

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA AGRÍCOLA

**UTILIZAÇÃO DO CONCEITO DE FUGACIDADE NA  
PREVISÃO DO COMPORTAMENTO AMBIENTAL DO  
CARBOSULFAN E DO CARBOFURAN NA CULTURA DO  
ARROZ IRRIGADO**

**LUÍS PEDRO DE MELO PLESE**

CAMPINAS

FEVEREIRO DE 2005

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA AGRÍCOLA

**UTILIZAÇÃO DO CONCEITO DE FUGACIDADE NA  
PREVISÃO DO COMPORTAMENTO AMBIENTAL DO  
CARBOSULFAN E DO CARBOFURAN NA CULTURA DO  
ARROZ IRRIGADO**

Tese submetida à banca examinadora para  
obtenção do título de Doutor em Engenharia  
Agrícola, na área de concentração Água e Solo.

**LUÍS PEDRO DE MELO PLESE**

**Orientador: Prof. Dr. Luiz Lonardoní Foloni**

CAMPINAS

FEVEREIRO DE 2005

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

P714u Plese, Luís Pedro de Melo  
Utilização do conceito de fugacidade na previsão do comportamento ambiental do carbosulfan e do arbofuran na cultura do arroz irrigado / Luís Pedro de Melo Plese.-- Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientador: Luiz Lonardoní Foloni.  
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola.

1. Arroz - Irrigação. 2. Agricultura – Aspectos ambientais. 3. Inseticidas. 4. Pesticidas – aspectos ambientais. 5. Modelos matemáticos. I. Foloni, Luiz Lonardoní. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Agrícola. III. Título.

Titulo em Inglês: Fugacity concept use for prediction of carbosulfan and carbofuran environmental behavior in irrigated rice crop

Palavras-chave em Inglês: Rice Irrigation, Agriculture Environmental Aspects, Insecticides, Pesticides Environmental aspects e Mathematical models.

Área de concentração: Água e Solo

Titulação: Doutor em Engenharia Agrícola

Banca examinadora: Luiz Roberto Pimentel Trevizan, Lourival Costa Paraíba, Edvaldo Domingues Velini e José Teixeira Filho

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA AGRÍCOLA

**UTILIZAÇÃO DO CONCEITO DE FUGACIDADE NA PREVISÃO DO  
COMPORTAMENTO AMBIENTAL DO CARBOSULFAN E DO  
CARBOFURAN NA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO**

LUÍS PEDRO DE MELO PLESE

**Tese de Doutorado aprovada pela Banca Examinadora, constituída por:**

Prof. Dr. Luiz Lonardoní Fologi

Presidente e Orientador / Faculdade de Engenharia Agrícola - Unicamp

Prof. Dr. Luiz Roberto Pimentel Trevizan

Universidade de São Paulo – Esalq - Piracicaba

Prof. Dr. Lourival Costa Paraíba

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) - Meio Ambiente

Prof. Dr. Edvaldo Domingues Velini

Faculdade de Ciências Agrônômicas da Unesp – Botucatu

Prof. Dr. José Teixeira Filho

Faculdade de Engenharia Agrícola - Unicamp

Campinas, 24 de fevereiro de 2005

"A VIDA NÃO É BOA NEM MÁ. É O QUE É. É  
PRECISO ACEITÁ-LA E TENTAR MODIFICAR COM  
NOSSOS FRACOS RECURSOS. COMO? PELO  
TRABALHO, PELA MODÉSTIA E PELA PACIÊNCIA".

VOLTAIRE

## DEDICATÓRIA

ESTE TRABALHO EU DEDICO AOS MEUS PAIS,  
JOSÉ PÍNDARO E MARIA HELENA, E MINHA IRMÃ,  
CAROLINA, QUE SEMPRE DERAM APOIO E  
INCENTIVO.

## AGRADECIMENTOS

- Em especial ao professor Dr. Luiz Lonardoní Foloni pela atenção, paciência, orientação e a amizade desenvolvida ao longo do curso;
- Ao Doutor Pesquisador Lourival Costa Paraíba da Embrapa Meio Ambiente;
- A Dra. Lucia Iracema Zanotto de Mendonça;
- Aos amigos Anderson Luiz de Souza, Antônio Francisco Fernandes, Celso Luiz da Silva, Cristiano Alberto de Andrade, Roberto Hiroyuki Konno e Luciano Mendes Souza Vaz, pelo apoio recebido;
- A FEAGRI-UNICAMP, pela possibilidade de aperfeiçoamento através do curso de Pós-graduação, na pessoa da sua coordenadora Dra. Raquel Gonçalves e das senhoras Ana Montagner, Rosangela Gomes e Marta Aparecida Rigonatto Vechi, que sempre estavam prontas a ajudar em todas as etapas de ensino;
- À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudo;
- Ao Fundo de Apoio ao Ensino e à Pesquisa (FAEP), pelo financiamento na compra dos recursos para o desenvolvimento da parte de campo da tese;
- A FMC Química do Brasil Ltda por meio da diretora de pesquisa e desenvolvimento na pessoa da Dra. Maria de Lurdes S. Fustiano, pelo suporte financeiro no desenvolvimento das análises de resíduo;
- Ao Sr. Reinaldo Belluzzo Foloni pelo apoio ao trabalho de campo, amizade e atenção desenvolvida ao longo do projeto em sua propriedade;
- Ao Dr. Luiz Roberto Pimentel Trevisan pelo apoio nas análises de resíduo;
- A bibliotecária da Engenharias Raquel Correia Coutinho pelo apoio recebido na parte da referência bibliográfica da tese;

## SUMÁRIO

	página
LISTA DE FIGURAS .....	x-xi
LISTA DE TABELAS .....	xii
LISTA DE SÍMBOLOS .....	xiii-xvii
LISTA DE ABREVIATURAS .....	xviii
RESUMO .....	xix-xx
ABSTRACT .....	xxi-xxii
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	
1.1 Justificativa .....	1-3
1.2 Objetivos .....	3-4
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	
2.1 Cultura do arroz .....	5-8
2.2 Carbosulfan e Carbofuran .....	8-9
2.3 Comportamento do carbosulfano e do seu metabólito, carbofurano, no ambiente .....	9-11
2.3.1 Solo .....	11-15
2.3.2 Microrganismo	
2.3.2.1 Os processos de biodegradação do carbosulfano e carbofuran .....	15
2.3.2.2 Os microrganismos degradadores do carbosulfano e carbofuran .....	16-18
2.3.2.3 Fatores que influenciam no crescimento e na taxa de degradação do carbosulfano e carbofurano por microrganismos	
2.3.2.3.1 Temperatura .....	18
2.3.2.3.2 Taxa de inoculação .....	18
2.3.2.3.3 Características do solo .....	19-20
2.3.2.3.4 Histórico de aplicações .....	20
2.3.2.3.5 Adaptação e mutação dos microrganismos .....	20-22
2.3.2.4 A importância da biodegradação no ambiente .....	22
2.3.3 Água .....	22-24
2.3.4 Ar ,.....	24-25
2.3.5 Planta .....	25-27

2.3.6 Biota .....	27-30
2.3.7 Toxicologia .....	30-34
2.3.8 Efeito Reprodutivo .....	34
2.3.9 Teratogênico .....	35
2.3.10 Carcinogênico .....	35
2.3.11 Mutagênico .....	35
2.3.12 Genotoxicidade .....	35-36
2.3.13 Fatores Climáticos .....	36
2.4 Avaliação de risco ambiental .....	36-38
2.5 Avaliação ambiental por meio de modelo matemático .....	38-40
2.6 Modelo de fugacidade .....	40-49
2.7 Monitoramento ambiental .....	49-51
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS</b>	
3.1 Cálculo prévio da fugacidade do carbosulfan e carbofuran no meio ambiente .....	52
3.2 Estudo de campo .....	52-53
3.2.1 Instalação e execução .....	54
3.2.2 Plantio e manejo da área de arroz irrigado .....	54-56
3.2.3 Precipitação .....	57
3.2.4 Determinação da vazão da entrada e saída do tabuleiro .....	57
3.2.4 Amostragem .....	57-59
3.2.5 Metodologia de análise de resíduo do carbosulfano e carbofuran .....	59-60
3.3 Cálculo da meia-vida .....	61-62
3.4 Cálculo do parâmetro de volatilização para carbosulfan e carbofuran .....	62
3.5 Cálculo do critério do erro máximo .....	62-63
3.6 Cálculo da estimativa da concentração do carbosulfan no solo .....	63
3.7 Cálculo do índice de lixiviação para carbosulfan e carbofuran .....	63
3.8 Cálculo do fator de concentração do fluxo de transpiração .....	63-64
3.9 Modelo de fugacidade nível IV .....	64-71
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	
4.1 Cálculo prévio da fugacidade do carbosulfan e carbofuran no meio	

<b>ambiente .....</b>	<b>72-73</b>
<b>4.2 Vazão de entrada e saída da água de irrigação na parcela .....</b>	<b>73</b>
<b>4.3 Cálculo da meia-vida .....</b>	<b>74</b>
<b>4.3.1 Água laminar .....</b>	<b>74-81</b>
<b>4.3.2 Solução do solo .....</b>	<b>82-84</b>
<b>4.3.3 Solo .....</b>	<b>84-88</b>
<b>4.3.4 Planta e grãos de arroz .....</b>	<b>88-89</b>
<b>4.4 Modelo de Fugacidade Nível IV .....</b>	<b>89-93</b>
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>94</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>95-120</b>
<b>ANEXO .....</b>	<b>121-124</b>

## LISTA DE FIGURAS

	<b>página</b>
<b>Figura 1.</b> Reação da hidrólise do carbofuran .....	<b>11</b>
<b>Figura 2.</b> Mecanismo de adsorção da ligação do íon metálico que pode ocorrer com o carbosulfan e carbofuran no solo .....	<b>12</b>
<b>Figura 3.</b> Catálise da enzima hidrólase no carbofuran .....	<b>21</b>
<b>Figura 4.</b> Mapa da área total de arroz irrigado .....	<b>53</b>
<b>Figura 5.</b> Apresentação do esquema do tabuleiro no momento da aplicação do carbosulfan, em área de arroz irrigado .....	<b>55</b>
<b>Figura 6.</b> Esquema demonstrativo do manejo na cultura de arroz irrigado (FOLONI, 1999) .....	<b>56</b>
<b>Figura 7.</b> Esquema de coleta da solução do solo .....	<b>58</b>
<b>Figura 8.</b> Esquema da distribuição dos oito pontos no tabuleiro .....	<b>58</b>
<b>Figura 9.</b> Cálculo da concentração do carbosulfan e carbofuran em porcentagem no meio ambiente .....	<b>73</b>
<b>Figura 10.</b> Evolução da média e do desvio padrão das concentrações de carbosulfan na água laminar no cultivo de arroz irrigado obtidas no período de amostragem .....	<b>75</b>
<b>Figura 11.</b> Evolução da média e do desvio padrão das concentrações de carbofuran na água laminar no cultivo de arroz irrigado obtidas no período de amostragem .....	<b>78</b>
<b>Figura 12.</b> Evolução da média e do desvio padrão das concentrações de carbosulfan na solução do solo 0 a 20 cm de profundidade, no cultivo de arroz irrigado obtidas no período de amostragem .....	<b>82</b>
<b>Figura 13.</b> Evolução da média e do desvio padrão das concentrações de carbofuran na solução do solo 0 a 20 cm de profundidade, no cultivo de arroz irrigado obtidas no período de amostragem .....	<b>84</b>
<b>Figura 14.</b> Evolução da média e do desvio padrão das concentrações de carbosulfan no solo a 0-20 cm de profundidade, no cultivo de arroz irrigado obtidas ao longo do período de amostragem .....	<b>85</b>
<b>Figura 15.</b> Correlação dos resultados obtidos em campo e simulados dos níveis de do carbosulfan no solo a 0-20 cm de profundidade, durante o período de amostragem .....	<b>86</b>
<b>Figura 16.</b> Fugacidade do carbofuran no ar, na água, na planta de arroz e no solo	

simulado pelo modelo de fugacidade nível IV ..... 92

**Figura 17.** Concentração do carbofuran simulado no ar e na planta de arroz e simulado e observado na água e no solo pelo modelo de fugacidade nível IV ..... 93

## LISTA DE TABELAS

	<b>página</b>
<b>Tabela 1.</b> Microorganismos capazes de degradarem o carbosulfan no ambiente .....	<b>16</b>
<b>Tabela 2.</b> Microorganismos capazes de degradarem o carbofuran no ambiente .....	<b>17</b>
<b>Tabela 3.</b> Resultados de testes de ecotoxicologia do carbofuran .....	<b>27</b>
<b>Tabela 4.</b> Resultados de testes de ecotoxicologia do carbosulfan .....	<b>28</b>
<b>Tabela 5.</b> Classificação toxicológica do carbosulfan e carbofuran segundo norma internacional e nacional .....	<b>31</b>
<b>Tabela 6.</b> Resultados de testes toxicológicos com o carbosulfan .....	<b>32</b>
<b>Tabela 7.</b> Resultados de testes toxicológicos com o carbofuran .....	<b>33</b>
<b>Tabela 8.</b> Valores encontrados das concentrações de carbosulfan na água de entrada e saída do tabuleiro ao longo do período de amostragem, na área de arroz irrigado, no ano agrícola 2002/2003 .....	<b>76</b>
<b>Tabela 9.</b> Valores de pH e temperatura da água laminar e da água de entrada e saída do tabuleiro ao longo do período de amostragem, na área de arroz irrigado, no ano agrícola de 2002/2003 .....	<b>77</b>
<b>Tabela 10.</b> Valores médios da altura da lâmina de água durante o período de amostragem em área de cultivo de arroz irrigado no ano agrícola de 2002/2003 .....	<b>80</b>
<b>Tabela 11.</b> Valores encontrados das concentrações de carbofuran na água laminar, na água de entrada e saída do tabuleiro, ao longo do período de amostragem, na área de arroz irrigado, no ano agrícola de 2002/2003 .....	<b>80</b>
<b>Tabela 12.</b> Valores de pH e temperatura da solução do solo na profundidade de 0-20 cm determinados ao longo do período de amostragem, em área de cultivo de arroz irrigado, no ano agrícola de 2002/2003 .....	<b>83</b>

## LISTA DE SIMBOLOS

$a$ - ar	
$A_{ij}$ - a área de contato entre os compartimentos $i$ e $j$	$m^2$
$a_m$ - massa molar do ar	$g\ mol^{-1}$
$A_r$ - área do campo de arroz	$m^2$
$A_{ws}$ - área de contato entre os compartimentos água e solo	$m^2$
$C_i$ - concentração	$mol\ m^{-3}$
$C_{Bi}$ - concentração	$mol\ m^{-3}$
$cm$ - centímetro	$cm$
$CO$ - carbono orgânico	$\%$
$C_s^0$ - concentração inicial do carbosulfan	$mg\ L^{-1}$
$C_s^{água}$ - concentração do carbosulfan na água	$mg\ L^{-1}$
$C_f^{água}$ - concentração do carbofuran na água	$mg\ L^{-1}$
$C_s^{s.solo}$ - concentração do carbosulfan na solução do solo	$mg\ L^{-1}$
$C_f^{s.solo}$ - concentração do carbofuran na solução do solo	$mg\ L^{-1}$
$C_{css}$ - concentração estimada de carbosulfan no solo	$mg\ kg^{-1}$
$C_{cfs}$ - concentração do carbofuran no solo	$mg\ kg^{-1}$
$C_{cfss}$ - concentração do carbofuran no solo	$mg\ kg^{-1}$
$C_{csss}$ - concentração do carbosulfan na solução do solo;	$mol\ m^{-3}$
$C_{cfss}$ - concentração do carbofuran na solução do solo;	$mol\ m^{-3}$
$C_w^0$ - concentração inicial de carbosulfan na água	$mg\ L^{-1}$
$C_w^s$ - concentração de carbosulfan na água	$mg\ L^{-1}$
$C_w^0(k)$ - k-esima observação da concentração do carbosulfan no solo	$mg\ kg^{-1}$
$C_w^s(k)$ - k-esima concentração estimada do carbosulfan no solo	$mg\ kg^{-1}$
$^{\circ}C$ - celsius	$^{\circ}C$

$CTC$ - capacidade de troca de cátions	$mmol_c dm^{-3}$
$D_{c,i}$ - difusibilidade do produto fitossanitário no compartimento $i$	$m^2 h^{-1}$
$D_{c,j}$ - difusibilidade do produto fitossanitário no compartimento $j$	$m^2 h^{-1}$
$D_{pa}$ - difusibilidade do produto fitossanitário no compartimento ar	$m^2 h^{-1}$
$D_{pi}$ - difusibilidade do produto fitossanitário no compartimento $i$	$m^2 h^{-1}$
$D_{pj}$ - difusibilidade do produto fitossanitário no compartimento $j$ ;	$m^2 h^{-1}$
$D_{ps}$ - difusibilidade do produto fitossanitário no solo	$m^2 h^{-1}$
$D_{pw}$ - difusibilidade do produto fitossanitário na água	$m^2 h^{-1}$
$d_{ij}$ - coeficiente de transferência entre compartimento $i$ e $j$	$mol Pa^{-1} h^{-1}$
$d_{ji}$ - coeficiente de transferência entre compartimento $j$ e $i$ ;	$mol Pa^{-1} h^{-1}$
$E$ - taxa de emissão	$mol h^{-1}$
$f$ - fugacidade	$Pa$
$f_i$ - fugacidade no compartimento $i$	$Pa$
$f_{oc}$ - fração de carbono orgânico	$\%$
$g$ - grama	$g$
$G_i$ - taxa do fluxo de entrada no compartimento $i$	$m^3 h^{-1}$
$G_w$ - fluxo de advecção da água	$m^3 h^{-1}$
$H$ - constante da lei de Henry	$Pa m^3 mol^{-1}$
$h$ - horas	$h$
$ha$ - hectare	$ha$
$K$ - kelvin	$K$
$K_{aw}$ - coeficiente de partição ar-água	
$k_{adv}^i$ - taxa de advecção do produto fitossanitário no compartimento $i$	$h$
$kg$ - quilograma	$kg$
$k_r^i$ - taxa de degradação do produto fitossanitário no compartimento $i$	$h$
$k_{ow}$ - coeficiente de partição octanol-água	

$k_{oc}$ – coeficiente de partição carbono orgânico	$m^3 kg^{-1}$
$k_{oc}$ – coeficiente de partição carbono orgânico	$mL g^{-1}$
$L$ - litro	$L$
$\log K_{ow}$ - logaritmo do coeficiente de partição octanol-água	
$m$ - metro	$m$
$m^2$ - metro quadrado	$m^2$
$m^3$ - metro cúbico	$m^3$
$mg$ - miligrama	$mg$
$M_i$ - quantidade do produto fitossanitário no compartimento $i$	$mol$
$M_{pa}$ - é a função da massa molar do produto fitossanitário e da massa molar do ar	
$mPa$ - milipascal	$mPa$
$M_T$ - quantidade total do produto fitossanitário no ambiente	$mol$
$Pa$ - pascal	$Pa$
$P_i$ - quantidade em porcentagem do produto fitossanitário no ambiente	$\%$
$P_d$ - dose aplicada do produto fitossanitário	$mol m^{-2}$
$P_m$ - massa molecular	$g mol^{-1}$
$P_v$ - pressão de vapor	$Pa$
$q$ – quantidade	$\%$
$r$ - planta de arroz	
$R$ - constante de gases	$m^3 Pa mol^{-1} T^{-1}$
R23/R25 – tóxico em contato com a pele e ingerido	
R26/R28 – muito tóxico por inalação e ingerido	
R43 – pode causar sensibilização em contato com a pele	
R50 – muito tóxico para organismos aquáticos	
R53 – pode provocar efeito adverso em organismos aquáticos	
$s$ - solo	
$S$ - solubilidade do produto fitossanitário	$mg L^{-1}$

$S_s$ - média da área superficial específica do solo	$m^2 kg^{-1}$
$S_{ij}$ - área de contato entre o compartimento $i$ e $j$ ;	$m^2$
$S_w$ - solubilidade na água;	$g m^{-3}$
$t_{1/2}^i$ - meia-vida do produto fitossanitário no compartimento $i$ ;	$h^{-1}$
$T$ - temperatura	$K$
T - tóxico;	
T+ - muito tóxico;	
$V$ - volume;	$m^3$
$V_i$ - volume do compartimento $i$ ;	$m^3$
$V_a$ - volume de ar;	$m^3$
$V_w$ - volume de água;	$m^3$
$V_s$ - volume de solo;	$m^3$
$V_r$ - volume de planta	$m^3$
$v_a$ - volume molar do ar	$cm^3 mol^{-1}$
$v_p$ - volume molar do produto fitossanitário	$cm^3 mol^{-1}$
$w$ - água	
$w_m$ - a massa molar da água	$g mol^{-1}$
$x_a$ - a fração volumétrica de ar na planta de arroz	
$x_o$ - a fração volumétrica de lipídio da planta de arroz	
$x_w$ - a fração volumétrica de água na planta de arroz	
$Z_a$ - capacidade de fugacidade no ar	$mol m^{-3} Pa^{-1}$
$Z_i$ - capacidade de fugacidade no compartimento $i$	$mol m^{-3} Pa^{-1}$
$Z_j$ - capacidade de fugacidade no compartimento $j$	$mol m^{-3} Pa^{-1}$
$Z_w$ - capacidade de fugacidade na água;	$mol m^{-3} Pa^{-1}$
$Z_r$ - capacidade de fugacidade na planta de arroz	$mol m^{-3} Pa^{-1}$
$Z_s$ - capacidade de fugacidade no solo	$mol m^{-3} Pa^{-1}$

Ib – altamente perigoso	
II – moderadamente perigoso	
III – toxicidade moderada	
$\rho_w$ - densidade da água	$kg\ m^{-3}$
$\rho_r$ - densidade da planta de arroz	$kg\ m^{-3}$
$\rho_{ss}$ - densidade da solução do solo	$kg\ m^{-3}$
$\rho_{sw}$ - densidade do solo	$kg\ m^{-3}$
$\delta$ - fração volumétrica de ar no solo	
$\delta_{ij}$ - a fina camada de difusão entre compartimento $i$ e $j$	$m$
$\tau_A$ - taxa total de advecção na persistência do produto fitossanitário	$h$
$\tau_r$ - taxa total de reação na persistência do produto fitossanitário	$h$
$\tau_0$ - taxa total (advecção e reação) de persistência do produto fitossanitário	$h$
$\kappa_A$ - coeficiente total de advecção	$h$
$\kappa_0$ - coeficiente total de reação	$h$
$\theta$ - fração volumétrica da água no solo	
$\phi$ - termo associação para o solvente (água)	
$\varphi_s$ - porosidade do solo	
$\mu g$ - micrograma	$\mu g$
$\mu_w$ - viscosidade da água	$cp$
$\lambda_i$ - coeficiente de transformação ou degradação aparente	$h^{-1}$

## LISTA DE ABREVIATURAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
$DT_{50}$	Tempo necessário para o produto fitossanitário dissipar 50% do que foi aplicado na área
$DT_{90}$	Tempo necessário para o produto fitossanitário dissipar 90% do que foi aplicado na área
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (Environmental Protection Agency)
EPI	Equipamento de proteção individual
EU	União Européia (European Union)
FAO	Organização da Agricultura e Alimento das Nações Unidas (Food and Agriculture Organization)
GUS	Índice de Lixiviação (Groundwater Ubiquity Score)
IDP	Início da Diferenciação da Panícula
IDA	Ingestão Diária Aceitável
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis
$K_f$	Coefficiente de Freundlich
$K_d$	Constante de Distribuição
LC50	Concentração necessária para matar 50% dos organismos testados
LD50	Quantidade química que é letal para metade dos animais expostos;
LMR	Limite Máximo de Resíduo
ME	Critério Máximo de Erro
M.O.	Matéria Orgânica ( $g\ dm^{-3}$ ou %)
NCE	Nível de Controle Econômico
NOEL	Nível de Efeito Não Observado
SEMA	Secretária do Meio Ambiente
TSCF	Fator de Concentração do Fluxo de Transpiração (Transpiration Stream Concentration Factor)
WHO	Organização Mundial da Saúde (World Health Organization)

# UTILIZAÇÃO DO CONCEITO DE FUGACIDADE NA PREVISÃO DO COMPORTAMENTO AMBIENTAL DO CARBOSULFAN E DO CARBOFURAN NA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO

## RESUMO

A utilização de produtos fitossanitários para o controle de plantas daninhas, pragas ou doenças têm sido muito difundido em função da necessidade crescente da oferta de alimentos, limitação de áreas agricultáveis e disponibilidade de mão-de-obra. Os problemas gerados com a aplicação de produtos fitossanitários, sem o devido conhecimento, podem causar riscos ao meio ambiente e à saúde humana. A tendência é órgão fiscalizador é exigir que antes do lançamento de um novo produto no mercado e antes de sua aplicação em áreas agricultáveis seja feito estudo rigoroso de seu comportamento no meio ambiente. Quando existe um bom banco de dados, modelos matemáticos são desenvolvidos objetivando prever comportamento ambiental do produto fitossanitário. O conceito de fugacidade, embora não seja novo, praticamente não tem sido estudado no Brasil na áreas das ciencias agrárias. A fugacidade pode ser um novo caminho para quantificar o transporte, a biocumulação e transferência entre os compartimentos ambientais.

Este trabalho teve por objetivos: (a) desenvolver uma metodologia preliminar de previsão de destino ambiental dos inseticidas carbosulfan e carbofuran no cultivo de arroz irrigado, através de modelo matemático baseado no conceito de fugacidade, para delimitar os compartimentos mais vulneráveis; (b) prever o comportamento e o destino ambiental das moléculas do carbosulfan e carbofuran no cultivo de arroz irrigado, aplicando o conceito de fugacidade; (c) verificar, em condições de campo, o comportamento e o destino ambiental do carbosulfan e do carbofuran, comparando-os com a previsão feita.

A fase experimental foi desenvolvida na Fazenda Varjão, município de Bariri-SP, coordenadas (21°59'47"S e 48°36'41"LG) em solo Gleissolos. A cultura foi implantada no dia 22/11/02, utilizando-se a cultivar IRGA-420. Para evitar possíveis contaminações, a área experimental foi locada em um tabuleiro de 2 ha a montante da propriedade.

A propriedade foi dividida em tabuleiro com dimensões variáveis de 1,5 a 2,5 ha, totalizando 200 tabuleiros, separados por canais de irrigação e drenagem. Tradicionalmente, para o controle da larva da bicheira-da-raiz é recomendado o uso do inseticida carbosulfan, na dose de 400 g i.a. ha<sup>-1</sup>, no sistema de benzedura. Foram determinados 8 pontos ao acaso no

tabuleiro estudado, para coleta de amostras. Os compartimentos amostrados foram água laminar, solução do solo e do próprio solo. As seqüências de tempo escolhidas para as coletas de amostras de água laminar e solução do solo foram de 0, 24, 48, 96, 192, 378 e 678 horas após a aplicação. As amostras de solo foram realizadas em 0, 24, 48, 96, 192, 378, 678, 1536 e 1656 horas após a aplicação.

As cinéticas de degradação do carbofuran e do carbosulfan foram avaliadas em condições de campo através da análise dos resíduos das amostras coletadas. Utilizou-se da identificação e quantificação dos resíduos foi realizada através de um detector seletivo de massas, acoplado ao cromatógrafo. Este foi operado no modo de monitoramento de íons (SIM), sendo utilizados os fragmentos 160 e 164 para a quantificação de carbofuran e carbosulfan, respectivamente. Os dados experimentais e as equações diferenciais que descrevem a cinética do carbosulfan e do carbofuran permitiram estimar a meia-vida dos inseticidas na água e na solução do solo e no próprio solo.

Os valores estimados das meias-vidas para o carbosulfan na água laminar, no solo e na solução do solo foram 1, 25 e 21 dias, respectivamente. Para o carbofuran as meias-vidas na água laminar e na solução do solo foram 3 e 10 dias, respectivamente. Os resultados indicam os compartimentos preferenciais do carbofuran, facilitando a tarefa de amostragens em programas do monitoramento da qualidade ambiental, e permite antecipar o destino ambiental do inseticida carbofuran. Experimentos de campo foram conduzidos para verificar a proximidade entre os valores simulados e os valores observados de concentrações do carbofuran na água e no solo.

**FUGACITY CONCEPT USE FOR PREDICTION OF CARBOSULFAN AND  
CARBOFURAN ENVIRONMENTAL BEHAVIOR IN IRRIGATED RICE CROP**

**ABSTRACT**

Pesticide use to control pests, diseases and weeds is steadily increasing due to a general food demand increase, cropping area limitation, and manpower availability. Pesticide application without a sound knowledge may hazard environment and human health.

Regulatory agencies enforces that, before a new product releasing to the market for agricultural use, intensive studies on its environment impacts ought to be developed. When a large and useful database is available, mathematical models are developed to estimate or predict product environmental behavior.

In Brazil, although the available knowledge, practically there are no studies on fugacity concept applied to agricultural subjects. Fugacity in the proposed form might be a new tool in quantifying the movement, bioaccumulation and transfer of pesticides between environment compartments.

The objectives of this research work were: (a) to develop a preliminary method for predicting the environmental destination of carbosulfan and carbofuran insecticides applied to field irrigated rice, using a model based on the fugacity concept to delimit most vulnerable compartments; (b) to predict the behavior and environmental destination of carbosulfan and carbofuran molecules applied on field irrigated rice, using the fugacity concept; (c) to validate the prediction model by comparison with experimental data obtained under field conditions.

The experimental data was obtained from a field irrigated rice experiment carried out at 'Varjão' Farm, district of Bariri, State of São Paulo, Brazil (21°59'47"S and 48°36'41"LG) in a Gleissol type soil. Rice cv IRGA-420 was seeded in 11.22.2004, using the uppermost rice field area to avoid eventual contaminations.

The property is divided in 1.5-2.5 ha-field areas, separated by irrigation or drainage channels. Traditionally, rice root weevil is controlled through carbosulfan application at the rate of 400 g a.i. ha<sup>-1</sup>. Eight sampling points were randomly located in the rice fields. The sampled compartments were: laminar water, soil solution and soil. The time sequence for water and soil solution samplings were 0, 24, 48, 96, 192, 378 and 678 hours after pesticide application, and for soil, 0, 24, 48, 96, 192, 378, 678, 1536 and 1656 hours after pesticide application.

The carbofuran and carbosulfan degradation kinetics were evaluated through residue sample analysis. Residue identification and quantification were made through a mass selective detector (MSD) device coupled to a chromatograph. This equipment was operated in the system of ion monitoring mode (SIM), utilizing 160 and 164 fragments for the carbofuran and carbosulfan quantification, respectively.

The experimental data and differential equations that describe the carbofuran and carbosulfan kinetics in the field rice water, allowed the insecticide half-life estimation in the three compartments: water, soil solution and soil.

The estimated values for carbosulfan half-lives were: 1, 25 and 21 for water, soil and soil solution, respectively, and 3 and 10 days for carbofuran half-lives for the water and soil solution, respectively.

The proposed model showed to be viable for the evaluation of insecticide behavior in the irrigated field rice. High correlation was observed between data obtained by simulation and that from field experimentation, through residue analyses in the water and soil compartments. In an evaluation of environmental risks, the fugacity model level IV was adequate to estimate or predict the insecticide product destination.

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Justificativa

A cultura do arroz (*Oryza sativa L.*) é produzida e consumida em quase todo o mundo, principalmente no continente asiático. No Brasil, o arroz é consumido pela grande maioria da população, sendo alimento diário na mesa do povo brasileiro. A produção de arroz no Brasil abrange todos os Estados. No Sul do país o sistema de cultivo é o de arroz irrigado, em outros Estados predomina a produção de arroz de sequeiro. Embora o país apresente diversas regiões produtoras de arroz, a produção não é suficiente para abastecer o mercado interno, como produto básico o que obriga o governo a importar o déficit para suprir a necessidade. O setor agrícola procura aumentar a produção, sem aumentar a área cultivável, e com a utilização de sementes selecionadas, o uso adequado de fertilizantes e de produtos fitossanitários e, principalmente, com o manejo racional da água, visando aspectos econômicos e ambientais.

A manutenção da qualidade do meio ambiente constitui tarefa importante nos dias atuais, para a sustentabilidade do agronegócio e, em especial, para o futuro, pois irá garantir a qualidade da água da superfície, de subsuperfície, de aquíferos e do solo. A utilização de produtos fitossanitários<sup>1</sup> para o controle de plantas daninhas, doenças, ou pragas tem sido muito difundido em função do direcionamento do agroecossistema<sup>2</sup> frente à necessidade crescente da oferta de alimentos, face ao aumento demográfico e da longevidade da população, aliadas a limitações de áreas agricultáveis e disponibilidade de mão-de-obra. Os problemas gerados pela aplicação desses produtos fitossanitários ocorrem em razão de diversos fatores. O despreparo do aplicador, a não utilização do equipamento adequado (pulverizador apropriado e calibrado), a dose incorreta do produto fitossanitário recomendada, a falta de utilização do equipamento de proteção individual (EPI), a

---

<sup>1</sup>Segundo a lei 7802/1989 (BRASIL, 1989), decretos 98816/1990 (BRASIL, 1990) e 4074/2002 (BRASIL, 2002) o termo adotado é agrotóxico. Por haver controvérsias, o termo produto fitossanitário é empregado no presente estudo.

<sup>2</sup> Unidade de natureza ativa que combina comunidades bióticas e ambientes abióticos com os quais interagem. Este termo foi adaptado de ECOSSISTEMA (2001).

incorreta lavagem das embalagens descartáveis e o indevido destino final das mesmas são os principais. Em muitos casos há total desconhecimento dos proprietários, técnicos e aplicadores, dos conceitos de limite máximo de resíduos (tolerância) e período de carências. Tais fatores podem ocasionar danos ao ambiente que vão desde a poluição<sup>3</sup> até a contaminação<sup>4</sup> do meio, colocando em risco a própria saúde humana.

Em cultura do arroz irrigado o carbofuran<sup>5</sup> tem sido freqüentemente empregado como produto fitossanitário. Devido ao uso inadequado e principalmente ao não conhecimento do comportamento e destino deste produto e de seus metabólitos no ambiente, a poluição dos solos como também de outros compartimentos, como no lençol freático, tem sido detectada em outros países. Estes dados objetivos indicam que estudos acurados do comportamento de produtos fitossanitários no meio ambiente devam ser realizados e divulgados, objetivando conhecimento mais amplo sobre o tema, para a prevenção de problemas ambientais futuros. O carbosulfan foi introduzido nas culturas de arroz no Brasil no intuito de minimizar os prejuízos ambientais.

No Brasil, a questão da avaliação do impacto ambiental quando da utilização de defensivos agrícolas é recente e são escassos os estudos referentes ao tema. Esse assunto começou a ser discutido após a publicação da lei 7802 de junho de 1989 (BRASIL, 1989). O decreto lei nº 4074 de 2002 (BRASIL, 2002) reza que, como parte integrante do registro de qualquer produto novo e para reavaliação dos já existentes no mercado, o INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS (IBAMA) deverá realizar uma avaliação de risco ambiental. No processo de desenvolvimento dos produtos fitossanitários, as empresas, principalmente as grandes empresas, já os submetem às legislações ambientais vigentes nos Estados Unidos, Canadá, Comunidade Européia e Japão. Entretanto, como as condições edafoclimáticas são diferentes, a transferência destes resultados para o Brasil não constitui um recurso simples e avaliações locais são necessárias. Com base nestas análises, seria possível evitar futuros problemas de poluição e contaminação do meio ambiente, como também efeitos toxicológicos indesejáveis ao ser humano. No futuro, o monitoramento ambiental tende a ser exigido para as condições brasileiras. Para que isto venha a ocorrer, será necessário que o governo, instituições de

---

<sup>3</sup>Mudança indesejável no ambiente, geralmente causada pela introdução de concentrações exageradamente altas de substâncias prejudiciais ou perigosas, calor ou ruído (POLUIÇÃO, 2001).

<sup>4</sup>Processo de tornar uma substância suja, prejudicial ou impura pela adição de outra substância (CONTAMINAÇÃO, 2001).

<sup>5</sup>Embora se tenha criado uma nomenclatura brasileira dos nomes comuns dos produtos fitossanitários (ABAKERLI et al., 2003), nesta tese todos os nomes ficaram como são conhecidos em língua inglesa.

pesquisa e o setor privado estejam em harmonia, aliados ao pessoal técnico capacitado para realizar tais operações.

Uma forma possível de predição dos destinos consiste na utilização de modelos matemáticos que, com uma série de dados e modelos ajustados, procura determinar como e quais compartimentos podem ser afetados. Os bancos de dados fornecem com maior número de informações para a elaboração de modelos matemáticos, que podem servir de ferramenta para posterior experiência de campo.

Embora o conceito de fugacidade não seja novo, no Brasil apenas alguns estudos teóricos e raras pesquisas de campo avaliam essa propriedade, principalmente para o comportamento de produtos fitossanitários no meio ambiente. A fugacidade pode ser um novo caminho e, talvez, o melhor meio de quantificar o transporte, bioacumulação e transferência entre os compartimentos (ar, água, solo, sedimento, biota, sólido suspenso e outros).

A hipótese do trabalho baseia-se na utilização do conceito de fugacidade, onde o especialista pode aplicar o modelo desenvolvido e validado em diferentes países ou regiões, e definir a tendência de fuga da molécula para o compartimento mais vulnerável. Deste modo, a determinação de um ou mais compartimentos vulneráveis ao produto fitossanitário utilizado, possibilita a diminuição dos custos econômicos, principalmente com as análises químicas, que são complexas para sua obtenção e como para sua análise em função do nível de acuracidade e quantidade de pontos observados. O posterior monitoramento ambiental na forma clássica torna-se mais factível e menos oneroso.

## **1.2 Objetivos**

Este trabalho se propõe a estudar o comportamento das moléculas do carbosulfan e carbofuran e tem por objetivos:

- 1 – Desenvolver uma metodologia preliminar de previsão de destino ambiental dos inseticidas carbosulfan e carbofuran no cultivo de arroz irrigado, através de modelo matemático baseado no conceito de fugacidade, para delimitar os compartimentos mais vulneráveis.

2 – Prever o comportamento e o destino ambiental das moléculas do carbosulfan e carbofuran no cultivo de arroz irrigado, aplicando o conceito de fugacidade.

3 – Verificar, em condições de campo, o comportamento e o destino ambiental do carbosulfan e do carbofuran, comparando-os com a previsão feita.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Cultura do arroz

O arroz, *Oryza sativa L.*, é um dos cereais mais cultivados do mundo, constituindo a base da alimentação de mais da metade da população, sendo para alguns povos, especialmente na Ásia, alimento de sobrevivência (PEREIRA, 1973). A produção asiática de arroz representa 96,68% da produção mundial.

O Brasil é o maior produtor de arroz da América Latina. Ocupa o 10º lugar no mundo, sendo o 9º em área cultivada. Essa cultura é praticada em todo o território nacional, ocupando área de aproximadamente 3,19 milhões de hectares e apresentando uma produção em torno de 10,44 milhões de toneladas anuais (FNP, 2004). Em cerca de 1,1 milhão de hectares produtivos, é realizada sob a forma de arroz irrigado, principalmente nos Estados do Rio Grande do Sul (RS) e Santa Catarina (SC). O Estado de SC apresenta as maiores produtividades de arroz neste sistema, na ordem de 7000 kg ha<sup>-1</sup>, enquanto o RS atinge 5500 kg ha<sup>-1</sup>. Estas áreas destes dois Estados produzem aproximadamente 5,72 milhões de toneladas de arroz irrigado, representando 54,78% da quantidade produzida no Brasil. Ainda na região Sul, o Paraná contribui com 1,62% da produção nacional cultivando arroz irrigado e de sequeiro. Nas outras regiões, Norte, Nordeste, Sudeste e Centro-Oeste do país, esta cultura é produzida principalmente em sistema de arroz de sequeiro, representando 11,72%, 11,72%, 2,98% e 17,12% da produção nacional de arroz, respectivamente (FNP, 2004).

