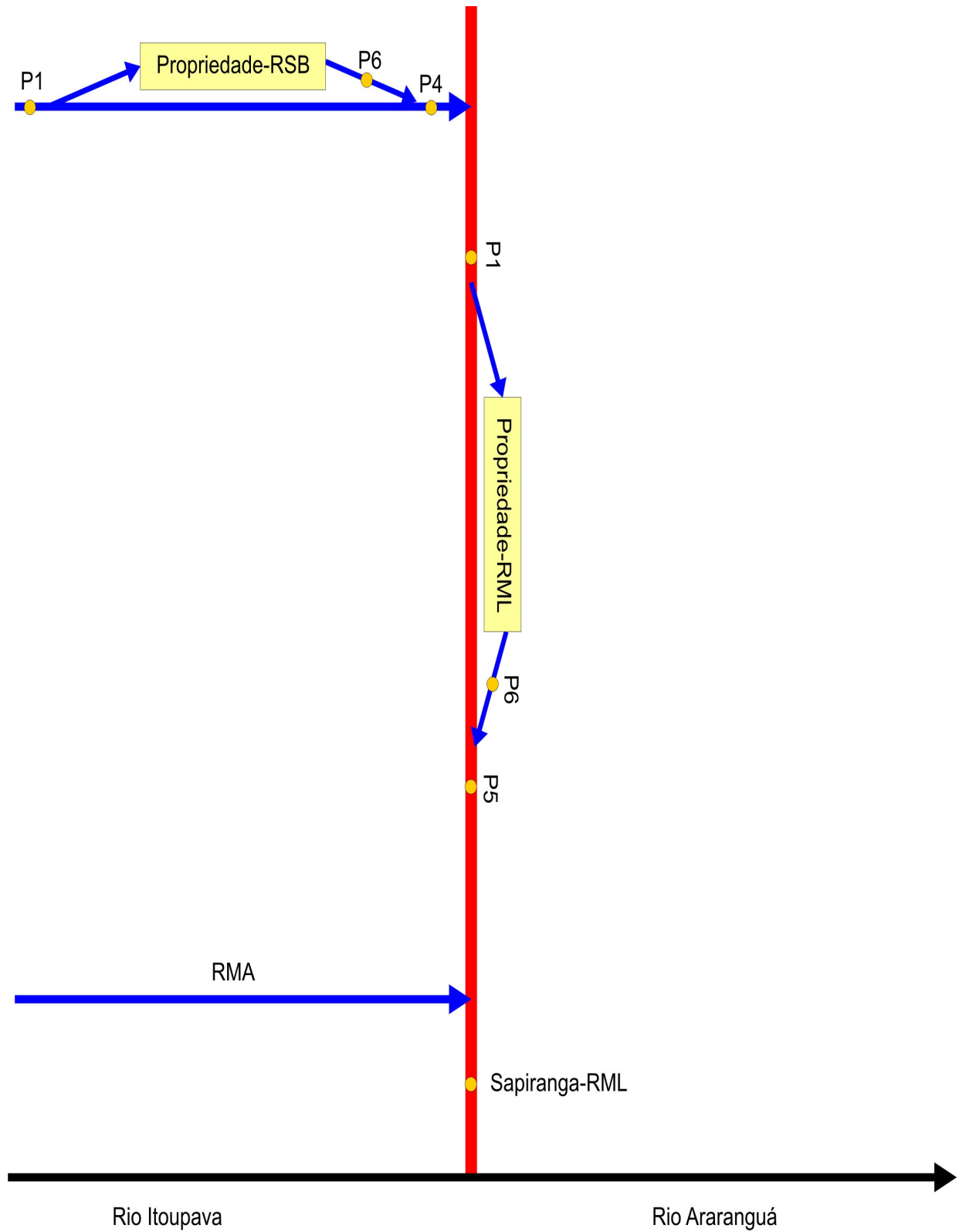


Figura 26 - Esquema da sub-bacia do rio Mãe Luzia representada através do seu principal rio o rio Mãe Luzia (vermelho) e afluentes rio São Bento e Manuel Alves (azul), destacando a localização das propriedades e pontos de coleta.

O canal principal de drenagem da lavoura (P6) para o rio Mãe Luzia apresentou fluxo durante todo o período de amostragem. Este comportamento pode ser justificado principalmente pela elevada precipitação pluviométrica ocorrida logo após a aplicação de carbofurano o que persistiu por todo o mês, além da lavoura, por estar sobre um terreno mais irregular, como já observado nos croquis de localização das propriedades, a água não passa de cancha para cancha como na propriedade-RSB, apresenta vários canais internos de drenagens, devido aos escoamentos e infiltrações da lâmina d'água das canchas, o que faz aumentar consideravelmente as drenagens para fora da lavoura.

Como se observa, o manejo da água é fundamental no controle de perdas superficiais. Como já comentado o sistema de taipas compactadas e o controle na irrigação das lavouras são fatores fundamentais na redução de drenagens para fora da área, e conseqüentemente riscos de contaminação dos recursos hídricos superficiais.

A presença de resíduos de carbofurano no P6, pode ser acompanhada através da Figura 27 obtido a partir da Tabela 13.

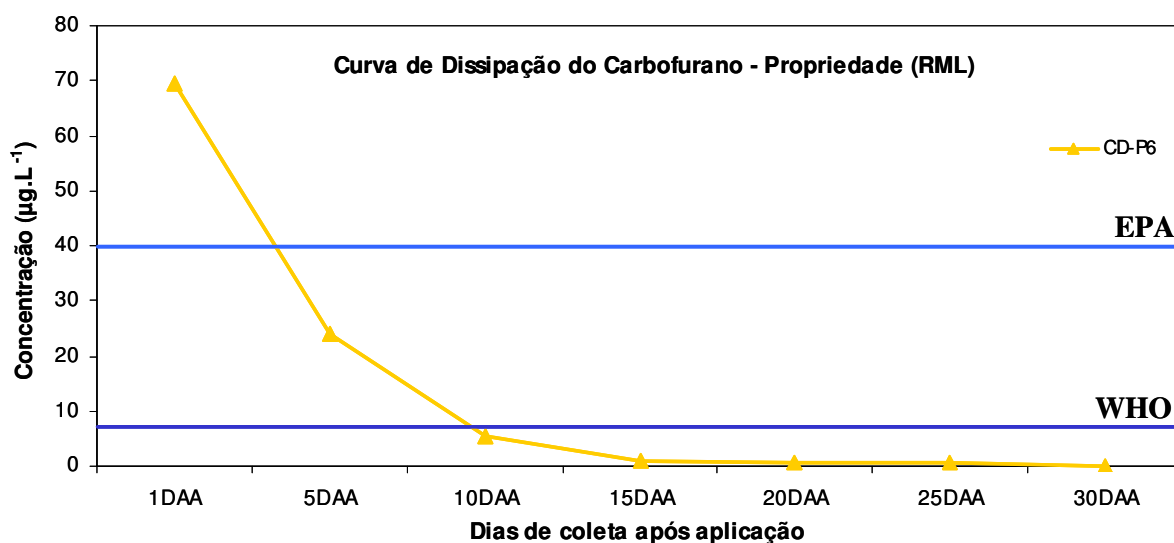


Figura 27 - Curva de dissipação do carbofurano referente ao canal principal de drenagem (CD-P6) da lavoura na propriedade - RML com saída para o rio Mãe Luzia.