A utilização contínua das áreas com a cultura do arroz tem provocado problemas, especialmente pela infestação por plantas daninhas, fator este limitante da produção (SILVEIRA FILHO, 1992). As plantas infestantes prejudicam o crescimento do arrozal, reduzindo a eficiência da colheita, a qualidade dos grãos, além de causarem obstrução dos canais de irrigação e drenagem das plantações (MACHADO, 1991). FOLONI (1999) procura métodos alternativos, utilizando menos carga de herbicidas na implantação de arroz irrigado dentro do sistema de plantio direto,

prioritariamente em áreas com altas infestações de arroz vermelho. As culturas alternativas para adoção do sistema de plantio direto, ou rotação de culturas são milho, sorgo, soja, forrageiras, feijão e trigo, dependendo das exigências culturais do proprietário (ARROZ IRRIGADO, 2003). MARCHEZAN (1994) e MARCHEZAN et al. (2004) concluíram que métodos de controle de arroz vermelho apresentam pouca eficiência se usados isoladamente; devem-se utilizá-los na forma integrada, demonstrando necessidade do envolvimento interdisciplinar na busca de soluções.

As pragas constituem outro problema. A larva da bicheira-da-raiz ou gorgulho aquático (*Oryzophagos oryzae*) (COSTA LIMA, 1936), que aparece no período de 20 a 30 dias após a germinação em lavouras inundadas, ataca o sistema radicular e pode atingir parcial ou completamente a planta. As plantas atacadas apresentam secamento do ápice das folhas, coloração amarela (ARROZ IRRIGADO, 2003), crescimento reduzido (SOUZA e REIS, 1990; CARBONARI, 2000; ARROZ IRRIGADO, 2003), baixo aproveitamento dos nutrientes (CARBONARI, 2000) e como consequência uma redução na produtividade da cultura (SOUZA e REIS, 1990). Os prejuízos podem chegar a 20 a 30% dependendo da intensidade do ataque (PRANDO, 2002; ARROZ IRRIGADO, 2003).

Plantas daninhas, restos culturais infestados, cultivo contínuo, distribuição desuniforme de adubo nitrogenado, irregularidade da superfície do sulco e supressão da irrigação são fatores que favorecem o ataque desta praga (PRANDO, 2002; ARROZ IRRIGADO, 2003).

MARTINS et al. (2004) descrevem uma forma de controle da forma adulta de *O. oryzae*, pela aplicação do inseticida via foliar, implantada no Rio Grande do Sul. A metodologia consiste em avaliar a presença de formas adultas em 10 locais aleatórios da lavoura, 3 dias após a inundação, seja em sistema seco ou sistema pré-germinado. Em cada local avaliado as folhas mais novas de 20 plantas são observadas quanto à presença ou não de sinais de alimentação dos insetos adultos. No caso de haver mais de 50% das plantas com sinais de ataque, o controle pode ser feito por meio de pulverização foliar; caso contrário, o controle seria realizado após aferição das larvas que indicasse o nível de controle econômico (NCE).

ARROZ IRRIGADO (2003) recomenda verificar a presença da praga da bicheira-da-raiz na lavoura a partir de 10 dias após a emergência da planta, seja no sistema pré-germinado, de inundação ou no convencional em solo seco. A avaliação é feita em 10 pontos, no mínimo, ao acaso na área de cultivo. Inicialmente, os locais onde as larvas se concentram, quando se inunda a área de plantio, são as margens e/ou as primeiras partes alagadas. Caso a larva seja encontrada, devem ser

retiradas 4 amostras de solo e raízes em cada ponto, na profundidade de 8 cm, com a utilização de um tubo de PVC (10 x 20 cm). As amostras são a seguir depositadas sobre uma peneira (50 x 50 cm e tela de náilon de 1 mm<sup>2</sup>) que é agitada sobre a água. Desta forma ocorre à liberação das larvas, podendo ser realizada a contagem das mesmas.

A ausência de larvas nestes locais de coleta ou sua presença em número reduzido indica número de larvas abaixo do NCE ( $NCE \leq 5$  larvas/amostras). Nesta situação, o enfoque do controle muda e se fundamenta na estimativa perda X produção, baseado nos índices NCE. Em média/amostra, é relatada uma redução de 1,1% a 1,5% na produção de grãos em cultivares de ciclo biológico médio e precoce. O controle de larvas realizado após o início da diferenciação da panícula (IDP) não evita perdas da produtividade (ARROZ IRRIGADO, 2003).

Segundo CAMARGO (1991), PRANDO (2002), ARROZ IRRIGADO (2003) e MARTINS et al. (2004), as medidas de controle recomendadas nesta situação são a destruição de hospedeiros intermediários, ou seja, eliminação de focos intermediários por meio de controle de plantas daninhas e da queima ou enterrio de socas, após a colheita, principalmente no local onde houve a infestação; o aplainamento do solo; a aplicação nitrogenada de cobertura para favorecer o desenvolvimento radicular das plantas atacadas; o uso de cultivares resistentes e com maior volume do sistema radicular; o emprego de agentes entomopatogênicos, como *Beauveria bassiana* e *Metarhizium anisopliae*; o tratamento de sementes, mudas e aplicação em benzedura com inseticida na forma preventiva, a qual se encontra ainda em teste; e a aplicação de inseticida. A retirada da água da lavoura não é prática recomendável, pois favorece o aparecimento de plantas daninhas que irão competir com o arroz; e o ataque pode ser localizado implicando em perda de tempo e elevação do custo.

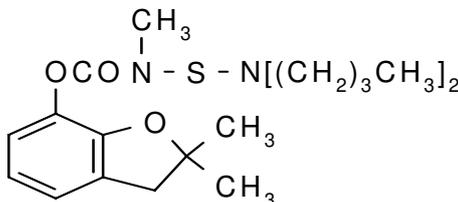
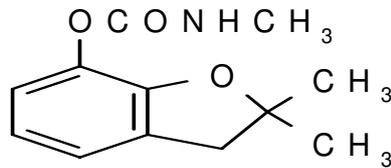
Dentre os inseticidas, os mais utilizados para o controle de pragas são os de princípio ativo carbamato, como exemplo o carbofuran, que é inibidor da acetilcolinesterase. Estes produtos agem sobre o sistema nervoso central e periférico da praga e interrompem a ação da enzima acetilcolinesterase que atua 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.

O inseticida carbofuran 50G, nas dosagens recomendadas, apresenta condições de ser utilizado no controle da bicheira-da-raiz (SOUZA e REIS, 1990) e encontra-se registrado no Brasil para esta finalidade. Porém este produto tem sua aplicação proibida, em alguns países, como no

Estado da Virginia, nos Estados Unidos, e no Canadá. Estudos de monitoramento indicaram risco ambiental e para a vida silvestre com o uso do carbofuran na forma granular nestas regiões da América do Norte (STINSON et al., 1994; ANONYMOUS, 1996a;b). Isto motivou estudos para obtenção de um inseticida que tivesse uma baixa toxicidade para aplicador, lenta dessorção no solo para água. Este inseticida é o carbosulfan que apresenta como metabólito o carbofuran. RAMANAND et al. (1991) verificaram que o carbosulfan é superior ao carbofuran no controle de pragas agrícolas. No Brasil, MARTINS (1990) salienta que o carbosulfan constitui um dos inseticidas que propicia melhor controle da bicheira-da-raiz no Estado do Rio Grande do Sul. O carbosulfan FW (375 g 100 kg<sup>-1</sup>), ou carbosulfan G (750 g ha<sup>-1</sup>) aplicados no tratamento da semente de arroz, como na água de irrigação, controlam eficientemente o *O. oryzae* (MARTINS et al., 1996). BOTTON et al. (1999) constataram que o carbosulfan tem o mesmo efeito no controle da bicheira-da-raiz do arroz que o carbofuran na forma granular. É escassa a literatura sobre este produto, nas condições de clima tropical, que permitam atestar sua eficácia no combate de pragas, na cultura do arroz de várzea. Entretanto, seu uso está devidamente legalizado em nosso país.

## 2.2 Carbosulfan e Carbofuran

	Carbosulfan	Carbofuran
<b>Característica</b>	O carbosulfan é produto fitossanitário relativamente novo no mercado brasileiro, registrado no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento sob nº 10399. É aplicado na água de irrigação pelo sistema de benzedura, a fim de atingir as raízes do arroz, assim que houver o aparecimento da bicheira-da-raiz. É também utilizado em culturas de algodão, batata e tomate. A dose recomendada deste produto para a cultura do arroz é de 400 g i.a ha <sup>-1</sup> . O produto deve ficar 48 horas no tabuleiro, sem entrada e saída de água (FMC, 1997).	O carbofuran é produto fitossanitário que já tem no mercado por volta de 30 anos, registrado no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento sob nº 2088591. É aplicado na água de irrigação por via aérea, assim que houver o aparecimento da bicheira-da-raiz. É também utilizado em culturas algodão, amendoim, banana, café, cana-de-açúcar, cenoura, fumo, repolho, tomate e trigo. A dose recomendada deste produto para a cultura do arroz irrigado é de 4 kg ha <sup>-1</sup> . Aplicar com a lâmina de água (BRASIL. [200-]a).
<b>Grupo químico</b>	carbamato	carbamato
<b>Nome químico</b>	2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuranyl-7-yl	2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl

	(dibutylaminothio)methylcarbamate	methylcarbamate
<b>Estrutura química</b>		
<b>Peso molecular</b>	380,50	221,3
<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>
<b>Forma de apresentação</b>	líquido viscoso de coloração laranja para marrom claro	granular
<b>Pressão de Vapor</b> (mPa, 25°C)	0,041	0,072
<b>Densidade</b> (20°C)	1,056	1,18
<b>K<sub>ow</sub> logP</b>	3,3	1,52
<b>Solubilidade</b> (mg L <sup>-1</sup> , 25°C)	0,3	351
<b>Constante da lei de Henry</b> (Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	0,052	4,557 x 10 <sup>-5</sup>
<b>Constante de partição carbono orgânico do solo</b> (mg L <sup>-1</sup> )	8500*	22
<b>Modo de ação</b>	inseticida de ação sistêmica	inseticida de ação sistêmica

(KENAGA e GORING, 1980\*; FMC, 2000; TOMLIN, 2000)

### 2.3 Comportamento no ambiente do carbo-sulfan e de seu metabólito, carbofuran

O comportamento do produto fitossanitário no solo é função de seu modo de ação, o qual é regido por suas propriedades físico-químicas, pelas propriedades físicas, químicas e biológicas do solo e pela influência de fatores climáticos durante as interações do produto fitossanitário e solo (LAVORENTI, 1996).

Além do comportamento do produto fitossanitário, é necessário abordar o conceito de destino. A importância deste conceito se fundamenta no fato de que aproximadamente 99,9% do que foi aplicado não atinge o alvo e tem como destino caminhar para outros compartimentos e/ou ser transformados em metabólito (PIMENTEL e LEVITAN, 1986). Este termo é definido como o resultado final dado a um produto fitossanitário, após sua entrada e atuação no solo, mediante ação dos processos de retenção, transformação, transporte e a interação íntima dos mesmos (LAVORENTI, 1996). As principais características dos produtos fitossanitários que regulam sua dinâmica e destino final são: a) estado iônico<sup>6</sup> (catiônico, aniônico, básico ou ácido); b) solubilidade em água<sup>7</sup>; c) pressão de vapor<sup>8</sup>; d) coeficiente de partição octanol-água<sup>9</sup>; e) coeficiente de partição carbono orgânico<sup>10</sup>; e f) constante da lei de Henry<sup>11</sup>.

Como as condições ambientais interferem nesta dinâmica e por consequência no destino dos produtos fitossanitários, estudos básicos desenvolvidos sob condições controladas em laboratório tornam-se de suma importância para a compreensão das interações complexas ocorridas com suas moléculas e os constituintes bióticos e abióticos do solo (ROBERTS, 1990). Dentre os inúmeros processos que influenciam a persistência e concentração final de um produto fitossanitário no solo, pode-se destacar: a) degradação por fotólise<sup>12</sup>; b) degradação por hidrólise<sup>13</sup>; c) degradação por oxidação<sup>14</sup>; d) redução<sup>15</sup>; e) degradação biológica<sup>16</sup>; e) meia-vida<sup>17</sup>; f)

---

<sup>6</sup>Representa a maior ou menor tendência (força) de uma espécie química (produto fitossanitário) em se ionizar (LAVORENTI et al., 2003).

<sup>7</sup>Definida como sendo a quantidade máxima do produto fitossanitário puro que se dissolve em água pura a uma determinada temperatura (LAVORENTI et al., 2003).

<sup>8</sup>É a medida da tendência de volatilização no seu estado normal puro (sólido ou líquido) (LAVORENTI et al., 2003).

<sup>9</sup>Definido como a relação do produto fitossanitário na fase n-octanol saturado em água e sua concentração na fase aquosa saturada em n-octanol (LAVORENTI et al., 2003).

<sup>10</sup>Reflete a tendência de adsorção do produto fitossanitário pelo carbono orgânico do solo (LAVORENTI et al., 2003).

<sup>11</sup>É um coeficiente de partição ar-líquido ou vapor-líquido e é definida pela equação  $H = P_i / C_i$ , onde  $P_i$  = pressão parcial na interface ar-água e  $C_i$  = concentração na interface ar-água (LAVORENTI et al., 2003).

<sup>12</sup> Termo utilizado para designar o processo de transformação realizado pela luz na molécula original (WOLFE et al., 1990).

<sup>13</sup> Reação química na qual a molécula reage com água, resultando na quebra da molécula (KAMRIN, 1997).

<sup>14</sup>Reação química que envolve a molécula que perde elétrons (OXIDAÇÃO, 2001).

<sup>15</sup> Reação química na qual um componente sofre uma diminuição no estado de oxidação pelo ganho de elétrons (REDUÇÃO, 2001).

<sup>16</sup>Degradação da molécula original realizada por microorganismos (LAVORETTI, 1996).

<sup>17</sup>O tempo necessário para se perder metade da quantidade inicial aplicada, em identificação analítica, através do processo de dissipação, decomposição, alteração metabólica, ou outros fatores (KAMRIN, 1997).

volatilização<sup>18</sup>; g) lixiviação<sup>19</sup>; h) escoamento superficial ou “runoff”<sup>20</sup>; i) sorção<sup>21</sup>; j) resíduo ligado<sup>22</sup>; k) na cadeia alimentar, processos como bioconcentração<sup>23</sup> e biomagnificação<sup>24</sup>.

### 2.3.1 Solo

O principal processo abiótico de transformação do carbosulfan é a hidrólise que atua nos compartimentos água e solo (TEJADA e MAGALLONA, 1985a; SAHOO et al., 1990; FMC, 2000).

O principal metabólito da hidrólise do carbosulfan é o carbofuran e os secundários são 3-hydroxycarbofuran, 3-ketocarbofuran, 3-hydroxy phenol, 3-keto-phenol e 7-phenol (TEJADA e MAGALLONA, 1985a; ROUCHAUD et al., 1990; ROUCHAUD et al., 1991; FMC, 2000). Na aplicação do carbofuran como princípio ativo, foram encontrados os mesmos metabólitos (FUHREMANN e LKHTENSTEIN, 1980; LALAH et al., 1996) da degradação do carbosulfan. A luz atuando na degradação do carbofuran gera os metabólitos carbofuran-phenol e carbofuran-aldeyde (MANSOUR et al., 1997); o que ocorre quando é em solo seco.

O processo de hidrólise na degradação do carbofuran ocorre quando reage com água, formando uma nova ligação carbono-oxigênio e rompendo uma ligação carbono-X na molécula original resultando em nova molécula. A reação química é, na maior parte, um deslocamento direto de X por OH<sup>-</sup> (SEIBER et al., 1978; MABURY e CROSBY, 1996) (Figura 1).

---

<sup>18</sup>Processo pelo qual os produtos fitossanitários passam do estado líquido para forma de vapor, podendo se dissipar na atmosfera (OLIVEIRA, 2001).

<sup>19</sup>Movimento de nutrientes dissolvidos ou moléculas de produtos fitossanitários dos horizontes da superfície da Terra para horizontes do fundo da Terra, por infiltração da água (LIXIVIAÇÃO, 2001).

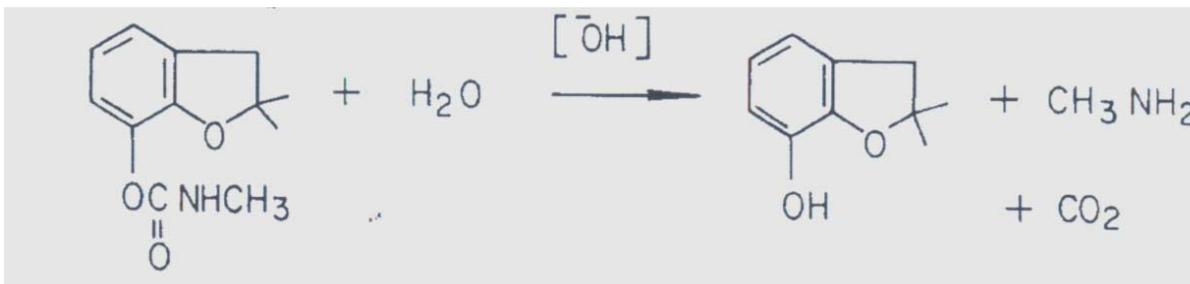
<sup>20</sup>Movimento do produto fitossanitário ao longo da superfície do solo em declive, juntamente com o escoamento da água de chuva, ou por ação do vento, até a superfície das águas dos rios, lagos e terrenos de menor declividade (OLIVEIRA, 2001).

<sup>21</sup>Termo geral que inclui processos como a absorção e a adsorção (KOSKINEN e HARPER, 1990).

<sup>22</sup>Resíduo ligado é definido como a persistência dos produtos fitossanitários originais e seus metabólitos em solo e planta, oriundos do uso de produtos fitossanitários, que não podem ser extraídos por métodos normalmente usados em análises de resíduos (KHAN, 1982).

<sup>23</sup>Bioconcentração ou bioacumulação ocorre apenas se a taxa de absorção do produto fitossanitário por organismos exceder a taxa da eliminação (SPACIE e HAMELINK, 1985).

<sup>24</sup>Processo pelo qual o produto fitossanitário se torna mais concentrado ao longo da cadeia alimentar (KAMRIN, 1997).



**Figura 1.** Reação da hidrólise do carbofuran.

O teor de matéria orgânica (M.O.) pode influenciar no processo de adsorção do carbofuran. Em estudos realizados por FELSOT e WILSON (1980) foi encontrada correlação positiva ( $R^2=0,96$ ) entre o teor de matéria orgânica e adsorção do carbofuran, em sete solos do Estado de Illinois com diferentes teores de matéria orgânica. O coeficiente de distribuição<sup>25</sup> ( $K_d$ ) está relacionado com a adsorção da molécula no solo e cresce à medida que o teor de M.O. aumenta. O contrário sucede com o coeficiente de Freundlich<sup>26</sup> ( $K_f$ ). Neste mesmo trabalho também houve relação entre o  $K_d$  e a capacidade de troca de cátions; tal fato é explicado em razão da matéria orgânica contribuir com 25% a 90% da capacidade de troca de cátions do solo (VAN DIJK, 1971 citado por FELSOT e WILSON, 1980). De acordo com VENKALESWARLU et al. (1977), a matéria orgânica pode adsorver todo o carbofuran, minimizando resíduos na solução do solo, evitando problemas de movimentação no perfil do solo e/ou sua saída com a água do tabuleiro.

Por outro lado, a matéria orgânica pode acelerar o processo de degradação pelo processo de hidrólise do carbosulfan, o que também poderia ocorrer com o carbofuran (SAHOO et al., 1993), evitando concentrações indesejáveis nos outros compartimentos.

Outro componente do solo importante nos fenômenos de adsorção é a argila. TEJADA e MAGALLONA (1985b) estudaram o comportamento do carbosulfan e seu metabólito carbofuran na cultura de arroz irrigado em solo com teor de matéria orgânica e argila de  $310 \text{ g dm}^{-3}$  e  $477 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ , respectivamente. Os autores verificaram que o carbofuran foi adsorvido pelo conteúdo de argila, embora a ação da degradação continuasse a ocorrer. Resultados semelhantes foram obtidos em outro trabalho dos mesmos autores (TEJADA e MAGALLONA, 1985a). Segundo

<sup>25</sup>Refere-se à relação entre a fração sorvida e a fração em solução de uma determinada molécula, desconsiderando o efeito da concentração (KAMRIN, 1997).

<sup>26</sup>O coeficiente de Freundlich é um parâmetro extraído da equação de Freundlich para isotermas que está relacionado ao processo de adsorção (KOSKINEN e HARPER, 1990).

STEVENSON (1994), a adsorção deve também estar correlacionada com o teor de M.O. e argila. Além do papel de retenção da argila, pode também a superfície do mineral contribuir substancialmente na cinética da hidrólise do carbosulfan (WEI et al., 2001).

Os mecanismos de adsorção que podem ocorrer com produtos fitossanitários do grupo químico do carbamato são a ponte de hidrogênio<sup>27</sup> (adsorção química), forças de van der Waals<sup>28</sup> (adsorção física), e mediante a ligação do íon metálico<sup>29</sup> (troca de ligação) pela molécula polar não-iônica (STEVENSON, 1994). A figura 2 apresenta a ligação metálica representada pelo produto fitossanitário C = O, o íon metálico M<sup>+</sup> e a substância húmica (HA). Além desses mecanismos, os nutrientes NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, podem exercer competição com o carbofuran pela sorção nos sítios de trocas do sistema do complexo do solo (RAJAGOPAL e SETHUNATHAN, 1984). Este fato deve acontecer também com o carbosulfan.



**Figura 2.** Mecanismo de adsorção da ligação do íon metálico que pode ocorrer com o carbosulfan e o carbofuran no solo.

O fator pH atua na estabilidade da molécula matriz e na transformação do carbosulfan em seus metabólitos. O pH do solo neutro a alcalino proporciona maior estabilidade do carbosulfan em relação à condição ácida do solo (RAMANAND et al., 1991). A acidez do solo propicia sua rápida transformação em carbofuran (HIRAHARA et al., 1997), no qual esta molécula é estável (SIDDARAMAPPA e SEIBER, 1979; RAMANAND et al., 1991).

Duas forças atuam durante o alagamento em áreas de arroz irrigado. A redução de CO<sub>2</sub> eleva o pH do solo; por outro lado, o acúmulo de CO<sub>2</sub> tende a decrescer o pH devido à formação de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (VAHL e SOUZA, 2004). Na reação de redução dos compostos oxidados do solo, ocorre sempre o consumo de íons de H<sup>+</sup>, o que tende a aumentar o pH do solo. Em estudos com solos ácidos, MORAIS e FREIRE (1974) observaram que, após o alagamento da área de cultivo do arroz, o pH tende a diminuir e depois se eleva, atingindo valores estáveis após 30 dias. Este aumento do

<sup>27</sup>Ocorre quando um hidrogênio é ligado covalentemente a um átomo eletronegativo, normalmente F, O, Cl ou N, podendo ser atraído, formando uma ponte (LAVORENTI et al., 2003).

<sup>28</sup>Estas forças surgem de flutuações na distribuição de elétrons, produzindo dipolos transientes os quais causam atração. Estas forças são fracas, sendo proporcionais à sexta potência da distância intermolecular (LAVORENTI et al., 2003).

pH em solos ácidos, segundo PONNAMPERUMA (1972), consiste em um benefício em solos inundados na cultura do arroz, porque é eliminado o alumínio tóxico, minimizado o ferro tóxico e aumenta a estabilidade do fósforo. Pode-se se dizer que nesta condição de pH, provavelmente o carbosulfan apresenta maior resíduo no solo, pois este produto fitossanitário é mais estável nesta condição do meio do que o carbofuran.

O processo de hidrólise é distinto em solos aluvial e laterítico em condição de inundação, porém em ambos os solos inundados a degradação do carbosulfan é mais rápida do que em solos não inundados (SAHOO et al., 1993). VENKATESWARLU e SETHUNATHAN (1978) e LALAH et al. (1996) constataram que o carbofuran degrada mais rapidamente em solo inundado.

A propriedade física do solo pode influenciar na movimentação do carbofuran (ACHIK e SCHIAVON, 1989), evitando ou facilitando o deslocamento da molécula ao longo do perfil do solo. Segundo a FMC (2000) e TOMLIN (2000), o processo de transporte denominado de lixiviação é improvável de ocorrer com o carbosulfan e seu principal metabólito, o carbofuran, atingindo o lençol freático. Porém, as argilas são fracas adsorventes dos N-methylcarbamatos (ALY e EI-DIB, 1972), como o carbofuran, permanecendo estes livres na solução do solo para translocarem ao longo do perfil do solo. CHIRON et al. (1995) encontraram resíduos de carbofuran no lençol freático de Almeida, na Espanha. O monitoramento da dinâmica do carbofuran é imprescindível na cultura de arroz irrigado.

No solo, a meia-vida do carbosulfan é  $DT_{50}^{30}$  de 48 a 72 horas (2-3 dias) e  $DT_{90}^{31}$  de 72 horas a 912 horas (3-38 dias) (TOMLIN, 2000). A FMC (2000) relata que a meia-vida do carbosulfan, em condição anaeróbica e aeróbica, é de 48 a 72 horas (2 a 3 dias). TEJADA e MAGALLONA (1985a) observaram, em condição de arroz irrigado, meia-vida de 96 horas (4,0 dias) do metabólito carbofuran, não sendo detectado carbosulfan. Quando se aplica o carbofuran, a meia-vida do mesmo analisada próxima da zona da rizosfera na cultura do arroz é de 249,6 horas (10,4 dias) (DAS et al., 2003); este valor pode ser explicado pela ação dos microrganismos e pelas trocas de exsudatos das raízes com o ambiente que favorecem o processo de degradação e, conseqüentemente, diminuindo sua meia-vida. Outras meias-vidas observadas para o carbofuran foram 1392 e 1032 horas (58 e 43 dias) (NICOSIA et al., 1991), 648, 504, 384, 288, 120, 1080 e

---

<sup>29</sup>São formadas quando há uma transferência completa de elétrons de um átomo para outro, resultando em dois íons com cargas opostas (LAVORENTI et al., 2003).

<sup>30</sup> O tempo necessário para produto fitossanitário dissipar 50% do que foi aplicado na área.

<sup>31</sup> O tempo necessário para produto fitossanitário dissipar 90% do que foi aplicado na área.

984 horas (27, 21, 16, 12, 15, 45 e 41 dias) (ROUCHAUD et al., 1991), 4296 e 24480 horas (179 e 1020 dias) (JOHNSON e LAVY, 1994) e 720 a 2880 horas (30 a 120 dias) (EXTOXNET, 1996). Segundo WEBER (1994) as meias-vidas para o carbosulfan são classificadas como muito baixa (<10 dias) a baixa (10-30 dias) e para o carbofuran varia de muito baixa até muito alta (108 dias).

## **2.3.2 Microorganismos**

### **2.3.2.1 Os processos de biodegradação do carbosulfan e carbofuran**

Basicamente, os processos que envolvem a degradação dos produtos fitossanitários por microorganismos são o cometabolismo<sup>32</sup>, biodegradação<sup>33</sup>, conjugação<sup>34</sup> e acumulação<sup>35</sup> (BOLLAG e LIU, 1990). No cometabolismo ocorre transformação do produto fitossanitário por microorganismos em metabólitos sem a retirada de energia para seu desenvolvimento. ROBERTSON e ALEXANDER (1994) verificaram que a pequena incorporação do produto ao solo e a falta de crescimento populacional do microorganismo sugerem que o processo de transformação do carbofuran seja o cometabolismo. VENKATESWARLU e SETHUNATHAN (1978) relataram que o principal processo de degradação do carbofuran em solo e na água é a hidrólise, e talvez haja a participação dos microorganismos por meio do cometabolismo. Para o carbosulfan, o processo de transformação deve ser o mesmo que para o carbofuran, por pertencerem ao mesmo grupo químico. Por outro lado, alguns microorganismos que aparentemente cometabolizam a substância, podem adquirir a capacidade de utilizar compostos, como o carbono, e crescerem como resultado da degradação (ROBERTSON e ALEXABDER, 1994).

---

<sup>32</sup> O produto fitossanitário é transformado por reações metabólicas, mas não serve como fonte de energia para os microorganismos (BOLLAG e LIU, 1990).

<sup>33</sup> O produto fitossanitário serve como substrato para o desenvolvimento do microorganismo (BOLLAG e LIU, 1990).

<sup>34</sup> A reação do produto fitossanitário ou seus metabólitos ligados a outro produto resultando na formação de compostos metilados, acetilados ou alquilados, e glicosídeos ou amino ácido conjugados (BOLLAG e LIU, 1990).

<sup>35</sup> O produto fitossanitário é incorporado no interior dos microorganismos (BOLLAG e LIU, 1990).

### 2.3.2.2 Os microorganismos degradadores do carbosulfan e carbofuran

Os microorganismos encontrados na literatura que apresentam a capacidade de degradarem carbofuran e carbosulfan no meio ambiente são fungos, bactérias e actinomicetos.

Comparando a ação na degradação da molécula do carbofuran e carbosulfan pela bactéria *Arthrobacter sp.*, os resultados obtidos mostraram rápida biodegradação do carbofuran e menor para o carbosulfan, sendo este resistente à degradação por aquela bactéria (RAMANAND et al., 1991). Esta resistência do carbosulfan a biodegradação pode ser devida à presença de uma ligação N-S-N na estrutura da molécula (SAHOO et al., 1998).

A seguir, estão listados alguns dos microorganismos capazes de degradar a molécula do inseticida carbosulfan de acordo com a literatura (Tabela 1).

**Tabela 1.** Microorganismos capazes de degradarem o carbosulfan no ambiente.

CARBOSULFAN	
Microorganismos	Autores
<i>Acetobacteraceae</i>	MATTOS et al. (2000)
<i>Arthrobacter</i>	SINGH et al. (1993); MATTOS et al. (2000)
<i>Aureobacterium</i>	MATTOS et al. (2000)
<i>Azotobacteraceae</i>	MATTOS et al. (2000)
<i>Curtobacterium</i>	MATTOS et al. (2000)
<i>Halobacteriaceae</i>	MATTOS et al. (2000)
<i>Legionellaceae</i>	MATTOS et al. (2000)
<i>Methylococcaceae</i>	MATTOS et al. (2000)
<i>Neisseriaceae</i>	MATTOS et al. (2000)
<i>Pseudomonaceae</i>	MATTOS et al. (2000)
<i>Pseudomonas sp</i>	SINGH et al. (1993)
<i>Rhizobiaceae</i>	MATTOS et al. (2000)

Para o carbofuran, a existência de um número maior de microorganismos capazes de degradá-lo (Tabela 2).

**Tabela 2.** Microorganismos capazes de degradarem o carbofuran no ambiente.

<b>CARBOFURAN</b>	
<b>Microorganismos</b>	<b>Autores</b>
<i>Acetobacteraceae</i>	MATTOS et al. (2000)
<i>Actinomyces sp</i>	AMBROSOLI et al. (1996)
<i>Arthrobacter sp</i>	RAJAGOPAL et al. (1984a, b, c); RAMANAND et al. (1991); SINGH et al. (1993); AMBROSOLI et al. (1996)
<i>Azotobacteraceae</i>	MATTOS et al. (2000)
<i>Azospirillum liporferum</i>	VENKATESWARLU e SETHUNATHAN (1984)
<i>Bacillus sp</i>	RAJAGOPAL et al. (1984a, b, c); AMBROSOLI et al. (1996)
<i>Bacillus ounitis</i>	MOHAPATRA e AWASTHI (1997)
<i>Enterobacteriaceae</i>	MATTOS et al. (2000)
<i>Flavobacterium sp</i>	CHAUDHRY e ALI (1988); EDWARDS et al. (1992)
<i>Halobacteriaceae</i>	MATTOS et al. (2000)
<i>Legionellaceae</i>	MATTOS et al. (2000)
<i>Methylococcaceae</i>	MATTOS et al. (2000)
<i>Micrococcus sp</i>	RAJAGOPAL et al. (1984c)
Micróbios do solo	MAcRAE (1989)
Microbios do solo inundado	MAcRAE (1989)
<i>Neisseriaceae</i>	MATTOS et al. (2000)
<i>Nocardia sp</i>	VENKATESWARLU e SETHUNATHAN (1985)
<i>Promicromonospora citrea</i>	EDWARDS et al. (1992)
<i>Pseudomonaceae</i>	MATTOS et al. (2000)
<i>Pseudomanos cepacia</i>	VENKATESWARLU e SETHUNATHAN (1985)
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	AMBROSOLI et al. (1996)
<i>Pseudomonas sp</i>	FELSOT et al. (1981); CHAUDHRY e ALI (1988); SINGH et al. (1993)
<i>Pseudomanas stutzeri</i>	MOHAPATRA e AWASTHI (1997)
<i>Rhizobiaceae</i>	MATTOS et al. (2000)
<i>Streptomyces sp</i>	VENKATESWARLU e SETHUNATHAN (1985); EDWARDS et al. (1992)

Os principais metabólitos oriundos da biodegradação do carbofuran encontrados na literatura são 3-ketocarbofuran (KALE et al., 1989), carbofuran-phenol, 3-hydroxycarbofuran (SINGH et al., 1993), 3-hydroxycarbofuran-phenol (RAJAGOPAL et al., 1984a, c; SINGH et al., 1993), sendo de 20 a 60 dias sua persistência. Para o carbosulfan, não foi encontrada informação sobre os metabólitos gerados pela biodegradação; porém, é de se esperar que os mesmos descritos para o carbofuran devam ser produzidos na degradação do carbosulfan, além do próprio carbofuran.

### **2.3.2.3 Fatores que influenciam no crescimento e na taxa de degradação do carbosulfan e carbofuran por microorganismos**

#### **2.3.2.3.1 Temperatura**

A temperatura pode influenciar a atividade dos microorganismos na degradação dos produtos fitossanitários. Para o carbofuran, no trabalho de SAHOO et al. (1993) houve um desaparecimento mais rápido em torno de 2 dias após a inoculação da *Arthrobacter sp* sozinha ou combinada a *Pseudomonas sp* a 35°C, em relação à 25°C. RAMANAND et al. (1988a) observaram que 85 a 90% do carbofuran é degradado por microorganismos em 5 dias na temperatura de 35°C, sendo mais lenta a 28°C. Desta forma, os autores concluíram que a aplicação do carbofuran em regiões tropicais ocasiona degradação mais rápida por microorganismos do que a observada em clima temperado.

#### **2.3.2.3.2 Taxa de inoculação**

SCOW et al. (1990) observaram, após pré-exposição ao carbofuran, aumento de seu cometabolismo no solo, mais por intensificação da atividade metabólica do microorganismo, do que por acréscimo substancial do seu número (FELSOT e SHELTON, 1993).

### 2.3.2.3.3 Características do solo

A rápida taxa de biodegradação ou degradação depende da população de microorganismos ativos e do nível de biodisponibilidade do inseticida (SHELTON e PARKIN, 1991). Para SINGH e SETHUNATHAN (1992), o fator que governa a biodegradação é a biodisponibilidade do inseticida na solução do solo. As características do solo que podem influenciar na atividade dos microorganismos são teor argila e de matéria orgânica e o pH e a umidade do solo. Para o carbofuran, algumas destas características influenciam a atividade dos microorganismos.

Em solo argiloso seria requerida maior concentração do carbofuran em relação ao solo arenoso para o desenvolvimento dos microorganismos degradarem este produto fitossanitário (FELSOT e SHELTON, 1993).

O baixo teor de matéria orgânica diminui a sorção da molécula do carbofuran, possibilitando com isso a rápida biodegradação da molécula (SHELTON e PARKIN, 1991; SINGH e SETHUNATHAN, 1992). Para solos com alto teor de matéria orgânica e pH baixo, a degradação pelo *Azolla* foi pequena ou inexistente (SINGH e SETHUNATHAN, 1992). Para estes autores, o aumento do número de microorganismos que degradam o carbofuran não se mostrou eficaz porque dessorção do mesmo é lenta.

O pH do solo parece ser um importante fator de influência no desenvolvimento das propriedades de aceleração da biodegradação do carbofuran em solos que variam de ácido a neutro (PUSSEMIER, 1996).

Estudos realizados indicam que a maior taxa de umidade do solo favorece a degradação biológica (FELSOT e SHELTON, 1993). A diminuição da umidade do solo reduz a taxa de biodegradação primeiramente devido ao efeito inibidor pela dessecação dos microorganismos degradadores do carbofuran. Em contraste, a diminuição da umidade do solo acarreta pequeno ou nenhum efeito na biodisponibilidade do carbofuran. A concentração do carbofuran solúvel aumenta e a taxa de adsorção diminui, com a diminuição da umidade.

DZANTOR e FELSOT (1990) sugerem que o entendimento completo da interação do solo com fatores microbiológicos e físico-químicos dos produtos fitossanitários é crucial para explicar o fenômeno de aceleração da biodegradação. Para SUETT (1986), a rápida degradação do carbofuran se deve mais à mudança da população microbiana do solo do que às diferenças das propriedades físico-químicas do solo.

KARPOUZAS et al. (2001) sugerem que a aplicação do carbofuran na superfície do solo não ativa os microrganismos do subsolo para acelerar a degradação do carbofuran; porém, alguns subsolos biodegradam rapidamente o carbofuran. Este fato pode ser explicado devido à aplicação do produto fitossanitário ao longo dos anos e este caminhar ao longo do perfil do solo.

#### **2.3.2.3.4 Histórico de aplicações**

A indução ocorre quando o carbofuran é aplicado periodicamente na mesma área. Depois de cada aplicação sucessiva, o número de microrganismos aumenta a degradação da substância. Assim, o produto pode ser degradado pelos microrganismos antes de alcançar sua eficiência no alvo (CAMPER et al., 1987).

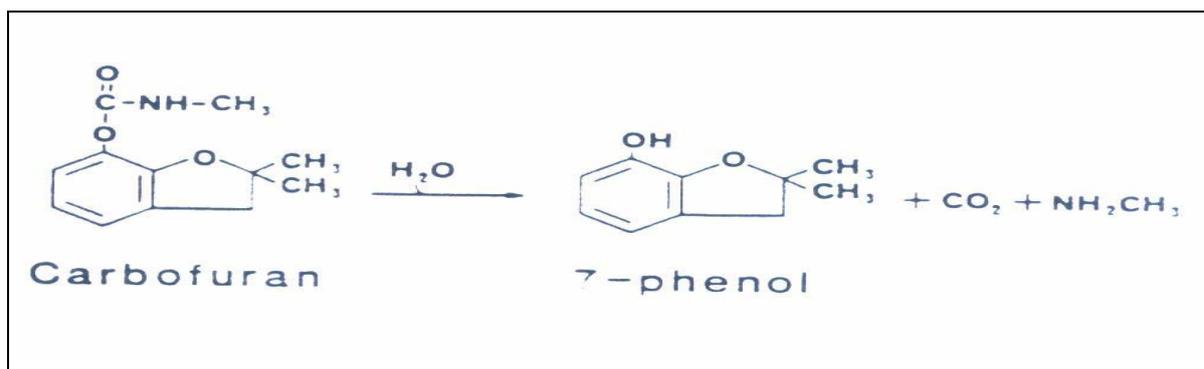
A aplicação sucessiva do carbofuran em 3 anos não aumentou a taxa de degradação pelos microrganismos em estudo de VENKATESWARLU e SETHUNATHAN (1978). READ (1986), CHAUDHRY e ALI (1988) e SAHOO et al. (1998) verificaram que repetidas aplicações ou exposição ao solo do mesmo produto por um longo período podem resultar na seleção de microrganismos capazes de degradarem a molécula com rapidez e eficiência.

RACKE (1990) sugere que a presença de bactérias degradadoras da molécula em áreas onde não foi aplicado o carbofuran é devida à aplicação do mesmo em áreas ao redor ou à utilização de produtos fitossanitários do mesmo grupo químico.

#### **2.3.2.4.5 Adaptação e mutação dos microrganismos**

O desenvolvimento acelerado da biodegradação dos carbamatos resulta na redução da ação dos inseticidas no controle de pragas (RACKE e COATS, 1988). Estudos enzimáticos e genéticos tentam reproduzir as bases biológicas deste fenômeno. O carbofuran é perdido pela ação das carbamato- hidrolases produzidas por bactérias (CAIN e HEAD, 1991). CAIN e HEAD (1991) provaram que *Flavobacterium* produz mineralase que compromete a eficiência do carbofuran. MULBRY e EATON (1991) demonstraram que *Arthrobacter* produz hidrolase que ataca o éster

methylcarbamato. A figura 3 demonstra a reação da catálise do carbofuran pela enzima hidrolase gerando 7-phenol e CO<sub>2</sub> (KEARNEY e KARNS, 1987).



**Figura 3.** Catálise da enzima hidrólase no carbofuran.

HEAD et al. (1992) relataram a importância do plasmídeo na degradação do carbofuran. Outros estudos também sugerem que o plasmídeo se envolve na degradação do carbofuran; neste caso, mediante a hidrólise do carbofuran pelo *Arthrobacter sp* modificado por material genético do plasmídeo (TOMASEK e KARNS, 1989).

A bactéria que participa da degradação do carbofuran utiliza, como fonte de energia o carbono (CHAUDHRY e ALI, 1988; ROBERTSON e ALEXANDER, 1994; AMBROSOLI et al., 1996) e o nitrogênio (CHAUDHRY e ALI, 1988; CAIN e HEAD, 1991) para seu crescimento. No entanto, RAJAGOPAL et al. (1984b) verificaram que o *Bacillus sp* realizou a degradação do carbofuran mais rapidamente sem adição de fonte de nitrogênio; com a adição, houve efeito mais lento no processo de degradação realizado pela bactéria.

Os microorganismos presentes no solo podem interagir em sinergismo, o que acelera o processo de degradação do carbofuran (MOHAPATRA e AWASTHI, 1997) e seus metabólitos (SINGH et al., 1993) no ambiente. Para a molécula do carbosulfan, SINGH et al. (1993) relataram que o microorganismo *Arthrobacter sp* tem efeito mais rápido na degradação quando na presença da *Pseudomonas sp*.

Um outro fator importante na aceleração da degradação do carbofuran é a competição entre microorganismos, conforme foi observado por EDWARDS et al. (1992) entre *Pseudomonas sp* e *Flavobacterium sp*.

#### **2.3.2.4. A importância da biodegradação no ambiente**

A aplicação de produto fitossanitário na agricultura convencional tem aumentado em função da necessidade do controle de plantas daninhas, pragas e doenças para atingir altos índices de produtividades. Porém, a aplicação contínua de um mesmo produto ou de produtos do mesmo grupo químico, pode contaminar áreas agricultáveis, ou, quando em excesso, atingir outros ambientes por meio dos transportes (lixiviação, escoamento superficial e volatilização). A presença de microorganismos no solo e na água se torna importante porque pode afetar a distribuição, o movimento e a concentração do produto fitossanitário no meio ambiente.

As bactérias podem ser manipuladas geneticamente e utilizadas para a detoxificação de áreas agricultáveis ou não, que apresentem alta concentração do carbofuran e/ou outro carbamato (RAMANAND et al., 1988b; CAIN e HEAD, 1991; KARNS e TOMASEK, 1991). MATTOS et al. (2001a) mencionam que as bactérias gram-negativas podem ser utilizadas para detoxificação de áreas que apresentem altas concentrações do carbofuran.

#### **2.3.3 Água**

No compartimento água, o processo de transformação abiótico hidrólise é o que mais atua na degradação do carbosulfan e carbofuran (SIDDARAMAPPA e SEIBER, 1979). A taxa de hidrólise do carbofuran é mais rápida em valores elevados de pH e temperatura. A estabilidade química do carbosulfan em pH igual ou superior a 6 pode ser uma ótima vantagem em condição de arroz inundado, por haver na lâmina de água do arroz cultivado o crescimento de algas verdes-azuis. O pH da água encontra-se ao redor de 7,0 no período da manhã, aumentando para 8,5 a 9,5 entre 14 e 15 horas (SIDDARAMAPPA et al., 1978; SIDDARAMAPPA e SEIBER, 1979; RAMANAND et al., 1988c) devido à liberação de CO<sub>2</sub>

pela fotossíntese dos microorganismos aquáticos, principalmente pelas algas verdes-azuis. Neste pH, o metabólito carbofuran é degradado (SIDDARAMAPPA et al., 1978; SIDDARAMAPPA e SEIBER, 1979), o que não ocorre com o carbosulfan.

O processo de perda do carbofuran, na água, na faixa de pH entre 7,0 e 10, deve-se ao mecanismo de hidrólise mediante a ligação dos íons hydroxyl (SEIBER et al., 1978). Esta rápida degradação do carbofuran no compartimento água pode ser positiva no destino ambiental porque, desta forma, não sobram resíduos na água que possam caminhar juntamente com a água da saída do tabuleiro.

Outra forma de transformação abiótica que também contribui para a degradação do carbosulfan é a fotodecomposição, que diminui a meia-vida do produto (TEJADA, 1985; TEJADA e MAGALLONA, 1985b). Para a molécula de carbofuran, a fotodegradação pode ter apreciável papel na degradação em ambientes aquáticos (DEUEL et al., 1979) por também acelerar o processo de hidrólise (SEIBER et al., 1978), gerando os metabólitos carbofuran-phenol e carbofuran-aldeyde (MANSOUR et al., 1997).

Característica importante no compartimento água é o manejo realizado pelo orizicultor pois, dependendo de como tenha sido feito, pode acarretar um fluxo da água laminar com resíduos de produtos fitossanitários. Tal fato foi observado no Japão, por SHIRAISHI et al. (1988), que encontraram resíduos do carbosulfan nas margens dos rios próximas às áreas de cultivo de arroz, fato este que pode ser explicado pela saída deste produto junto com a água que sai do tabuleiro e/ou pela erosão do solo. Em estudos realizados com o carbofuran, MATTOS et al. (2001b, c) e TREVIZAN et al. (2002) relataram que houve a liberação da molécula para o meio ambiente, após o período de 48 horas, por ocasião da abertura das parcelas. Estes autores determinaram o nível de segurança para água, de 30 dias após a aplicação. Os resíduos de carbofuran liberados para o ambiente encontrados por JARAMILLO et al. (2000), SANTIAGO (2001), MATTOS et al. (2003) e MOREIRA et al. (2004) estão de acordo com o limite máximo de 0,04 mg L<sup>-1</sup> adotado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (ENVIRONMENTAL AGENCY PROTECTION, 2004). Para a União Européia, estes resíduos estão acima do tolerável na água, pois o teor permitido de resíduo de produto fitossanitário para esta organização é de no máximo de 0,0001 mg L<sup>-1</sup> (EUROPA..., 2003).

Outros cuidados com o manejo da água que podem evitar possível contaminação da mesma são relatados por JOHNSON e LAVY (1994; 1995). O carbofuran pode

potencialmente contaminar a água superficial em relação a subsuperficial se não for mantido em níveis adequados. A contaminação da água superficial é reduzida se a inundação for mantida no campo de arroz durante a estação de crescimento da planta. Minimizar o vazamento do tabuleiro é outra medida recomendável. Estas regras podem ser aplicadas também para o carboulfan.

Na água, a meia-vida não foi obtida em laboratório, para o carboulfan, no período de 0 a 7 dias, o que sugere ser esta molécula rapidamente degradada no compartimento água. Este dado foi gerado para o metabólito carbofuran, cuja meia-vida obtida foi de 139,2 horas (5,8 dias) após a aplicação do inseticida (TEJADA e MAGALLONA, 1985a). Para PLESE et al. (2004) estimaram meia-vida do carboulfan e carbofuran de 24 horas (1 dia) e 72 horas (3 dias), respectivamente. NICOSIA et al. (1991) aplicaram o carbofuran e encontraram meia-vida de 528, 624 e 432 horas (22, 26 e 18 dias), maior do que se tivesse utilizado o carboulfan. Já SPECTRUM (2003) encontrou a meia-vida do carbofuran de 2,6 e 12 horas nas águas de rios, lagos e mares, por ação da radiação solar no processo de degradação. Estas meias-vidas do carbofuran neste compartimento (água) são classificadas em muito baixas (<10 dias) a baixa (10-30 dias), seguindo classificação feita para solo (WEBER, 1994). Segundo MORA et al. (1996) a meia-vida de 24 a 48 horas encontrada para o carbofuran na suspensão do solo sugere um pequeno potencial de contaminação da água.

Os resíduos de carbofuran encontrados na água laminar podem ser transportados via volatilização (TEJADA e MAGALLONA, 1985b) em temperaturas altas, e/ou mesmo ser transferidos para o compartimento planta, com conseqüente redução do teor de resíduo do carbofuran na água. Isto também pode ser aplicado para o carboulfan.

#### **2.3.4 Ar**

O ar é compartimento no agroecossistema de menor vulnerabilidade. Resultados experimentais mostraram concentração de carboulfan no ar de 0,2% após 3 horas de sua aplicação e de 0,58% transcorridas 12 horas. Esta contaminação do ar pode ser explicada devido à deriva no momento da aplicação e volatilização do solo, água e planta (TEJADA e MAGALLONA, 1985b). O processo denominado de codistilação que pode ocorrer em áreas de arroz irrigado, compreende a

volatilização do produto fitossanitário juntamente com a solução do solo ou da lâmina de água. A maior probabilidade é que este percentual no compartimento ar deve ter saído dos compartimentos solo e/ou água, aos quais retorna mediante precipitação e, provavelmente, pelo efeito gravitacional (TEJEDA e MAGALLONA, 1985b).

DEUEL et al. (1979) não verificaram o transporte do carbofuran por volatilização. Uma explicação possível seria o fato do carbofuran ser mais solúvel do que o carbosulfan e seu valor de pressão de vapor não ser característico de produtos que volatilizam.

As concentrações de carbofuran no ar encontradas na literatura variam de 0,03 a 0,66 mg L<sup>-1</sup>, 44 horas (1,83 dia) após a aplicação (CALIFORNIA, 1998). Para LALAH et al. (1996), a taxa de volatilização do carbofuran é muito mais rápida em solo inundado do que em solo não inundado, porque o carbofuran é muito solúvel em água, o que pode gerar rápidas perdas por co-evaporação juntamente com a água laminar. O carbofuran no ar está sujeito, na fase de vapor, a fotooxidação pela reação com os radicais hidroxyl. Sua meia-vida estimada é de 7,8 horas (SPECTRUM, 2003) e 110,4 horas (4,6 dias) (EVERT, [2002]). Estes valores tão baixos da meia-vida do carbofuran no compartimento ar podem ser explicados pelo processo de deposição feita pela chuva, conforme mencionado por RICHARDS et al. (1987), que o transporta de volta para os compartimentos solo e/ou água.

### **2.3.5 Planta**

O carbosulfan é aplicado pelo sistema de benzedura e este pode atingir tanto a planta como a água. O carbosulfan presente na água mostra solubilidade baixa, o que implica assim ser menor a sua distribuição na planta. O carbofuran apresenta maior solubilidade na água, seja na forma de princípio ativo ou na forma de metabólito, o que possibilita sua maior absorção pelo sistema radicular, sendo distribuído aparentemente através xilema para os ramos e as folhas (FERREIRA e SEIBER, 1981).

No caso do inseticida carbosulfan, o metabólito com maior quantidade de resíduos encontrados na planta foi o carbofuran. Um dia após a aplicação atinge sua conversão máxima. Os compartimentos da planta que apresentam maior concentração do carbofuran em ordem decrescente são a folha (2,5 mg kg<sup>-1</sup>), o caule (0,6 mg kg<sup>-1</sup>) e os grãos (0,2 mg kg<sup>-1</sup>). Até a colheita

foi detectado resíduo do carbofuran com meia-vida de 1,5 dia (TEJADA e MAGALLONA, 1985a). Outros metabólitos encontrados na planta de arroz foram 3-hydroxy carbofuran, 3-keto-carbofuran, 3-hydroxy phenol, 3-keto-phenol e 7-phenol (TEJADA e MAGALLONA, 1985a). Para o carbosulfan aplicado nas culturas de algodão e milho, UMETSU e et al. (1979) encontraram os mesmos metabólitos descritos na cultura do arroz. Com a aplicação do carbofuran como principio ativo na planta de arroz, JINHE et al. (1989) detectaram somente o metabólito 3-hydroxy-carbofuran.

No Brasil, o limite máximo de resíduo (LMR) permitido do carbofuran no grão de arroz é 0,2 mg kg<sup>-1</sup> (BRASIL, [200-]) estando de acordo com os resultados obtidos por TEJADA e MAGALLONA (1985a). Para o carbosulfan, a ANVISA (BRASIL, [200-]b) determinou como sendo o LMR de 0,05 mg kg<sup>-1</sup>. A planta de arroz também pode absorver resíduos de carbofuran, principalmente da água laminar, local de maior concentração, o que elevaria os níveis de carbofuran na cultura (JINHE et al., 1989). Os autores encontraram, na época da colheita, a concentração de 1,15 a 3,88 mg kg<sup>-1</sup> na parte aérea da planta e 0,06 a 0,30 mg kg<sup>-1</sup> na semente. Estes valores ultrapassam o LMR de carbofuran permitido pela ANVISA (BRASIL, [200-]b); porém, em estudos realizados no Brasil MATTOS et al. (2001b), estudando o inseticida carbofuran, não verificaram a presença de resíduos nos grãos e na casca de arroz.

As plantas daninhas presentes na área de arroz irrigado também podem absorver o inseticida e seus metabólitos pelo sistema radicular. TEJADA e MAGALLONA (1985a) e TEJADA et al. (1990) observaram, para a planta aquática, *Ipomoea aquatica*, a máxima concentração de 0,3 mg kg<sup>-1</sup> de carbofuran até 15 dias após a aplicação, com posterior declínio desta concentração (0,1 mg kg<sup>-1</sup> aos 30 dias).

Quando a aplicação do inseticida é feita direcionada às folhas, a concentração na planta pode diminuir devido ao efeito lavagem (TEJADA e MAGALLONA, 1985a), mas na cultura do arroz pode haver um aumento do produto no compartimento água, devido ao processo de lavagem da planta. SIDDARAMAPPA e WATANABE (1979), FERREIRA e SEIBER (1981) e TROTTER et al. (1991) citaram outros mecanismos de dissipação do carbofuran, como volatilização e exsudação nas folhas da cultura do arroz. A perda por volatilização acontece por meio dos estômatos e a exsudação pela remoção de fluídos da gutação presentes nas folhas. Os autores mencionam que estas perdas dependem da maneira como o inseticida é aplicado e as condições meteorológicas. TROTTER et al. (1991) relataram que em condição de laboratório estas

perdas são menores que 10%, podem ocorrer também com o carbosulfan e são dissipados na atmosfera.

### 2.3.6 Biota

As tabelas 3 e 4 apresentam os resultados ecotoxicológicos<sup>36</sup> para o carbofuran e o carbosulfan, respectivamente. Nas espécies existentes no ambiente de arroz irrigado não foi localizado resíduo de carbosulfan, em razão de já ter sido transformado em carbofuran no compartimento água.

**Tabela 3.** Resultados de testes de ecotoxicologia do carbofuran.

Escala Zoológica	Animal Teste	Duração/tipo de exposição	Valor	Autores
CARBOFURAN				
Aves (oral)	Codornizes	Agudo	LD <sub>50</sub> <sup>37</sup> =2,5-5 mg kg <sup>-1</sup>	TOMLIN (2000)
	Codornizes		LC <sub>50</sub> <sup>38</sup> =60-240 mg kg <sup>-1</sup>	TOMLIN (2000)
Invertebrados aquáticos	<i>Cereodaphnia dubia</i>	24 h	LC <sub>50</sub> =0,0034 mg L <sup>-1</sup>	NORBERG-KING et al. (1991)
		48 h	LC <sub>50</sub> =0,0026 mg L <sup>-1</sup>	NORBERG-KING et al. (1991)
		96 h	LC <sub>50</sub> =0,0025 mg L <sup>-1</sup>	BAILEY et al. (1996)
		96 h	LC <sub>50</sub> =0,0023 mg L <sup>-1</sup>	BAILEY et al. (1996)
Algas	<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	96 h	LC <sub>50</sub> =272,64 mg L <sup>-1</sup>	ANTÓN et al. (1993a)
Minhoca	<i>Eisenia foetida</i>	48 h	LC <sub>50</sub> =58,54 mg L <sup>-1</sup>	ANTÓN et al. (1993b)
	<i>Eisenia foetida</i>	72 h	LC <sub>50</sub> =24,58 mg L <sup>-1</sup>	ANTÓN et al. (1993b)

<sup>36</sup> O termo ecotoxicologia é utilizado para relacionar os efeitos tóxicos das substâncias químicas e dos agentes físicos sobre os organismos vivos, especialmente nas populações e nas comunidades de um ecossistema definido, incluindo os caminhos de transferência desses agentes e sua interação com o ambiente (TRUHAUT, 1977 apud CHASIN e PEDROZO, 2004).

<sup>37</sup> A quantidade química que é letal para a metade dos animais expostos no experimento. As formas de administração são a oral, a dermal (na pele) ou por inalação (na forma de vapor) (KAMRIN, 1997).

<sup>38</sup> A concentração necessária para matar 50% dos organismos testados (KAMRIN, 1997).

**Tabela 4.** Resultados de testes de ecotoxicologia do carbosulfan.

Escala Zoológica	Animal Teste	Duração/tipo de exposição	Valor	Autores
CARBOSULFAN				
Aves (oral)	Pato	Agudo	LD <sub>50</sub> =8,1 mg kg <sup>-1</sup>	TOMLIN (2000)
	Codorniz	Agudo	LD <sub>50</sub> =82 mg kg <sup>-1</sup>	TOMLIN (2000)
	Faisão	Agudo	LD <sub>50</sub> =20 mg kg <sup>-1</sup>	TOMLIN (2000)
			LD <sub>50</sub> =20-82 mg kg <sup>-1</sup>	FMC (2000)
	Aquática		LD <sub>50</sub> =10 mg kg <sup>-1</sup>	FMC (2000)
Peixes	“Bluegill sunfish”	96 h	LC <sub>50</sub> =0,015 mg L <sup>-1</sup>	TOMLIN (2000)
	“Bluegill”	96 h	LC <sub>50</sub> =0,015 mg L <sup>-1</sup>	RAND et al. (1985) citado por YAMMEOGO et al. (1991)
	Carpa	96 h	LC <sub>50</sub> =0,042 mg L <sup>-1</sup>	RAND et al. (1985) citado por YAMMEOGO et al. (1991)
	“Rainbow trout”	96 h	LC <sub>50</sub> =0,055 mg L <sup>-1</sup>	RAND et al. (1985) citado por YAMMEOGO et al. (1991)
	Truta	96 h	LC <sub>50</sub> =0,045 mg L <sup>-1</sup>	TOMLIN (2000)
	<i>Pollimyrus isidori</i>	24 h 72 h	LC <sub>50</sub> =0,082 mg L <sup>-1</sup> LC <sub>50</sub> =0,071 mg L <sup>-1</sup>	YAMMEOGO et al. (1991)
	<i>Schilbe mystus</i>	24 h	LC <sub>50</sub> =0,180 mg L <sup>-1</sup>	YAMMEOGO et al. (1991)
		48 h	LC <sub>50</sub> =0,140 mg L <sup>-1</sup>	
		72 h	LC <sub>50</sub> =0,136 mg L <sup>-1</sup>	
			LC <sub>50</sub> =0,015 mg L <sup>-1</sup>	FMC (2000)
<i>Carassius auratus</i>	96 h	LC <sub>50</sub> =10,25 mg L <sup>-1</sup>	ANTÓN et al. (1993a)	
<i>Cyprinus carpio</i>	96 h	LC <sub>50</sub> =1,55 mg L <sup>-1</sup>	KAUR e DHAWAN (1993)	
Invertebrados aquáticos	Daphnia	48 h	LC <sub>50</sub> =0,0015 mg L <sup>-1</sup>	TOMLIN (2000)
	Artrópodes		LC <sub>50</sub> =0,56 mg L <sup>-1</sup>	FMC (2000)
	Algas	96 h	LC <sub>50</sub> =20 mg L <sup>-1</sup>	TOMLIN (2000)
Insetos	Abelhas		Tóxico	TOMLIN (2000)

A concentração do carbofuran encontrada em peixe *Tila sp* foi 100 vezes a concentração encontrada na água (TEJADA e MAGALLONA, 1985a, VARCA et al., 1998). Para TEJADA et al. (1993), no estudo com carbofuran, não foram observados resíduos na tilápia (*Oreochromis niloticus*). Segundo a FMC (2000), o carbosulfan é considerado altamente tóxico para os peixes ( $0,0015 \text{ mg L}^{-1}$ ) (tabela 3); na escala de toxicidade elaborada por KAMRIN (1997), estes teores se classificam como muito alto ( $<0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ). Embora possa existir carbosulfan e carbofuran disponível no peixe, o fator de bioconcentração é muito baixo comparado como os dos organoclorados (TEJADA e MAGALLONA, 1985a). Estas moléculas são facilmente metabolizadas e excretadas na urina do peixe (TEJADA, 1985) A degradação do carbofuran no peixe segue uma pseudocinética de primeira ordem com meia-vida de 91,2 horas (3,8 dias) (TEJADA e MAGALLONA, 1985a).

Numerosos pássaros têm sido mortos devido à ingestão acidental do carbofuran pois a molécula pode estar adsorvida ao sedimento (DEPARTMENT OF PESTICIDE REGULATION, 2004). A utilização do carbosulfan diretamente na água reduz o risco de morte dos pássaros.

Na cabra, TEJADA et al. (1990) observaram que o leite pode apresentar contaminação, porém em níveis toleráveis segundo a Organização da Agricultura e Alimento das Nações Unidas (FAO) e Organização Mundial da Saúde (WHO). Segundo estes autores, o potencial de poluição do carbofuran, para peixes e animais domésticos na fazenda, foi desprezível. Raciocínio semelhante pode ser feito para o carbosulfan.

O carbosulfan causou danos para o zooplâncton presente na área de plantio de arroz (LIM et al. 1984). SAMMAM et al. (1994) verificaram que poucos invertebrados dos grupos Tanyptodiinae, Dytiscidae, Copepoda, Ostracoda e Coelenterata são insensíveis ao produto fitossanitário, assim como os invertebrados não alvos.

No caracol, o metabólito do carbosulfan é encontrado em maior concentração, cerca de 50%, na concha, demonstrando ser a mesma, para esta espécie, uma ótima proteção contra o produto fitossanitário. O carbosulfan não foi encontrado na carne do caracol após 7 dias da aplicação (TEJADA e MAGALLONA, 1985a). A degradação e eliminação deste produto são rápidas no organismo desta biota. Para YU et al. (1974), o carbofuran é altamente tóxico ao caracol, o molusco, a *Daphnia* e o caranguejo, e GUPTA (1994) observou que o carbofuran é tóxico aos microcrustáceos e aos vertebrados. Para NOBERT-KING et al. (1991), o carbofuran é tóxico à vida

aquática silvestre e segundo CREPEAU e KUIVELA (2000) a contínua presença do carbofuran na água dos canais e rios pode causar danos subletal ou crônico aos organismos aquáticos.

Segundo GRUBER e MUNN (1998), os inseticidas do grupo carbamato, embora sejam degradados rapidamente no ambiente, em áreas agricultáveis, onde o inseticida é aplicado por um extenso período de anos, podem atingir as biotas aquáticas não alvos durante meses. Os testes de ecotoxicologia demonstram no caso de peixe que  $CL_{50}$  encontra-se entre valores de 0,0015 a 0,516  $\mu\text{g L}^{-1}$ , caracterizando alta toxicidade do produto (FMC, 2000).

### 2.3.7 Toxicologia<sup>39</sup>

Os riscos de problemas de saúde humana pela aplicação de produtos fitossanitários na agricultura se devem à não utilização do equipamento de proteção individual (EPI) recomendado e manuseio inadequado do produto. Dependendo do grau de intoxicação, o produto pode provocar a morte, em função de sua baixa  $DL_{50}$ . No caso do carbosulfan, estudos realizados por MARSDEN et al. (1982) e UMETSU e FUKUTO (1982) demonstraram que este produto é menos tóxico que o carbofuran.

No entanto, segundo a FMC (2000), o carbosulfan tem efeito nocivo moderado quando ingerido por via oral. Maior toxicidade é observada por via inalatória. Em contacto com a pele, a irritabilidade provocada é moderada, e mínima sobre a conjuntiva ocular. O carbosulfan tem ação anti-colinesterásica reversível. Os sintomas típicos da inibição da colinesterase em humanos são dor de cabeça, fraqueza, náuseas, cãibras, cólica abdominal, excessiva salivação, transpiração e visão embaçada. Em casos mais severos, a inibição da colinesterase provoca lacrimejamento, pupilas dilatadas, secreção respiratória excessiva, coloração azulada da pele, tremor, convulsões e coma. A inibição excessiva da colinesterase pode resultar na morte. A exposição dérmica em alta temperatura e umidade facilita a absorção pela pele, aumentando a toxicidade. Estes sintomas típicos provocados em humanos pelo carbosulfan são semelhantes aos do carbofuran, como é relatado por BARON (1991).

A tabela 5 apresenta a classificação toxicológica do carbosulfan e carbofuran segundo as agências a nacional e as internacionais.

---

<sup>39</sup> Propriedade ou capacidade da substância em causar efeito adverso (KAMRIN, 1997).

**Tabela 5.** Classificação toxicológica do carbosulfan e carbofuran segundo norma internacional e nacional.

Instituição	Carbosulfan	Carbofuran	Autores
Organização Mundial da Saúde (WHO)	<b>II</b> (moderadamente perigoso)	<b>Ib</b> (altamente perigoso)	(WHO, 2000?)
União Européia (EU)	<b>T</b> (tóxico) <b>R23/R25</b> (tóxico em contato com a pele e ingerido) <b>R43</b> (pode causar sensibilização em contanto com a pele) <b>R50</b> (muito tóxico para organismos aquáticos) <b>R53</b> (pode provocar efeito adverso em organismos aquáticos)	<b>T+</b> (muito tóxico) <b>R26/R28</b> (muito tóxico por inalação e ingerido) <b>R50</b> (muito tóxico para organismos aquáticos) <b>R53</b> (pode provocar efeito adverso em organismos aquáticos)	(EUROPA..., 2003)
BRASIL	<b>III</b> (moderadamente tóxico)	<b>III</b> (moderadamente tóxico)	(BRASIL, [200-]b)
Ingestão Diária Aceitável (IDA) <sup>40</sup> (mg kg <sup>-1</sup> p.c.)	0,01	0,002	(BRASIL, [200-]b; 2003)

<sup>40</sup> A máxima quantidade de um produto que pode ser ingerido durante toda a vida que não ofereça risco à saúde humana (STÜTZER e GUIMARÃES, 2003).

As tabelas 6 e 7 mostram os resultados de estudos toxicológicos com o carbosulfan e carbofuran feitos em animais.

**Tabela 6.** Resultados de testes toxicológicos com o carbosulfan.

Intoxicação	Via de exposição	Animal Teste	Valor	Autores
<b>CARBOSULFAN</b>				
Aguda	Oral	Rato (fêmea)	LD <sub>50</sub> =185 mg kg <sup>-1</sup>	TOMLIN (2000)
		Rato (macho)	LD <sub>50</sub> =250 mg kg <sup>-1</sup>	TOMLIN (2000)
		Rato	LD <sub>50</sub> =90-250 mg kg <sup>-1</sup>	LARINI (1999)
		Rato	LD <sub>50</sub> =87 mg kg <sup>-1</sup>	MARSDEN et al. (1982)
		Camundongo	LD <sub>50</sub> =129 mg kg <sup>-1</sup>	MARSDEN et al. (1982)
		Mosca	LD <sub>50</sub> =11,5 mg kg <sup>-1</sup>	MARSDEN et al. (1982)
	Dérmica (24 horas)	Rato	LD <sub>50</sub> >2000 mg kg <sup>-1</sup>	TOMLIN (2000)
		Rato	LD <sub>50</sub> =2000 mg kg <sup>-1</sup>	LARINI (1999)
	Dérmica	Coelho	LD <sub>50</sub> >1000 mg kg <sup>-1</sup>	BARON (1991)
	Conjuntiva ocular	Rato (fêmea) (1 h)	LC <sub>50</sub> =0,61 mg L <sup>-1</sup> ar	TOMLIN (2000)
Rato (macho) (1 h)		LC <sub>50</sub> =1,535 mg L <sup>-1</sup> ar	TOMLIN (2000)	
Crônica	Oral (2 anos)	Ratazana	NOEL <sup>41</sup> =20 mg kg <sup>-1</sup>	TOMLIN (2000)
	Oral (2 anos)	Rato	NOEL=20 mg kg <sup>-1</sup>	TOMLIN (2000)

<sup>41</sup> Nível de efeito não observado. O nível da dose ou exposição no qual não há efeito que possa ser detectado (KAMRIN, 1997).

**Tabela 7.** Resultados de testes toxicológicos com o carbofuran.

Intoxicação	Via de exposição	Animal Teste	Valor	Autores
<b>CARBOFURAN</b>				
Aguda	Oral	Cão	LD <sub>50</sub> =15 mg kg <sup>-1</sup>	TOMLIN (2000)
		Cão	LD <sub>50</sub> =19 mg kg <sup>-1</sup>	EXTOXNET (1996)
		Ratazana	LD <sub>50</sub> =8 mg kg <sup>-1</sup>	TOMILIN (2000)
		Rato	LD <sub>50</sub> =5-13 mg kg <sup>-1</sup>	LARINI (1999)
		Rato	LD <sub>50</sub> =5-13 mg kg <sup>-1</sup>	EXTOXNET (1996)
		Rato	LD <sub>50</sub> =14,4 mg kg <sup>-1</sup>	TOMLIN (2000)
		Rato	LD <sub>50</sub> =11,9 mg kg <sup>-1</sup>	UMETSU e FUKUTO (1982)
		Camundongo	LD <sub>50</sub> =19 mg kg <sup>-1</sup>	UMETSU e FUKUTO (1982)
		Camundongo	LD <sub>50</sub> =2 mg kg <sup>-1</sup>	EXTOXNET (1996)
		Mosca	LD <sub>50</sub> =6,7 mg kg <sup>-1</sup>	FAHMY et al. (1970)
	Dérmica (24 horas)	Ratazana	LD <sub>50</sub> >2000 mg kg <sup>-1</sup>	TOMILIN (2000)
		Rato	LD <sub>50</sub> =1000 mg kg <sup>-1</sup>	LARINI (1999)
	Inalação	Ratazana (4 h)	LC <sub>50</sub> =0,075 mg L <sup>-1</sup> ar	TOMLIN (2000)
Conjuntiva ocular	Coelho	Medianamente irritante	TOMLIN (2000)	
Crônica	Oral (1 ano)	Cão	NOEL=10 mg kg <sup>-1</sup>	TOMLIN (2000)
	Oral (2 anos)	Ratazanas	NOEL=20 mg kg <sup>-1</sup>	TOMLIN (2000)
	Oral (2 anos)	Ratos	NOEL=2- mg kg <sup>-1</sup>	TOMLIN (2000)

Estudos realizados por MARS DEN et al. (1982) indicaram que o carbosulfan é razoavelmente estável no sangue e estômago de rato, mesmo que em parte deste seja convertido em carbofuran. Esta conversão, carbosulfan em carbofuran, é pequena, mas suficiente para provocar intoxicação por carbofuran neste roedor. O rato pode apresentar alta tolerância ao carbosulfan em comparação ao carbofuran, o que é atribuído ao fato de sua maior estabilidade e a conversão em animais para componentes não tóxicos, tais como CS-sulfone, sulfamide, disulfide.

A conversão oxidativa do carbosulfan em carbosulfan-sulfone e, subseqüentemente, a degradação em sulfamide é indubitavelmente o processo de destoxificação (MARSDEN et al., 1982) Segundo BLACK et al. (1973) e KINOSHITA e FUKUTO (1980), os derivados sulfonyl não são tóxicos para insetos e mamíferos.

Quando os mamíferos ingerem o carbosulfan, metabólitos de menor toxicidade são produzidos no estômago no processo de degradação. Tal fato foi explicado por UMETSU e FUKUTO (1982) que estudaram o comportamento do carbosulfan em rato e puderam verificar que este é estável ao pH 2,5 a 3,8 no estômago e degradado em formas menos tóxicas, como os derivados de polysulfide. MARSDEN et al. (1982) determinaram que, em rato, 65 a 85% do carbosulfan foi metabolizado, sendo eliminado pela urina e fezes em 24 horas. As maiorias dos metabólitos encontrados na urina se apresentaram na forma conjugada solúvel em água, sendo os principais keto-P (36,0 %) e keto-CF (15,7%). Nas fezes, foi detectado baixo resíduo de carbofuran. Já LARINI (1999) determinou que o carbosulfan, por clivagem na ligação N-S, é convertido em carbofuran e dibutilamina, além da formação de pequena proporção de 3-ketocarbosulfan, carbosulfan-sulfone e 3-hidroxycarbosulfan, os quais são excretados sob a forma livre não conjugada.

No caso do carbofuran, LARINI (1999) descreveu que este produto é rapidamente biotransformado mediante a oxidação do anel aromático e por clivagem hidrolítica na ligação éster produzindo diversos metabólitos, excretados sob a forma conjugada, como glicuronídeos e/ou sulfatos. Outros metabólitos originários da degradação do carbofuran são 2,3-diidro-2,2-dimetil-3-hidróxi-benzofuranil-7-N-metildarbamato, 2,3-diidro-2,2-dimetil-3-ceto-benzofuranil-7-N-metilcarbamato, 2,3-diidro-2,2-dimetil-3,7-diidroxi-benzofurano, 2,3-diidro-2,2-dimetil-3-ceto-7-hidroxi-benzofurano e 2,3-diidro-2,2-dimetil-3-hidroxi-benzofuranil-7-N-hidroximetilcarbamato.

### **2.3.8 Efeito reprodutivo**

Foram realizados testes laboratoriais com o carbosulfan em animais e não foi verificada nenhuma ação deletéria na reprodução (FMC, 2000). Para o carbofuran resultados semelhantes foram observados em camundongos, ratos (BARON, 1991) e humanos (EXTOXNET, 1996).

### **2.3.9 Efeito teratogênico**

O efeito teratogênico<sup>42</sup> não foi constatado em estudos desenvolvidos com o carbosulfan (FMC, 2000) e carbofuran (BARON, 1991) em animais.

### **2.3.10 Efeito carcinogênico**

Os resultados de estudos em animais indicaram que o carbosulfan (FMC, 2000) e o carbofuran (BARON, 1991) são produtos que não causam riscos de câncer em humanos.

### **2.3.11 Efeito de mutagenicidade**

Para GIRI et al. (2003), os resultados obtidos em testes com o carbosulfan evidenciaram alto potencial mutagênico<sup>43</sup> em ratos, o que também pode ocorrer em humanos (GRIDELET et al., 1982). O carbofuran, segundo BARON (1991), muito provavelmente não é agente mutagênico.

### **2.3.12 Efeito de genotoxicidade**

Os testes de mutagenicidade realizados com o carbosulfan não têm demonstrado genotoxicidade<sup>44</sup> em humanos (FMC, 2000). Para TOPAKTAS e RENCÜZOGULLAR (1993) o carbosulfan é genotóxico em animais e plantas e provavelmente pode causar efeitos genotóxicos em seres humanos (TOPAKTAS e RENCÜZOGULLAR, 1996; TOPAKTAS et al., 1996). A explicação para possíveis problemas genéticos aventados por TOPAKTAS e RENCÜZOGULLAR

---

<sup>42</sup> É o agente que tem por habilidade a induzir ou aumentar a incidência de mal formação congênita (KAMRIN, 1997).

<sup>43</sup> A habilidade da substância para produzir mudanças que podem ser detectáveis no material genético hereditário, as quais podem ser transmitidas para os descendentes através de células embrionárias (mutação germinal) ou célula de uma geração para outra como individual (mutação somática) (KAMRIN, 1997).

<sup>44</sup> Modificação ou alteração na estrutura ou funcionamento do material genético produzido por substância tóxica (KAMRIN, 1997).

(1996) e TOPAKTAS et al. (1996) é o fato do carbosulfan converter-se em derivados nitrogenados e metabólitos.

Para o carbofuran, CHAUHAN et al. (2000) salientaram o potencial de genotoxicidade e possíveis riscos ao ser humano, quando notaram que as análises citogenéticas mostraram que as doses testadas induziam a inibição mitótica, alteração da formação de micronúcleos e espermatozoides anormais em ratos. Em moscas também foram verificados resultados semelhantes de risco de genotoxicidade (BLACK et al., 1973).

### **2.3.13 Fatores Climáticos**

Os fatores climáticos que interferem na dominância da molécula do inseticida são a temperatura, a radiação solar, a chuva e o vento. Em solos aluviais, sob condição de inundação, o carbosulfan e o principal metabólico, carbofuran, desaparecem mais rapidamente quando submetidos à temperatura de 35°C em relação à de 25°C (SAHOO et al., 1990).

O fator chuva depende da sua intensidade e frequência após a aplicação do produto fitossanitário, podendo ocasionar a lavagem da planta alvo, diminuindo sua eficácia no controle de pragas e, em função disso, ser encaminhado para outro compartimento. Tal fato foi observado por TEJADA e MAGALLONA (1985b) que verificaram, na aplicação do carbosulfan direcionado à planta de arroz, que variou o teor do produto na planta, após diferentes intensidades de chuva. Nestas condições, aumenta a concentração da molécula no solo e na água, como já foi relatado no subtítulo (2.3.4). A chuva pode atuar na reentrada do produto fitossanitário presente na atmosfera para os demais compartimentos solo e água. A condição climática como natureza, quantidade e frequência da precipitação, pode estar relacionada à persistência do carbofuran (ACHIK e SCHIAVON, 1989) no ambiente, como também do carbosulfan.

## 2.4 Avaliação de risco ambiental

Os produtos fitossanitários são aplicados na agricultura há muitos anos para combater plantas daninhas, doenças e pragas. Estes produtos são denominados agrotóxicos pela legislação brasileira e, segundo a lei nº 7802 de julho de 1989 (BRASIL, 1989), os produtos fitossanitários são considerados como “produtos e 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, de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-los da ação danosa de seres vivos considerados nocivos; também são incluídos as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento”.

Embora tenham eficiência no controle destas espécies indesejáveis, alguns produtos fitossanitários têm causado problemas de contaminação e poluição do meio ambiente e casos de intoxicação e alterações genéticas em seres vivos. Estes fatos foram relatados pela primeira vez por Carson, em 1962 (CARSON, 2000). A partir deste relato houve um alerta para os danos que a aplicação de produtos fitossanitários poderia trazer ao meio ambiente.