No canal principal de drenagem, o maior valor observado de carbofurano foi à amostragem realizada após 24 horas de sua aplicação. Esta coleta não estava prevista, pois conforme recomendações do fabricante deste inseticida, as canchas devem permanecer fechadas por 48 horas após a aplicação. Entretanto como houve chuva após 12 horas à aplicação, o canal de drenagem apresentou um fluxo considerado, logo foi realizada a coleta. A análise cromatográfica indicou uma concentração de $69,3 \mu\text{g L}^{-1}$ de carbofurano, sendo este valor acima do valor máximo permitido pela EPA (2006), para águas destinadas ao

abastecimento público, de $40\mu\text{g L}^{-1}$, bem como algumas espécies de peixes podem ser afetadas quando expostas a concentrações de até $80\mu\text{g.L}^{-1}$ (TROTTER, 1991). Já a coleta realizada aos 5DAA apresentou $24,1\mu\text{g L}^{-1}$, valor similar ao encontrado por Santiago (2001) de $20,0\mu\text{g L}^{-1}$. Aos 10DAA apresentava um valor abaixo da concentração máxima permitida pela WHO ($7\mu\text{g L}^{-1}$), sendo que ausência de resíduos ocorreu somente aos 30DAA, como mostra a curva de dissipação (Figura 27). Comportamento similar foi obtido no trabalho realizado por Mattos *et al.* (2001), o qual apresentou resíduos de carbofurano no canal de drenagem do tabuleiro até 30 dias após a aplicação deste inseticida.

Embora, tenha ocorrida drenagem com a presença de resíduos de carbofurano para o rio Mãe até 25DAA, o ponto (P5) no rio à jusante deste lançamento não foi detectado resíduos de carbofurano até o limite de detecção do método. Entretanto no ponto Sapiranga-RML, o qual representa todas as contribuições da cultura de arroz irrigado na sub-bacia do rio Mãe Luzia, foi detectado $0,6\mu\text{g L}^{-1}$ na coleta realizada em 26/11/06 (Tabela 16), em período chuvoso, embora este valor seja bem inferior ao valor máximo recomendado pela WHO para água destinada ao consumo humano ($7,0\mu\text{g L}^{-1}$). Em monitoramento realizado na BHRA, Deschamps *et al.* (2003) não detectaram a presença de carbofurano nos pontos amostrados.

Tabela 16 - Valores encontrados das concentrações de carbofurano ($\mu\text{g L}^{-1}$) no rio Mãe Luzia no ponto Sapiranga-RML.

Período / Parâmetros	22/10/06	26/11/06	27/12/06	02/01/07	01/02/07	25/02/07
Carbofurano ($\mu\text{g L}^{-1}$)	ND	0,6	ND	ND	ND	ND
pH	3,10	3,50	2,80	3,89	Na	4,31

ND = Não Detectado;

Na = Não analisado.

A ausência de resíduos de carbofurano nos rios pode ser justificada por uma lado o baixo tempo de meia-vida do composto associado ao controle da água dentro da lavoura como observado na propriedade-RSB. Por outro lado, também pode ter ocorrido o efeito de diluição e perdas por lixiviação devido a ocorrência de elevada precipitação pluviométrica. Outro fator relevante à ser considerado é o sistema de amostragem. Tendo em vista, para o ponto em Sapiranga, o qual representa todas as contribuições da orizicultura para sub-bacia Rio Mãe Luzia, a amostragem tenha sido de forma simples, ou seja, em um só momento, e mensalmente durante a safra. Este procedimento pode ter sido um dos fatores a não detecção

de resíduos de carbofurano. Logo, sugere-se que outros estudos sejam realizados com amostragens compostas por um período do dia e com maior frequência.

Embora a literatura não apresente resultados que demonstre que o carbofurano tenha sido encontrado de forma significativa no material em suspensão e /ou no sedimento (PLESE, 2005; MATTOS, 2001), sugere-se estudos com amostras de água com os sólidos em suspensão presentes, ou seja, não filtrar a amostra para o processo de extração. A necessidade deste estudo é relevante tendo em vista as características das águas analisadas, por apresentarem elevada concentração de metais, e que em certos trechos hídricos e condições ambientais, apresentam-se de forma precipitada. Estes flocos de metais precipitados associados a matéria orgânica presente, resultam em expressiva quantidade de material em suspensão.

6.2.5 Tratamento estatístico e confirmação dos resultados

As análises foram realizadas em duplicata, sendo que os valores apresentados foram obtidos através da média entre as duas leituras (Apêndice E). Os resultados obtidos no CD-P6, onde este é lançado ao rio Mãe Luzia, foram confirmados pelo método CG/NPD (Tabela 17 e Figura 28).

Como se observa valores bem próximos entre as duas técnicas, o que confirma a seletividade, precisão e exatidão do método analítico HPLC/UV adaptado para o estudo.

Tabela 17 - Concentração de carbofurano ($\mu\text{g.L}^{-1}$) no canal principal de drenagem (CD-P6) da propriedade-RML obtida pelos métodos HPLC-UV e CG-NPD nos períodos de amostragem: 1, 5 e 10DAA.

Amostragem após aplicação do carbofurano	Método: HPLC-UV	Método: CG-NPD
1DAA	69,3	71,4
5DAA	24,1	23,8
10DAA	5,4	5,6

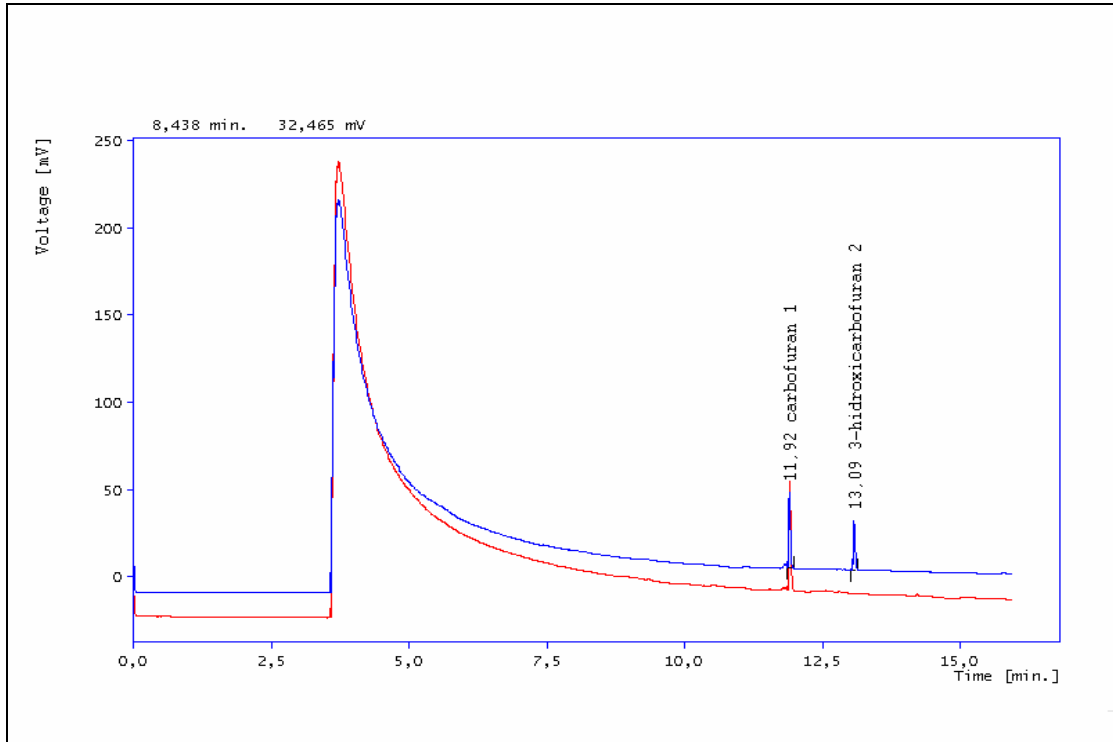


Figura 28 - (—) Cromatograma da amostra (CD-P6) da propriedade - RML após 24h de aplicação do carbofurano e (—) cromatograma do padrão carbofurano e 3-hidroxi-carbofurano (CG-NPD).