No Brasil, a questão da avaliação do impacto de risco ao ambiente, quando da utilização de produtos fitossanitários, é recente e poucos estudos existem referentes ao assunto. O processo teve início no final da década de 70, com a criação da Secretaria do Meio Ambiente (SEMA) e foi oficializado pela lei 7802, sancionada em julho de 1979, conhecida como lei dos agrotóxicos, conforme relatado por FOLONI (1997). O decreto-lei nº 4074 de 2002 (BRASIL, 2002) reza que como parte integrante do registro de qualquer produto novo e para reavaliação dos já existentes no mercado, o INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS (IBAMA) deverá realizar uma avaliação de risco ambiental. Isto também poderá já existir no processo de desenvolvimento dos produtos químicos pelas empresas.

O termo risco é definido como a probabilidade da ocorrência de efeitos adversos como resultado da toxicidade e da exposição. A toxicidade é inerente ao produto e a exposição compreende a co-ocorrência do produto fitossanitário no ambiente e/ou no organismo. Os componentes da avaliação de risco são: a) identificação do perigo; b) avaliação da dose

resposta; c) estimativa da exposição e d) gerenciamento do risco (UNITED STATES, 1997; ASANTE-DUAH, 1998; AVALIAÇÃO..., 1999; FOLONI, 2001).

Dentro do gerenciamento de risco, são descritos 6 itens necessárias para a avaliação, e estas são: a) problema/contexto, b) risco, c) opções, d) descrições, e) ações e e) avaliação (UNITED STATES, 1997). A interação destes parâmetros permite o desenvolvimento de alguma mudança, se necessário for, para o manejo do risco.

Por isso, KOTAKA e ZAMBRONE (1998) concluíram que o risco deve ser comunicado a todos, com critério, para que haja compreensão da realidade e dos cuidados no manuseio e aplicação dos produtos, bem como das medidas de gerenciamento para proteção da saúde e do ambiente.

Estas etapas envolvem o governo, a sociedade científica e o setor privado (FOLONI, 2000). Além disto, SEVERS e BALLARD (1990), AVALIAÇÃO... (1999) e FOLONI (2000) inferiram que a avaliação de risco requer a participação harmônica de um grupo de pesquisa multidisciplinar e interinstitucional, visando ampliar e melhorar os conhecimentos sobre a “ciência de risco”, cooperando no diálogo, para conseguir abordagem balanceada sobre a regulamentação do risco.

Assim, SEVERS e BALLARD (1990) puderam depreender que a avaliação do benefício da utilização do produto fitossanitário deve ser baseada sobre o contexto custo/benefício das análises de regulamentação exigida pelo governo, que se refere a ganhos ou valor à sociedade da ação do governo; além das medidas benéficas ao melhoramento da produção agrícola e redução de pragas e/ou plantas daninhas indesejáveis.

## **2.5 Avaliação ambiental por meio de modelo matemático**

A necessidade de ferramenta segura para o manejo do produto fitossanitário dentro da regulamentação levou à elaboração de modelos matemáticos, primeira etapa para analisar o comportamento e destino dos produtos fitossanitários no ambiente (WAGENET e RAO, 1990). As propriedades físico-químicas dos produtos fitossanitários e as características do ambiente podem ser representadas por meio de números. Por isso, o desenvolvimento e o uso de simulação por modelos

que descrevem o destino dos produtos fitossanitários no solo e no lençol freático vêm obtendo maior popularidade em anos recentes.

GUSTAFON (1989) estudou a mobilidade do produto fitossanitário no solo, adotando como parâmetros o coeficiente de carbono orgânico (Koc) e a meia-vida, para compostos que possam ser lixiviados ou não no solo. Estes dois parâmetros funcionam bem para indicar o grau de lixiviação da molécula; no entanto, nenhuma outra propriedade físico-química, como solubilidade, coeficiente de partição octanol-água e volatilização dos produtos fitossanitários, comumente associadas com a lixiviação, foi considerada neste modelo. O critério determinado neste modelo é o GUS (groundwater ubiquity score). O valor de índice de GUS pode ser classificado em produto fitossanitário lixiviante ( $GUS \geq 2,8$ ), intermediário ( $1,8 \leq GUS < 2,8$ ) e não lixiviante ( $GUS < 1,8$ ). Estes três critérios (GUS, Koc e meia-vida) são usados em modelos matemáticos e/ou trabalhos específicos de campo para medir a lixiviação de produtos fitossanitários.

Segundo vários autores, os modelos matemáticos apresentam diferentes aplicações em estudos do comportamento de produtos fitossanitários no ambiente, como se pode notar no trabalho de JONES (1992), que propõe sua utilização em estudos educacionais, pesquisas gerais de campo, estimativa do potencial de lixiviação e práticas de manejo. Já De COURSEY (1992) classifica os modelos como modelos de seleção, pesquisa e planejamento, monitoramento e avaliação. COWAN et al., (1995) verificaram que os mais diferentes modelos têm sido aplicados em diversas áreas de atuação, tais como: avaliação de risco de substâncias químicas, novas ou já existentes, gestão de resíduos perigosos, definição de estratégias de monitoramento e análise, avaliação da exposição indireta a determinados poluentes, determinação da dispersão global de um dado composto e definição de critérios de qualidade ambiental.

Os modelos mais simples são capazes de indicarem, com relativa facilidade, a tendência de distribuição ambiental e destino do produto fitossanitário, em um ou mais compartimentos de risco, e a aproximação dos valores das concentrações em diversas matrizes. Este é o melhor instrumento realístico aplicável para o manejo de produtos fitossanitários (VIGHI e DI GUARDO, 1995). Por outro lado, a capacidade de predição do modelo é diretamente relacionada à disponibilidade de introduzir dados reais. No Brasil, este é o maior empecilho por não haver banco de dados de resíduos disponível.

Em modelos complexos, a maior limitação é a necessidade de detalhes e dados de entrada precisos, principalmente na descrição do cenário ambiental (VIGHI e DI GUARDO, 1995). Estes

autores são de opinião que a obtenção dos dados reais e detalhes do local exige investimento humano e recursos econômicos vultosos. Desta forma, a maior limitação conceitual ocorre em da condição da variabilidade ambiental em larga escala, tornando a precisão dos dados e a descrição dos detalhes impossíveis. Observação semelhante foi realizada por WAGENET e RAO (1990) e WARREN et al. (2002), que citaram, como sendo o fator limitante destes modelos mais sofisticados, a disponibilidade dos dados de estudo de campo. A escassez de dados reais contribui para maior dificuldade quanto à avaliação da validação destes modelos, antes deles poderem ser usados com confiança para aquilo que foram propostos (manejo, guia de regulamentação e remediação).

Segundo NICOLELLA (1998), é possível a geração e disponibilidade de um banco de dados de variáveis estudadas, como informações normalmente descritas nos boletins de análises físicas (porosidade, textura e estrutura) e químicas (teores de macro e micronutrientes, saturação por bases, pH, matéria orgânica) do solo. Devido à escassez de informações na literatura brasileira, esta metodologia possibilita a construção de modelos matemáticos que analisam o movimento de solutos no ambiente.

WAUCHOPE e DUFFY (1992) concluem ter havido avanço consistente dos modelos matemáticos. Este método poderá ser fundamental para reduzir os custos operacionais da empresa e diminuir o risco ao ambiente, trazendo assim novos produtos fitossanitários ao mercado, mais em conta economicamente (SILVA, 1992).

## **2.6 Modelo de Fugacidade**

O conceito termodinâmico de fugacidade foi introduzido por LEWIS (1901) para explicar o comportamento dos gases reais, com respeito àquele dos gases ideais, no estudo de energia livre. A fugacidade é a variável da termodinâmica que substitui a pressão de vapor na expressão analítica do seu potencial químico, e que permite exprimir de forma relativamente simples a propriedade do gás.

Modelo matemático utilizando o conceito de fugacidade foi desenvolvido por MACKAY (1979), cuja característica foi apresentar vários níveis de complexidade dos cálculos, dependendo das necessidades de modelagem e disponibilidade dos dados. A complexidade do modelo resulta do

número de compartimentos, da inclusão ou não de reações de degradação e de advecção e outros parâmetros.

A fugacidade constitui grandeza 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 (MACKAY e PATERSON, 1981; 1982). A fugacidade pode ser aplicada principalmente em problemas que envolvem o equilíbrio entre as fases, especialmente quando se consideram processos de separação química, como extração líquida, destilação e adsorção.

Os modelos matemáticos baseados no conceito de fugacidade são formados, freqüentemente, por equações lineares que descrevem a distribuição da substância química no ecossistema, constituído por diferentes compartimentos. A utilização do conceito de fugacidade permite que se tenha idéia do comportamento e destino de uma substância química no ambiente; isto pode ser verificado, aplicando-se uma série de cálculos matemáticos com diferentes níveis de complexidade (MACKAY, 1991).

O **nível I** do modelo da fugacidade parte do princípio de que os valores da fugacidade dos compartimentos são iguais e constantes para avaliação das concentrações (MACKAY et al., 1992). A fugacidade pode ser expressa como  $f = f = f = f$ , conforme o número de compartimentos analisados. As capacidades de fugacidade ( $Z_i$ ) expressa em  $mol\ m^{-3}\ Pa^{-1}$  são calculadas para cada compartimento estudado como proposto por MACKAY (1991). A partir da determinação do  $Z_i$  é possível calcular a concentração em cada compartimento do produto fitossanitário e determinar a distribuição final da massa do produto mediante um sistema linear de equações.

O cálculo da concentração ( $C$ ) em cada compartimento  $i$  em equilíbrio, com volume ( $V_i, m^3$ ) conhecido, é determinado pela expressão  $C_i = f_i Z_i = f Z_i$ , em  $mol\ m^{-3}$ , equação (1).

A quantidade do produto fitossanitário em cada compartimento é representada por  $M_i = C_i V_i$ , em  $mol$ , equação (2) ou  $M_i = f Z_i V_i$ , em  $mol$ , equação (3) e a quantidade total é

expressa por  $M_T = f \sum_{i=1}^n Z_i V_i$  em  $mol$ , equação (4).

Supondo que a quantidade total ( $M_T$ ) do produto fitossanitário seja conhecida, a fugacidade pode ser calculada pela expressão  $f = \frac{M_T}{\sum_{i=1}^n Z_i V_i}$ , em  $Pa$ , equação (5).

A partir do valor da concentração e da massa em cada compartimento, pode ser determinado o valor do produto em porcentagem (%) em cada compartimento, pela equação

$$P_i = \frac{Z_i V_i}{\sum_{i=1}^n Z_i V_i} 100\% , \text{ equação (6).}$$

Os valores de  $P_i$  revelam o compartimento onde se encontra a maior proporção do produto fitossanitário.

Geralmente são utilizados os compartimentos ar, água, solo, sedimento e sólido suspenso; porém, podem ser adicionados ou suprimidos outros compartimentos conforme o meio ambiente que se desejam representar. Como exemplo, para o compartimento planta pode ser considerada a planta inteira ou uma subdivisão dela, como raiz, caule e folha (CALAMARI et al., 1987). Na aplicação do modelo de fugacidade nível I para prever o destino ambiental dos produtos fitossanitários utilizados na cultura do arroz, foi observado que o carbofuran e que 2,4-D, bispyribac-sodium, clomazone, metsulfuron-methyl e quinclorac (PLESE e FOLONI, 2003, PLESE et al., 2004 e SILVA, 2004) tenderam ao compartimento água.

O **nível II** é semelhante ao nível I, mas há adição dos processos de reação e advecção (MACKAY, 1991; MACKAY et al., 1992; KOPRIVNJAK e POISSANT, 1997). A advecção é definida como o movimento do produto fitossanitário na mesma direção e sentido do fluxo do meio em que se encontra disperso, como resultado direto do movimento do fluido no compartimento que o produto se encontra.

As reações que ocorrem no meio ambiente são a hidrólise, fotólise, oxidação, redução e biodegradação representadas em conjunto por  $k_r^i$ , expressa em unidade de tempo. Considera-se que todas estas reações produzem uma taxa constante para cada compartimento em um processo de primeira ordem. A reação de transformação para o desaparecimento é representada pelo produto de  $k_r^i$  pela concentração  $C_i$ . Deste modo, o desaparecimento total

em um compartimento pode ser analisado pelo fluxo do produto para fora do ecossistema, através da equação  $C_i k_r^i = (k_{hidr}^i + k_{fot}^i + k_{oxi}^i + k_{red}^i + k_{bio}^i) C_i$ , equação (7), onde  $k_r^i$  é a taxa constante do desaparecimento em primeira ordem do produto fitossanitário presente em um compartimento  $i$ .

As reações são equilibradas pela taxa de emissão ( $E$ ) total de entrada do produto no meio, expressa em  $mol h^{-1}$ , de forma que se tenha o estado de equilíbrio. Dada pela expressão  $E = k_r^1 V_1 C_1 + k_r^2 V_2 C_2 + \dots + k_r^n V_n C_n$ , equação (8).

Supondo que a fugacidade está em equilíbrio e é dada por  $f$ . O valor de  $C_i$  pode ser substituído por  $Z_i f$ . A emissão pode ser expressa como  $E = f \sum_{i=1}^n V_i Z_i k_r^i$ , equação (9).

A fugacidade é obtida pela expressão  $f = \frac{E}{\sum_{i=1}^n V_i Z_i k_r^i}$ , equação (10).

A concentração em cada compartimento  $C_i$  pode ser avaliada por  $Z_i f$  e as taxas de reação por  $C_i k_r^i$ , bem como por  $V_i C_i k_r^i$ . O modelo de fugacidade nível II permite calcular a persistência ambiental, ou seja, o tempo de persistência do produto fitossanitário no ambiente de um ecossistema. Dado que a quantidade total do produto fitossanitário presente é  $\sum_{i=1}^n C_i V_i$ , em mol, e dividindo este valor por  $E$  se obtém a média ponderada, e expressa pela fórmula

$\tau_R = \frac{\sum_{i=1}^n C_i V_i}{E} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i V_i}{\sum_{i=1}^n k_r^i C_i V_i}$ , equação (11), denominado tempo de persistência da reação no

ambiente.

O  $\tau_R$  pode estimar a taxa total de eliminação, ou a dissipação ambiental,  $k_R$ , do

produto fitossanitário no ecossistema, definido pela expressão  $k_R = \frac{\sum_{i=1}^n k_r^i V_i C_i}{\sum_{i=1}^n V_i C_i} = \frac{1}{\tau_R}$ , equação

(12).

O modelo de fugacidade nível II adiciona a cada compartimento  $i$  o conceito de advecção, que é definido como o fluxo do produto no meio, como um processo de primeira ordem denominado de taxa constante  $k_{adv}^i$ . Esta taxa é definida pelos fluxos de entrada e saída,  $G_i$ , expressa em  $m^3 h$ , dividida pelo volume  $V_i$  e representada por  $k_{adv}^i = G_i/V_i$ , equação 13). O fluxo de advecção pode ser expresso pela equação mais complexa,  $E + \sum_{i=1}^n G_i C_{Bi} = E + \sum_{i=1}^n k_{adv}^i V_i C_{Bi} = \sum_{i=1}^n V_i C_i (k_r^i + k_{adv}^i)$ , equação (14), onde  $C_{Bi}$  representa a concentração de entrada. Se  $C_{Bi}$  é igual a  $C_i$ , os termos correspondentes a advecção é inexistente.

Em conseqüência, a fugacidade passa a ser dada por  $f = \frac{E + \sum_{i=1}^n G_i C_{Bi}}{\sum_{i=1}^n V_i Z_i (k_r^i + k_{adv}^i)}$ , equação (15).

O recíproco de  $k_{adv}^i$  é o tempo de residência com respeito a advecção, definido pela equação  $t_r^i = \frac{1}{k_r^i}$ , equação (16). Nesta equação,  $t_r^i$  é o tempo de residência do produto em compartimento  $i$  expresso em unidade de tempo. O parâmetro  $k_{adv}^i$  pode ser acrescentado a outras constantes de mesma unidade.

Considerando somente a advecção, a taxa constante da advecção é representada por  $\kappa_A$  e o tempo de residência da advecção por  $\tau_A$ , correspondendo a casos que produz somente

advecções, que são dadas por  $\kappa_A = \frac{\sum_{i=1}^n V_i C_i k_{adv}^i}{\sum_{i=1}^n V_i C_i} = \frac{1}{\tau_A}$  equação (17) e  $\tau_A = \frac{\sum_{i=1}^n V_i C_i}{\sum_{i=1}^n V_i C_i k_{adv}^i}$

equação (18).

A advecção e reação podem ser estudadas em conjunto como tempo de residência total  $\tau_0$  e o coeficiente total de reação  $\kappa_0$ , representados pelas expressões

$$\tau_0 = \frac{M_T}{E + \sum_{i=1}^n G_i C_{Bi}} = \frac{\sum_{i=1}^n V_i C_i}{\sum_{i=1}^n (V_i C_i (k_{adv}^i + k_r^i))} \text{ equação (19) e } \kappa_0 = \frac{\sum_{i=1}^n (V_i C_i (k_{adv}^i + k_r^i))}{\sum_{i=1}^n V_i C_i} \text{ equação (20).}$$

O tempo de residência total  $\tau_0$ , considerando as advecções e reações, é definido por

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{\tau_A + \tau_R}{\tau_A \tau_R} \text{ equação (21).}$$

YENIGÜN e SOHTORIK (1995), realizando o cálculo do nível II de fugacidade, relataram que neste nível de cálculo, o período de persistência pode ser longo; portanto, os dados completos da cinética da substância são exigidos para correta predição. Assim, as concentrações dos compartimentos e o grau de persistência, calculados para este nível de modelo, podem ser usados somente para estimativas de primeira ordem, e preferencialmente detectam os produtos fitossanitários persistentes e não persistentes.

O **nível III** do modelo parte do princípio de que a distribuição da substância não se encontra em equilíbrio, e o valor de cada fugacidade pode ser diferente para cada compartimento. Nesse nível, a determinação dos valores de fugacidade é realizada por equações lineares, quando há reação, advecção, emissão e transferência da substância entre os compartimentos, em estado estável (CAMPFENS e MACKAY, 1997). Em estado de equilíbrio estacionário, as emissões  $E_i$  se equilibram por meio das reações e transferências para fora do compartimento  $i$ . Esta situação é representada por  $E_i = E_i(t)$  ao longo do tempo. Desta forma, o balanço de massa se define por um sistema de equações

$$E_i = V_i C_i k_r^i + \sum_{j=1, j \neq i}^n d_{ij} (f_j - f_i), \quad i = 1, \dots, n, \text{ equação (22), onde } d_{ij} \text{ é o coeficiente de}$$

transferência entre os compartimentos  $i$  e  $j$ , expressa em  $mol \min^{-1} Pa^{-1}$ ,  $k_r^i$  é a taxa de degradação aparente do produto fitossanitário considerado no compartimento  $i$ . Assim, em substituição de  $C_i$  por  $f_i Z_i$  na equação, tem-se

$$E_i = f_i \left( V_i Z_i k_r^i + \sum_{j=1, j \neq i}^n d_{ij} \right) - \sum_{j=1, j \neq i}^n d_{ij} f_j, \quad i = 1, \dots, n \text{ equação (23).}$$

Quando necessário, é possível a inclusão na equação (23) do modelo de fugacidade nível III, os termos que representam a advecção, adicionando os parâmetros correspondentes a advecção de entrada  $G_i C_{Bi}$  e os termos que representam a advecção de saída  $G_i C_i = G_i Z_i f_i$ ; onde  $G_i$  é o fluxo de entrada da substância integrante do compartimento  $i$  e  $C_{Bi}$  é a concentração da entrada adsorvida pelo compartimento  $i$  representada pela fórmula

$$E_i + G_i C_{Bi} = f_i \left( V_i Z_i k_r^i + \sum_{j=1, j \neq i}^n d_{ij} \right) - \sum_{j=1, j \neq i}^n d_{ij} f_i, i = 1, \dots, n, \text{ equação (24).}$$

As equações 23 e 24 constituem um sistema linear de equações algébricas, no qual o modelo de fugacidade nível III tem parâmetros representando transferências das fugacidades entre os compartimentos, podendo apresentar valores diferentes para cada compartimento.

MACKAY e PATERSON (1991), PRATT et al. (1993) e BINTEIN e DEVILLERS (1996) desenvolveram modelo de fugacidade nível III cujos resultados sugerem a possibilidade de determinar os processos que controlam o destino ambiental das substâncias químicas na região e fornecer estimativa aproximada das concentrações relativas no meio, ou seja, pode ser utilizado como ferramenta para prever qual, ou quais, compartimentos são mais vulneráveis. PRATT et al. (1993) referem que este modelo é útil para o desenvolvimento, fabricação e regulamentação de substâncias tóxicas. Revisão detalhada sobre o modelo de fugacidade nível III pode ser encontrada no trabalho de COWAN et al. (1995).

O **nível IV** do cálculo de fugacidade é o mais refinado. Descreve o comportamento do estado instável da substância no ambiente, permitindo observar a emissão da substância ao longo do tempo, e determinar o tempo que o sistema atinge a estabilidade. A fugacidade ( $f_i$ ), em cada compartimento  $i$ , em função do tempo, é determinada pela expressão  $f_i = f_i(t)$ . A distribuição do produto fitossanitário é a dinâmica no nível IV, incluindo emissões temporárias, reações, transferência do produto fitossanitário entre os compartimentos e advecção de entrada e saída em cada compartimento. Este nível do modelo é útil para determinar o tempo requerido para que o produto fitossanitário se acumule em determinada concentração em diferentes compartimentos, depois de concluídas as emissões de valor conhecido e, subsequente, o tempo exigido para que determinado compartimento restabeleça valores de concentração inferiores, quando as emissões não são contínuas ou reduzidas. Este nível é descrito por sistemas diferenciais de equações (MACKAY, 1991), ou

por sistema dinâmico de controle de tempo (BRU et al., 1998; PARAÍBA, 1999; PARAÍBA et al., 1999).

Para estabelecer as equações no modelo de fugacidade nível IV se considera um incremento finito  $\Delta f_i$  da fugacidade de um produto fitossanitário em um compartimento  $i$ , em intervalo de tempo  $\Delta t$ , em condições similares de temperatura, sendo os parâmetros volume e capacidade de fugacidade constantes. A equação diferencial para o balanço de massa, no compartimento  $i$ , entre os momentos consecutivos que determinam  $\Delta t$ , é

$$V_i \frac{\Delta C_i}{\Delta t} = E_i + G_i C_{Bi} - G_i C_i - k_r^i V_i C_i - \sum_{j=1, j \neq i}^n d_{ij} (f_i - f_j), i = 1, \dots, n \text{ equação (25).}$$

Os termos que incluem  $d_{ij}$  podem ser negativos ou positivos dependendo da direção dominante da transferência que é determinada pelos valores relativos  $f_i$  e  $f_j$ . Substituindo os termos  $\Delta C_i$  e  $C_i$  por  $Z_i \Delta f_i$  e  $Z_i f_i$ , respectivamente, e reescrevendo a equação (25) se obtém a seguinte expressão para a variação correspondente ao balanço de massa ocorrido no intervalo de tempo  $\Delta t$  em diferencial finito

$$V_i Z_i \frac{\Delta f_i}{\Delta t} = E_i + G_i C_{Bi} - G_i Z_i f_i - k_r^i V_i Z_i f_i - \sum_{j=1, j \neq i}^n d_{ij} (f_i - f_j), i = 1, \dots, n, \text{ equação (26).}$$

Quando  $t$  é muito pequeno ou quando  $t \rightarrow 0$  a equação (26) se aproxima da taxa de variação da fugacidade no tempo para cada compartimento  $i$ , e é definida pelo sistema de equações de derivadas ordinárias

$$V_i Z_i \frac{df_i}{dt} = E_i + G_i C_{Bi} - G_i Z_i f_i - k_r^i V_i Z_i f_i - \sum_{j=1, j \neq i}^n d_{ij} (f_i - f_j), i = 1, \dots, n, \text{ equação (27).}$$

A equação (27) descreve uma situação não estacionária da dinâmica da fugacidade do produto fitossanitário em  $n$  compartimentos. Neste caso, as fugacidades são função do tempo e podem ser determinadas por um sistema de equações derivadas ordinárias que descrevem o balanço total da massa em um tempo infinitesimal  $dt$ . Este balanço, a capacidade de armazenamento do produto fitossanitário no compartimento  $i$  é dada pelo produto do volume ( $V_i$ ) pela capacidade de fugacidade ( $Z_i$ ).

Os processos de reações biológicas, químicas e físicas, responsáveis pela dissipação ou degradação são considerados como de primeira ordem, onde a taxa de reação aparente é  $k_r^i$  e o componente de reação de cada compartimento  $i$  é  $k_r^i V_i Z_i$ .

Quando existe um gradiente de fugacidade entre os compartimentos  $i$  e  $j$ , o resultando é um fluxo do produto fitossanitário em direção a este gradiente. O fluxo do produto fitossanitário é um produto da diferença  $(f_i - f_j)$  pelo coeficiente  $d_{ij}$  representada pela equação  $d_{ij} = S_{ij} \frac{D_{c,i} D_{c,j} Z_i Z_j}{\delta (D_{c,i} Z_i + D_{c,j} Z_j)}$ , equação (28), entre os compartimentos  $i$  e  $j$ ; onde  $S_{ij}$  é a área de contato entre os compartimentos  $i$  e  $j$ ,  $D_{c,i}$  e  $D_{c,j}$  são a difusibilidade do produto fitossanitário no compartimento  $i$  e  $j$  e  $\delta$  é a fina camada entre os compartimentos.

O coeficiente de transferência  $d_{ij}$  e  $d_{ji}$  são iguais e positivos. As diferenças  $(f_i - f_j)$  são positivas ou negativas dependendo da direção da transferência determinada pelos valores relativos de  $f_i$  e  $f_j$ .

A advecção do compartimento  $i$  pode ser introduzida no modelo descrito na equação (27) como processo de primeira ordem. A advecção pode ser considerada como fluxo constante definido pela soma algébrica entre o fluxo de entrada  $G_i C_{Bi}$  e o de saída  $G_i C_i$  ou em termos de fugacidade  $G_i Z_i f_i$ , onde  $G_i$  é o fluxo do produto fitossanitário em  $m^3 \text{ min}^{-1}$  entrando no compartimento  $i$  com concentração  $C_{Bi}$  e deixando o compartimento com concentração  $C_i$ .

As emissões do compartimento  $i$  como função do tempo em  $\text{mol min}^{-1}$  são representadas por  $E_i = E_i(t)$ . Nesta situação se considera não haver qualquer efeito de diluição, ou seja, o volume  $(V_i)$  de cada um dos compartimentos é constante.

Os modelos de fugacidade não podem ser validados pela simples observação ambiental. Avaliações em ambientes microcósmicos ou reservatórios experimentais são necessários. O microcosmo pode ser utilizado para validar experimentalmente substâncias homólogas ou pertencentes ao mesmo grupo. Infelizmente estes testes custam caro, além de não serem aplicados rotineiramente (MACKAY e PATERSON, 1981).

Segundo MACKAY et al. (1996a), a necessidade da validação destes modelos em condições locais e regionais é clara, especialmente para substâncias químicas com propriedades incomuns quanto propriedade, estrutura e atividade. O maior impedimento para validação é que geralmente apenas as informações quantitativas da substância estão

disponíveis, como a quantidade produzida, importada ou vendida. PATERSON e MACKAY (1994) concluem que a validação do modelo aplicado em diferentes espécies de plantas estudadas pode ser vantajosa para a avaliação do destino da substância química e especificamente, para estimar a exposição humana e de animais silvestres e domésticos aos produtos fitossanitários.

Estudos com o modelo de fugacidade nível IV permitiram concluir que o mesmo pode ser utilizado para análise de avaliação de risco para substância no ambiente (PARAÍBA et al., 1999) como também pode servir de guia para estratégia apropriada de monitoramento ambiental (MACKAY e PATERSON, 1981). Por este modelo é possível determinar o compartimento mais vulnerável no meio ambiente e decidir entre as várias substâncias qual necessita de uma análise ambiental (BRU et al., 1998).

## **2.7 Monitoramento ambiental**

Os produtos fitossanitários no ambiente podem gerar efeitos adversos na biota, na qualidade da água, do ar e do solo e, como consequência, prejudicar a produtividade agrícola. Por esses motivos é geralmente desejável monitorar a sua aplicação para que tais efeitos adversos não ocorram (MADAUN e FREED, 1990). O guia para o critério ambiental da Organização da Agricultura e Alimento das Nações Unidas (FAO) considera o monitoramento como a última etapa da avaliação de risco para o registro do produto fitossanitário. Os estudos de monitoramento podem se estender além das condições nas quais o potencial de perigo é medido, avaliando e posteriormente submetendo a checagem das conclusões das primeiras etapas (testes padrões de laboratório; estudos suplementares de laboratório e simulação de campo e estudos de campo).

Na utilização do produto fitossanitário na agricultura, o monitoramento se torna importantíssimo quando se tem a necessidade de modificar a técnica de aplicação ou mesmo o uso de outros produtos para evitar danos ao ambiente (REVISED..., 1989). Nos Estados Unidos, especificamente no Estado da Virgínia, e no Canadá, foram realizados estudos de monitoramento do carbofuran na formulação granular quanto ao risco ambiental e a vida silvestre. Foi proibida a utilização deste produto fitossanitário nestes dois locais (STINSON, 1994; ANONYMOUS, 1996a; b).

Os efeitos adversos que podem ser gerados pela utilização dos produtos fitossanitários, segundo LEVITAN et al. (1995) são os efeitos diretos sobre espécies não-alvo através do contato com os mesmos; inclusive o ser humano. Este fato ocorre porque produtos fitossanitários com persistência maior no ambiente, podem apresentar altas concentrações em compartimentos, como o solo ou água, com os quais estas espécies têm contato. Diminuição na reprodução ou até alterações genéticas nas gerações futuras podem ocorrer.

Fator importante no monitoramento é definir em qual, ou quais, compartimentos se devem coletar as amostras para serem analisadas, de forma a não realizar a amostragem em pontos não valorizáveis, o que envolve mão-de-obra e custo da mesma e da análise de resíduo. Desta forma, por meio do monitoramento ambiental permite realizar avaliação do possível impacto benéfico ou adverso da aplicação do produto fitossanitário.

No Brasil, alguns trabalhos de monitoramento de produtos fitossanitários em áreas agrícolas têm sido realizados (PRADO et al., 2001; FILIZOLA et al., 2002; AZEVEDO et al., 2004). No entanto, geralmente a avaliação de risco de locais contaminados não tem levado em consideração o processo lento da degradação que ocorre no meio ambiente e que, possivelmente, possa reduzir o impacto de compostos tóxicos depositados no solo, em particular para os compostos não lixiviantes e que não oferecem risco de contaminação dos aquíferos. Estudos recentes mostram evidências de que a disponibilidade de certos produtos orgânicos altera após permanecer depositado no solo por certo período de tempo. Este é denominado de “envelhecimento” e ocorre pela penetração do produto para dentro da matriz do solo, diminuindo sua disponibilidade no meio. Esta fração do produto fitossanitário é conhecida como não-disponível ou resíduo ligado (KHAN, 1982), pois sua mensuração não é obtida pelas análises padronizadas. Segundo ALEXANDRE (1995) esses fatores têm grande relevância na avaliação de toxicidade, na determinação de risco e na regulamentação da remediação de locais contaminados.

O monitoramento também pode ser realizado por bio-indicadores. Baseia-se na observação do comportamento biológico dos espécimes botânicos, inclusive a presença ou ausência de determinadas espécies. No entanto, esta técnica exige profissional especializado para observar as condições ambientais, embora sem quantificar o produto existente (GEBLER e SPADOTTO, 2004).

Outra forma de monitoramento é a biológica que requer mão-de-obra especializada e metodologia complexa e onerosa para as análises. O monitoramento microbiológico deve fornecer

informações sobre os seguintes aspectos: potencial de biodegradação nas áreas contaminadas, potencial biocatalítico da área e a taxa de biodegradação de poluentes pela microbiota *in situ* (SCHNEIDER, 1997).

Em trabalho da Organização da Agricultura e Alimento das Nações Unidas (FAO) existem relatos de que, em alguns países, os órgãos governamentais ou instituições públicas são os responsáveis pelo monitoramento ambiental, sem retirar a responsabilidade do setor privado, sendo esta interação regida por leis bem definidas e rigorosas (REVISED..., 1989).

Isto torna importante o conhecimento do comportamento e destino ambiental do produto fitossanitário. GEBLER e SPADOTTO (2004) relatam que desta forma existe valorização do aplicador redução do impacto ambiental, garantindo a manutenção da qualidade da produção alimentar em um ambiente salutar.

## 3 MATERIAL E MÉTODOS

### 3.1 Cálculo prévio da fugacidade do carbosulfan e carbofuran no meio ambiente

Inicialmente foi realizada a determinação de qual, ou quais, compartimentos seriam mais vulneráveis à aplicação do carbosulfan e do carbofuran, através de modelo matemático que utiliza o nível I de fugacidade. O cálculo da fugacidade nível I se baseou nas metodologias dos trabalhos de MACKAY e PATERSON (1981) e MACKAY (1991) feitos para rios e lagos, as quais foram adaptadas para a condição de arroz inundado de várzea. Para tal objetivo, as propriedades físico-químicas de ambos os produtos fitossanitários (carbosulfan e carbofuran) foram obtidas da literatura de ambos os produtos e as características do ambiente, volume de cada compartimento ( $V, m^3$ ), densidade ( $\rho, kg m^{-3}$ ) e carbono orgânico ( $CO, \%$ ) se basearam no trabalho de MACKAY (1991).

As fórmulas utilizadas para os cálculos da capacidade de fugacidade ( $Z, mol m^{-3} Pa^{-1}$ ) em cada compartimento, fugacidade ( $f, Pa$ ), concentração do produto em cada compartimento ( $C, g m^{-3}$ ) e quantidade ( $q, \%$ ), foram descritas por MACKAY e PATERSON (1981) e MACKAY (1991).

### 3.2 Estudo de campo

A fase experimental foi desenvolvida na fazenda Varjão, a qual possui uma área de aproximadamente 200 hectares, com produção de arroz irrigado por inundação, ao longo de 30 anos. A propriedade localiza-se no município de Bariri, no Estado de São Paulo, região central do Estado, pertencente à Província Geomorfológica do Planalto Ocidental (21 59'47"S e 48 36'41"LGr). O solo deste local é classificado como Gleissolo (OLIVEIRA et al., 1999).

A área onde foi realizado o estudo está subdividida em tabuleiros, com dimensões variáveis de 1,5 a 2,5 ha, perfazendo cerca de 100 tabuleiros, separados por canais de irrigação e drenagem, em função de sua topografia (Figura 4).



**Figura 4.** Mapa da área total de arroz irrigado.

Antes da inundação e do plantio das sementes de arroz foram realizadas coletas de solo, sem estar inundado, a 0-20 cm de profundidade, para determinarem o teor de matéria orgânica, o pH em  $\text{CaCl}_2$  do solo e capacidade de troca catiônica (CTC) (RAIJ e QUAGGIO, 1983). Estas amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Solos e Nutrição de Plantas da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Outros parâmetros do solo, porosidade, densidade e fração granulométrica foram determinados no Laboratório de Solo da Faculdade de Engenharia Agrícola da Universidade Estadual de Campinas, segundo metodologia de CAMARGO et al. (1986). Os dados obtidos estão no Anexo 1.

### 3.2.1 Instalação e execução

A instalação do experimento foi realizada em um tabuleiro de dimensão aproximada de 20000 m<sup>2</sup> (2 ha) (área experimental) por onde a água entra em primeiro lugar, para depois ser distribuída aos demais tabuleiros. Este tabuleiro foi escolhido exatamente para evitar possíveis contaminações.

### 3.2.2 Plantio e manejo da área de arroz irrigado

O manejo da cultura foi feito de acordo com os seguintes procedimentos:

a) aplicação de água no pré-plantio, para estimular a germinação das sementes do arroz vermelho e sementes de outras plantas daninhas;

b) drenagem de toda a água até o secamento do tabuleiro, seguida de tempo para germinação das plantas, que variou de 20 a 30 dias;

c) aplicação dos herbicidas de manejo, ou de pré-plantio, realizada em 31/10/02 com glifosate 3,3 L ha<sup>-1</sup> + 0,750 L ha<sup>-1</sup> de 2,4-D;

d) plantio de arroz (cultivar IRGA-420<sup>45</sup>) com adubação de 250 kg ha<sup>-1</sup> da fórmula 05-25-25, realizado em 22/11/02;

e) aplicação do herbicida de pré-emergência no dia posterior (23/11/02) com 0,700 L ha<sup>-1</sup> de clomazone;

f) após a semeadura e a aplicação do herbicida de pré-emergência foi efetuado novo manejo de água e, logo após, nova drenagem, para as germinações da planta de arroz com desenvolvimento previsto para 15 dias;

f) após 15 dias foi realizada colocação da lâmina de água permanente (até a época da colheita);

g) adubação de cobertura com uréia foi realizada 2 vezes (19/12/02 e a 06/01/03) na quantidade de 50 e 80 kg ha<sup>-1</sup>, respectivamente;

---

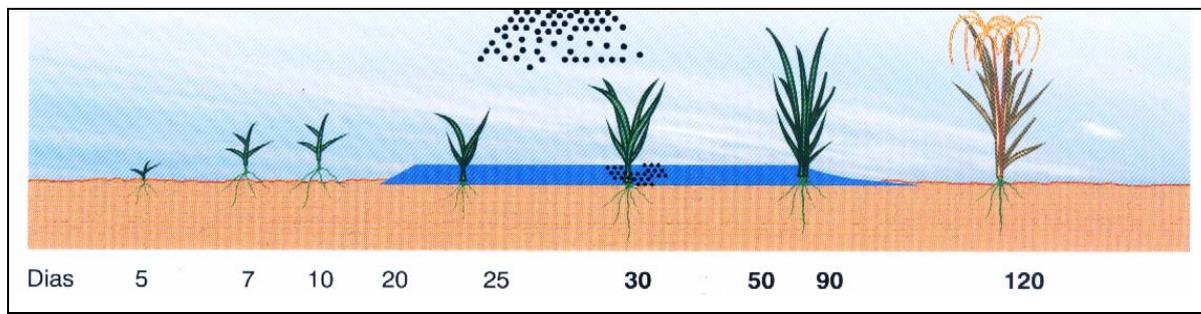
<sup>45</sup> As características desta cultivar são: porte baixo, folhas curtas, eretas, sem pilosidade, panículas protegidas pela folha bandeira, grãos longos, finos, sem pilosidade, cascas de coloração amarela-palha, alto vigor inicial, estatura média de 81 cm, resistência ao acamamento, alta capacidade de afilamento, emissão do primórdio aos 54 dias, pleno florescimento em 80 dias e maturação em 120 dias (TERRES et al., 2004).

h) para o controle da larva da bicheira-da-raiz (*Oryzophagus oryzae*), foi aplicado por benzedura, por volta de 30 dias após a germinação, o produto carbosulfan, cujo nome comercial é Marshal 400 SC, na dose de 400 g i.a. ha<sup>-1</sup>, com fechamento da entrada e saída de água no período de 48 horas (figura 5);

i) após este intervalo, foram abertas a entrada e a saída da água;

g) a colheita foi realizada no dia 07/03/03.

Este procedimento se baseou no estudo de FOLONI (1999) e está esquematizado na figura 6.



**Figura 5.** Apresentação do esquema do tabuleiro no momento da aplicação do carbosulfan, em área de arroz irrigado.

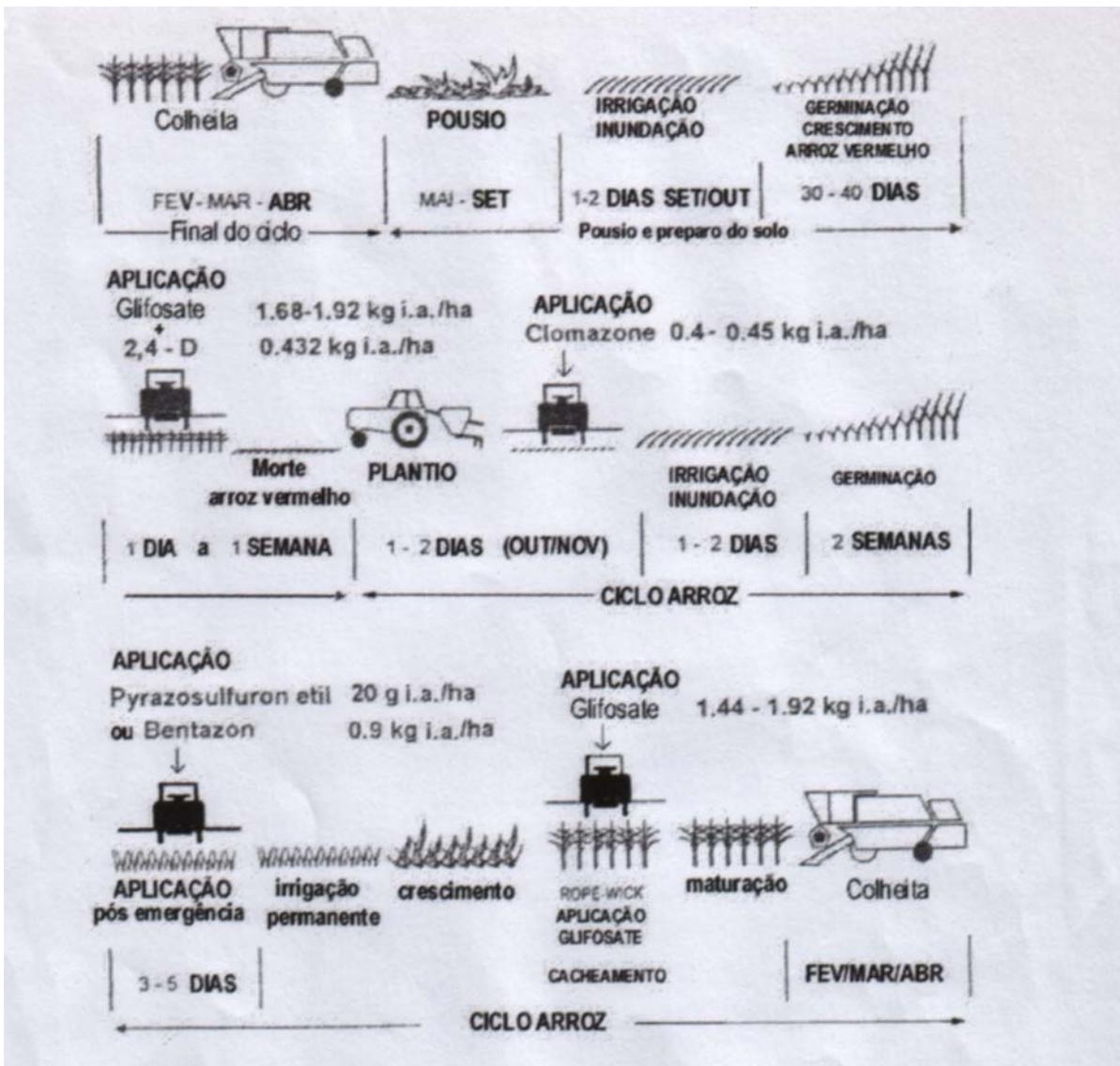


Figura 6. Esquema demonstrativo do manejo na cultura de arroz irrigado (FOLONI, 1999).

### **3.2.3 Precipitação**

A propriedade possui um pluviômetro localizado próximo da área de arroz irrigado. Os valores coletados da precipitação apresentam-se a partir do dia 22/11/02 (1 dia) até 07/03/03 (76 dias), que foi o período de desenvolvimento do experimento. Os dados obtidos estão no Anexo 2.

### **3.2.4 Determinação da vazão da entrada e saída do tabuleiro**

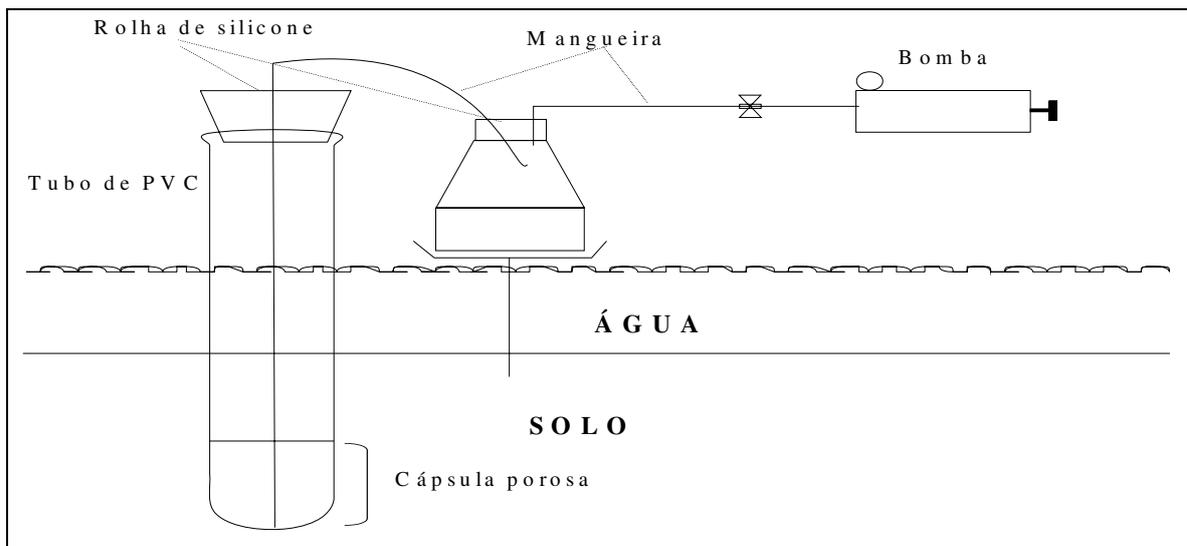
Foram medidas as vazões de entrada e saída da água na parcela experimental, no início da irrigação e durante o ciclo vegetativo da cultura até a colheita, ocasião em que foi realizada a drenagem da parcela. Tanto a vazão de entrada como a de saída, foram medidas através da coleta da água com recipientes apropriados, diretamente das tubulações instaladas nos vertedouros para esse fim. No vertedouro de entrada, foi medida a vazão durante o enchimento do tabuleiro e após o enchimento, visto que após o enchimento, houve uma redução no volume de água no vertedouro de entrada. No vertedouro de saída, a vazão foi medida somente após o tabuleiro ter a sua lâmina de água na altura média de 0,05 m. O início da irrigação na parcela experimental foi em 08/11/2003. O tempo decorrido para o enchimento do tabuleiro, compreendido entre o início da entrada e o início do transbordamento da água foi de 25 horas.

### **3.2.5 Amostragem**

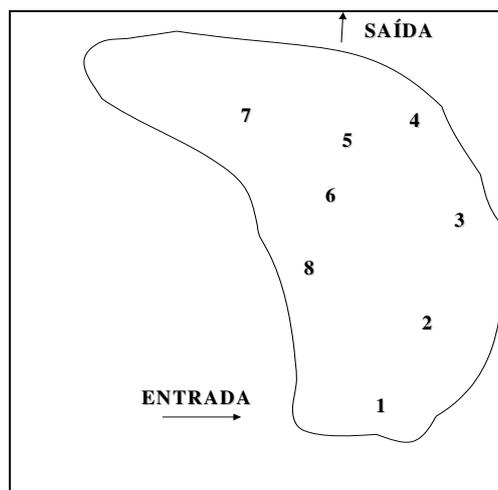
O amostrador de solução do solo utilizado é composto de um tubo de PVC com 1,27 cm de diâmetro (0,5 polegadas) e 40 cm de comprimento, com uma cápsula porosa na sua porção inferior. O sistema é vedado por rolha de silicone. Uma garrafa plástica, também vedada por rolha de silicone, é acoplada ao tubo de PVC através de uma mangueira. A extração da solução do solo foi efetuada por sucção através de uma bomba manual (figura 7). Este equipamento foi instalado no dia 13/12/02 no solo, a uma profundidade de 0-20 cm, sem água na área. Foram instalados 8 pontos de coleta, distribuídos ao acaso dentro do tabuleiro (figura 8). Para coleta da água laminar foi utilizada somente a garrafa plástica, submersa na

água e retirada amostra em cada ponto. Amostras do solo também foram obtidas em cada ponto, a 0-20 cm de profundidade, com o uso de um trado.

O horário de coleta das amostras iniciava-se por volta das 10 horas da manhã, terminando entre 15 e 16 horas da tarde. A amostragem dos pontos foi realizada na seguinte ordem: entrada da água, saída da água do tabuleiro, e no interior do tabuleiro nos pontos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8 (figura 8).



**Figura 7.** Esquema de coleta da solução do solo.



**Figura 8.** Esquema da distribuição dos oito pontos no tabuleiro.

Antes de iniciar a amostragem da área, foi realizada a coleta do solo para verificação de resíduo do carbofuran, tendo em vista sua utilização em cultivos anteriores. Para determinar a profundidade da lâmina de água em cada ponto foi utilizada régua de plástico de 20 cm com divisões de 1 cm. Após a realização das coletas, em cada ponto, foram determinados o pH e a temperatura da água com um pH-metro digital portátil (microprocessador PG1400, GENAKA). Após cada coleta as amostras de água laminar, da solução do solo e do próprio solo foram acondicionadas em caixa de isopor com gelo e, após o término das coletas foram mantidas em freezer na Fazenda Bananal, no município de Bariri-SP, onde permaneceram estocadas a  $-18^{\circ}\text{C}$ , até serem encaminhadas ao laboratório para análise.

O período de amostragens da água laminar, da solução do solo, água de entrada e saída foram 0 (logo após a aplicação), 1, 2, 4, 8, 16 e 32 dias após a aplicação do carbosulfan. Para o 1<sup>o</sup> e 2<sup>o</sup> dias, as amostras de água de entrada e saída não foram coletadas, pois o tabuleiro estava fechado. A amostragem do solo foi realizada no período de 0 (logo após a aplicação), 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 dias após a aplicação e imediatamente antes da colheita (69 dias). Nesta data, 06/03/03, foram coletadas duas plantas inteiras (raiz, parte aérea e grãos) e quantidade de grãos representativa para os 2 ha da área cultivada.

### **3.2.6 Metodologia de análise de resíduo do carbosulfan e carbofuran**

Todas as amostras coletadas na área experimental foram armazenadas em freezer, na temperatura de  $-18^{\circ}\text{C}$ , durante 5 meses. Após o término das coletas foram encaminhadas ao Laboratório de Resíduos de Pesticidas e Análises Cromatográficas da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz da Universidade de São Paulo (ESALQ - USP). No período de 0, 24 e 48 horas após aplicação do inseticida não foram determinados valores de resíduos pois o tabuleiro estava fechado para entrada e saída de água; e aos 192 e 768 dias não foi possível a determinação do carbosulfan e carbofuran, respectivamente, por ter havido problemas com a identificação da amostra. Todas as outras amostras foram analisadas.

O método de extração dos resíduos de carbofuran e carbosulfan em água foi adaptado de LEPPERT et al. (1983), constando de extração de 100 mL da amostra por partição líquido-líquido, com 3 porções de 50 mL de diclorometano, cada uma.

Para extração em solo, foi adaptada metodologia a partir da descrita por SCHREIR (1987) e ANDERSSON e PALSHEDEN (1998), na qual 20 g de amostra foram extraídas por meio de refluxos de acetona via Soxhlet. Em seguida, o solvente orgânico foi evaporado e o extrato aquoso remanescente é extraído 3 vezes com 50 mL de diclorometano. O extrato orgânico obtido foi então evaporado, e os resíduos ressuspensos em 2 mL de acetato de etila/ciclohexano (1:1 v/v) e então submetidos a “clean-up”, por técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC).

Para plantas e grãos, adaptou-se o método a partir do proposto por MACDONALD et. al. (1989) e ANDERSSON e PALSHEDEN (1998), o qual constou da extração dos resíduos dos carbamatos de 10 g de amostra com 100 mL de uma solução de acetona/hexano (4:1, v/v), em presença de sulfato de sódio anidro. Retirou-se uma alíquota de 50 mL, a qual foi submetida a “clean-up” por técnica de GPC, com os extratos ressuspensos em 2 mL de solução de acetato de etila/ciclohexano (1:1, v/v).

O sistema de GPC foi operado utilizando solução de acetato de etila/ciclohexano (1:1, v/v) como fase móvel, a qual era bombeada com fluxo de 1 mL min<sup>-1</sup> mediante 2 colunas PLgel, acopladas em série, de 250 mm de comprimento, 7,5 mm de diâmetro e partículas de 5 µm de diâmetro.

Para a inserção e separação dos compostos da amostra, foi utilizado um sistema de cromatografia a gás, injetando 2 µL da amostra, no modo “splitless”, em coluna capilar HP-5MS de 30 m de comprimento, diâmetro de 0,25 mm e espessura de filme de 0,25 µm, com programação de temperatura do forno iniciando-se em 100°C, mantida por 1 min, com rampa de 25°C min<sup>-1</sup>, até 280°C, que foi mantida por 2’30”. Para a identificação e quantificação dos resíduos, foi utilizado detector seletivo de massas (MSD) acoplado ao cromatógrafo, que foi operado no modo de monitoramento de íons (SIM), usando os fragmentos 160 e 164 para a quantificação de carbofuran e carbosulfan, respectivamente.

### 3.3 Cálculo da meia-vida

O sistema linear de equações diferenciais ordinárias que descreve as cinéticas de transformação e degradação do carbosulfan e do carbofuran na água laminar e na solução do solo é dado por:

$$\frac{dC_s^{água}}{dt} = -k_1 C_s^{água} \quad \text{equação (29)}$$

$$\frac{dC_f^{água}}{dt} = k_2 C_s^{água} - k_3 C_f^{água} \quad \text{equação (30)}$$

$$\frac{dC_s^{s.solo}}{dt} = k_4 C_s^{água} - k_5 C_s^{s.solo} \quad \text{equação (31)}$$

$$\frac{dC_f^{s.solo}}{dt} = k_6 C_s^{s.solo} - k_7 C_f^{s.solo} \quad \text{equação (32)}$$

$$C_s^{água}(0) = C_s^0, C_f^{água}(0) = C_f^{s.solo}(0) = C_s^{s.solo}(0) = 0 \text{ e } k_i \geq 0 \text{ para } 1 \leq i \leq 7 \quad \text{equação (33)}$$

onde  $t$  (h) é o tempo em horas,  $C_s^0$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) é a concentração inicial do carbosulfan na água laminar, imediatamente após a aplicação,  $C_s^{água}$ ,  $C_f^{água}$ ,  $C_s^{s.solo}$  e  $C_f^{s.solo}$ , em  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , é a concentração do carbosulfan na água laminar, a concentração do carbofuran na água laminar, a concentração do carbosulfan na solução do solo e a concentração do carbofuran na solução do solo, respectivamente. Os coeficientes  $k_2$  e  $k_6$  ( $\text{h}^{-1}$ ) são as taxas de transformação do carbosulfan em carbofuran, na água laminar e na solução do solo, respectivamente. Os coeficientes  $k_1$  e  $k_5$  ( $\text{h}^{-1}$ ) são as taxas de degradação do carbosulfan na água laminar e na solução do solo, respectivamente. Os coeficientes  $k_3$  e  $k_7$  ( $\text{h}^{-1}$ ) são as taxas de degradação do carbofuran na água laminar e na solução do solo, respectivamente. Os coeficientes  $k_4$  e  $k_6$  ( $\text{h}^{-1}$ ) são as taxas de transferência do carbosulfan da água laminar para a solução do solo e do carbofuran da água laminar para a solução do solo, respectivamente. As soluções analíticas do sistema de equações diferenciais ordinárias descritas pelas equações (29), (30), (31) e (32) e nas condições iniciais (33) são expressas por somas de exponenciais (BOYCE e DI PRIMA, 1994). Como os coeficientes  $k_i$ ,  $1 \leq i \leq 7$  não são conhecidos, a solução do sistema (29), (30),

(31) e (32) é determinada a partir de dados experimentais usados em ajuste numérico não linear, como a equação do tipo  $C(t) = a(\exp(-bt) - \exp(-ct))$  equação (34).

Para estimar a meia-vida do carbosulfan no solo, a 0-20 cm de profundidade, foram utilizados dados experimentais usados em ajuste numérico não linear conforme a equação (34).

### 3.4 Cálculo do parâmetro de volatilização para carbosulfan e carbofuran

As características físico-químicas do carbosulfan e carbofuran devem ser consideradas no estudo do comportamento e destino ambiental destas moléculas. Assim, o coeficiente de partição ar-água é um indicador da volatilização de um produto fitossanitário a partir da superfície da água laminar e é obtido pela fórmula proposta por TRAPP e MATTHIES (1998)  $K_{aw} = \frac{P_v P_m}{SR(273+t)}$ , equação (35), onde  $R=8,314\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\text{T}^{-1}$  é a

constante dos gases,  $t$  é a temperatura ambiente,  $S$  ( $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ) é a solubilidade aquosa,  $P_m$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) é o peso molecular e  $P_v$  (Pa) é a pressão de vapor.

### 3.5 Cálculo do critério do erro máximo

O critério do erro máximo  $ME$  pode ser usado para verificar a concordância entre os valores de concentrações do carbosulfan observados na solução do solo e os valores de concentrações do carbosulfan estimados pela expressão  $C_{css} = \rho_s \rho C_{csss} + \theta C_{csss}$ , equação (36), onde  $C_{css}$  ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) é a concentração do carbosulfan no solo,  $C_{csss}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração do carbosulfan na solução do solo e  $\theta$  é a fração volumétrica da água no solo.

O critério do erro máximo é definido por LOAGUE et al. (1989) e expresso por  $ME = \max_{1 \leq k \leq n} |C_w^o(k) - C_w^s(k)|$ , equação (37), onde  $C_w^o(k)$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) é a  $k$ -ésima observação da concentração do carbosulfan no solo e  $C_w^s(k)$  é a  $k$ -ésima concentração do carbosulfan estimada, e

$n$  é o número de observações. A estimativa será mais precisa quanto mais próximo de zero estiver o valor de  $ME$ .

### 3.6 Cálculo da estimativa da concentração de carbosulfan no solo

Para estimar as concentrações do carbosulfan no solo a 0-20cm de profundidade, foi utilizada a equação (36).

### 3.7 Cálculo do índice de lixiviação para carbosulfan e carbofuran

Os parâmetros calculados para determinar a característica de lixivante ou não foram o índice de GUS e  $K_d$ .

A determinação do índice GUS considera em seus cálculos, o valor do coeficiente de sorção  $K_{oc}$  e a meia-vida  $t_{1/2}$  do produto fitossanitário no solo. Este índice foi calculado para o carbosulfan e o carbofuran. O índice GUS é expresso pela equação proposta por GUSTAFON (1989),  $GUS = [4 - \text{Log}(K_{oc})] \times \text{Log}(t_{1/2})$ , equação (38), onde  $K_{oc}$  ( $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ) é o coeficiente de sorção e  $t_{1/2}$  (dias) é a meia-vida do produto fitossanitário no solo.

Outro índice que pode indicar a mobilidade do carbosulfan e carbofuran no solo é a determinação do coeficiente de partição ( $K_d$ ) entre a partícula do solo e a solução do solo. O  $K_d$  foi calculado utilizando a fórmula de BRIGGS (1981), dada por  $K_d = 0,0045 \times K_{ow}^{0,52} \times MO(\%)$ , equação (39).

### 3.8 Cálculo do fator de concentração do fluxo da transpiração

De acordo com BRIGGS et al. (1982), a eficiência do processo de transpiração é medida pelo fator de concentração do fluxo de transpiração (transpiration stream concentration

factor) ( $TSCF$ ) dado pela seguinte expressão  $TSCF = 0,784 \exp\left(-\left(\frac{\log k_{ow} - 1,78}{2,44}\right)^2\right)$ ,  
 equação (40).

### 3.9 Modelo de fugacidade nível IV

A distribuição da quantidade de produto fitossanitário é pequena entre dois compartimentos que são representados pelos índices  $i$  e  $j$ , em condição de fugacidade em equilíbrio, temperatura e pressão. O coeficiente de partição controla a distribuição do produto entre os dois compartimentos, e é numericamente definido por  $k_{ij} = C_i/C_j$ , onde  $C_i$  e  $C_j$  são concentrações da substância em cada um dos compartimentos. A relação entre a fugacidade e a concentração é dada pela formula:  $C_i = Z_i f_i$  equação (1), onde  $C_i$  ( $mol\ m^{-3}$ ) é a concentração,  $f_i$  ( $Pa$ ) é a fugacidade e a constante de proporcionalidade  $Z_i$  ( $mol\ m^{-3}\ Pa^{-1}$ ) é a capacidade de fugacidade.

A estimativa da capacidade de fugacidade  $Z_i$  da substância em um compartimento  $i$  depende, portanto, da natureza do compartimento e do coeficiente de partição do produto neste compartimento. O coeficiente de partição  $k_{ij}$  da substância, em situação de equilíbrio da fugacidade ( $f_i = f_j$ ), é determinado pelo quociente entre  $Z_i$  e  $Z_j$ , i.e.,  $k_{ij} = Z_i/Z_j$  conseqüentemente,  $Z_i = k_{ij}Z_j$ .

A capacidade da fugacidade do compartimento define a afinidade do produto fitossanitário para o compartimento. Para definir a capacidade da fugacidade para cada um dos compartimentos, consideram as características físico-químicas do produto fitossanitário e do compartimento (MACKAY, 1991). Como os compartimentos no cultivo de arroz irrigado são ar ( $i = a$ ), água ( $i = w$ ), planta de arroz ( $i = r$ ) e solo ( $i = s$ ) é necessário definir a capacidade de fugacidade para cada um desse compartimentos.

### Capacidade de fugacidade no ar

A capacidade de fugacidade do ar é obtida pela equação proposta por MACKAY (1991)  $Z_a = \frac{1}{RT}$ , equação (41), onde  $Z_a$  ( $mol\ m^{-3}\ Pa^{-1}$ ) é a capacidade de fugacidade no ar;  $T(K)$ , a temperatura do ar;  $R = 8,314\ m^3\ Pa\ mol^{-1}\ T^{-1}$ , a constante dos gases.

### Capacidade de fugacidade na água

A capacidade de fugacidade na água é obtida pela equação proposta por MACKAY (1991)  $Z_w = \frac{1}{H}$ , equação (42), onde  $Z_w$  ( $mol\ m^{-3}\ Pa^{-1}$ ) é a capacidade de fugacidade da água;  $H$  ( $Pa\ m^3\ mol^{-1}$ ), a constante da lei de Henry do produto fitossanitário.

A constante da lei de Henry pode ser estimada por  $H = \frac{P_m P_v}{S_w}$ , equação (43), onde  $p_m$  ( $g\ mol^{-1}$ ) é a massa molecular;  $p_v$  ( $Pa$ ), a pressão de vapor;  $S_w$  ( $g\ m^{-3}$ ), a solubilidade aquosa do produto fitossanitário.

### Capacidade de fugacidade na planta de arroz

A capacidade de fugacidade na planta de arroz é obtida pela equação proposta por TRAPP e McFARLANE (1995) e COUSINS e MACKAY (2001)  $Z_r = (x_w Z_w + x_1 k_{ow} Z_w)(\rho_r / \rho_w)$ , equação (44), onde  $Z_r$  ( $mol\ m^{-3}\ Pa^{-1}$ ) é a capacidade de fugacidade na planta de arroz;  $Z_w$  ( $mol\ m^{-3}\ Pa^{-1}$ ), a capacidade de fugacidade na água;  $\rho_w$  ( $kg\ m^{-3}$ ), a densidade da água laminar;  $\rho_r$  ( $kg\ m^{-3}$ ), a densidade da planta de arroz;  $x_w$ , a fração volumétrica de água da planta de arroz;  $x_1$ , a fração volumétrica de lipídio da planta de arroz;  $k_{ow}$ , o coeficiente de partição do produto fitossanitário entre o octanol e a água.

## Capacidade de fugacidade no solo

A capacidade de fugacidade no solo é obtida pela equação proposta por MACKAY et al. (1996b)  $Z_s = \frac{\theta}{H} + \frac{\rho_s oc_s k_{oc}}{H}$ , equação (45), onde  $Z_s$  ( $mol\ m^{-3}\ Pa^{-1}$ ) é a capacidade de fugacidade no solo;  $\rho_s$  ( $kg\ m^{-3}$ ), a densidade do solo;  $oc_s$ , a fração volumétrica de carbono orgânico do solo;  $k_{oc}$  ( $m^3\ kg^{-1}$ ), coeficiente de partição do produto fitossanitário entre a água e o carbono orgânico do solo;  $\theta$ , fração volumétrica da água no solo.

## Coefficientes de transferência

O fluxo de massa do produto fitossanitário por difusibilidade entre dois compartimentos contíguos  $i$  e  $j$  pode ser calculado pelo produto da diferença ( $f_i - f_j$ ) pelo coeficiente de transferência  $d_{ij}$  ( $mol\ Pa^{-1}\ h^{-1}$ ). Esse coeficiente pode ser estimado de acordo com a primeira lei de Fick, e expressa pela equação proposta por ZITKO e McLEESE (1980)

$$d_{ij} = \frac{A_{ij} D_{pi} D_{pj} Z_i Z_j}{\delta_{ij} (D_{pi} Z_i + D_{pj} Z_j)}, \text{ equação (28), onde } A_{ij} \text{ (} m^2 \text{) é a área de contato entre os}$$

compartimentos  $i$  e  $j$ ;  $D_{pi}$  ( $m^2\ h^{-1}$ ), a difusibilidade do produto fitossanitário no compartimento  $i$ ;  $D_{pj}$  ( $m^2\ h^{-1}$ ), a difusibilidade do produto fitossanitário no compartimento  $j$ ;  $\delta_{ij}$  ( $m$ ), a fina camada de difusão entre compartimento  $i$  e  $j$ ;  $Z_i$  ( $mol\ m^{-3}\ Pa^{-1}$ ), a capacidade de fugacidade do compartimento  $i$ ;  $Z_j$  ( $mol\ m^{-3}\ Pa^{-1}$ ), a capacidade de fugacidade no compartimento  $j$ .

### Difusibilidade do produto fitossanitário no ar

A difusibilidade do produto fitossanitário no ar é obtida pela equação

$$D_{pa} = \frac{3,6 \times 10^{-4} T^{1.75} \sqrt{M_{pa}}}{(\sqrt[3]{v_p} + \sqrt[3]{v_a})^2}, \text{ equação (46), onde } D_{pa} \text{ (} m^2 h^{-1} \text{) é a difusibilidade do produto}$$

fitossanitário no ar;  $v_p$  ( $cm^3 mol^{-1}$ ), o volume molar do produto fitossanitário;

$v_a = 20,0 \text{ cm}^3 mol^{-1}$ , o volume molar do ar.

$M_{pa}$  é definido como função da massa molar do produto fitossanitário e da massa

molar do ar pela equação proposta por LYMAN et al. (1995)  $M_{pa} = \frac{p_m + a_m}{p_m a_m}$ , equação (47),

onde  $a_m = 28,9 \text{ g mol}^{-1}$  é a massa molar do ar e  $p_m$  é a massa molar do produto fitossanitário.

### Difusibilidade do produto fitossanitário na água

A difusibilidade do produto fitossanitário na água é obtida pela equação proposta por

$$\text{WEBER e DIGIANO (1995) } D_{pw} = \frac{2,056 \times 10^{-7} T \sqrt{\phi_w w_m}}{\mu_w (v_p)^{0.6}}, \text{ equação (48), onde } D_{pw} \text{ (} m^2 h^{-1} \text{)}$$

é a difusibilidade do produto fitossanitário na água;  $\phi = 2,6$ , um termo de associação para o

solvente (água);  $w_m = 18 \text{ g mol}^{-1}$ , a massa molar da água;  $\mu_w = 8,9 \times 10^{-1} \text{ cp}$ , a viscosidade da

água.

### Difusibilidade do produto fitossanitário na planta de arroz

Considerando que a planta de arroz tem alto conteúdo volumétrico de água (>0,8), o

modelo supõe que a difusibilidade do produto fitossanitário na planta é igual à difusibilidade

do produto fitossanitário na água, isto é,  $D_{pr} = D_{pw}$ .

## Difusibilidade do produto fitossanitário no solo

A difusibilidade do produto fitossanitário no solo é obtida pela equação proposta por WU e GSCHWEND (1986)  $D_{ps} = \frac{D_{pw}(\varphi_s)^2}{(1-\varphi_s)\rho_s \theta c_s k_{oc} + \varphi_s}$ , equação (49), onde  $D_{ps}$  ( $m^2 h^{-1}$ ), a difusibilidade do produto fitossanitário no solo;  $\varphi_s$ , a porosidade do solo.

## Transformação de massa

As transformações do produto fitossanitário no ar, na água, na planta de arroz e no solo podem ocorrer por dissipação, degradação química ou biológica, diluição pelo crescimento da planta de arroz ou pelo aporte de água nos campos de arroz. Estes processos de transformação são assumidos como de primeira ordem e são descritos por  $\frac{dC_i}{dt} = -\lambda_i C_i$ , equação (50), onde  $\lambda_i$  ( $h^{-1}$ ) é o coeficiente de transformação, ou de degradação aparente.

O coeficiente foi estimado pela relação  $\lambda_i = \frac{\ln(2,0)}{t_{1/2}^i}$ , equação (51), onde  $t_{1/2}^i$  ( $h$ ) é a meia-vida do produto fitossanitário no compartimento  $i$ . Assim, o termo que descreve a transformação do produto fitossanitário no compartimento  $i$  é dado por  $V_i Z_i \frac{df_i}{dt} = -\lambda_i V_i Z_i f_i$ , equação (52), onde  $i \in \{a, w, r, s\}$ . Todos os outros termos já foram definidos (MACKAY, 1991).

## Advecção

A advecção do compartimento  $i$  pode ser introduzido no modelo, como um processo de primeira ordem. De fato, advecção pode ser considerada como de velocidade constante, e é definida como a soma algébrica do fluxo de entrada  $G_i C_i$ , ou em termos de fugacidade, como

$G_i Z_i f_i$ , onde  $G_i$  ( $m^3 h^{-1}$ ) é a taxa do fluxo de entrada no compartimento  $i$ , com concentração  $C_{Bi}$ , levando este compartimento à concentração  $C_i$ .

Supõe-se que os coeficientes de transferências  $d_{ij}$  e  $d_{ji}$  são iguais e positivos. Em adição, supõe-se que a transferência direta da massa do produto fitossanitário ocorra do ar para a água, da água para o solo, do ar para a planta de arroz e da água para a planta de arroz. Assim, o balanço total de massa na distribuição do produto fitossanitário pelo modelo de fugacidade nível IV é dado pelo seguinte sistema de equações diferenciais ordinárias:

$$\frac{df_a}{dt} = \frac{d_{wa}f_w}{V_a Z_a} + \frac{d_{ra}f_r}{V_a Z_a} + \frac{G_a C_{Ba}}{V_a Z_a} - \frac{d_{aw}f_a}{V_a Z_a} - \frac{d_{ar}f_a}{V_a Z_a} - \frac{G_a f_a}{V_a} - \lambda_a f_a \quad \text{equação (53)}$$

$$\frac{df_w}{dt} = \frac{d_{aw}f_a}{V_w Z_w} + \frac{d_{rw}f_r}{V_w Z_w} + \frac{d_{sw}f_s}{V_w Z_w} + \frac{G_w C_{Bw}}{V_w Z_w} - \frac{G_w f_w}{V_w} - \frac{d_{wa}f_w}{V_w Z_w} - \frac{d_{ws}f_w}{V_w Z_w} - \frac{d_{wr}f_w}{V_w Z_w} - \lambda_w f_w \quad \text{equação (54)}$$

$$\frac{df_r}{dt} = \frac{d_{wr}f_w}{V_r Z_r} + \frac{d_{ar}f_a}{V_r Z_r} - \frac{d_{rw}f_r}{V_r Z_r} - \frac{d_{ra}f_r}{V_r Z_r} - \lambda_r f_r \quad \text{equação (55)}$$

$$\frac{df_s}{dt} = \frac{d_{ws}f_w}{V_s Z_s} + \frac{G_s C_{Bs}}{V_s Z_s} - \frac{G_s f_s}{V_s} - \frac{d_{sw}f_s}{V_s Z_s} - \lambda_s f_s \quad \text{equação (56)}$$

com condição inicial dada por  $f_a(0) = f_s(0) = 0$  e  $f_w(0) = \frac{A_r P_d}{V_w Z_w}$ , onde  $V_a$  ( $m^3$ ) é o volume de ar;  $V_w$  ( $m^3$ ), o volume total de água dos campos de arroz;  $V_r$  ( $m^3$ ), o volume total das plantas de arroz;  $V_s$  ( $m^3$ ), o volume total de solo;  $A_r$  ( $m^2$ ), a área do campo de arroz;  $P_d$  ( $mol m^{-2}$ ), a dose aplicada do produto fitossanitário.

Para  $i \in \{a, w, r, s\}$  e  $t \geq 0$ , as concentrações  $C_i = C_i(t)$  são determinadas, aplicando a equação  $C_i(t) = Z_i f_i(t)$ , quando  $f_i = f_i(t)$ , são conhecidas as soluções do sistema linear descritas pelas equações (53), (54), (55) e (56).

Em virtude de não ter sido detectado resíduo de carbosulfan na água laminar, no período de coleta, optou-se por utilizar o carbofuran, seu principal metabólito, para a elaboração do modelo matemático. A dose de carbofuran correspondente à dose de carbosulfan utilizada foi de  $1,05 \times 10^{-4} mol m^{-2}$  ( $0,232 kg ha^{-1}$ ).

A concentração no solo foi calculada pela expressão ,  $C_{cfs} = \rho_s \theta C_{csss} + \theta C_{cfs}$ , equação (57), onde  $C_{cfs}$  ( $mol m^{-3}$ ) é a concentração do carbosulfan no solo,  $C_{cfs}$  é a concentração do carbosulfan na solução do solo.

Os valores da meia-vida do carbofuran na água e no solo são estimados em 72 h e 240 h, respectivamente (JOHNSON e LAVY, 1995). Os valores da meia-vida nos compartimentos da planta e do ar foram determinados como sendo 36,0 h e 12,0 h, respectivamente (TEJADA e MAGALLONA, 1985a;b). Estes valores da meia-vida do carbofuran nestes compartimentos foram utilizados na simulação numérica.

O volume dos compartimentos ar, água, planta de arroz e solo foram estimados em  $8,0 \times 10^4$ ,  $2,0 \times 10^3$ ,  $1,2 \times 10^3$  e  $5,0 \times 10^3 m^3$ , respectivamente, em função da área do tabuleiro. As áreas de contato entre os compartimentos ar e água, água e solo, ar e planta de arroz e água e planta de arroz foram estimadas em  $2,0 \times 10^4$ ,  $4,03 \times 10^{11}$ ,  $1,5 \times 10^4$  e  $3,0 \times 10^3 m^2$ , respectivamente.

A área de contato entre os compartimentos água e solo foi calculada pela expressão  $A_{ws} = \rho_s S_s V_s$  equação (58), onde  $S_s$  ( $m^2 kg^{-1}$ ) é a média da área superficial específica do solo. A média da área superficial específica do solo foi determinada em  $6,49 \times 10^4 m^2 kg^{-1}$ . A fina lâmina difusa contígua entre os compartimentos água e solo foi estimada em  $1,0 \times 10^{-4} m$ .

O valor da densidade, fração volumétrica de carbono do solo e porosidade foram determinados por amostras de solo em  $1,54 \times 10^3 kg m^{-3}$ , 0,017 e 0,42, respectivamente. A média volumétrica da fração de água no solo, entre 0 e 20 cm, foi determinada em 0,48.

As características físico-químicas do carbofuran foram necessárias para simular a distribuição do produto fitossanitário entre os compartimentos selecionados: peso molecular  $221,3 g mol^{-1}$ , volume molar  $194,4 cm^3 mol^{-1}$ , pressão de vapor  $7,2 \times 10^{-5} Pa$ , solubilidade  $351 g m^{-3}$ , coeficiente de partição octanol-água 33,11, e o coeficiente de partição do solo  $0,022 m^3 kg^{-1}$  (TOMLIN, 2000).

A densidade, fração volumétrica de água e fração volumétrica de lipídeo na planta de arroz foram determinadas em  $1,03 \times 10^3 kg m^{-3}$ , 0,80 e 0,02, respectivamente. A densidade de água e a temperatura do ar foram arbitrarias em  $1,0 \times 10^3 kg m^{-3}$  e 298 K, respectivamente.

Para  $i, j \in (a, w, r, s)$  o modelo supõe que  $d_{ij} = d_{ji}$ ,  $d_{as} = d_{rs} = 0$ . A transferência dos coeficientes entre ar e água, água e solo, água e planta de arroz e ar e planta de arroz foi estimada em 350,16,  $2,7 \times 10^{12}$ ,  $1,03 \times 10^5$ ,  $262,65 \text{ mol Pa}^{-1} \text{ h}^{-2}$ , respectivamente. Para  $i \in (a, r, s)$   $G_i = 0$ , e  $G_w = 1,89 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ . O valor do fluxo de advecção da água ( $G_w$ ) foi estimado de acordo com o procedimento descrito por VOLTOLINI et al. (2002), considerando a precipitação diária, a evaporação diária, a evapotranspiração diária da planta de arroz e a média diária de recarga de água em condição de campo. O tempo médio da simulação numérica foi 1000 h. O algoritmo e a formulação da fugacidade nível IV foram aplicados pelo sistema de controle dinâmico de tempo proposto por PARAÍBA et al. (1999) para simular numericamente a fugacidade e a concentração nos compartimentos ambientais. Os resultados do modelo foram obtidos pela simulação numérica usando o programa Matlab (MATLAB, 1992).