7 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos a partir de condições experimentais de campo e de laboratório, nas quais se realizou esta pesquisa, permitem as seguintes conclusões:

- O método analítico mostrou-se bastante seletivo para determinação de resíduos de carbofurano e 3-hidroxi-carbofurano, com LOQ ($0,5 \mu\text{g L}^{-1}$), para amostras de águas provenientes de lavouras de arroz;
- O período de persistência do carbofurano em meio aquoso ácido e neutro ocorreu em 10DAA para ambas as condições, embora os processos envolvidos não tenham sido os mesmos, sendo que, para a propriedade-RML prevaleceu o processo de transporte por escoamento superficial e lixiviação e para a propriedade-RSB a degradação ocorreu principalmente por processo químico por hidrólise;
- Os resíduos de carbofurano liberados para fora da lavoura da propriedade-RML, através dos canais de drenagens foram detectados até 25DAA, sendo que o maior valor ocorreu 24h após a aplicação ($69,3 \mu\text{g L}^{-1}$) e aos 10 DAA já apresentava valor inferior ao permitido pela Organização Mundial da Saúde (WHO) ($7,0 \mu\text{g L}^{-1}$). Na propriedade-RSB a drenagem ocorreu somente aos 20DAA, sendo que o resíduo de carbofurano apresentava valor abaixo do LOQ do método;
- Influência das drenagens das lavouras sobre os recursos hídricos: os rios São Bento e Mãe Luzia, à jusante dos lançamentos das drenagens das lavouras, não foram detectados resíduos de carbofurano em todas as amostragens realizadas. No ponto em Sapiranga-RML, o qual, representa todas as contribuições da cultura de arroz irrigado na sub-bacia do rio Mãe Luzia, é que foi detectado resíduo de carbofurano na concentração de $0,6 \mu\text{g L}^{-1}$. Embora tenha detectado somente em uma das amostragens, entre 6 coletas realizadas durante a safra da cultura, e em valor bem inferior ao valor máximo recomendado pela Organização Mundial da Saúde para águas destinadas ao consumo humano, não se descarta a possibilidade de riscos de contaminação dos recursos hídricos, tendo em vista a ocorrência de drenagens da lavoura para o rio Mãe Luzia com resíduos de carbofurano até 25 dias após a aplicação deste inseticida;

- Risco de contaminação à sub-bacia do rio Mãe Luzia e conseqüentemente a bacia do rio Araranguá: ocorre quando drenagens são lançadas diretamente no rio, bem como, o sistema de taipas das lavouras é vulnerável a infiltrações laterais e escoamentos superficiais, associado a elevada precipitação pluviométrica e irrigação acima da capacidade das taipas principalmente aos primeiros 20DAA;
- Não foi detectada a presença do metabólito 3-hidroxi-carbofurano em todas as amostragens realizadas até o limite de sensibilidade do método analítico (LOD = 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$).

8 OUTRAS CONSIDERAÇÕES

- Realizar monitoramentos de agrotóxicos freqüentes nos recursos hídricos superficiais, nos pontos de drenagens das lavouras, em poços e em áreas mais vulneráveis, onde a cultura de arroz possa ter influência;
- Durante o levantamento de dados sobre a cultura de arroz irrigado em SC, constatou-se que há um uso bastante expressivo de agrotóxicos. Assim, é aconselhável que outras moléculas sejam estudadas neste ecossistema;
- Sugere-se estudos de distribuição do carbofurano no sedimento/solo nas áreas da orizicultura;
- Reavaliar o período de persistência do carbofurano em lavouras irrigadas com águas do rio Mãe Luzia já que a elevada precipitação pluviométrica ocorrida durante o mês em que foi aplicado este inseticida, condição esta atípica para a ocasião, impediu uma análise do real comportamento deste em meio aquoso ácido, devido a perdas de carbofurano por transporte bem como a elevação do pH da lâmina d'água das canchas;
- Realizar ensaios de toxicidade das águas.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDRE, Nadja Z. **Análise integrada da qualidade das águas da bacia do rio Araranguá (SC)**. 2000. v.1 288f. Dissertação (Mestrado em Geografia: utilização e conservação de recursos naturais) - Centro de Filosofia e Ciências Humanas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2000.

ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Relatório do Agrotóxico. 2006. Disponível em: <http://www4.anvisa.gov.br/AGROSIA/asp/frm_dados_agrotoxico.asp>. Acesso em: 19 outubro 2006.

_____. Índice monográfico do C06-Carbofurano. 2007. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/c06.pdf>>. Acesso em: 22/abril/2007.

APHA-AWWA-WEF. **STANDARD METHODS. For the Examination of water & wastewater**. Ed. 21 st. 2005.

BACK, Álvaro J. Análise dos dados de vento. **Revista de Tecnologia e Ambiente**. Criciúma: UNESC, v.5, n.2, p.7-17, 1999.

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

BLANCO, M.C.L; GRANDE, B.C; GANDARA, J.S. Comparison of solid-phase extraction and solid-phase microextraction for carbofuran in water analyzed by high-performance liquid chromatography-photodiode-array detection. **Journal of Chromatography**. v.963, 2002 p117-123.

BRASIL. **Lei nº 7802, de 11 julho de 1989**. Lei Federal sobre Agrotóxicos. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos da embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Brasília: DOU Diário Oficial da União. Publicado no D.O.U. de 12 de julho de 1989.

_____. **Decreto Federal nº 4074, de 04 de janeiro de 2002**. Regulamenta a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989. Brasília: DOU Diário Oficial da União. Publicado no D.O.U. de 08 de janeiro de 2002.

_____. **Portaria nº 03/MS/SNVS, de 16 de janeiro de 1992**. Ratifica os termos das diretrizes e orientações referentes à autorização de registros, renovação de registro e extensão

de uso de produtos agrotóxicos e afins. Brasília: DOU Diário Oficial da União. Publicado no D.O.U. de 04 de fevereiro de 1992.

_____. **Portaria Normativa Ibama nº 84, de 15 de outubro de 1996.** Estabelece procedimentos a serem adotados junto ao Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA, para efeito de registro e avaliação do potencial de periculosidade ambiental - (ppa) de agrotóxicos, seus componentes e afins. Brasília: DOU Diário Oficial da União. Publicado no D.O.U. de 18 de outubro de 1996.

_____. **Portaria nº 518, de 25 de março de 2004.** Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 2005.

BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**. v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

BRITO, M.N.; AMARANTE JUNIOR, O.P.; POLESE, L.; SANTOS, T.C.R.; RIBEIRO, M.L. Avaliação da exatidão e da precisão de análise de resíduos de pesticidas mediante ensaios de recuperação. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**. Curitiba, v. 12, n. p. 155-168, 2002.

BRITO, M.N.; AMARANTE JUNIOR, O.P.; POLESE, L.; RIBEIRO, M.L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**. Curitiba, v. 13, p.129-146, 2003.

BUSCEMA, I.; ETTIENE, G.; MEDINA, D.; PRIETO, A. Método de extracción líquido-sólido para el análisis de resíduo de plaguicidas N-Metil carbamatos en águas. **Revista Fac. Agron. (Luz)**. 1999, 16 Supl. 196-205. Disponible em: Disponível em: <http://www.revfacagronluz.org.ve/v16_s/v167z033.html> Acesso em: 29 de abril 2005.

CASAN - Companhia de Abastecimento e Saneamento. **Barragem do Rio São Bento: água para o sul de Santa Catarina**. Florianópolis. 2005. 62p.