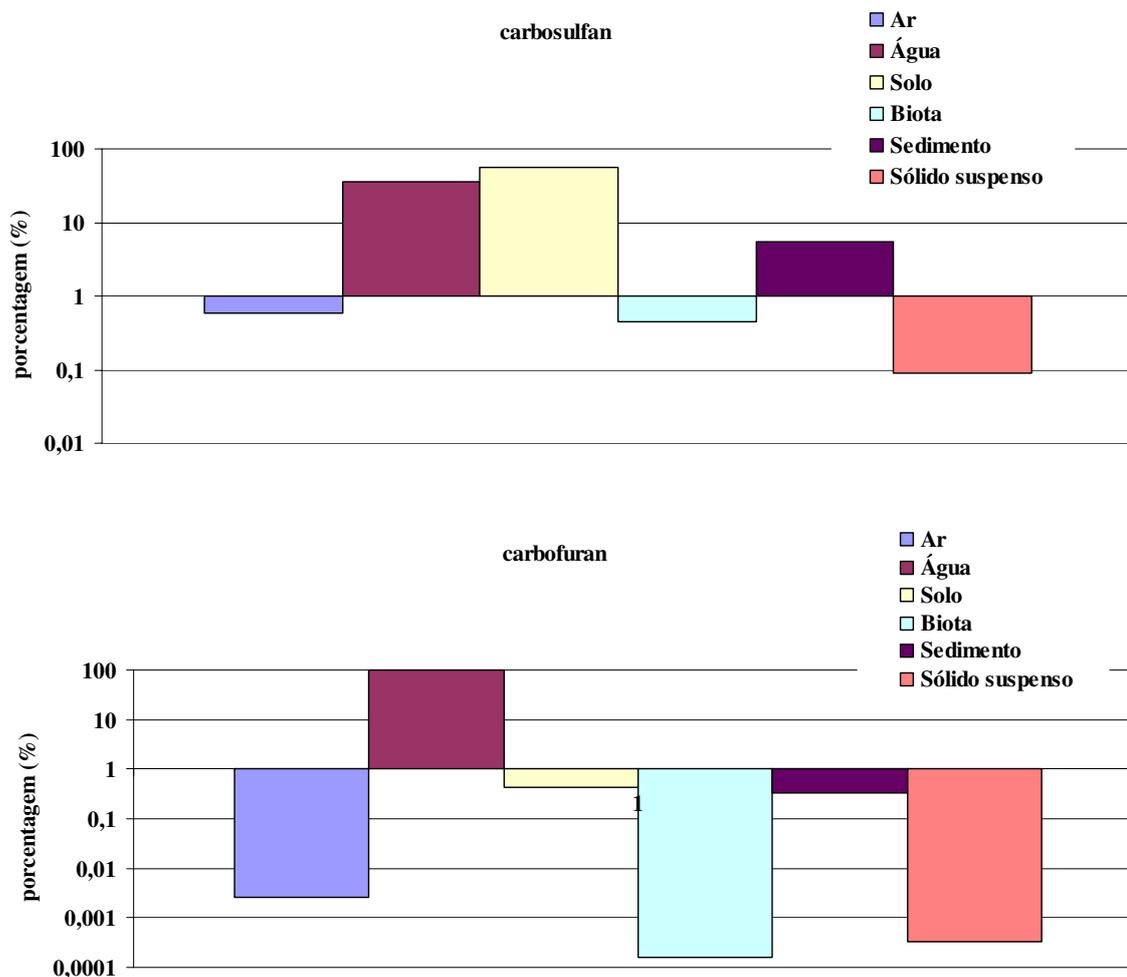
## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Cálculo prévio da fugacidade do carbosulfan e carbofuran no meio ambiente**

O resultado do cálculo da fugacidade para cada molécula apresenta-se no Anexo 3. Conforme pode ser observado, para o carbosulfan, o compartimento mais vulnerável foi o solo (57,11%) e, para o carbofuran, a água (99%) (figura 9).

Os resultados apontam os compartimentos água e solo como os mais significativos para a análise do comportamento dos produtos fitossanitários. Assim, o presente trabalho estudou três compartimentos, a água laminar, a solução do solo e o próprio solo na profundidade de 0-20 cm.

Neste trabalho não foram realizados os cálculos dos níveis II e III porque se pensou em utilizar o nível I para definir os compartimentos mais vulneráveis e em seguida desenvolver o experimento de campo determinando os resíduos do carbosulfan e carbofuran nos compartimentos vulneráveis ao longo do tempo. A melhor forma da aplicação dos resultados de resíduos obtidos no campo é o nível IV de fugacidade, pois este é o nível mais complexo dos quatro e é o qual permite simular as condições de campo. O nível IV de fugacidade apresenta no item 4.4.



**Figura 9.** Cálculo da concentração do carbosulfan e carbofuran em porcentagem no meio ambiente.

#### 4.2 Vazão de entrada e saída da água de irrigação na parcela

No início do enchimento do tabuleiro, a vazão média de entrada da água foi de 61,95 L s<sup>-1</sup>, sendo reduzida para 17,75 L s<sup>-1</sup> após o início do transbordamento da água no vertedouro de saída, para manter uma vazão média de 2,55 L s<sup>-1</sup>.

### 4.3 Cálculo da meia-vida

As concentrações observadas de carbosulfan e carbofuran em amostras de água laminar, solução do solo e no próprio solo, na seqüência de tempo escolhida para as amostragens, permitiram ajustar as seguintes equações cinéticas:

$$C_s^{água}(t) = 2,63 \times 10^{-2} \exp(-2,56 \times 10^{-2} t), \text{ com } R^2 = 0,89 \quad \text{equação (59)}$$

$$C_f^{água}(t) = 1,08(\exp(-2,56 \times 10^{-2} t) - \exp(-4,69 \times 10^{-2} t)), \text{ com } R^2 = 0,99 \quad \text{equação (60)}$$

$$C_s^{s.solo}(t) = 2,3 \times 10^{-3} (\exp(-1,7 \times 10^{-3} t) - \exp(-3,0 \times 10^{-2} t)), \text{ com } R^2 = 0,67 \quad \text{equação (61)}$$

$$C_f^{s.solo}(t) = 13,95(\exp(-1,08 \times 10^{-2} t) - \exp(-1,13 \times 10^{-2} t)), \text{ com } R^2 = 0,85 \quad \text{equação (62)}$$

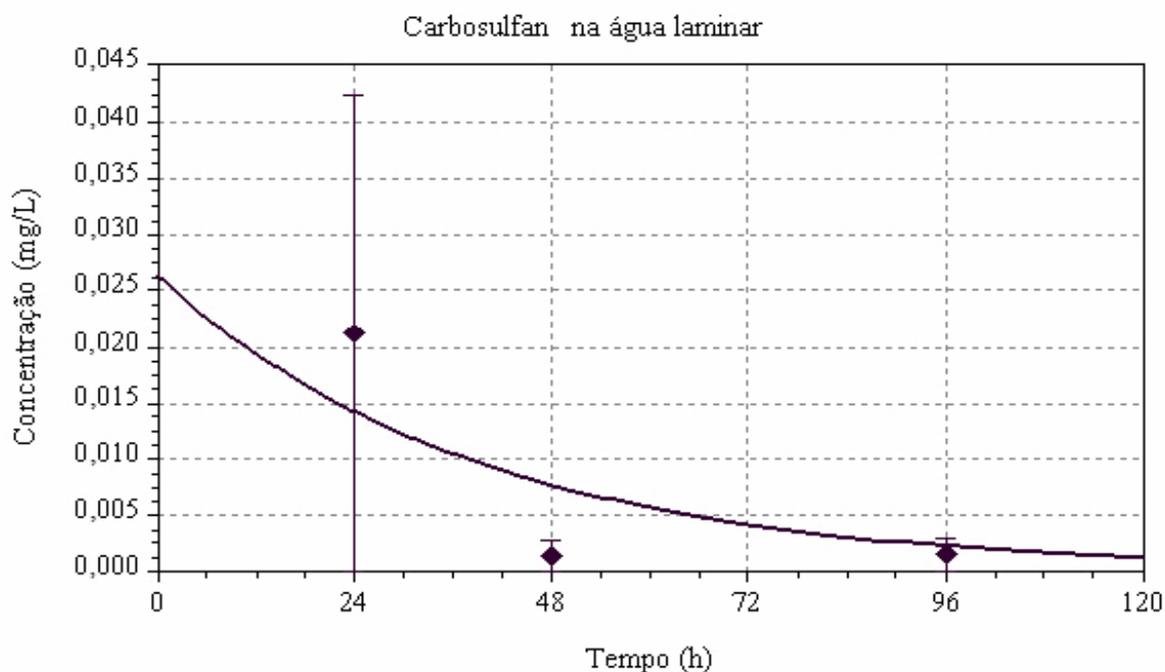
$$C_{cs}^{solo}(t) = 1,3 \times 10^{-2} (\exp(-1,2 \times 10^{-3} t) - \exp(1,62 \times 10^{-1} t)), \text{ com } R^2 = 0,79 \quad \text{equação (63)}$$

Com as equações (59), (60), (61), (62) e (63), foi possível estimar os tempos das concentrações máximas, as concentrações máximas e os tempos de meias-vidas do carbosulfan e carbofuran na água laminar, na solução do solo e no próprio solo. Todos os ajustes e estimativas numéricas foram realizados com o programa PROC NLIN do SAS (1989).

#### 4.3.1 Água laminar

A figura 10 ilustra a cinética de primeira ordem descrita pela equação (59) para a evolução da concentração do carbosulfan na água laminar, com nível de significância de  $R^2=0,89$ . O tempo da concentração máxima, a concentração máxima e a meia-vida do carbosulfan na água laminar foram 0 dia,  $0,0263 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e 24 h (1 dia), respectivamente.

A concentração máxima na água laminar foi superior ao valor aceito pela União Européia (EUROPA..., 2003) para resíduos de produto fitossanitário em água potável ( $0,0001 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Mesmo às 96 horas, 4 dias após a aplicação do inseticida, o nível observado foi de  $0,0016 \text{ mg L}^{-1}$ , superior ao recomendado por este órgão. Para o carbosulfan, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) não estipula valores máximos permitidos na água, o que poderia sugerir que este produto fitossanitário não acarrete problema de contaminação na água.



**Figura 10.** Evolução da média e desvio padrão das concentrações de carbosulfan na água laminar no cultivo de arroz irrigado obtidas ao longo do período de amostragem.

A meia-vida do carbosulfan determinada na água laminar neste estudo concorda com os resultados de PLESE et al. (2004) e não concorda com os resultados de TEJADA e MAGALLONA (1985a) que não obtiveram resíduos de carbosulfan na água, no período de 3 horas e 1, 2, 3, 5, 7, 15 e 30 dias, em seus experimentos.

Este tempo de meia-vida foi alcançado, provavelmente, como consequência do tempo em que o tabuleiro experimental se manteve fechado para saída de água. A partir do momento em que o tabuleiro foi aberto e a água começou a escoar, valor de resíduo progressivamente decrescente foi encontrado na água de saída (tabela 8). Uma hipótese para este fato ter ocorrido seria a possibilidade das amostras de água coletada serem contaminadas por partículas de argila e matéria orgânica, pelo processo de erosão laminar, nas quais o carbosulfan estaria adsorvido. Os índices do resíduo obtidos na água de saída do tabuleiro observados são superiores aos valores aceitáveis pela União Européia (EUROPA..., 2003). No entanto, vale ressaltar que este produto fitossanitário apresenta solubilidade baixa ( $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ )

(TOMLIN, 2000) e um  $K_{oc}$  alto ( $8500 \text{ mL g}^{-1}$ ) (KENAGA e GORING, 1980). Portanto, mesmo que saía do tabuleiro, pode ser adsorvido ao longo do percurso, chegando ao rio em teores mínimos, ou mesmo inexistentes. No período de 0, 24 e 48 horas após a aplicação do inseticida não foram determinados valores de resíduos pois o tabuleiro estava fechado para entrada e saída de água; e aos 192 dias não foi possível a determinação por ter havido problemas com a identificação da amostra.

**Tabela 8.** Valores encontrados das concentrações de carbosulfan na água de entrada e saída do tabuleiro ao longo do período de amostragem, na área de arroz irrigado, no ano agrícola de 2002/2003.

Parâmetros	Tempo (horas)						
	0	24	48	96	192	384	768
Concentração do carbosulfan ( $\text{mg L}^{-1}$ )							
Entrada	-	-	-	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Saída	-	-	-	0,0082	-	0,0053	0,0018

- não determinado

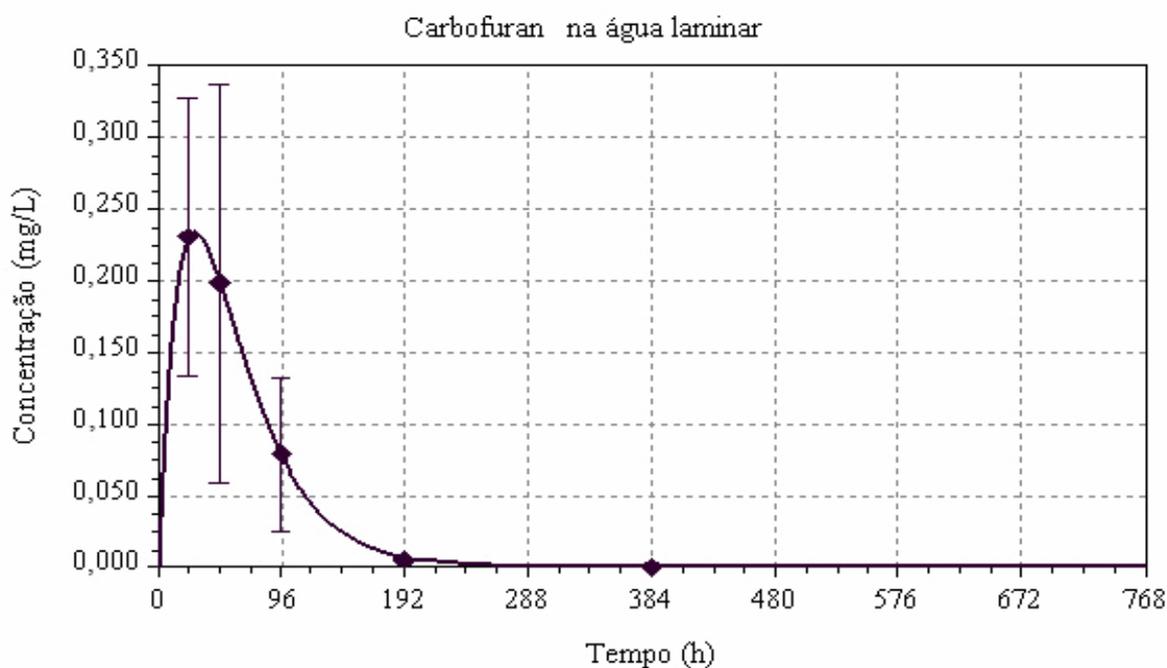
No período de amostragem da água laminar, foram determinados o pH médio de 6,6 e a temperatura média de  $30,3^{\circ}\text{C}$  (tabela 9). Este valor médio de pH, próximo da neutralidade, é considerado estável para o carbosulfan (RAMANAND et al., 1991); porém, não constitui fator predominante na estabilidade do produto fitossanitário, já que a meia-vida determinada foi baixa. A temperatura média observada no tabuleiro pode ter atuado na degradação do carbosulfan conseqüente aos processos de hidrólise ou microbiológico (TEJADA e MAGALLONA, 1985a; RAMANAND et al., 1991). O carbosulfan é transformado imediatamente em carbofuran por hidrólise, conforme mencionado por TEJADA e MAGALLONA (1985a).

**Tabela 9.** Valores de pH e temperatura da água laminar e da água de entrada e saída do tabuleiro ao longo do período de amostragem, na área de arroz irrigado, no ano agrícola de 2002/2003.

Parâmetros	Tempo (horas)						
	0	24	48	96	192	384	768
	pH						
Água laminar	6,8	6,5	6,5	6,4	6,5	6,5	6,7
Entrada	-	-	-	7,0	6,7	6,7	7,0
Saída	-	-	-	6,9	6,8	6,8	6,9
	Temperatura (Celsius, °C)						
Água laminar	33,7	32,9	33,1	33,3	25,3	27,8	25,8
Entrada	-	-	-	28,0	25,3	26,7	25,9
Saída	-	-	-	25,4	25,4	28,5	25,6

- não foi determinado

A evolução da concentração do carbofuran na água laminar, sem respeitar uma cinética de primeira ordem, demonstrada pela equação (60) com significância de  $R^2=0,99$  é mostrada na figura 11. O tempo de concentração máxima, a concentração máxima e a meia-vida do carbofuran foram de 30h (1,25 dia),  $0,2334 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e 78 horas (3 dias), respectivamente. O valor da concentração máxima na água laminar está acima do valor aceito pela Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA, 2004) ( $<0,04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e da União Européia (EUROPA..., 2003) ( $<0,0001 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ); porém, no período de 192 horas (8 dias), a concentração do resíduo foi  $0,0061 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (figura 11), atingindo o nível aceitável pela EPA. Resultados semelhantes foram obtidos nos trabalhos de SANTIAGO (2001) e MOREIRA et al. (2004) que atingiram nível aceitável pela EPA a partir 120 horas (5 dias) após aplicação do carbofuran.



**Figura 11.** Evolução da média e do desvio padrão das concentrações de carbofuran na água laminar no cultivo de arroz irrigado obtidas ao longo do período de amostragem.

A meia-vida de 78 horas (3 dias) na água laminar indica ser muito baixa sua persistência neste compartimento, segundo WEBER (1994). Valores similares foram obtidos por PLESE et al. (2004) e TEJADA e MAGALONA (1985a) que encontraram meia-vida de 78 horas (3 dias) e 139,2 horas (5,8 dias), respectivamente. JOHNSON e LAVY (1995) obtiveram meia-vida de 3 dias, enquanto NICOSIA et al. (1991) determinaram valores de 22, 26 e 18 dias. O carbofuran é estável em meio ácido (SIDDARAMAPPA e SEIBER, 1979; RAMANAND et al., 1991) e a degradação do carbofuran na água laminar, segundo SIDDARAMAPPA e SEIBER (1979), TEJADA e MAGALLONA (1985a) e MORA et al. (1996) ocorre principalmente por hidrólise, que é potencializada pelo efeito do pH.

Os dados obtidos de pH e temperatura na água laminar estão representados na tabela 10. De acordo com estes dados medidos no local de amostragem, não foram observadas variações significativas ao longo de todo o período de coleta, no período das 10:00 até 16:00 horas. Estes resultados não estão de acordo com SIDDARAMAPPA et al. (1978),

SIDDARAMAPPA e SEIBER (1979) e RAMANAND et al. (1988c). Desta forma, não foram observadas mudanças significativas do pH, as quais justificassem pressupor uma degradação do carbofuran maior em determinado período do dia. A temperatura da água foi em média 30,3°C sendo considerada alta, a qual pode ter influenciado no processo da hidrólise. Não foram determinados o pH e a temperatura no período de 0, 24 e 48 horas após a aplicação, porque o tabuleiro estava fechado.

O manejo da água na cultura do arroz é de primordial importância para o desenvolvimento da cultura, e não menos importante nos âmbitos de custo de mão-de-obra como de meio ambiente. A aplicação do carbosulfan foi realizada por benzedura, segundo recomendação do fabricante. A técnica preconizada é manter a lâmina de água na cultura do arroz por volta de 10 cm. No entanto, no tabuleiro onde foi desenvolvido este experimento, este fato não aconteceu, como pode ser observado na tabela 10. Este fator pode propiciar o encontro de concentrações distintas do resíduo (carbosulfan e carbofuran). A contaminação maior na água laminar, em relação à água subterrânea, pode acarretar danos ao ambiente em consonância com as informações de JOHNSON e LAVY (1994).

Outro parâmetro importante no manejo da água é o tempo em que o produto fitossanitário permanece no tabuleiro, sem sair água do mesmo. O tempo em que o tabuleiro permanece fechado (48 horas ou 2 dias por recomendação do fabricante) deve ser suficiente para o carbosulfan degradar dentro do tabuleiro, propiciando sua mínima liberação na água de saída (tabela 11). Neste trabalho, os resultados mostraram que os níveis de resíduo do carbofuran foram elevados tanto na água laminar como na de saída do tabuleiro. A água de saída pode inicialmente apresentar concentrações não recomendadas pelos órgãos ambientais. Para o carbofuran, o índice estipulado pela EPA (2004) foi obtido a partir de 96 horas (4 dias) (tabela 13), o mesmo ocorrendo com carbosulfan. Portanto, o tempo de segurança do carbosulfan e de seu metabólito, o carbofuran, é menor do que quando se utiliza o carbofuran como princípio ativo, cujo tempo de segurança preconizado é de 30 dias após a aplicação, de acordo com o relato de MATTOS et al. (2001b, c) e TREVIZAN et al. (2002). Na amostra de água de saída às 768 horas o valor de carbofuran não foi determinado por problemas na identificação da amostra (tabela 11).

**Tabela 10.** Valores médios da altura da lâmina de água durante o período de amostragem em área de cultivo de arroz irrigado no ano agrícola de 2002/2003.

	Tempo (horas)						
	0	24	48	96	192	384	768
	Altura da lâmina de água (cm)						
Media	3,9	4,9	2,8	4,5	4,4	4,0	5,9

**Tabela 11.** Valores encontrados das concentrações de carbofuran na água de entrada e saída do tabuleiro, ao longo do período de amostragem, na área de arroz irrigado, no ano agrícola de 2002/2003.

Parâmetros	Tempo (horas)						
	0	24	48	96	192	384	768
	Concentração do carbofuran (mg L <sup>-1</sup> )						
Entrada	-	-	-	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Saída	-	-	-	0,0014	0,0004	0,0001	-

- não determinado

Outro aspecto relevante é a possibilidade de transbordamento de água para os tabuleiros vizinhos, o que modifica o teor de resíduo dos mesmos. No período da noite, após a aplicação do inseticida, houve uma precipitação de 48 mm, que poderia provocar a elevação do nível de água do tabuleiro e resultar no vazamento entre as divisórias dos tabuleiros vizinhos. Esta chuva pode ter provocado a lixiviação do produto fitossanitário e de seu metabólito ao longo do perfil do solo. No período de coleta até 96 horas (4 dias), houve uma estiagem, porém seguida de chuvas constantes (Anexo 2). Na hipótese de transbordamento do tabuleiro estudado (onde houve a aplicação), para os vizinhos, o risco de contaminação foi pequeno, ou não existiu, pois a concentração detectada na água laminar permaneceu estável.

Embora não se tenha determinado a qualidade da água neste experimento, não foi notada a presença de sólidos suspensos, os quais poderiam interferir na eficiência do produto

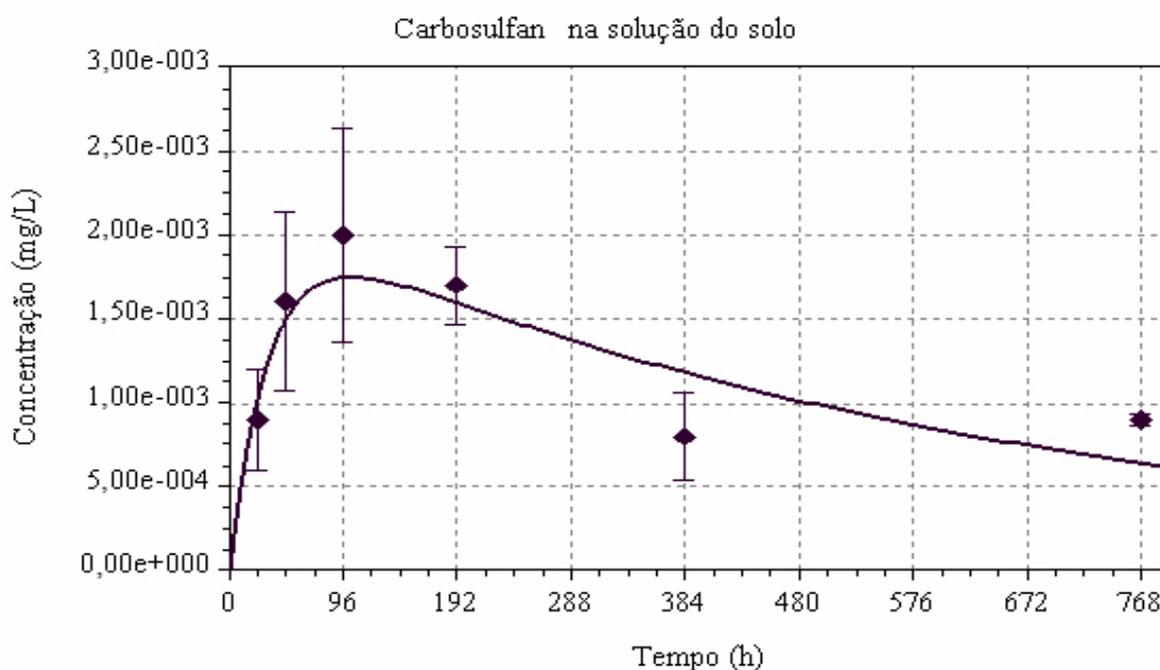
pelo transporte das moléculas (carbosulfan e carbofuran) adsorvidas aos mesmos juntamente com água para fora do tabuleiro.

As características físico-químicas do carbosulfan e carbofuran devem ser consideradas no estudo do comportamento e destino ambiental destes inseticidas. Assim, o coeficiente de partição ar-água é um indicador da volatilização de um produto fitossanitário a partir da superfície da água laminar e é obtida pela fórmula  $K_{aw} = \frac{P_v P_m}{SR(273+t)}$ , equação (35),

onde  $R=8,314\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\text{T}^{-1}$  é a constante dos gases,  $t$  é a temperatura ambiente,  $S$  ( $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ) é a solubilidade aquosa,  $P_m$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) é o peso molecular e  $P_v$  (Pa) é a pressão de vapor. Segundo a classificação de volatilidade (TRAPP e MATTHIES, 1998) os produtos fitossanitários com  $K_{aw} \leq 4,0 \times 10^{-6}$  não são voláteis no intervalo de temperatura ambiental. Neste caso, o carbofuran se classifica como não volátil devido a seu  $K_{aw}$  de  $1,23 \times 10^{-7}$ . Produtos fitossanitários com  $4,0 \times 10^{-6} < K_{aw} < 4,0 \times 10^{-4}$  têm volatilização controlada por difusão gasosa dependente da temperatura e da umidade e apresentam baixos percentuais de distribuição no ar, como é o caso do carbosulfan que apresenta  $K_{aw}$  igual  $2,06 \times 10^{-5}$ . Os produtos fitossanitários com  $K_{aw} \geq 4,0 \times 10^{-4}$  são provavelmente voláteis e podem apresentar altos percentuais de distribuição no ar (TRAPP e MATTHIES, 1998). Nestas condições, em temperaturas ambientais, o carbosulfan pode ser volátil a partir da superfície da água laminar, e o carbofuran não volatiliza da água laminar. Estas observações foram confirmadas por TEJADA e MAGALLONA (1985b) e DEUEL et al. (1979) para a volatilização do carbosulfan e o carbofuran, respectivamente.

### 4.3.2 Solução do solo

A figura 12 ilustra a evolução da concentração de carbosulfan na solução do solo descrita pela equação (61), com nível de significância de 0,67. Na solução do solo a 0-20 cm de profundidade, o tempo para a concentração máxima, a concentração máxima e a meia-vida do carbosulfan foram de 78 horas (3,4 dias), 0,0018 mg·L<sup>-1</sup> e 540 h (21 dias), respectivamente. A concentração máxima observada não representa risco de contaminação do lençol freático, pois este valor encontrado é muito baixo segundo a classificação de WEBER (1994) adaptada para solução do solo. Estes resultados podem ser explicados devido ao K<sub>oc</sub> alto e a solubilidade baixa em água, com tendência de se transferir ao solo. A solução do solo por sua vez apresentou valores médios do pH de 6,6 (tabela 12), valores que conferem tendência de estabilidade ao carbosulfan. A temperatura observada foi em média de 29,5°C, ao longo do período de amostragem (tabela 12), situando-se próxima dos valores encontrados na água laminar, cujos valores podem ter contribuído para a rápida degradação do produto fitossanitário.



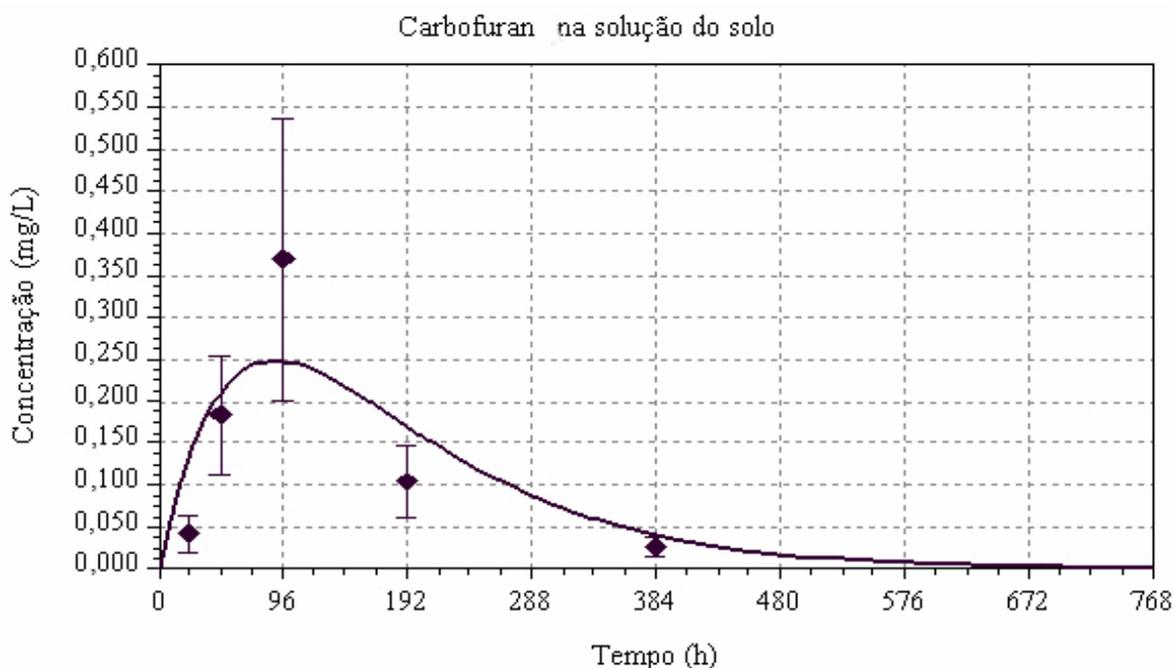
**Figura 12.** Evolução da média e do desvio padrão das concentrações de carbosulfan na solução do solo 0 a 20 cm de profundidade, no cultivo de arroz irrigado obtidas ao longo do período de amostragem.

**Tabela 12.** Valores de pH e temperatura da solução do solo na profundidade de 0-20 cm determinados ao longo do período de amostragem, em área de cultivo de arroz irrigado, no ano agrícola de 2002/2003.

parâmetro	pH						
	Tempo (horas)						
	0	24	48	96	192	384	768
Solução do solo	6,1	6,6	6,6	6,4	6,8	6,4	7,2
Solução do solo	Temperatura (Celsius, °C)						
	31,6	30,3	30,8	32,2	25,3	30,3	25,9

O critério do erro máximo  $ME$  pode ser usado para verificar a concordância entre os valores de concentrações do carbosulfan observados na solução do solo e os valores de concentrações do carbosulfan estimada pela equação (36). O critério do erro máximo é definido por  $ME = \max_{1 \leq k \leq n} |C_w^o(k) - C_w^s(k)|$  (LOAGUE et al., 1989), equação (37), onde  $C_w^o(k)$  ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) é a  $k$ -ésima observação da concentração do carbosulfan no solo e  $C_w^s(k)$  é a  $k$ -ésima concentração do carbosulfan estimada, e  $n$  é o número de observações. A estimativa será mais precisa quanto mais próximo de zero estiver o valor de  $ME$ . O valor de  $ME$  calculado com os valores de concentrações observadas e estimadas foram de  $1,88 \times 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$ , indicando uma forte concordância entre os valores observados e estimados pela equação (36).

A figura 13 ilustra a evolução da concentração do carbofuran na solução do solo a 0-20 cm de profundidade descrita pela equação (62), com o nível de significância de 0,85. Os valores obtidos da meia-vida, do tempo de concentração máxima e a concentração máxima do carbofuran foram de 240 h (10 dias), 92 h (3,8 dias) e  $0,2476 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente. O valor da concentração de resíduo máximo obtido pelas análises de resíduos do carbofuran na solução do solo pode ser considerado alto. É possível supor que concentrações similares ou ainda mais baixas possam ser encontradas em outras profundidades, pois apesar de apresentar solubilidade alta ( $320 \text{ mg L}^{-1}$ ) (TOMLIN, 2000), em comparação ao carbosulfan ( $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ ) (TOMLIN, 2000), pode ir se degradando ao longo do perfil do solo.

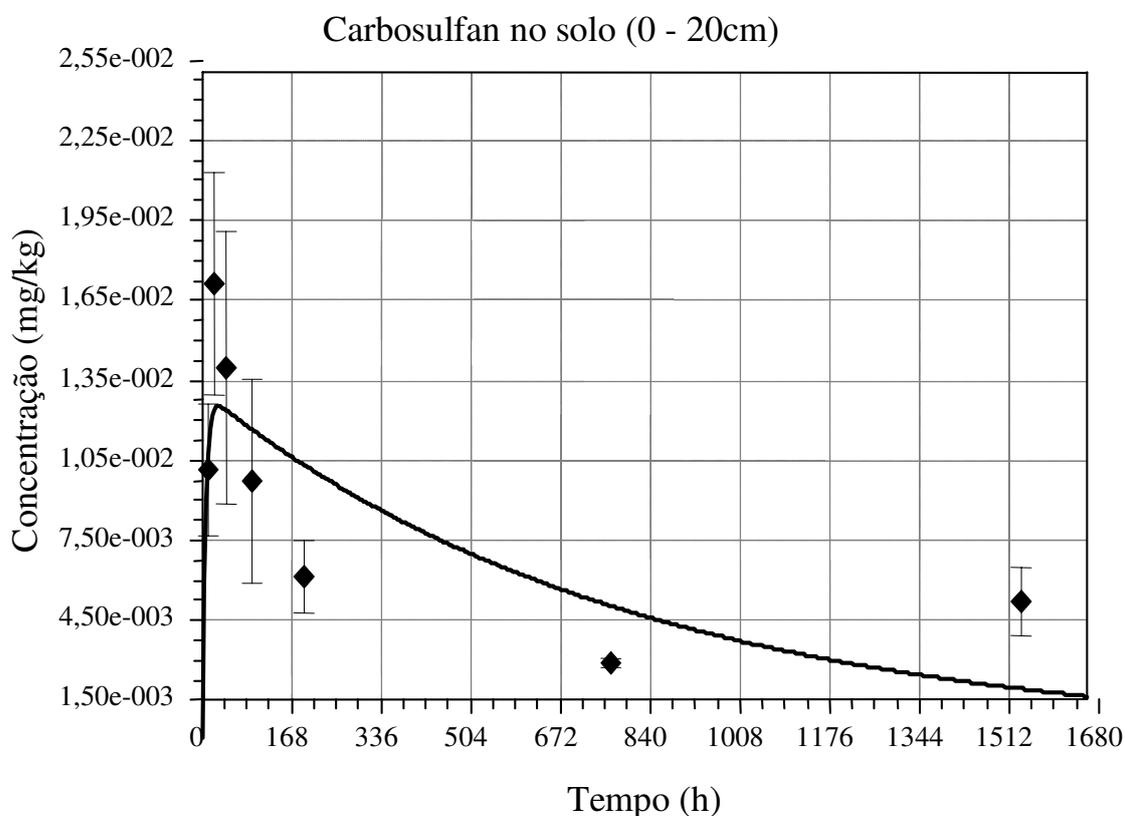


**Figura 13.** Evolução da média e do desvio padrão das concentrações de carbofuran na solução do solo 0 a 20 cm de profundidade, no cultivo de arroz irrigado obtidas ao longo do período de amostragem.

#### 4.3.3 Solo

A amostra de solo analisada antes da aplicação do carbofuran não foi detectada resíduo de carbofuran.

A figura 14 ilustra a cinética de evolução da concentração do carbofuran no solo na profundidade de 0-20 cm descrita pela equação (63), com nível de significância de 0,79. No compartimento solo, o tempo da concentração máxima, a concentração máxima e a meia-vida foram 30h (1,25 dia), 0,0125 mg kg<sup>-1</sup> e 593 h (25 dias), respectivamente. O resultado da meia-vida obtida neste experimento está de acordo com o calculado por TOMLIN (2000); em solo não inundado cultivado com couve, os valores encontrados por ROUCHAUD et al. (1990) ficaram acima (31 e 32 dias). A persistência do carbofuran no solo é pequena, conforme classificação de WEBER (1994).



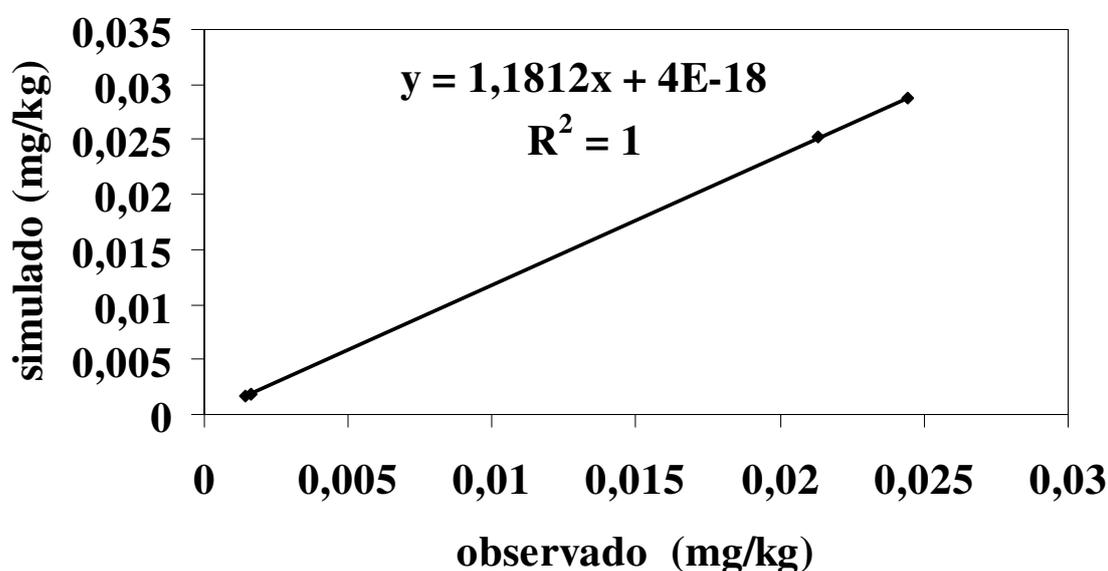
**Figura 14.** Evolução da média e do desvio padrão das concentrações de carbosulfan no solo a 0-20 cm de profundidade, no cultivo de arroz irrigado obtidas ao longo do período de amostragem.

Pode-se dizer que a dessorção ocorre de maneira relativamente rápida, em 100 segundos ou menos (LAVORENTI, 1996) porque os mecanismos são as forças de van der Waals e pontes de hidrogênio, conforme relata STEVERSON (1994). Estes mecanismos fazem a molécula ser adsorvida e dessorvida rapidamente, desencadeando a liberação do carbosulfan na solução do solo, este podendo ser degradado em carbofuran e/ou ser novamente adsorvido pela partícula do solo e matéria orgânica. Neste trabalho o teor de matéria orgânica foi de  $18 \text{ g dm}^{-3}$  e a fração de argila foi de  $251,50 \text{ g kg}^{-1}$ , sendo estes dois componentes provavelmente participantes nestes processos de sorção. Este mecanismo de adsorção-dessorção ocorreu no período de 25 dias, o que propiciou que a concentração do resíduo de

carbofuran não fosse tão alta na solução e, conseqüentemente, diminuindo o risco de contaminação do lençol freático. A superfície mineral das argilas presentes no solo a 0-20 cm de profundidade pode ter atuado também na hidrólise do carbosulfan, conforme mencionado por WEI et al. (2001).

Para estimar as concentrações do carbosulfan no solo a 0-20cm, foi utilizada a expressão  $C_{css} = \rho_s \theta C_{csss} + \theta C_{csss}$ , equação (36), onde  $C_{css}$  ( $mg\ kg^{-1}$ ) é a concentração do carbosulfan no solo,  $C_{csss}$  ( $mg\ L^{-1}$ ) é a concentração do carbosulfan na solução do solo e  $\theta$  é a fração volumétrica da água no solo. Os valores obtidos da concentração do carbosulfan no solo através das amostragens de campo e das análises geradas de resíduos, e os simulados (equação 36) mostraram-se concordes ( $R^2 = 1$ ), como pode ser observado na figura 15. Em função desses resultados, pode-se dizer que os dados obtidos no solo através dos resíduos e com o simulado através da equação (36) tiveram boa correlação.

### Carbosulfan no solo



**Figura 15.** Correlação dos resultados obtidos em campo e simulados dos níveis de carbosulfan no solo a 0-20 cm de profundidade, durante o período de amostragem.

Para o carbofuran não foi detectado resíduo no solo a 0-20 cm de profundidade. Este resultado concorda com os de SANTIAGO (2001) e não concorda com os de TEJADA e MAGALLONA (1985a) que obtiveram a meia-vida de 96 horas (4 dias). 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). O parâmetro pH do solo foi 4,2, condição considerada como meio estável para esta molécula, de acordo com o relato de SIDDARAMAPPA e SEIBER (1979), e instável para o carbosulfan, segundo SAHOO et al. (1990). Por este motivo seria provável encontrar o carbofuran no solo, fato que não foi observado. Deve ser lembrado que a determinação do pH foi realizada antes do solo ser inundado. Assim é provável que o pH do solo tenha sofrido um pequeno decréscimo quando ocorreu o alagamento da área de arroz conseqüente ao excesso de CO<sub>2</sub> e, posteriormente, houvesse aumento deste pH, atingindo valores próximos da neutralidade, consoante o relato de MORAES e FREITAS (1974). Esta variação do pH pode ter ocorrido na área após o alagamento, e em razão disto, e em função de um valor alto da CTC (73,73 mmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>), podem explicar o encontro de resíduo do carbosulfan adsorvido ao solo, ao longo do período de amostragem, e a ausência de carbofuran.

O coeficiente de sorção,  $K_{oc} = 8500 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  (KENAGA e GORING, 1980), do carbosulfan indica que este inseticida tem alta afinidade pela matéria orgânica e pela argila do solo, enquanto que o  $K_{oc} = 22 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  (HORNSBY et al., 1995) do carbofuran revela que este inseticida tem baixa afinidade pela matéria sólida do solo e alta afinidade pela água laminar e pela solução do solo. Como, em geral, o valor do  $\log k_{ow}$  é diretamente proporcional ao valor do  $\log k_{oc}$ , os valores do coeficiente de partição octanol-água e os valores do coeficiente de sorção explicam a baixa afinidade do carbosulfan e a alta afinidade do carbofuran pela água.

O potencial de lixiviação de um produto fitossanitário pode ser estimado por meio do 'groundwater ubiquity score', ou do índice GUS (GUSTAFSON, 1989), o qual inclui em seus cálculos, o valor do coeficiente de sorção e a meia-vida do produto fitossanitário no solo. O índice GUS é expresso por  $GUS = [4 - \text{Log}(K_{oc})] \times \text{Log}(t_{1/2})$ , equação (38), onde  $K_{oc}$  (mL·g<sup>-1</sup>) é o coeficiente de sorção e  $t_{1/2}$  (dias) é a meia-vida do produto fitossanitário no solo. A depender do valor numérico do índice GUS, o pesticida pode ser lixivante ( $GUS \geq 2,8$ ), não lixivante ( $GUS \leq 1,8$ ), ou ter lixiviação indeterminada ( $1,8 \leq GUS \leq 2,8$ ). Supondo-se que as

meias-vidas do carbosulfan e do carbofuran no solo são iguais às meias-vidas na solução do solo, os valores do índice GUS, calculados com os coeficientes de sorção, demonstram que o carbosulfan ( $GUS = 0,09$ ) é não lixiviante, e o carbofuran tem potencial de lixiviação indeterminada ( $GUS = 2,7$ ).

Outro parâmetro que pode indicar a mobilidade do produto fitossanitário é a determinação do coeficiente de partição ( $K_d$ ) entre a partícula do solo e a solução do solo. O  $K_d$  foi calculado utilizando a fórmula de BRIGGS (1981), dada por  $K_d = 0,0045 \times K_{ow}^{0,52} \times MO(\%)$ , equação (39).

O  $K_d$  do carbosulfan e do carbofuran foram 6,6 e 0,13 respectivamente. Os valores do  $K_d$  (6,6) e  $K_{ow}$  (1000) (TOMLIN, 2000) do carbosulfan, segundo BRIGGS (1981), representam um produto de baixa mobilidade, ou seja, um produto fitossanitário que tende a ser adsorvido pela partícula do solo; enquanto o carbofuran apresenta o  $K_d$  (0,13) e  $K_{ow}$  (33,11) (TOMLIN, 2000) que indicam ser de classe de mobilidade alta, ou seja, tende a ficar disponível na solução do solo.

Em razão do potencial de lixiviação do principal metabólito do carbosulfan, é recomendável mais estudo sobre o monitoramento de diferentes áreas e regiões do país, onde se planta esta cultura no sistema de irrigação por inundação.

#### **4.3.4 Planta e grão de arroz**

Na planta inteira os teores de resíduos do carbosulfan e carbofuran não foram detectados, contrastando com as considerações de TEJADA e MAGALLONA (1985a) e JINHE et al. (1989). Para os grãos de arroz, também não foram obtidos resíduos (níveis não detectáveis), estando assim estes resultados abaixo do máximo recomendado pela ANVISA (BRASIL, [200-]b; 2003). Neste experimento pode-se dizer que este produto fitossanitário e o seu metabólito respeitaram o padrão de segurança alimentar para o consumo humano.

Quanto à eficiência do carbosulfan no controle da larva da bicheira-da-raiz, (*Oryzophagus oryzae*) os resultados foram excelentes no controle, porque, na colheita, o produtor atingiu produtividade em torno de  $6000 \text{ kg ha}^{-1}$ . Índices acima ou iguais a este foram

atingidos pelos produtores de Santa Catarina em sistema de arroz irrigado, enquanto no Rio Grande do Sul a produtividade é de 4500 a 5000 kg ha<sup>-1</sup>.

Embora não se tenha determinado o teor de resíduo do carbosulfan e carbofuran na planta durante o período de amostragem, supõe-se que nos primeiros dias possa ter ocorrido pequena perda do compartimento planta para o ar, mediante o processo de gutação e exsudação na folha, conforme mencionado por SIDDARAMAPPA e WATARABE (1979), FERREIRA e SEIBER (1981) e TROTTER et al. (1991), pelo calor intenso ocorrido por ocasião das primeiras coletas. Outro processo é a lavagem da planta por meio da chuva, que deve ter ocorrido algumas horas após a aplicação do carbosulfan, em função da ocorrência de uma precipitação de 48 mm. Esta lavagem pode ter levado parte do carbosulfan e carbofuran presentes nas folhas e caules para o compartimento água, conforme observado por TEJADA e MAGALLONA (1985a). Outras precipitações ocorreram no período de 120 horas (5 dias) até 192 horas (8 dias) totalizando 93 mm índice pluviométrico. A concentração do carbosulfan e carbofuran deveria ser baixa, ou quase nula, na folhas e no caule em 192 horas (8 dias), pois a transferência para o compartimento água praticamente não deve ter ocorrido. Deve-se recordar que mesmo que o nível do produto fosse alto, ninguém consome a planta de arroz nesta forma.

#### **4.4 Modelo de fugacidade nível IV**

A figura 16 revela o estado de instabilidade da fugacidade simulada pelo modelo de fugacidade nível IV do carbofuran no ar, água laminar, planta de arroz e solo, respectivamente, após aplicação do carbofuran na água. A figura 17 indica o estado instável da concentração simulada pelo modelo de fugacidade nível IV do carbofuran no ar, água, planta de arroz e no solo após a aplicação do carbofuran na água laminar. A figura 17 mostra também a concentração de carbofuran obtida ao longo do tempo nos compartimentos água laminar e solo.

Nesta simulação, o tempo exigido para os valores da fugacidade ficarem em equilíbrio, ficou acima de 1000 horas. Observa-se, na figura 16, que a fugacidade diminuiu uniformemente em todos os compartimentos atingindo o nível de equilíbrio com valores de fugacidade ao redor de  $10^{-12}$  Pa. Na figura 17 pode-se constatar que a concentração do

carbofuran na água diminuiu, enquanto aumentava no ar, na planta de arroz e no solo, onde alcançou os valores máximos de concentração. A condição da simulação e as propriedades do carbofuran, como a solubilidade alta em água, pressão de vapor baixa, coeficientes de partição solo-água e octanol-água baixos podem explicar a curva. Vale ressaltar que a concentração do produto fitossanitário, em ordem decrescente, foi água>solo>planta de arroz>ar, respectivamente. O carbofuran aplicado apenas na água é transferido para os compartimentos planta de arroz e solo e, em menor grau para o ar.

O cálculo da capacidade de fugacidade no ar, água, planta de arroz e solo obtidas foram de  $4,04 \times 10^{-4}$ ,  $2,2 \times 10^4$ ,  $3,3 \times 10^4$ ,  $3,8 \times 10^4 \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$ , respectivamente, resultando em coeficientes de partição  $k_{aw} = 1,83 \times 10^{-8}$ ,  $k_{rw} = 1,52$  e  $k_{sw} = 1,75$ . O produto fitossanitário com  $k_{aw} \leq 4,0 \times 10^{-6}$  não volatiliza em de temperatura ambiental (TRAPP e MATTHIES, 1998). Sob estas condições o carbofuran se classifica como produto não volátil. Os resultados obtidos estão de acordo com DEUEL et al. (1979) para a volatilização do carbofuran.

O coeficiente de sorção do carbofuran no solo e o coeficiente de partição água-solo do carbofuran são  $k_{oc} = 0,022 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  e  $k_{sw} = 1,75$ , respectivamente, indicando afinidade baixa com as partículas sólidas do solo e alta afinidade com a água laminar e a solução do solo. O coeficiente de sorção do solo, coeficiente de partição octanol-água e a solubilidade em água explica a afinidade do carbofuran pela água e não pelo solo.

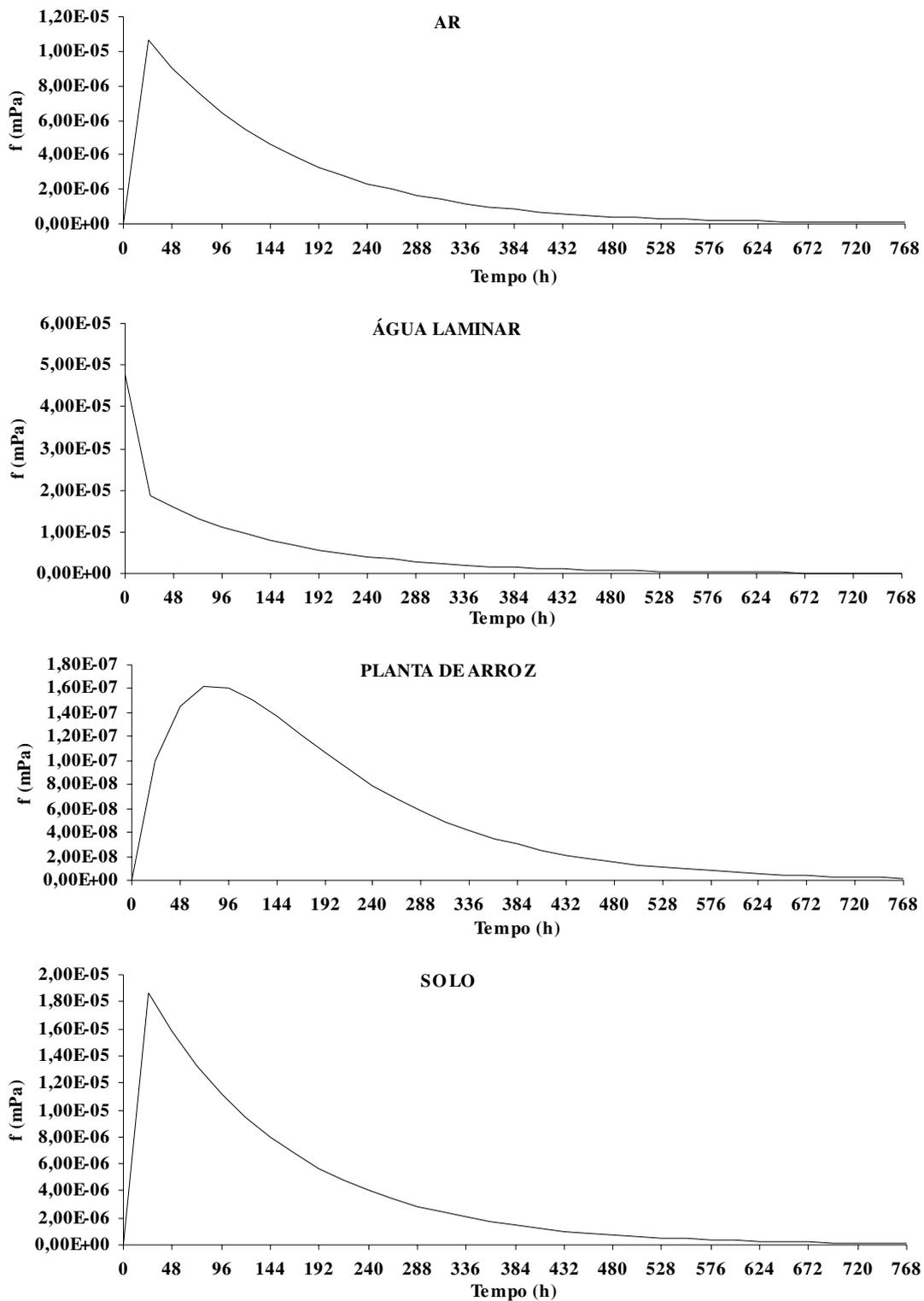
A translocação do carbofuran da raiz para o caule e para as folhas depende da penetração através dos poros das células endodérmicas da membrana do plasmalema da raiz para entrar no simplasto. De acordo com BRIGGS et al. (1982), a eficiência do processo é medida pelo fator de concentração do fluxo da transpiração (*TSCF*), expresso pela seguinte

$$\text{equação } TSCF = 0,784 \exp\left(-\left(\frac{\log k_{ow} - 1,78}{2,44}\right)^2\right), \text{ equação (40).}$$

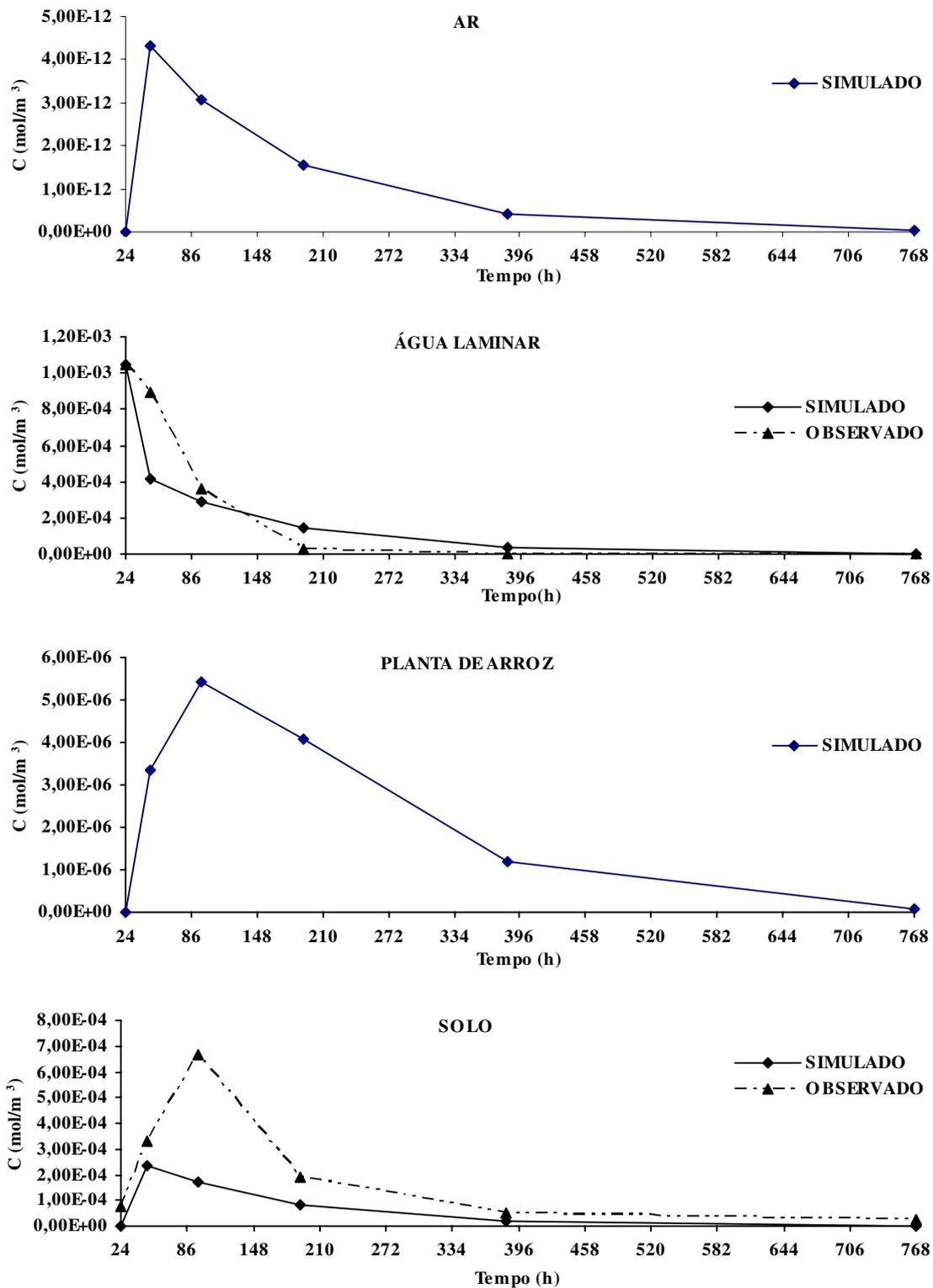
O *TSCF* mede o potencial do composto em migrar no sistema de xilema quando a absorção é pela raiz. A equação do *TSCF* admite valor ótimo para a permeabilidade da membrana para  $\log k_{ow}$  semelhante a 1,78, ou  $TSCF = 0,776$ . Os valores obtidos neste

trabalho de  $TSCF = 0,763$  e  $k_{rw} = 1,52$ , demonstram a alta capacidade de absorção do carbofuran pela planta de arroz.

Para validar a simulação do modelo de fugacidade nível IV, foi utilizado o critério do erro máximo ( $ME$ ) (LOAGUE et al., 1989) e a concentração do carbofuran na água laminar e solo. Este critério é dado por  $ME_i = \max_{1 \leq k \leq n} |C_i^o(k) - C_i^s(k)|$ , equação (36), onde  $C_i^o(k)$  é a concentração observada do carbofuran na água laminar ( $i = w$ ) ou solo ( $i = s$ ) no tempo  $k$ ,  $C_i^s(k)$  é a simulação da concentração do carbofuran na água laminar ou no solo no tempo,  $k$ , e  $n$  é o número de observações e de simulações da concentração do carbofuran na água laminar e no solo. A perfeita concordância entre os dados observados e o simulado se evidencia quando o valor de  $ME$  se aproxima de zero. O cálculo dos valores de  $ME_w$  e  $ME_s$  foram de  $6,4 \times 10^{-4}$  e  $5,2 \times 10^{-4}$ , respectivamente. Estes valores demonstram forte correspondência entre o observado e o simulado para a concentração do carbofuran na água laminar e no solo (figura 17). Conseqüentemente, o modelo de fugacidade nível IV pode prever, com razoável precisão, a concentração do carbofuran no ambiente. Como as concentrações no ar e na planta de arroz não foram analisadas neste estudo, não se pode chegar a uma conclusão de interesse quanto à predição da concentração do carbofuran nesses compartimentos; mas pode-se afirmar que as concentrações simuladas obtidas estão de acordo com as constatadas por outros pesquisadores (VENKATESWARLU et al., 1977; VENKATESWARLU e SETHUNATHAN, 1978; JINHE et al., 1989). Conseqüentemente, o modelo de fugacidade nível IV permite a estimativa ou antecipação do destino do produto fitossanitário em sistema de compartimentos ambientais.



**Figura 16.** Fugacidade do carbofuran no ar, na água, na planta de arroz e no solo simulado pelo modelo de fugacidade nível IV.



**Figura 17.** Concentração do carbofuran simulado no ar e na planta de arroz e simulado e observado na água e no solo pelo modelo de fugacidade nível IV.

## 5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente trabalho propiciaram concluir que:

✓ Em condição de campo, a persistência do carbosulfan e carbofuran na água laminar é muito baixa, e baixa na solução do solo. A persistência do carbosulfan no solo é baixa. Não foi detectado carbofuran neste compartimento.

✓ As moléculas estudadas atingiram concentrações máximas na água laminar acima dos limites de segurança adotados pelas agências de regulamentação internacionais para os humanos e para o meio ambiente.

✓ O modelo de fugacidade nível IV foi aplicado no estudo do destino ambiental do inseticida carbofuran. Este modelo mostrou-se viável na avaliação do comportamento do inseticida aplicado na cultura do arroz irrigado. A análise comparou os valores numéricos simulados com valores numéricos determinados experimentalmente, mediante as análises de resíduos nos compartimentos água e solo. Estes resultados mostraram forte correlação. O modelo de fugacidade nível IV foi apropriado para estimar, ou antecipar o destino do produto fitossanitário em uma avaliação de risco ambiental.

✓ O modelo de fugacidade nível IV demonstrou ser uma ferramenta de previsão da avaliação de risco ambiental na cultura de arroz irrigado, possível de ser utilizada com outros produtos fitossanitários, de forma simples de baixo custo e relativamente rápida.

## REFERÊNCIAS

ABAKERLI, Rosângela Blotta et al. Regras para nomenclatura dos nomes comuns dos agrotóxicos. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.13, p.29-36, jan/dez, 2003.

ACHIK, J.; SCHIAVON, M. Carbofuran transfer and persistence in drained agricultural soils related to their structure and adsorption properties. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v.18, p.83-92, 1989.

ALEXANDER, M. How toxic chemicals in soil? **Environmental Science & Technology**, Washington, v.29, n.11, p.2713-2717, 1995.

ALY, O.M.; EI-DIB, M.A. Studies of the persistence of some carbamate insecticide in the aquatic environment. In: GOULD, Robert F. (Ed.). **Fate of organic pesticides in the aquatic environment**. Washington: American Chemistry Society, 1972. chap.11, p.210-243.

AMBROSOLI, Roberto; NEGRE, Michele; GENNARI, Mara. Indications of the occurrence of enhanced biodegradation of carbofuran in some Italian soils. **Soil Biology and Biochemistry**, Aelmsford, v.28, n.12, p.1749-1752, 1996.

ANDERSSON, A.; PALSHEDEN, H. Multi-residue method for the analysis of pesticides in fruit and vegetables using ethyl acetate extraction, GPC clean-up and GC determination. In: **National Food Administration**. Pesticide analytical methods in Sweden. Uppsala: Rapport 17, 1998. p.9-14.

ANONYMOUS. Canada to ban two forms of carbofuran. **European Chemistry News**, v.65, n.1699, p.27, 1996a.

\_\_\_\_\_. Canada imposes carbofuran ban. **European Chemistry News**, v.65, n.1703, p.39, 1996b.

ANTÓN, F.A. et al. Carbofuran acute toxicity to freshwater algae and fish. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v.50, p.400-406, 1993a.

\_\_\_\_\_. Carbofuran acute toxicity to *Eisenia foetida* savigny earthworms. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v.50, p.407-412, 1993b.

ARROZ irrigado: **recomendações técnicas da pesquisa para o sul do Brasil**. Camboriú: SOSBAI, 2003. cap.3: Sistemas de cultivo e rotação de culturas, p.37-43.

ASSANTE-DUAH, Koli. **Risk assessment in environmental management: a guideline for managing chemical contamination problems**. Chichester: John & Sons, 1998. 551p.

AVALIAÇÃO de risco de agrotóxicos: **diretriz e conceitos básicos**. São Paulo: ILSI Brasil, 1999. 43p.

AZEVEDO, Débora de A.; GERCHON, Elaine; REIS, Éderson O. de. Monitoring of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in water from Paraíba do Sul river, Brazil. **Journal of The Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v.15, n.2, p.292-299, 2004.

BAILEY, Howard C et al. 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.

BARON, Ronald L. Carbamate insecticides. In: HAYES, Wayland Jr.; LAWS, Edward Jr. (Eds.). **Handbook of pesticide toxicology**. London: Academic Press. 1991. v.3, p.1125-1189.

BINTEIN, S.; DEVILLERS, J. Evaluating the environmental fate of atrazine in France. **Chemosphere**, Oxford, v.32, n.12, p.2441-2456, 1996.

BLACK, Alan L. et al. Selective toxicity of N-sulfenylated derivatives of insecticidal methylcarbamate esters. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v.21, n.5, p.747-751, 1973.

BOLLAG, J.M; LIU, S.Y. Biological transformation processes of pesticides. In: CHENG, H.H; BAILEY, G.W; GREEN, R.E; SPENCER, W.F. (Eds.) **Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, 1990. chap.6, p.169-211.

BOTTON, Marco; CARBONARI, Jairo João; MARTINS, José Francisco da Silva. Eficiência de métodos de aplicação de inseticidas no controle de *Oryzophagus oryzae* (Costa Lima, 1936) (Coleoptera: Curculionidae) na cultura do arroz irrigado. **Pesquisa Agropecuária Gaúcha**, Porto Alegre, v.5, n.1, p.71-75, 1999.

BOYCE, W.E., DI PRIMA, R.C. **Equações Diferenciais Elementares e Problemas de Valores de Contorno**. Rio de Janeiro: LTC, 1994.

BRASIL. Lei nº 7802, de 11 junho de 1989. 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 das embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Disponível em: <<http://e-legis.bvs.br/leisref/public/search.php>>. Acesso em: 05 maio 2004.

\_\_\_\_\_. Decreto nº 98816, de 11 de janeiro de 1990. Regulamenta a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Legislação federal de agrotóxicos e afins. Brasília: Ministério da Agricultura, Departamento de Defesa e Inspeção Vegetal. 1998. p.15-53.

\_\_\_\_\_. Decreto nº 4074, de 04 de janeiro de 2002. Regulamenta a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Disponível em: Disponível em: <<http://e-legis.bvs.br/leisref/public/showAct.php>>. Acesso em: 05 maio 2004.

\_\_\_\_\_. Ministério da Saúde; Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. SIA - Sistema de Informações sobre Agrotóxicos. [200-]a. Disponível em: <[http://www4.anvisa.gov.br/AGROSIA/asp/frm\\_dados\\_agrotoxico.asp?iVarAux=1&MarcaCod=249](http://www4.anvisa.gov.br/AGROSIA/asp/frm_dados_agrotoxico.asp?iVarAux=1&MarcaCod=249)> Acesso em: 03 mar. 2005.

\_\_\_\_\_. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Índice monográfico do C06-Carbofurano. [200-]b. p.86-87. Disponível em:

<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/monografias.pdf>>. Acesso em: 05 maio 2004.

\_\_\_\_\_. Resolução - RE nº 161, de 28 de agosto de 2003. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 29 ago. 2003. Disponível em: <[http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/re/161\\_03re\\_3.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/re/161_03re_3.htm)>. Acesso em: 05 maio 2004.

BRIGGS, G.G. Theoretical and experimental relationship between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bio-concentration factors, and the parachlor. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Easton, v.29, p.1050-1059, 1981.

BRIGGS, G.G.; BROMILOW, R.H.; EVANS, A.A. Relationship between lipophilicity and root uptake and translocation of non-ionised chemicals by barley. **Pesticide Science**, Oxford, v.13, p.495-504, 1982.

BRU, Rafael; CARRASCO, José Maria; PARAÍBA, Lourival Costa. Unsteady state model by a dynamic control system. **Applied Mathematical Modeling**, Guildford, v.22, p.485-494, 1998.

CAIN, R.B; HEAD, I.M. Enhanced degradation of pesticides: its biochemical and molecular biological basis. In: Walker Allan. (Ed.). **Pesticides in soils and water: current perspectives**. Proceedings of symposium organized by The British Crop Protection Council (BCPC), Coventry, University of Warwick, Monograph n.47. 1991. p.23-40 (series 63295042).

CALAMARI, D.; VIGHI, M.; BACCI, E. The use of terrestrial plant biomass as a parameter in the fugacity model. **Chemosphere**, v.16, n.10-12, p.2359-2364, 1987.

CALIFORNIA. California Environmental Protection Agency. Air Resources Board. **Apendices for the report for the application and ambient air monitoring of chlorpyrifos (and the oxon analogue) in tulture country during Spring/Summer, 1996**. [s.L.], 1998. 128p. Project nº C96-04 (Ambient), C96-040 (Application). Disponível em: <<http://www.cdpr.ca.gov/docs/empm/pubs/tac/tacpdfs/chlrpfsa.pdf>>. Acesso em: 04 nov. 2004.

CAMARGO, O.A de et al.. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônômico de Campinas**. Campinas: IAC, 1986. 94p. (IAC, Boletim Técnico, 106).

CAMARGO, Lilia M. Paiva Castro de A. Gorgulhos aquáticos de arroz – caracterização e controle. **Lavoura Arrozeira**, Porto Alegre, v.44, n.395, mar./abr., 1991.

CAMPER, N.D; FLEMING, Michelle M; SKIPPER H.D. Biodegradation of carbofuran in pretreated and non-pretreated soils. **Bulletin Environment Contamination and Toxicology**, New York, v.39, p.571-578, 1987.

CAMPFENS, J.; MACKAY, D. Fugacity-based model of BCP bioaccumulation in complex aquatic food webs. **Environmental Science & Technology**, Washington, v.31, p.577-583, 1997.

CARBONARI, Jairo João. **Associação entre os fatores químicos de cultivares de arroz e *Oryzophagus oryzae* (Costa Lima) (Col.: Curculionidae)**. 90p. Tese (Doutorado em Entomologia Agrícola) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000.

CARSON, Rachel. **Silent Spring**. London: Penguin Books, 2000. 323p.

CHAUDHRY, G Rasul; ALI, A.N. Bacterial metabolism of carbofuran. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v.54, n.6, p.1414-1419, 1988.

CHAUHAN, L.K.S. et al. Induction of chromosome aberrations, micronucleus formation and sperm abnormalities in mouse following carbofuran exposure. **Mutation Research**, Amsterdam, v.465, p.123-129, 2000.

CHIRON, S. et al. Automated sample preparation for monitoring groundwater pollution by carbamate insecticides and their transformation products. **Journal of AOAC International**, Gaithersburg, v.28, n.6, p.1346-1352, 1995.

CONTAMINAÇÃO. In: ART, Henry W. (ed). **Dicionário de ecologia e ciências ambientais**. Tradução de Mary Amazonas Leite de Barros. 2.ed. São Paulo: Unesp; Companhia MelhoramentoS, 2001. p.124.

COUSINS, T.; MACKAY, D. Strategies for including vegetation compartments in multimedia models. **Chemosphere**, Oxford, v.44, p.643-654, 2001.

COWAN, Cristina E. et al. **The multi-media fate model**: a vital tool for predicting the fate of chemicals. Danvers: SETAC, 1995. 79p.

CREPEAU, Kathryn L.; KUIVILA, Kathryn M. Rice pesticide concentrations in the Colusa basin drain and the Sacramento river, California, 1990-1993. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.29, n.3, p.926-935, may/Jun., 2000.

DAS, Amal Chandra et al. Influence and persistence of phorate and carbofuran insecticides on microorganisms in rice field. **Chemosphere**, Oxford, v.53, p.1033-1037, 2003.

DECOURSEY, DONN G. Developing models with more detail: do more give more truth? **Weed Technology**, Champaign, v.6, n.3, p.709-715, Jul./Sept., 1992.

DEUEL, L.E.JR.; 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.

DEPARTMENT OF PESTICIDE REGULATION (DPR), Environmental Fate of Carbofuran, Summer Evert, Environmental Monitoring Branch, Sacramento, Ca, 15p. 2004.  
<http://www.cdpr.ca.gov/docs/empm/pubs/fatememo/carbofuran.pdf>

DZANTOR, E.K; FELSOT, A.S. Soil difference in the biodegradation of carbofuran and trimethacarb following pretreatment with these insecticides. **Bulletin of Environment Contamination and Toxicology**, New York, v.45, p.531-537, 1990.

ECOSSISTEMA. In: ART, Henry W. (ed). **Dicionário de ecologia e ciências ambientais**. Tradução de Mary Amazonas Leite de Barros. 2.ed. São Paulo: Unesp; Companhia Melhoramentos, 2001. p.175.

EDWARDS, Daniel E; KREMER, Robert J; KEASTER, Armon J. Characterization and growth response of bacteria in soil following application of carbofuran. **Journal of Environment Science and Health**, New York, v.B27, n.2, p.139-154, 1992.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Ground Water & Drinking Water. **Technical Factsheet on: CARBOFURAN**. Disponível em:  
<<http://www.epa.gov/safewater/dwh/t-soc/carbofur.html>>. Acesso em: 26 maio 2004.

EUROPA. Gateway to the Europa Union. Activities of the European Union. Environment. **Drinking water directive**. 2003. Disponível em: <[http://europa.eu.int/comm/environment/water/water-drink//index\\_en.html](http://europa.eu.int/comm/environment/water/water-drink//index_en.html)>. Acesso em: 09 ago. 2004.

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: 01 mar. 2004.

EXTOXNET. 1996. **Extension toxicology pesticides information profiles**. Disponível em: <<http://www.ace.orst.edu>>. Acesso em: 04 maio 2004.

FAHMY, Mohamed A.H. et al. The selective toxicity of new N-phosphorothioylcarbamate esters. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v.18, n.5, p.793-796, 1970.

FELSOT, A.; WILSON, J. Adsorption of carbofuran and movement on soil thin layers. **Bulletin of Environmental Contamination Toxicology**, New York, v.24, p.778-782, 1980.

FELSOT, A; MADDOX, J.V; BRUCE, W. Enhanced microbial degradation of carbofuran in soil with histories of furadan use. **Bulletin of Environment Contamination and Toxicology**, New York, v.26, p.781-788, 1981.

FELSOT, Allan S; SHELTON, Daniel R; Enhanced biodegradation of soil pesticides: interactions between physicochemical processes and microbial ecology. **Soil Science Society of America**, Madison, v.13, 227-251, 1993.

FERREIRA, Geraldo A.; SEIBER, James N. Volatilization and exudation losses of three n-methylcarbamate insecticides applied systemically to rice. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v.29, p.93-99, 1981.

FILIZOLA, Heloisa Ferreira; FERRACINI, Vera Lúcia; SANS, Luis Marcelo Aguiar; GOMES, Marco Antônio Ferreira; FERREIRA, Celso João Alves. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em águas superficial e subterrânea na região de Guaíra. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.37, n.5, p.659-667, maio, 2002.

FMC. **Material safety data sheet**. Disponível em: [Msds.fmc.com/msds/763t9nb.htm](http://Msds.fmc.com/msds/763t9nb.htm). Acesso em: 18 dez. 2000.

FMC. **Manual de produtos**. Brasil, 1997. 259p.

FNP – CONSULTORIA & COMÉRCIO. **Agriannual 2004**: anuário da agricultura brasileira. São Paulo, 2004. 542p.

FOLONI, L.L. Avaliação da periculosidade ambiental segundo a nova proposta do Ibama. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 21, 1997, Caxambu. **Palestras e Mesas Redondas...** Caxambu: Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, 1997. p.175-189.

\_\_\_\_\_. New weed management systems in no till irrigated rice aiming to improve red rice control. In: BRIGHTON CROP PROTECTION CONFERENCE – WEEDS, 1999, Brighton. **Proceeding of an International Conference of BCPC**. Farnham Surrey: British Crop Protection Council, 1999. v.1. p.369-372.

\_\_\_\_\_. Impacto ambiental do uso de herbicidas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 22, 2000, Londrina. **Palestra...** Londrina: Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, 2000. p.49-91.

\_\_\_\_\_. Impacto sobre o meio ambiente plantio direto. In: SIEMBRA DIRECTA EN EL CONO SUR, 2001, Montivideo. **Documentos...** Montevideo: Procisur, 2001. p.19-42.

FUHREMANN, T.W.; LICHTENSTEIN, E.P. A comparative study of the persistence, movement, and metabolism of six carbon-14 insecticides in soils and plants. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v.28, p.446-452, 1980.

GEBLER, Luciano; SPADOTTO, Cláudio A. Comportamento ambiental dos herbicidas. In: VARGAS, Leandro; ROMAN, Erivelton Scherer. (Eds.). **Manual de manejo e controle de plantas daninhas**. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2004. p.57-104.

GIRI, Sarbani et al. Induction of sister chromatid exchanges by cypermethrin and carbosulfan in bone marrow cells of mice in vivo. **Mutagenesis**, v.18, n.1, p.53-58, 2003.

GRIDELET, D. de Saint Georges; LÉONARD, A.; LEBRUN, Ph. Cytogenetic effects of carbofuran in mammals. **Mutation Research**, Amsterdam, v.97, p.244-245, 1982.

GRUBER S.J.; MUNN, M.D. Organophosphate and carbamate insecticides in agricultural waters and cholinesterase (ChE) inhibition in common carp (*Cyprinus carpio*). **Archives of Environmental Contamination, and Toxicology**, New York, v.35, p.391-396, 1998.

GUPTA, Ramesh C.; Carbofuran Toxicity. **Journal of Toxicology and Environmental Health**, New York, v.43, p.383-418, 1994.

GUSTAFSON, D.I.; Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, New York, v.8, p.339-357, 1989.

HEAD, Ian M; CAIN, Ronald B; SUETT, David L. Characterization of a carbofuran-degrading bacterium and investigation of the role of plasmids in catabolism of the insecticide carbofuran. **Archives of Microbiology**, Berlin, v.158, p.302-308, 1992.

HIRAHARA, Y.; NAKAMURO, K.; SAYATO, Y. Studies on behaviours of decomposition of pesticides in environment. Water Resources Abstracts. (1997). Disponível em: <[www.portadapesquisa.com.br](http://www.portadapesquisa.com.br)>. Acesso em: 10 abr. 2004.

HORNSBY, A.G.; WAUCHOPE, R.D.; HERNER, A.E. **Pesticides properties in the environment**. New York: Springer Verlag, 1996. 227p.

JARAMILLO, R.; BOWEN, W.; STOORVOGEL, J. J. Carbofuran presence in soil... Carchi, Ecuador. In: CIP Program Report 1999-2000. Quito: [Centro Internacional de la papa], [2000?]. p.355-360. Disponível em: <<http://www.tradeoffs.montana.edu/pdf/44carchi.pdf>>. Acesso em: 01 mar. 2004.

JINHE, S.; JIANYING, G.; ZIYUAN, C. Fate of carbofuran in model rice/fish ecosystems. **Pesticide Science**, Oxford, v.26, p.147-157, 1989.

JOHNSON, W.G.; LAVY, T.L. In-situ dissipation of benomyl, carbofuran, thiobencarb, and triclopyr at three soil depths. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.23, p.556-562, May/Jun., 1994.

\_\_\_\_\_. Persistence of carbofuran and molinate in flooded rice culture. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.24, p.487-493, May/Jun., 1995.

JONES, Russell L. Use of modeling in developing label restrictions for agricultural chemicals. **Weed Technology**, Champaign, v.6, n.3, p.683-687, Jul./Sept., 1992.

KALE, S.P.; MURTHY, N.B.K.; RAGHU, K. Effect of carbofuran, carbaryl, and their metabolites on the growth of *Rhizobium sp* and *Azotobacter chroococcum*. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v.52, p.769-772, 1989.