CASTILHOS, Z.C.; CASTRO, A.M.; RAMOS, A.S.; LIMA, C.A.; RODRIGUES, A.P.C. SED 65 - **Avaliação de risco à saúde humana: conceitos e metodologia**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. 54p.

COGO, C. **Arroz: custo médio total de produção por região e sistema produtivo**. 2007. Disponível em: <<http://www.carloscogo.com.br>> Acesso em: 26 de março 2007.

COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. **Introdução a métodos cromatográficos**. 7.ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 1997. 279p.

CONAB. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Revista Indicadores da Agropecuária**, Brasília, Ano XV, Nº 12, p. 5-46, Dez. 2006.

_____. **Avaliação da Safra Agrícola 2006/2007**.

<http://www.conab.gov.br/conabweb/download/safra/boletim_12_safra.pdf> Acesso em: 25 de setembro 2007.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **RESOLUÇÃO CONAMA N.º 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília. 2005.

CONSEMA. CONSELHO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE DO ESTADO DE SANTA CATARINA. **RESOLUÇÃO CONSEMA N.º 01/2006**. Aprova a Listagem das Atividades Consideradas Potencialmente Causadoras de Degradação Ambiental. Florianópolis. 2006.

CTAR I. Comissão Técnica de Arroz Irrigado. Arroz Irrigado. Recomendações técnicas da pesquisa para o sul do Brasil. In: IV CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO e XXVI REUNIÃO DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO. 2005, Santa Maria, RS. **Anais...** Santa Maria: UFSM, 2005. p. 37-99.

DELGADO, M.J.S.; BARROSO, S.R.; TOSTADO, G.T.F.; DÍEZ, L.M.P. Stability studies of carbamate pesticides and analysis by gas chromatography with flame ionization and nitrogen-phosphorus detection. **Journal of Chromatography**. v. 921, p. 287-296, 2001.

DESCHAMPS, F. C.; NOLDIN, J.A. Método Multirresíduo para a determinação de pesticidas em água. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO**, 2., Porto Alegre, 2001 **Anais...** Porto Alegre: IRGA, 2001. p.786-788.

DESCHAMPS, F. C.; NOLDIN, J.A.; EBERHARDT, D.S.; HERMES, L.C.; KNOBLAUCH, R. Resíduos de agroquímicos em água nas áreas de arroz irrigado, em Santa Catarina. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO**, 3., 2003, Balneário Camboriú. **Anais...** Itajaí: EPAGRI, 2003. p.683-685.

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

EMBRAPA. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Brasília: Embrapa Produção de Informação. Rio de Janeiro. 1999. xxvi, 412p.

_____. **Avaliação do potencial de transporte de agrotóxicos usados no Brasil por modelos Screening e Planilha Eletrônica**. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 44.

Embrapa Meio Ambiente. ISSN 1516-4675. São Paulo. 2007.
<<http://www.cnpma.embrapa.br/public/conta.php3?flag=110>> Acesso em: 15 de julho 2007.

EPA. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Edition of the drinking water standards and health advisories**. 2006. Disponível em: <<http://www.epa.gov/waterscience>> Acesso em: 01 de outubro 2007.

_____. Method 531.2. Measurement of N-Methylcarbamoyloximes and N-Methylcarbamates in Water by Direct Aqueous Injection Hplc With Postcolumn Derivatization. Revision 1.0, September 2001.

_____. Method 8318. N-Methylcarbamates by High Performance Liquid Chromatography (HPLC). Revision 0. September 1994.

EPAGRI. EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA E EXTENSÃO RURAL DE SANTA CATARINA. **Zoneamento agroecológico e socioeconômico do estado de santa Catarina**. CD-ROM. 1999.

_____. **Sistema de produção de arroz irrigado em Santa Catarina (pré-germinado)**. Sistemas de Produção, N° 32. ISSN 1414-6118. 2ed. rev. e atual. Florianópolis, 2005. 87p.

_____. Resultado da Avaliação da safra de arroz irrigado, safra 2004/2005 e 2005/2006 - Sul do Estado. **Boletim Técnico**. Dez. 2006.

_____. **A cultura do arroz irrigado pré-germinado**. ISBN 85-85014-46-6. 1 ed. Florianópolis. 2002. 273p.

EVERT, Summer. **Environmental fate of carbofuran**. Sacramento: Environmental Monitoring Branch-Department of Pesticide Regulation, (2002). 15f. Disponível em: <<http://www.cdpr.ca.gov/docs/empm/pubs/fatememo/carbofuran.pdf>> Acesso em: 15 de junho 2006.

EXTOXNET. EXTENSION TOXICOLOGY NETWORK. **Pesticide information profiles**. 1996. 4f. Disponível em: <<http://www.ace.orst.edu>> Acesso em: 15 de junho 2006.

FAO. **FAO Irrigation and Drainage Paper**. Control of water pollution from agriculture. Rome. 1996.

FATMA. FUNDAÇÃO DO MEIO AMBIENTE. **IN 12 - Instrução Normativa que instrui o Licenciamento Ambiental de Orizicultura**. 2006. <<http://www.fatma.sc.gov.br/>> Acesso em: 02 de maio 2007.

FILHO, D.B. **A toxicologia humana e geral**. 2. ed. Rio de Janeiro: ERREGÊ, 1988. 678p.

FRELLO, CELIA, P. **Avaliação da toxicidade aguda do agrotóxico carbofuran utilizando reativos biológicos: *Poecilia reticulada* e *Daphnia magna***. 1998. 96f. Dissertação (Mestre em Engenharia Sanitária Ambiental) - Faculdade de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, 1998.

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

_____. **Material safety data sheet**. 2004. Disponível em: <http://msds.fmc./msds/100000010024-MSDS_US-E.pdf>. Acesso em: 20 junho 2006.

_____. **Primeiros socorros. Furadan - Inseticida nematicida sistêmico**. Campinas-SP: FMC do Brasil ([200-]).

GICQUEL, L.A.P.; LEÃO, J.C. Estudos sobre a contaminação das águas do rio Cubatão Sul por carbamatos e triazinas. In: **Universidade Federal de Santa Catarina. Tecnologias ambientais para o desenvolvimento sustentável da Bacia do Rio Cubatão Sul**. Projeto PADCT/CIAMB. Florianópolis, 1997. 1 disco compacto - CD-room.

IPAT/UNESC. Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas - Universidade do Extremo Sul Catarinense. **Pesquisa e desenvolvimento de metodologias para o controle de drenagem ácida e tratamento de efluentes da indústria carbonífera**. Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas - Universidade do Extremo Sul Catarinense. Relatório técnico. Criciúma, 2000, 184p.

KAIPPER, B.I.A. **Desenvolvimento de métodos de extração e purificação para a determinação de pesticidas organofosforados em tomate por cromatografia**. 1998. 56f. Dissertação (Mestrado em Química) - Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

KOK, A; HIEMSTRA, M. Low ng/L-level determination of twenty N-methylcarbamate pesticides and twelve of their polar metabolites in surface water via off-line solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with post-column reaction and fluorescence detection. **Journal of Chromatography**. v.623, Issue 2, 1992, p. 265-276.

KREBS, A.S.J. **Contribuição ao conhecimento dos recursos hídricos subterrâneos da bacia hidrográfica do rio Araranguá, SC**. 2004. v.1. 375f. Tese (Doutorado em Geografia: utilização e conservação de recursos naturais) - Centro de Filosofia e Ciências Humanas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

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

LEITE, F. Validação em análise química. Cap. 3-15. 4ª edição, Editora Átomo, Campinas, SP, 2002.

LUCIETTI, D. Estimativa de área irrigada com água do rio Mãe Luzia entre os municípios de Maracajá, Forquilha e Nova Veneza. Comunicação Pessoal, 2007a.

LUCIETTI, D. Estimativa de área irrigada com água da Barragem do rio São Bento entre os municípios de Nova Veneza e Forquilha. Comunicação Pessoal, 2007b.

MAGALHÃES, Louise L.S.; AMARANTE JR, P.; BRITO, M.N.; NUNES, S.G. Avaliação preliminar do risco de contaminação de águas subterrâneas e superficiais por pesticidas aplicados na região de Balsas - MA. **Anais Associação Brasileira de Química**. 51 (3), p.99-106, 2002.

MARTINS, J.A. Estimativa de área irrigada com água do rio Manuel Alves nos municípios de Meleiro e Morro Grande. Comunicação Pessoal, 2007.

MATIAS, William.G. **Introdução à toxicologia ambiental**: Apostila Disciplina de Toxicologia Ambiental I, Curso de Pós-graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis 2005. 36p.

_____. **Toxicologia ambiental**: Avaliação e classificação de risco ambiental com parâmetros toxicológicos. Aula 8. Nov. de 2006. 26p.

MATTOS, M.L.T.; MARTINS, J.F.S; MELO, M.; DIAS, R.A.; BAPTISTA, G.C. Dissipação do carbofuran na água e no sedimento em ecossistema de arroz irrigado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, 2. Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: Instituto Rio Grandense do Arroz, 2001. p. 798-801.

MATTOS, M. L. T. ; MARTINS, J. F. S. ; SANTOS, F. O. . Bactérias Degradadoras em Solo Tratado com Carbofuran no Ecossistema de Arroz Irigado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, 2. **Anais ...** Porto Alegre: Instituto Rio Grandense do Arroz, 2001. p. 781-783.

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

MELO, Mirtes et al. Assembléia de aves em área orizícola tratada com carbofuran. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, 2.,2001, Porto Alegre. **Anais...** Porto alegre: Instituto Riograndense do Arroz, 2001. p. 796-797.

MEZZARI, Melissa P. **Determinação do carbofuran em amostras ambientais e avaliação de seu potencial de bioacumulação em Poecilia Reticulada por cromatografia líquida de**

alta eficiência (CLAE-UV). 2000. 101f. Dissertação (Mestre em Engenharia Sanitária Ambiental) - Faculdade de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, 2000.

MONTEIRO, Maurici A. Caracterização climática do Estado de Santa Catarina: uma abordagem dos principais sistemas atmosféricos que atuam durante o ano. **Revista GEO-SUL**, Florianópolis, n. 31, p. 69-78, 2001.

_____. **Dinâmica atmosférica e a caracterização dos tipos de tempo na Bacia Hidrográfica do Rio Araranguá**. 2007. 227 f. Tese (Doutorado em Geografia: utilização e conservação de recursos naturais) - Centro de Filosofia e Ciências Humanas, Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

MOREIRA, M.R.S.; MUCCI, J.L.N.; ABAKERLI, R.B. **Monitoramento dos resíduos de carbofurano em área de produção de arroz irrigado**. Instituto Biológico, Centro de Pesquisa e Desenvolvimento de Pesquisa Ambiental. São Paulo. v. 71, n.2, p.221-226. 2004.

NETO, F.R.A; NUNES, D.S.S. **Cromatografia - Princípios básicos e técnicas afins**. Ed. Interciência. 187p. Rio de Janeiro. 2003.

NOGUEIRA, J.M.F.; SANDRA, T.; SANDRA, P. Considerations on ultra trace analysis of carbamates in water samples. **Journal of Chromatography**, V.996, p. 133-140, 2003.

PARREIRA, Fabrício.V.; PANIAGO, E.B.; CARVALHO, C.R.; AFONSO, R.S.C.F. Avaliação da presença de pesticidas n-metilcarbamatos e seus produtos de degradação nas águas da região Pará de Minas (MG) - Brasil. **Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, V.11, p. 77-92, jan./dez. 2001.

PLANETA ARROZ: Documento - O grão social. Rio Grande do Sul: NASCIMENTO, J.R.G; DIOS, L., n. 8, Out. 2003. p. 1-8.

PLESE, Luis, P.M. **Utilização do conceito de fugacidade na previsão do comportamento ambiental do carbosulfan e do carbofuran na cultura do arroz irrigado**. 2005. 123f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola, na área de concentração água e solo) - Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

PELEGRIN, L.C.O Lucro na produção de arroz no sul do estado de Santa Catarina. In: ANAIS DO CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, 3. 2003, Balneário Camboriú. **Anais...** Itajaí: EPAGRI, 2003. p.668-669.

ROSSO, João C. **Avaliação do consumo de água em lavouras de arroz irrigado no sistema pré-germinado nas condições climáticas do Sul Catarinense**.2007.67f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais - Pós-graduação em Ciências Ambientais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2007.

SANTIAGO, M.R. **Impactos ao ambiente e riscos potenciais á saúde, decorrentes do uso de carbofuran em área de produção de arroz, Taubaté, São Paulo.** 2001. 72f . Dissertação (Mestrado em Saúde Ambiental). Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

SANTA CATARINA. Secretaria de Estado do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. **Bacias hidrográficas do estado de Santa Catarina: Diagnostico Geral.** Florianópolis, 1997a.173p.

_____. Secretaria de Estado do Desenvolvimento Rural e da Agricultura. **Disponibilidade de águas superficiais.** Florianópolis, 1997b. v.4.

_____. **Lei nº 11.069, de 29 de dezembro de 1998.** Dispõe sobre o controle da produção, comércio, uso, consumo, transporte e armazenamento de agrotóxicos, seus componentes e afins no território do Estado de Santa Catarina e adota outras providências. Florianópolis: Publicada no Diário Oficial n.º 16.073, de 29 de dezembro de 1998.

_____. **Decreto nº 1.900 de 12 de dezembro de 2000.** Regulamenta a Lei nº 11.069, de 29 de dezembro de 1998. Florianópolis: Publicado no DOSC de 13.12.2000.

_____. Secretaria do Estado do Desenvolvimento Sustentável. **Panorama dos recursos hídricos de Santa Catarina.** Florianópolis, 2007. 283p.

SCHWARZENBACH, R.P.; GSCHWEND, P.M.; IMBODEN, D.M. **Environmental Organic Chemistry.** New York: John Wiley&Sons, 1993. 681 p.

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

SIDDARAMAPPA, R.; SEIBER, J.N. Persistence of carbofuran in flooded rice soils and water. **Program Water Technology.** Printed in Great Britain, v.11, n.6, p.103-111, 1979.

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

SOUZA, H.B.; DERISIO, J.C. **Guia técnico de coleta de amostras de água.** CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. São Paulo, 18 th ed., 257p, 1977.

SKOOG, D.A; ROLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de análise instrumental.** Ed. Bookman. 5º Edição. Sociedade Brasileira de Química. Porto Alegre. 2002.

TOMLIM, C.D.S. **The pesticide manual**. 12. ed. Farnham: British Crop Protection Council. 2001.

TREVISAN, M.J. **Resíduos de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran em frutos e folhas de laranja , determinados por cromatografia em fase gasosa**. 2002. 91f. Dissertação (Mestrado em Ciências, Área de concentração: Entomologia) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiros, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

TROTTER, Dennis M.; KENT, R.A.; WONG, M.P. Aquatic fate and effect of carbofuran. **Critical Reviews in Environmental Control**. Boca Raton, v.21, n.2, p.137-176, 1991.

WEBER, J.B. Properties and behavior of pesticides in soil. In: HONEYCUTT, R. C.; SCHABACKER, D. J. **Mecanismos of pesticide movement into ground water**. Lewis Publishers.1994. chap.2, p.15-41.

WHO. WORLD HEALTH ORGANIZATION. Guidelines for drinking-water quality. 2.ed. v.2. Health criteria and other supporting information (Addendum 1998). p.3-9. Geneva: World Health Organization, 1996. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/2edaddvol2b.pdf> Acesso em: 25 de agosto 2006.

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

YANG, Z.; **A simple and ultra-sensitive LC/MS/MS method for analysis of n-methyl carbamates in water**. 3p. Varian. LC/MS Application Note. Number 17. May 2004.

ANEXOS

ANEXO A - MÉTODOS GUS E GOSS

Método GUS - Método para a avaliação do potencial de lixiviação de agrotóxicos para água subterrânea

O índice GUS é calculado através dos valores de meia-vida ($t_{1/2}$) do composto no solo e do coeficiente de adsorção ao carbono orgânico (K_{oc}), de acordo com a equação:

$$GUS = \log(t_{1/2 \text{ solo}}) \times (4 - \log(K_{oc}))$$

O valor de GUS obtido é classificado conforme faixa pré-estabelecida como segue:

$GUS \leq 1,8$	Não sofre lixiviação
$1,8 < GUS < 2,8$	Faixa de transição
$GUS \geq 2,8$	Provável lixiviação

Fonte: Magalhães (2002) e Embrapa (2007).

Método GOSS - Método para avaliação do potencial de transporte de agrotóxico associado a sedimento ou dissolvido em água - avaliação para águas superficial e subterrânea

Alto potencial de transporte associado ao sedimento	Baixo potencial de transporte associado ao sedimento
$(t_{1/2}) \text{ solo} \geq 40 \text{ dias e } K_{oc} \geq 1000$ ou $(t_{1/2}) \text{ solo} \geq 40 \text{ dias e } K_{oc} \geq 500$ e solubilidade em água $\leq 0,5 \text{ mg/L}$	$(t_{1/2}) \text{ solo} \leq 1 \text{ dia}$ ou $(t_{1/2}) \text{ solo} \leq 2 \text{ dias e } K_{oc} \leq 500$ ou $(t_{1/2}) \text{ solo} \leq 4 \text{ dias e } K_{oc} \leq 900$ e solubilidade em água $\geq 5,0 \text{ mg/L}$ ou $(t_{1/2}) \text{ solo} \leq 40 \text{ dias e } K_{oc} \leq 500$ e solubilidade em água $\geq 0,5 \text{ mg/L}$ ou $(t_{1/2}) \text{ solo} \leq 40 \text{ dias e } K_{oc} \leq 500$ e solubilidade em água $\geq 0,5 \text{ mg/L}$
Alto potencial de transporte dissolvido em água	Baixo potencial de transporte dissolvido em água
$(t_{1/2}) \text{ solo} > 35 \text{ dias}$ e $K_{oc} < 100.000$ e solubilidade em água $\geq 1 \text{ mg/L}$ ou $K_{oc} \leq 700$ e $10 \leq \text{solubilidade em água} \leq 100 \text{ mg/L}$	$K_{oc} \geq 100.000$ ou $(t_{1/2}) \text{ solo} \leq 1 \text{ dia e } K_{oc} \leq 1000$ ou $(t_{1/2}) \text{ solo} < 35 \text{ dias}$ e solubilidade em água $< 0,5 \text{ mg/L}$

Fonte: Magalhães (2002) e Embrapa (2007).

APÊNDICES

APÊNDICE A - DADOS AGRONÔMICOS DAS CULTURAS DE ARROZ IRRIGADO NAS PROPRIEDADES RML E RSB

Aspectos agronômicos - Propriedade - RML			
Cultivar	EPAGRI-108 Semente certificada 1 ^a geração	Ciclo: 136-150 dias	Produtividade: 9,8 t.ha ⁻¹
Densidade	140 Kg.ha ⁻¹ (400 sementes/m ²)	Germinação (80%)	
Fertilizantes	Tipo: 0-15-30 (N-P-K) Tipo: 26-0-26 (uréia cloretada)	Dose: 250kg.ha ⁻¹ :100kg/ha (aplicado 2 vezes)	
Herbicidas	Forma de ação /Grupo químico	Dose	Toxicologia
Ricer	Seletivo de ação sistêmica/ Sulfonilida Triazolopirimidina	200mL.ha ⁻¹	Classe Toxicológica: II - altamente tóxico Periculosidade Ambiental: III - produto perigoso ao meio ambiente
Basagran 600	Seletivo de ação não sistêmico/ Benzotiadiazinona	2L.ha ⁻¹	Classe Toxicológica: III - medianamente tóxico Periculosidade Ambiental: III
Aurora	Seletivo condicional de ação não sistêmica/ Triazolona	90 mL.ha ⁻¹	Classe Toxicológica: II Periculosidade Ambiental: II - muito perigoso ao meio ambiente
Fungicidas	Forma de ação/ Grupo químico	Dose	Toxicologia
Bim 750 BR	Sistêmico/ Benzotiazol	200g.ha ⁻¹	Classe Toxicológica: III Periculosidade Ambiental: II
Sythane	Sistêmico/ Triazol	600mL.ha ⁻¹	Classe Toxicológica: I - extremamente tóxico Periculosidade Ambiental: II
Inseticidas	Forma de ação/ Grupo químico	Dose	Toxicologia
Actara	Sistêmico/ Neonicotinóide	150g.ha ⁻¹	Classe Toxicológica: III Periculosidade Ambiental: III
Furadan (carbofurano)	Sistêmico/ metilcarbamato de benzofuralina	11kg.ha ⁻¹	Classe Toxicológica: III Periculosidade Ambiental: II

Aspectos agronômicos - Propriedade - RSB			
Cultivar	SCS-114-Andosan Semente certificada 1ª geração	Ciclo: 135 dias	Produtividade: 9,25t.ha ⁻¹
Densidade	120 Kg.ha ⁻¹ (340 sementes/m ²)	Germinação (80%)	
Fertilizantes	Tipo: 14-07-28 (N-P-K) Tipo: 45-0-0 (uréia)	Dose: 275 kg.ha ⁻¹ :100kg.ha ⁻¹	
Herbicidas	Forma de ação /Grupo químico	Dose	Toxicologia
Ricer	Seletivo de ação sistêmica/ Sulfonamida Triazolopirimidina	200mL.ha ⁻¹	Classe Toxicológica: II - altamente tóxico Periculosidade Ambiental: III - produto perigoso ao meio ambiente
Basagran 600	Seletivo de ação não sistêmico/ Benzotiadiazinona	2L.ha ⁻¹	Classe Toxicológica: III - medianamente tóxico Periculosidade Ambiental: III
Aurora	Seletivo condicional de ação não sistêmica/ Triazolona	80 mL.ha ⁻¹	Classe Toxicológica: II Periculosidade Ambiental: II - muito perigoso ao meio ambiente
Silwet (espalhante)	Copolímero de polieter	30 mL.ha ⁻¹	Classe Toxicológica: II Periculosidade Ambiental:
Fungicidas	Forma de ação/ Grupo químico	Dose	Toxicologia
Mertin 400	Contato/ Organoestânico	200mL.ha ⁻¹	Classe Toxicológica I - extremamente tóxico Periculosidade Ambiental: II
Folicur	Tecucomazone	750 mL.ha ⁻¹	Classe Toxicológica: II Periculosidade Ambiental:
Inseticidas	Forma de ação/ Grupo químico	Dose	Toxicologia
Furadan (carbofurano)	Sistêmico/ metilcarbamato de benzofuralina	9,8kg.ha ⁻¹	Classe Toxicológica: III Periculosidade Ambiental: II

**APÊNDICE B - RELATÓRIOS DE ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E
MICROBIOLÓGICAS DAS ÁGUAS DE IRRIGAÇÃO**

RESULTADOS DAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E MICROBIOLÓGICA DA ÁGUA DO RIO MÃE LUZIA				
Parâmetro	Resultado	Valor Máximo Permitido ⁽¹⁾	Mínimo Detectável	Método Analítico
pH	3,7	6,0 a 9,0	0,1	Potenciométrico
Acidez Total (mg.L ⁻¹)	48,3	(Obs:2)	0,5	Titulométrico a pH 8,3
Condutividade (mS.cm ⁻¹)	0,451	(Obs:2)	0,001	Conducométrico
Ferro Total (mg.L ⁻¹)	1,67	0,3 (Dissolvido)	0,02	Espec. Absorção Atômica / Chama
Manganês Total (mg.L ⁻¹)	1,90	0,10	0,01	Espec. Absorção Atômica / Chama
Fósforo Total (mg.L ⁻¹)	0,06	0,10	0,01	Colorimétrico
DQO (mg.L ⁻¹)	3,9	(Obs:2)	0,5	Refluxo Aberto
DBO ₅ dias (mg.L ⁻¹)	2	5	1	Teste DBO 5 dias
Nitrogênio Nitrato (mg.L ⁻¹)	0,9	10,0	0,1	Colorimétrico
Nitrogênio Total (Kjeldahl) (mg.L ⁻¹)	3,0	(Obs:2)	0,2	Macro Kjeldahl - Titulométrico
Oxigênio Dissolvido (mg.L ⁻¹)	4,2	Não inferior a 5	0,1	Iodométrico / Modificação com Azida
Sólidos Suspensos (mg.L ⁻¹)	10	(Obs:2)	1	Gravimétrico
Sólidos Totais (mg.L ⁻¹)	270	500 (Dissolvidos)	1	Gravimétrico
Sulfatos (mg.L ⁻¹) ⁽³⁾	137	250	5	Turbidimétrico
Turbidez (NTU)	7,9	100,0	0,1	Nefelométrico
Coliformes fecais (NMP/100mL)	2,30E+01	(*)	ausentes	Tubos múltiplos

(1) = Valores Máximos permitidos de acordo com a Resolução CONAMA N° 357 de 17 de março de 2005 - Art° 15° - Águas de Classe II.

(2) = Parâmetro não contemplado para esta resolução.

(3) = Para realizar a análise de sulfato a amostra foi filtrada em membrana com porosidade de 0,45µm.

(*) = Conforme Resolução CONAMA n° 274, de 2000

RESULTADOS DAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E MICROBIOLÓGICA DA ÁGUA DO RIO SÃO BENTO				
Parâmetro	Resultado	Valor Máximo Permitido ⁽¹⁾	Mínimo Detectável	Método Analítico
pH	6,8	6,0 a 9,0	0,1	Potenciométrico
Acidez Total (mg.L ⁻¹)	4,9	(Obs:2)	0,5	Titulométrico a pH 8,3
Condutividade (mS.cm ⁻¹)	0,075	(Obs:2)	0,001	Conducométrico
Ferro Total (mg.L ⁻¹)	0,49	0,3 (Dissolvido)	0,02	Espec. Absorção Atômica / Chama
Manganês Total (mg.L ⁻¹)	0,06	0,10	0,01	Espec. Absorção Atômica / Chama
Fósforo Total (mg.L ⁻¹)	0,01	0,10	0,01	Colorimétrico
DQO (mg.L ⁻¹)	8,2	(Obs:2)	0,5	Refluxo Aberto
DBO ₅ dias (mg.L ⁻¹)	< 1	5	1	Teste DBO 5 dias
Nitrogênio Nitrato (mg.L ⁻¹)	< 0,1	10,0	0,1	Colorimétrico
Nitrogênio Total (Kjeldahl) (mg.L ⁻¹)	< 0,2	(Obs:2)	0,2	Macro Kjeldahl - Titulométrico
Oxigênio Dissolvido (mg.L ⁻¹)	7,3	Não inferior a 5	0,1	Iodométrico / Modificação com Azida
Sólidos Suspensos (mg.L ⁻¹)	6	(Obs:2)	1	Gravimétrico
Sólidos Totais (mg.L ⁻¹)	46	500 (Dissolvidos)	1	Gravimétrico
Sulfatos (mg.L ⁻¹) ⁽³⁾	< 5	250	5	Turbidimétrico
Turbidez (NTU)	7,9	100,0	0,1	Nefelométrico
Coliformes fecais (NMP/100mL)	1,10E+02	(*)	ausente	Tubos múltiplos

(1) = Valores Máximos permitidos de acordo com a Resolução CONAMA N° 357 de 17 de março de 2005 – Art° 15° - Águas de Classe II.

(2) = Parâmetro não contemplado para esta resolução.

(3) = Para realizar a análise de sulfato a amostra foi filtrada em membrana com porosidade de 0,45µm.

(*) = Conforme Resolução CONAMA n° 274, de 2000

**APÊNDICE C - PARÂMETROS MONITORADOS EM CAMPO (pH,
TEMPERATURA E LÂMINA D'ÁGUA) DAS PROPRIEDADES RML E RSB**

LEITURAS DE pH E TEMPERATURA (T) (°C) - PROPRIEDADE - RML																		
Ponto de coleta	Antes (*)		5 DAA		10 DAA		15 DAA		20 DAA		25 DAA		30 DAA		60 DAA		90 DAA	
	pH	T	pH	T	pH	T	pH	T	pH	T	pH	T	pH	T	pH	T	pH	T
P1	3,30	25,0	3,50	20,3	3,60	21,3	3,58	25,7	5,10	19,5	3,78	22,9	5,50	20,1	3,10	32,1	3,30	25,0
P2	3,43	25,1	5,32	20,1	3,63	20,7	3,89	23,5	4,07	20,8	6,10	23,8	5,45	20,5	3,10	32,0	3,70	25,0
P3	6,06	22,3	5,66	21,1	6,00	21,4	5,86	22,1	5,85	21,6	5,96	21,6	5,74	22,0	5,90	32,0	5,70	23,5
P4	6,77	26,5	6,17	20,5	7,26	22,1	7,26	26,3	7,07	20,5	6,91	25,4	7,10	22,7	8,30	33,7	6,94	28,0
P5	3,60	25,6	3,51	20,1	3,67	21,3	3,58	26,1	5,01	20,0	3,78	22,9	5,40	20,1	3,20	32,0	3,31	25,0
P6	5,07	24,7	5,85	20,1	5,13	20,2	6,05	23,8	5,65	20,3	6,42	23,7	6,30	20,2	4,46	32,5	6,30	24,5
P7	3,40	24,1	5,39	20,0	3,77	19,8	3,84	22,8	4,07	19,7	5,38	23,6	4,80	20,0	3,28	30,7	3,61	24,0
P8	5,00	24,2	6,78	20,3	6,38	20,2	5,95	24,0	5,76	21,0	6,40	24,1	6,32	20,9	3,33	30,7	5,91	24,0
P9	3,88	25,4	5,20	19,5	3,96	19,7	4,00	23,5	4,30	20,4	6,21	23,6	5,64	20,2	3,26	30,6	3,75	24,0
P10	3,75	24,8	5,04	20,2	3,99	19,5	3,94	23,8	4,30	20,0	6,07	23,9	5,51	20,3	3,47	30,7	6,00	24,0

(*) Dias antecedentes a aplicação do carbofurano;

DDA = Dias após a aplicação do carbofurano.

LEITURAS DE pH E TEMPERATURA (T) (°C) - PROPRIEDADE - RSB																		
Ponto de coleta	Antes (*)		5 DAA		10 DAA		15 DAA		20 DAA		25 DAA		30 DAA		60 DAA		70 DAA	
	pH	T	pH	T	pH	T	pH	T	pH	T	pH	T	pH	T	pH	T	pH	T
P1	7,04	27,5	6,81	22,1	7,07	21,6	7,49	27,8	6,94	25,3	7,00	28,1	6,90	27,9	6,60	25,0	6,70	25,1
P2	6,16	21,6	5,78	20,9	6,19	21,1	6,17	21,5	6,30	21,4	6,13	21,4	6,11	21,2	5,81	22,5	6,10	21,8
P3	7,08	29,7	6,82	21,9	7,02	21,7	7,59	27,7	6,94	25,2	6,85	28,1	6,80	27,8	6,51	25,0	6,70	25,2
P4	7,18	26,4	6,86	22,0	7,12	21,7	7,55	29,0	7,27	25,5	7,80	30,5	7,05	26,9	7,00	25,5	6,90	25,0
P5	SD		SD		SD		SD		7,41	25,0	7,58	29,4	SD		6,30	24,0	6,50	23,1
P6	SD		SD		SD		SD		6,53	25,6	SD		SD		6,00	26,0	6,50	23,8
P7	7,12	32,7	6,27	24,8	6,62	23,3	CS		6,30	25,0	6,48	29,3	6,60	26,2	6,40	25,0	6,40	22,8
P8	6,90	32,4	6,49	24,6	6,78	23,1	6,86	31,2	6,52	25,0	6,78	27,9	6,70	23,0	6,30	25,0	6,40	22,8
P9	7,08	32,0	6,72	24,4	6,72	23,1	CS		6,41	25,3	6,71	29,2	6,67	23,7	6,14	25,0	6,50	23,4

(*) Dias antecedentes a aplicação do carbofurano;

DDA = Dias após a aplicação do carbofurano;

SD = Sem drenagem;

CS = Cancha seca.

NÍVEL DA LÂMINA D'ÁGUA DAS CANCHAS (cm) - PROPRIEDADE - RML									
Ponto de coleta	Antes (*)	5 DAA	10 DAA	15 DAA	20 DAA	25 DAA	30 DAA	60 DAA	90 DAA
P7	8	1	9	2	9	6	8	8	10
P8	6	8	9	9	22	18	19	4	14
P9	6	4	9	4	6	5	5	5	8
P10	6	6	6	3	12	9	11	8	5

(*) Dias antecedentes a aplicação do carbofurano;

DDA = Dias após a aplicação do carbofurano.

NÍVEL DA LÂMINA D'ÁGUA DAS CANCHAS (cm) - PROPRIEDADE - RSB									
Ponto de coleta	Antes (*)	5 DAA	10 DAA	15 DAA	20 DAA	25 DAA	30 DAA	60 DAA	70 DAA
P7	7	2	1	CS	5	2	6	4	1
P8	5	8	8	4	9	7	6	13	9
P9	7	11	5	CS	12	5	4	15	10

(*) Dias antecedentes a aplicação do carbofurano;

DDA = Dias após a aplicação do carbofurano;

CS = Cancha seca.

APÊNDICE D - CONCENTRAÇÃO DE CARBOFURANO (PROPRIEDADE RML E RSB)

CONCENTRAÇÃO DE CARBOFURANO ($\mu\text{g. L}^{-1}$) - PROPRIEDADE - RML									
Ponto de coleta	Antes (*)	5 DAA	10 DAA	15 DAA	20 DAA	25 DAA	30 DAA	60 DAA	90 DAA
P1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
P2	ND	51,1	ND	3,9	0,9	2,2	ND	ND	ND
P3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
P4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
P5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
P6	ND	24,1	5,4	1,1	0,5	0,5	ND	ND	ND
P7	ND	174,3	0,6	2,3	ND	0,9	< LOQ	ND	ND
P8	ND	333,0	228,6	70,4	22,0	13,6	1,8	ND	ND
DL-P8	(**)	(**)	(**)	(**)	4,0	2,8	1,1	ND	ND
P9	ND	51,7	0,7	0,5	ND	ND	ND	ND	ND
P10	ND	29,5	0,8	ND	ND	0,5	ND	ND	ND
DL-P10	(**)	(**)	31,0	2,8	0,6	< LOQ	ND	ND	ND

(*) Dias antecedentes a aplicação do carbofurano;

(**) Não previsto para coleta;

DDA = Dias após a aplicação do carbofurano;

ND = Não detctado;

LOQ = Limite de quantificação.

CONCENTRAÇÃO DE CARBOFURANO ($\mu\text{g. L}^{-1}$) - PROPRIEDADE - RSB									
Ponto de coleta	Antes (*)	5 DAA	10 DAA	15 DAA	20 DAA	25 DAA	30 DAA	60 DAA	70 DAA (**)
P1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
P2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
P3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
P4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
P5	SD	SD	SD	SD	ND	ND	SD	ND	ND
P6	SD	SD	SD	SD	< LOQ	SD	SD	ND	ND
P7	ND	120,8	4,4	CS	0,6	< LOQ	ND	ND	ND
P8	ND	125,0	0,8	< LOQ	< LOQ	ND	ND	ND	ND
P9	ND	33,0	0,8	CS	0,5	< LOQ	ND	ND	ND

(*) Dias antecedentes a aplicação do carbofurano;

(**) Término da safra;

DDA = Dias após a aplicação do carbofurano;

SD = Sem drenagem;

CS = Cancha seca;

LOQ = Limite de quantificação.

APÊNDICE E - MÉDIA DOS RESULTADOS (PROPRIEDADE RML E RSB)

Média dos Resultados - Propriedade - RML µg/L			
Ponto de Coleta	1º Análise	2º Análise	Média
P6 (24h após aplicação)	69,0	69,6	69,3
P2 (2 coleta)	52,4	49,8	51,1
P6 (2 coleta)	24,2	24,0	24,1
P7 (2 coleta)	172,8	175,9	174,3
P8 (2 coleta)	343,7	322,3	333,0
P9 (2 coleta)	53,8	49,6	51,7
P10 (2 coleta)	30,7	28,3	29,5
P6 (3 coleta)	5,5	5,3	5,4
DL - P10 (3 coleta)	29,6	32,4	31,0
P7 (3coleta)	0,6	0,6	0,6
P8 (3 coleta)	228,8	228,3	228,6
P9 (3 coleta)	0,7	0,6	0,7
P10 (3 coleta)	0,8	0,7	0,8
P2 (4 coleta)	3,9	3,8	3,9
P6 (4 coleta)	1,1	1,0	1,1
P7 (4 coleta)	2,3	2,3	2,3
P8 (4 coleta)	66,8	74,0	70,4
P9 (4 coleta)	0,5	0,5	0,5
DL - P10 (4 coleta)	2,6	2,9	2,8
P2 (5 coleta)	0,9	0,9	0,9
P6 (5 coleta)	0,4	0,5	0,5
P8 (5 coleta)	21,6	22,5	22,0
P6 (6 coleta)	0,5	0,5	0,5
P7 (6 coleta)	0,9	0,82	0,9
P8 (6 coleta)	13,4	13,8	13,6
P12 - Sapiroanga(2)	0,6	0,6	0,6
P8 (7 coleta)	1,7	1,8	1,8

Média dos Resultados - Propriedade - RSB µg/L			
Ponto de Coleta	1º Análise	2º Análise	Média
P7 (2 coleta)	124,5	117,0	120,8
P8 (2 coleta)	114,9	135,2	125,0
P 9 (2 coleta)	32,6	33,5	33,0
P 7 (3 coleta)	4,4	4,4	4,4
P8 (3 coleta)	0,6	0,9	0,8
P9 (3 coleta)	0,7	0,8	0,8
P7 (5coleta)	0,5	0,6	0,6
P9 (5coleta)	0,5	0,5	0,5