KAMRIN, Michael A. Appendix C. In: **Pesticide profiles: toxicity, environmental impact, and fate**. New York: Lewis Publishers, 1997. p.663-674.

KARNS, Jefferey S; TOMASEK, Paul H. Carbofuran hydrolase – purification and properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v.39, p.1004-1008, 1991.

KARPOUZAS, Dimitrios G. et al. The effect of initial concentration of carbofuran on the development and stability of its enhanced biodegradation in top-soil and sub-soil. **Pest Management Science**, Sussex, v.57, p.72-81, 2001.

KAUR, Kamaldeep; DHAWAN, Asha. Variable sensitivity of *Cyprinus carpio* eggs, larvae, and fry to pesticides. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v.50, p.593-599, 1993.

KEARNEY, Philip C; KARNS, Jefferey S. Microbial metabolism. In: BIGGAR, James W; SEIBER, James N. (Eds.). **Fate of Pesticides in the environment**: proceedings of technical seminar. Oakland, CA: University of California. 1987. chap.10, p.93-101 (Publication 3320).

KENAGA EE, GORING CA. Relationship between water solubility, soil sorption, octanol-water partitioning, and concentration of chemicals in biota. In: EATON, J.G; PARRISH P.R.; HENDRICKS, A.C. (Eds.). Philadelphia: American Society for Testing and Materials. 1980. p.78-115.

KHAN, S.U. Bound pesticide residues in soil and plant. **Residue Reviews**, New York, v.84, p.1-25, 1982.

KINOSHITA, Yoshiro; FUKUTO, T. Roy. Insecticidal properties of N-sulfonyl derivatives of propoxur and carbofuran. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v.28, p.1325-1327, 1980.

KOPRIVNJAK, J.F.; POISSANT, L. Evaluation and application of a fugacity model to explain the partitioning of contaminants in the St. Lawrence river. **Water, Air Soil Pollution**, Dordrecht, v.97, n.3-4, p.379-395, 1997.

KOSKINEN, W.C.; HARPER, S.S. The retention process: mechanisms. In: CHENG, H.H.; BAILEY, G.W.; GREEN, R.E.; SPENCER, W.F. (Eds.). **Pesticides in the soil environmental: processes, impacts, and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, 1990. chap.3, p.51-77. (SSSA Book Series, 2).

KOTAKA, Elia T.; ZAMBRONE, Flávio A. Duque. **Contribuições para a construção de diretrizes de avaliação do risco toxicológico de agrotóxicos**. São Paulo: ILSI Brasil, 2001. 157p.

LALAH, J.O.; WANDIGA, S.O.; DAUTERMAN, W.C. Mineralization, volatilization, and degradation of carbofuran in soil samples from Kenya. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v.56, p.37-41, 1996.

LARINI, L. Inseticidas organossintéticos. In: **Toxicologia dos praguicidas**. 1. Ed. São Paulo: Editora Manole Ltda. 1999. cap.3, p.19-91.

LAVORENTI, A. Comportamento dos herbicidas no meio ambiente. In: WORKSHOP SOBRE BIODEGRADAÇÃO. Campinas, 1996, Jaguariúna. **Anais...** Jaguariúna: Embrapa-CNPMA, p.81-115, 1996.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGINATO, J.B. Comportamento de pesticidas em solos – fundamentos. **Tópicos da Ciência do Solo**, v.3, p.291-334, 2003.

LEPPERT, Bruce C. et al. Determination of carbosulfan and carbofuran residues in plants, soil, and water by gas chromatography. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v.31, n.2, p.220-223, 1983.

LEVITAN, L.; MERWIN, I.; KOVACH, J. Assessing the relative impacts of agricultural pesticides: the quest for a holistic method. **Agriculture, Ecosystems and Environmental**, Amsterdam, v.55, p.153-168, 1995.

LEWIS, Gilbert Newton. The law of physico-chemical change. **Proceedings of the American Academy**, v.37, p.49-69, 1901.

LIM, R.P.; ABDULLAH, M.F.; FERNANDO, C.H. Ecological studies of cladocera in the ricefields of Tanjung Karang, Malaysia, subjected to pesticide treatment. **Hydrobiologia**, The Hague, v.113, p.99-103, 1984.

LIXIVIAÇÃO. In: ART, Henry W. (ed). **Dicionário de ecologia e ciências ambientais**. Tradução de Mary Amazonas Leite de Barros. 2.ed. São Paulo: Unesp; Companhia Melhoramentos, 2001. p.325.

LOAGUE, K., YOST, R.S., GREEN, R.E., LIANG, T.C. Uncertainty in a leaching assessment for Hawaii. **Journal of Contamination Hydrology**, Amsterdam, v.4, p.139-161, 1989.

LYMAN, W.J.; REEHL, W.F.; ROSENBLAU, H.D. **Handbook of chemical property estimation methods**. Washington: American Chemical Society. 1982. 599p.

MABURY, Scott A.; CROSBY, Donald G. Pesticides reactivity toward hydroxyl and its relationship to field persistence. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v.44, p.1920-1924, 1996.

MACDONALD, I.A.; GILLIS, N.A. **Determination of residual concentrations of carbofuran, carbosulfan and 3-hydroxy carbofuran in tobacco**. FMC EUROPE S.A.. Brussels, 1989. 22p.

MACHADO, S.L.O. Controle de plantas invasoras. In: Encontro sobre os principais problemas da lavoura de arroz, 1991, Santa Maria. **Anais...** Santa Maria: UFSM, p.69-104, 1991.

MACKAY, Donald. Finding fugacity feasible. **Environmental Science & Technology**, Washington, v.13, n.10, p.1216-1223, Oct., 1979.

MACKAY, Donald; PATERSON, Sally. Calculating fugacity. **Environmental Science & Technology**, Washington, v.15, n.9, p.1006-1014, Sept., 1981.

\_\_\_\_\_. Fugacity revisited. **Environmental Science & Technology**, Washington, v.16, n.12, p.654-660, 1982.

MACKAY, DONALD **Multimedia environmental models: the fugacity approach**. Michigan: Lewis Publishers. 1991. 257p.

MACKAY, Donald; PATERSON, Sally. Evaluating the multimedia of organic chemicals: a level III fugacity model. **Environmental Science & Technology**, Washington, v.25, n.3, p.427-436, 1991.

MACKAY, D.; PATERSON, S.; SHIU, W.Y. Generic models for evaluating the regional fate of chemicals. **Chemosphere**, Oxford, v.24, n.6, p.695-717, 1992.

MACKAY, Donald et al. Assessment of chemical fate in the environment using evaluative, regional and local-scale models: illustrative application to chlorobenzene and linear alkylbenzene sulfonates. **Environmental Toxicology and Chemistry**, New York, v.15, n.9, p.1638-1648, 1996a.

MACKAY, D. et al. Assessing the fate of new and existing chemicals: a five-stage process. **Environmental Science & Technology**, Washington, v.15, n.9, p.1618-1626, 1996b.

MacRAE, Ian C. Microbial metabolism of pesticides and structurally related compounds. **Residues Reviews**, New York, v.109, p.1-67, 1989.

MADUN, Y.A.; FREED, V.H. Impact of pesticides on the environment. In: CHENG, H.H; BAILEY, G.W; GREEN, R.E; SPENCER, W.F. (Eds.). **Pesticides in the soil environmental: processes, impacts, and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, 1990. chap.12, p.429-466. (SSSA Book Series, 2).

MANSOUR, M. et al. Experimental approaches to studying the photostability of selected pesticides in water and soil. **Chemosphere**, Oxford, v.35, n.1/2, p.39-50, 1997.

MARCHEZAN, Enio. Arroz vermelho: caracterização, prejuízos e controle. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.24, n.2, p.415-421, 1994.

MARCHEZAN, Enio et al. Controle do arroz vermelho. In: GOMES, Algenor da Silva; JÚNIOR, Ariano Martins de Magalhães. (Eds.). **Arroz irrigado no sul do Brasil**. Brasília: Embrapa Informações Tecnológicas. 2004. cap.16, p.547-577.

MARSDEN, Paul J.; KUWANO, Eichi; FUKUTO, T. ROY. Metabolism of carbosulfan [2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl(di-n-butylaminothio)methylcarbamate] in the rat and house fly. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, San Diego, v.18, p.38-48, 1982.

MARTINS, J.F.S. Contribuição da pesquisa para a solução dos problemas entomológicos da cultura do arroz irrigado na Região Sul do Brasil, na década de 80. In: REUNIÃO NACIONAL DE PESQUISA DE ARROZ, 4, 1990, Goiânia. **Anais...** Goiânia: EMBRAPA-CNPAF, 1990. p.39.

MARTINS, José F. da S.; BOTTON, Marcos.; CARBONARI, Jairo J. Efeito de inseticidas no tratamento de sementes e na água de irrigação no controle de *Oryzophagus oryzae* (COSTA LIMA), em arroz irrigado. **Revista Brasileira de Agrociência**, Pelotas, v.2, n.1, p.27-32, jan-abr., 1996. Disponível em: <<http://www.ufpel.tche.br/faem/agrociencia/v2n1/artigo05.pdf>>. Acesso em: 27 abr. 2004.

MARTINS, José Francisco da Silva; GRÜTZMACHER, Anderson Dionei; CUNHA, Uemerson Silva da. Descrição e manejo integrado de insetos-praga em arroz irrigado. In: GOMES, Algenor da Silva; JÚNIOR, Ariano Martins de Magalhães. (Eds.). **Arroz irrigado no sul do Brasil**. Brasília: Embrapa Informações Tecnológicas. 2004. cap.19, p.635-675.

MATLAB. **The Student Edition of MATLAB**. MathWorks, Inc., Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ., 1992. 355p.

MATTOS, Maria Laura Turino et al. Coleção de culturas de bactérias degradadoras de pesticidas na Embrapa Clima Temperado. **Agropecuária Clima Temperado**, Pelotas, v.3, n.2, p.261-268, 2000.

MATTOS, Maria Laura Turino et al. Bactérias degradadoras em solo tratado com carbofuran no ecossistema de arroz irrigado. In: ANAIS DO CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, 2, 2001, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: Instituto Rio Grandense do Arroz, 2001a. p.781-783.

MATTOS, Maria Laura Turino et al.. Comportamento ambiental do inseticida carbofuran em ecossistema de arroz irrigado. In: ANAIS DO CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, 2, 2001, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: Instituto Rio Grandense do Arroz, 2001b. p.789-791.

\_\_\_\_\_. Dissipação do carbofuran na água e no sedimento em ecossistema de arroz irrigado. In: ANAIS DO CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, 2, 2001, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: Instituto Rio Grandense do Arroz, 2001c. p.798-801.

MATTOS, M.L.T.; DESCHAMPS, F.C.; PETRINI, J.A. Monitoramento ambiental de pesticidas em águas de lavouras de arroz irrigado no sistema pré-germinado. In: ANAIS DO

CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, 3, 2003, Itajaí. **Anais...** Itajaí, 2003. p.697-699.

MOHAPATRA, Soudamini; AWASTHI, M.D. Enhancement of carbofuran degradation by soil enrichment cultures, bacterial cultures and by synergistic interaction among bacterial cultures. **Pesticide Science**, London, v.49, p.164-168, 1997.

MORA, A. et al. Persistence and degradation of carbofuran in spanish soil suspensions. **Chemosphere**, Oxford, v.32, n.8, p.1585-1598, 1996. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal>>. Acesso em: 27 fev. 2004.

MORAIS, José Francisco V.; FREIRE, Cláudio José S. Variação do pH, da condutividade elétrica e da disponibilidade dos nutrientes nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio e magnésio em quatro solos submetidos à inundação. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. Série Agronomia, Brasília, v.9, p.35-43, 1974.

MOREIRA, M.R.S.; MUCCI, J.L.N.; ABAKERLI, R.B. Monitoramento dos resíduos de carbofurano em área de produção de arroz irrigado – Taubaté, São Paulo. **Arquivos do Instituto Biológico**, São Paulo, v.71, n.2, p.221-226, abr./jun., 2004.

MULBRY, Walter W; EATON, Richard W. Purification and characterization of the n—methylcarbamate hydrolase from *Pseudomonas* strain CRL-OK. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v.57, n.12, p.3679-3682, Dec., 1991.

NICOLELLA, Gilberto. **Risco de contaminação do lençol freático, pelo herbicida tebuthiuron em cultura de cana-de-açúcar, utilizando-se o simulador CMLS**. 168p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

NICOSIA, S.; CARR, N.; GONZÁLES, D.A.; ORR, M.K. Off-field movement and dissipation of soil-incorporated carbofuran from three commercial rice fields. **Journal of Environment Quality**, Madison, v.20, p.532-539, 1991.

NORBERG-KING, Teresa J. et al. Application of toxicity identification evaluation procedures to the ambient waters of the Colusa basin drain, California. **Environmental Toxicology and Chemistry**, New York, v.10, p.891-900, 1991.

OLIVEIRA, J.B.; CAMARGO, M.N.; CALDERANO FILHO, B. **Mapa pedológico do Estado de São Paulo**. Embrapa Solos. IAC. Campinas, 1999. 64p.

OLIVEIRA, Maurílio Fernandes. Comportamento de herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA JR, Rubem Silvério; CONSTANTIN, Jamil. (Coord.). **Plantas daninhas e seu manejo**. Guaíba: Livraria e Editora Agropecuária Ltda. 2001. cap.10, p.315-355.

OXIDAÇÃO. In: ART, Henry W. (ed). **Dicionário de ecologia e ciências ambientais**. Tradução de Mary Amazonas Leite de Barros. 2.ed. São Paulo: Unesp; Companhia Melhoramentos, 2001. p.387.

PARAÍBA, Lorival Costa. **Modelización de la fugacidad mediante sistemas dinámicos discretos**. 199p. Tesis (Doctoral en Ciencia Matemática) - Universidad Politécnica de Valência, Valência, 1999.

PARAÍBA, L.C.; CARRASCO, J.M.; BRU, R. Level IV fugacity model by a continuous time control system. **Chemosphere**, Oxford, v.38, n.8, p.1763-1775, 1999.

PATERSON, Sally; MACKAY, Donald. A model of organic chemical uptake by plants from soil and the atmosphere. **Environmental Science & Technology**, Washington, v.28, n.13, p.2259-2266, 1994.

PEREIRA, U.J. O arroz no mundo. **Lavoura Arrozeira**, Porto Alegre, v.26, n.273, p.4-13, 1973.

PIMENTEL, David; LEVITAN, Lois. Pesticides: Amounts applied and amounts reaching pests. **Bioscience**, Washington, v.36, n.2, p.86-91, febr., 1986.

PLESE, Luís Pedro de Melo; FOLONI, Luiz Lonardoní FOLONI. Utilização do modelo matemático de conceito de fugacidade na previsão do destino ambiental do carbosulfan em arroz irrigado. In: Congresso Brasileiro de Arroz Irrigado, 3.; Reunião da Cultura do Arroz Irrigado, 25. **Anais...** Itajaí: EPAGRI, 2003. p.695-696.

PLESE, Luís Pedro de Melo; SILVA, Celso Luiz da; FOLONI, Luiz Lonardoní; PARAÍBA, Lourival da Costa. Previsão do destino ambiental dos principais herbicidas aplicados na cultura do arroz. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 24., 2004, São Pedro, SP. **Anais...** São Pedro: SBCPD, 2004. CD-ROM.

PLESE, Luís Pedro de Melo; PARAÍBA, Lourival Costa; FOLONI, Luiz Lonardoni; TREVIZAN, Luiz Roberto Pimentel. Meia-vida dos inseticidas carbosulfan e carbofuran em cultivos de arroz. CONGRESSO BRASILEIRO DE ECOTOXICOLOGIA, 8., 2004, Florianópolis, SC. **Anais...** Florianópolis: SETAC Brasil, 2004. p.14.

POLUIÇÃO. In: ART, Henry W. (ed). **Dicionário de ecologia e ciências ambientais**. Tradução de Mary Amazonas Leite de Barros. 2.ed. São Paulo: Unesp; Companhia Melhoramentos, 2001. p.419.

PONNAMPPERUMA, F.N. The chemistry of submerged soils. **Advanced in Agronomy**, New York, v.24, p.29-95, 1972.

PRADO, Alexandre G. S.; VIEIRA, Eny M.; REZENDE, M. Olímpia de O.. Monitoring of the harmful concentrations of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) in soils with and without organic matter. **Journal of The Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v.12, n.4, p.485-488, 2001.

PRANDO, Honório Francisco. Manejo de pragas em arroz irrigado. In: **ARROZ irrigado: sistema pré-germinado**. Florianópolis: EPAGRI, 2002. cap.9, p.175-201.

PRATT, Gregory C. et al. An indexing system for comparing toxic air pollutants based upon their potential environmental impacts. **Chemosphere**, Oxford, v.27, n.8, p.1359-1379, 1993.

PUSSEMIER, L. et al. Preliminary evaluation of alternative methods for the application of carbofuran in adapted soils. **Soil Biology and Biochemistry**, Aelmsford, v.28, n.12, p.1777-1782, 1996.

RACKE, Keneth D. Pesticides in the soil microbial ecosystem. In: RACKE, Keneth D; COATS, D; JOEL, R. **Enhanced biodegradation of pesticides in the environment**. Iowa: Dow Elanco. 1990. chap.1, p.1-12.

RACKE, Kenneth D.; COATS, Joel R. Enhanced degradation and the comparative fate of carbamate insecticides in soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v.36, n.5, p.1067-1072, 1988.

RAIJ, B. van.; QUAGGIO, J.A. **Métodos de Análise de Solo para Fins de Fertilidade**. Campinas: IAC, 1983. 39p. (IAC, Boletim Técnico, 81).

RAJAGOPAL, B.S.; SETHUNATHAN, N. Influence of nitrogen fertilizers on the persistence of carbaryl and carbofuran in flooded soils. **Pesticide Science**, London, v.15, p.591-599, 1984.

RAJAGOPAL, B.S; BRAHMAPRAKASH, G.P; SETHUNATHAN, N. Degradation of carbofuran by enrichment cultures and pure cultures of bacteria from flooded soils. **Environment Pollution**, London, v.36, p.61-73, 1984a.

RAJAGOPAL, B.S. et al. Metabolism of carbaryl and carbofuran by soil-enrichment and bacterial cultures. **Canadian Journal of Microbiology**, Ottawa, v.30, p.1458-1466, 1984b.

RAJAGOPAL, B.S. et al. Effect and persistence of carbamate pesticides in soil. **Residue Reviews**, New York, v.93, p.1-86, 1984c.

RAMANAND, K et al. Development acclimatization of carbofuran-degrading soil enrichment at different temperatures. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v.36, n.1, p.200-205, 1988a.

RAMANAND, K; SHARMILA, M; SETHUNATHAN, N. Mineralization of carbofuran by a soil bacterium. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v.54, n.8, p.2129-2133, Aug., 1988b.

RAMANAND, K. et al.. Leaching of carbofuran in flooded field under puddle and nonpuddled conditions. **Journal of Environmental Science and Health**, New York, v.23B, n.3, p.225-234, 1988c.

RAMANAND, K et al. Metabolism of carbamate insecticides by resting cells and cell-free preparations of a soil bacterium, *Arthrobacter sp.* **Bulletin of Environment Contamination and Toxicology**, New York, v.46, p.380-386, 1991.

RAND, G.M.; DEPROSPO, J.D.; ROBINSON, R.A.; FLETCHER. Carbosulfan: aquatic toxicology. *Toxicologist*, v.5, p.1 apud YAMEOGO, Laurent; TAPSOBA, Joseph-Marie; CALAMARI, Davide. Laboratory toxicity of potential blackfly larvicides on some African fish species in the onchocerciasis control programme area. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v.21, p.248-256, 1991.

READ, D.C. Accelerated microbial breakdown of carbofuran in soil from previously treated fields. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v.15, p.51-61, 1986.

REDUÇÃO. In: ART, Henry W. (ed). **Dicionário de ecologia e ciências ambientais**. Tradução de Mary Amazonas Leite de Barros. 2.ed. São Paulo: Unesp; Companhia Melhoramentos, 2001. p.453.

REVISED guidelines on environmental criteria for the registration of pesticides. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1989. 88p.

RICHARDS, R.P. et al. Persistence in rain-water in the northeastern United State. **Nature**, London, v.327, n.6118, p.129-131, 1987.

ROBERTSON, Boakai K; ALEXANDER, Martin. Growth-linked and cometabolic biodegradation: possible reason for occurrence or absence of accelerated pesticide biodegradation. **Pesticide Science**, Oxford, v.41, p.311-318, 1994.

ROBERTS, T.R. Environmental fate of pesticides: a perspective. In: HUSTON, D.H.; ROBERTS, T.R. (Eds.). **Environmental fate of pesticides**. Chichester: John Wiley & Sons. 1990. v.7, p.1-12.

ROUCHAUD, Jean et al. Comparative soil and plant metabolism of carbosulfan, furathiocarb and carbofuran in Brussels sprouts cauliflower and sugar beet crops. **Toxicological and Environmental Chemistry**, New York, v.25, p.109-124, 1990.

\_\_\_\_\_. Transport of the insecticides chlorpyrifos, chlorfenvinphos, carbofuran, carbosulfan, and furathiocarb from soil into the foliage of cauliflower and brussels sprouts plants grown in the field. **Toxicological and Environmental Chemistry**, New York, v.30, p.79-94, 1991.

SAHOO, Anusmita et al. Persistence of carbamate insecticides, carbosulfan and carbofuran in soils as influenced by temperature and microbial activity. **Bulletin of Environment Contamination and Toxicology**, New York, v.44, p.948-954, 1990.

SAHOO, A. et al. Effect of moisture regime, temperature, and organic matter on soil persistence of carbosulfan. **Bulletin of Environmental Contamination Toxicology**, New York, v.50, p.29-34, 1993.

SAHOO, A.; SETHUNATHAN, N; SAHOO, P.K. Microbial degradation of carbosulfan by carbosulfan and carbofuran retreated rice soil suspension. **Journal of Environmental Science and Health**, New York, v.33(B), n.4, p.369-379, 1998.

SAMMAM, J.; AMAKYE, J.S.; ASOBAYIRE, M.W. Short-term effects of carbosulfan on drifting invertebrates in the Black Volta, Ghana. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v.52, p.286-291, 1994.

SANTIAGO, Magda Regina. **Impacto ao ambiente e riscos potenciais à saúde, decorrentes do uso de carbofuran em área de produção de arroz, Taubaté, São Paulo**. 271p. Dissertação (Mestre em Saúde Pública) – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

SAS Institute. **SAS/STAT user's guide**: Version 6. 4.ed. Cary: SAS Institute, 1989. p.84.

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.

SCHNEIDER, René P. Monitoramento químico e biológico de áreas contaminadas: tecnologias emergentes. In: MELO, Itamar Soares; Azevedo João Lúcio. (Eds.). **Microbiologia Ambiental**. Jaguariúna: Embrapa-CNPMA, 1997. cap.2, p.43-66.

SCHREIER, Thomas C. **Accumulation study of carbofuran on irrigated crops – soils analysis**. FMC Corporation – Agricultural Chemical Group. EPA pesticide assessment guidelines subsection N: accumulation studies on irrigated crops section 165-3. p.1-38, Aug. 1987

SCOW, K.M.; MERICA, R.R.; ALEXANDER, M. Kinetic analysis of enhanced biodegradation of carbofuran. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v.38, p.908-912, 1990.

SEVERN, David J.; BOLLARD, Gary. Risk/Benefit and regulations. In: CHENG, H.H; BAILEY, G.W; GREEN, R.E; SPENCER, W.F. (Eds.). **Pesticides in the soil environmental: processes, impacts, and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, 1990. chap.13, p.467-491. (SSSA Book Series, 2).

SHELTON, Daniel R; PARKIN, Timothy B. Effect of moisture on sorption and biodegradation of carbofuran in soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v.39, n.11, p.2063-2068, 1991.

SHIRAISHI, Hiroaki et al.. Behaviour of pesticides in lake Kasumigaura, Japan. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v.72, p.29-42, 1988.

SIDDARAMAPPA, R. et al. The degradation of carbofuran in paddy water and flooded soil of untreated and treated rice fields. **Journal of Environmental Science and Health**, New York, v.13(B), p.369-380, 1978.

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

SIDDARAMAPPA, R.; WATANABE, I. Evidence for vapor loss of <sup>14</sup>C-carbofuran from rice plants. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v.23, p.544-551, 1979.

SILVA, Carla Susana Moreira Alves da. **Estudo do impacto ambiental do uso de pesticidas num sistema orizícola**. Contribuição para a definição de critérios técnicos e legais para a gestão sustentável de uma zona úmida no Mercosul. 219p. Dissertação (Mestre em Gestão e Políticas Ambientais) - Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade de Nova de Lisboa, Lisboa, 2004.

SILVA, J.B. Impacto dos agroquímicos. In: SIMPÓSIO SOBRE IMPACTO AMBIENTAL POR USO AGRÍCOLA DO SOLO. 1992, Campinas. **Anais...** Campinas, p.85, 1992.

SILVEIRA FILHO, Austrelino. **Integração de métodos cultural, manual, e químico no controle de plantas daninhas e na produção de arroz (*Oryza sativa L.*), irrigado por submersão e em várzea úmida**. 155p. Tese (Doutor em Fitotecnia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1992.

SINGH, Neera; SETHUNATHAN, N. Degradation of soil-sorbed carbofuran by an enrichment culture from carbofuran-retreated *Azolla* plot. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v.40, p.1062-1065, 1992.

SINGH, Neera et al. Synergistic interaction between two bacterial isolates in the degradation of carbofuran. **Biodegradation**, Dordrecht, v.4, p.115-123, 1993.

SOUZA, Júlio César; REIS, Paulo Rebelles. Dano e controle da bicheira-do-arroz na região sul do estado de Minas Gerais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.25, n.2, p.181-184, fev., 1990.

SPACIE, A.; HAMELINK, J.L. Biocummulation. In: RAND, Gary M.; PETROCELLI, Sam R. (Eds.). **Fundamentals of aquatic toxicology: methods and applications**. Washington: Hemisphere Publication. 1985. chap.17, p.495-525.

SPECTRUM Laboratories Inc. **Chemical Fact Sheets**: Carbofuran. c2003. Disponível em: <http://www.speclab.com/compound/c1563662.htm>>, Acesso em: 09 ago. 2004.

STEVENSON, F.J. Organic matter reactions involving pesticides in soil. In: **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons. 1994. v.19, p.453-471.

STINSON, E.R. et al. Carbofuran affects wildlife on Virginia corn fields. **Wildlife Society Bulletin**, Bethesda, v.22, n.4, p.566-575, 1994.

STÜTZER, Gottfried; GUIMARÃES, Guilherme. Aspectos toxicológicos e ambientais relacionados com o uso de produtos fitossanitários. In: ZAMBOLIM, Laércio; CONCEIÇÃO, Marçal Zuppi; SANTIAGO, Thaís. (Eds.). **O que engenheiros agrônomos devem saber para orientar o uso de produtos fitossanitários**. 2. ed. 2003. cap.2, p.69-84.

SUETT, D.L. Accelerated degradation of carbofuran in previously treated field soil in the United Kingdom. **Crop Protection**, Guildford, v.5, n.3, p.165-169, 1986.

TEJADA, A.W. Studies on the fate of pesticides in the environment (Philippines). In. AGRIS. 1986-1988 (1985).

TEJADA, A.W.; MAGALLONA, E.D. Fate carbosulfan in a rice paddy environmental. **Philippines Entomology**, v.6, n.3, p.255-273, Apr., 1985(a).

\_\_\_\_\_. Fate carbosulfan in a model ecosystem. **Philippines Entomology**, v.6, n.3, p.275-285, Apr., 1985(b).

TEJADA, A.W.; CALUMPANG, S.M.F.; MAGALLONA, E.D. The fate of carbofuran in rice-fish and livestock farming. **Tropical Pest Management**, London, v.36, n.3, p.237-243, 1990.

TEJADA, A.W. et al. Fate and residues of pesticides in rice production. **International Journal of Pest Management**, London, v.39, n.3, p.281-287, 1993.

TERRES, Arlei Laerte Silva et al. Melhoramento genético e cultivares de arroz irrigado. In: GOMES, Algenor da Silva; JÚNIOR, Ariano Martins de Magalhães. (Eds.). **Arroz irrigado no sul do Brasil**. Brasília: Embrapa Informações Tecnológicas. 2004. cap.7, p.161-235.

TOMASEK, Paul H; KARNS, Jeffery S. Cloning of a carbofuran hydrolase gene from *Arthrobacter sp* strain WM111 and its expression in gram-negative bacteria. **Journal of Bacteriology**, Washington, v.171, n.7, p.4038-4044, Jul., 1989.

TOMLIN. C.D.S. **The pesticide manual**. Farnham: British Crop Protection Council. 2000.

TOPAKTAŞ, Mehmet; RENCÜZOĞULLARI, Eyyüp. Chromosomal aberrations in cultured human lymphocytes treated with marshal and its effective ingredient carbosulfan. **Mutation Research**, Amsterdam, v.319, p.103-111, 1993.

TOPAKTAŞ, Mehmet; RENCÜZOĞULLARI, Eyyüp; İLA, Hasan Basri. In vivo chromosomal aberrations in bone marrow cells of rats treated with Marshal. **Mutation Research**, Amsterdam, v.371, p.259-264, 1996.

TOPAKTAŞ, Mehmet; RENCÜZOĞULLARI, Eyyüp. Genotoxic effects of marshal in *Allium cepa* L. **Turkey of Journal Botany**, Tübitak, v.20, p.481-487, 1996.

TRAPP, S.; Mc FARLANE, J.C. **Plant contamination: modeling and simulation of organic chemical processes**. Lewis Publishers. 1995.

TRAPP, S.; MATTHIES, M. **Chemodynamics and Environmental Modeling**. Heidelberg: Springer, 1998, 285p.

TREVIZAN et al. Carbofuran and 3-hydroxy-carbofuran residues in irrigation water of a rice ecosystem in Southern Brazil. In: International congress on the chemistry of crop protection, 10, 2002, Basel. **Book Abstract...** Basel: Convention Center, 2002. v.2, p.62.

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

TRUHAUT, R. Introduction. In: Principles of toxicology. GUTLER, G.C. (Ed.). Scientific Committee the Problems of the Environmental (SCOPE) of the International Council of Scientific Unions. SCOPE Report 12. John Wiley & Sons. 1977. 350p. apud CHASIN, Alice A. da Matta; PEDROZO, Maria de Fátima Menezes. O estudo da toxicologia. In: As bases toxicológicas da ecotoxicologia. (Coord.). AZEVEDO, Fausto Antonio; CHASIN, Alice A. da Matta. São Carlos: RIMA e INTERTOX. 2004. cap.1, p.1-25.

UMETSU, Noriharu; FAMHY, Mohamed A.H.; FUKUTO, T. Roy. Metabolism of 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl (di-n-butylaminosulfenyl) (methyl) carbamate and 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl (morpholinosulfenyl) (methyl) carbamate in cotton and corn plants. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, San Diego, v.10, p.104-119, 1979.

UMETSU, N.; FUKUTO, T.R. Alternation of carbosulfan [2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl (Di-n-butylaminosulfenyl) methylcarbamate] in the rat stomach. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v.30, n.3, p.555-557, 1982.

UNITED STATES. Presidential/Congressional Commission on Risk Assessment and Risk Management. **Final Report: The presidential**. Washington: The Commission, 1997. v.1 – Framework for environmental health risk management, 64p.

VAHL, Ledemar Carlos; SOUZA, Rogério Oliveira de. Aspectos físico-químicos de solos alagados. In: GOMES, Algenor da Silva; JÚNIOR, Ariano Martins de Magalhães. (Eds.). **Arroz irrigado no sul do Brasil**. Brasília: Embrapa Informações Tecnológicas. 2004. cap.4, p.97-118.

VAN DIJK, H. **Soil Biochemistry**. 1. New York: Marcel Dekker, 1971. p.16-35. apud FELSOT, A.; WILSON, J. Adsorption of carbofuran and movement on soil thin layers. **Bulletin of Environmental Contamination Toxicology**, New York, v.24, p.778-782, 1980.

VARCA, L.M.; TEJADA, A.W.; KENNEDY, I.R. Dissipation of pesticides in rice paddy in the Philippines. In. CAB abstracts 08/1998-07/2000 (1998).

VENKATESWARLU, K; GOWDA, T.K. Siddarame; 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.

VENKATESWARLU, K; SETHUNATHAN, N. Degradation of carbofuran in rice soils as influenced by repeated applications and exposure to aerobic conditions following anaerobiosis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v.26, n.5, p. 1148-1151, 1978.

\_\_\_\_\_. Degradation of carbofuran by *Azospirillum lipoferum* and *Streptomyces sp* isolated from flooded alluvial soil. **Bulletin of Environment Contamination and Toxicology**, New York, v.33, p.556-560, 1984.

\_\_\_\_\_. Enhanced degradation of carbofuran by *Pseudomonas cepacia* and *Nocardia sp* in the presence of growth factors. **Plant and Soil**, The Hague, v.84, p.445-449, 1985.

VIGHI, Marco; DI GUARDO, Antonio. Predictive approaches for the evaluation of pesticide exposure. In: VIGHI, Marco; FUNARI, Enzo. **Pesticide risk in groundwater**. 1995. chap.3, p.73-100.

VOLTOLINI, J.; ALTHOFF, D.A.; BACK, A.J. Água de irrigação para a cultura do arroz irrigado no sistema pré-germinado. In: **Arroz irrigado: sistema pré-germinado**. EPAGRI, Florianópolis, cap.5, p.101-112, 2002.

WAGENET, R.J.; RAO, P.S.C. modeling pesticide fate in soils. In: CHENG, H.H; BAILEY, G.W; GREEN, R.E; SPENCER, W.F. (Eds.). **Pesticides in the soil environmental: processes, impacts, and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, 1990. chap.10, p.351-399. (SSSA Book Series, 2).

WARREN, Christopher S. et al. A suite of multi-segment fugacity models describing the fate of organic contaminants in aquatic systems: application to the Rihand Reservoir, India. **Water Research**, New York, v.36, p.4341-4355, 2002.

WAUCHOPE, R. Don. Environmental risk assessment of pesticides: improving simulation model credibility. **Weed Technology**, Champaign, v.6, n.3, p.753-759, Jul./Sept., 1992.

WAUCHOPE, R. Don; DUFFY, Michael J. Introduction to the symposium. **Weed Technology**, Champaign, v.6, n.3, p.670-672, Jul./Sept., 1992.

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

WEBER, W.J.JR.; DIGIANO, A.F. Process dynamics in environmental systems. Environmental Science and Technology, Wiley Interscience, Series of texts and monographs, New York, 1995.

WEI, Jiang et al. Influence of clay minerals on the hydrolysis of carbamate pesticides. **Environmental Science & Technology**, Washington, v.35, n.11, p.2226-2232, 2001.

The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification 2000-2002. International programme on Chemical Safety (IPCS). Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/pds/pdsotther/class.pdf>>. Acesso em: 13 jul. 2004.

WOLFE, N. Lee; MENGELGRIN, Uri; MILLER, Glenn C. Abiotic transformations in water, sediments, and soil. In: CHENG, H.H; BAILEY, G.W; GREEN, R.E; SPENCER, W.F. (Eds.) **Pesticides in the soil environmental: processes, impacts, and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, 1990. chap.5, p.103-168. (SSSA Book Series, 2).

WU, S.C.; GSEHWEND, P.M. Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soil. **Environmental Science & Technology**, Washington, v.20, n.7, p.717-725, 1986.

YAMEOGO, Laurent; TAPSOBA, Joseph-Marie; CALAMARI, Davide. Laboratory toxicity of potential blackfly larvicides on some African fish species in the onchocerciasis control programme area. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v.21, p.248-256, 1991.

YENIGÜN, O.; SOHTORIK, D. Calculations with the level II fugacity model for selected organophosphorus insecticides. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v.84, p.175-185, 1995.

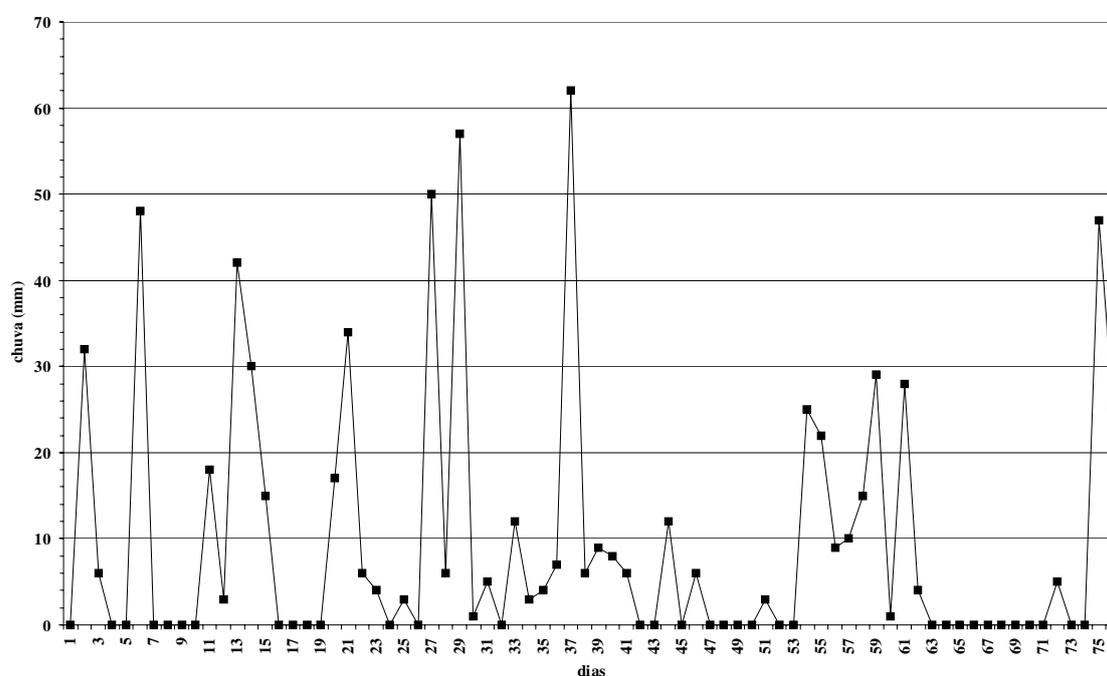
YU, Ching-Chieh et al. Fate of carbofuran in a model ecosystem. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v.22, n.3, p.431-434, 1974.

ZITKO, V.; MCLEESE, D.W. 1980. Evaluation of hazards of insecticides used in forest spraying to the aquatic environment, Canadian Technical Report of Fisheries aquatic Science, Government of Canada, Canada.

## ANEXO

**Anexo 1.** Valores médios de porosidade, densidade, matéria orgânica, capacidade de troca de cátions, pH e fração granulométrica do solo 0-20 cm de profundidade.

Porosidade			densidade	M.O.	CTC	pH	Fração granulométrica		
micro	macro	total					areia	silte	argila
%			$\text{g cm}^{-3}$	$\text{g dm}^{-3}$	$\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$	$\text{CaCl}_2$	$\text{g kg}^{-1}$		
0,32993	0,09365	0,42357	1,54	18,0	73,43	4,2	657,13	91,38	251,50



**Anexo 2.** Climograma de pluviosidade na fazenda Varjão, em Bariri-SP, do dia 22/11/02 (1 dia) até o dia 7/03/03 (76 dias).

**Anexo 3.** Cálculo da fugacidade do carbosulfan e carbofuran.

	Propriedades das fases e composição					
	Ar	Água	Solo	Biota	Sedimento	Sólido suspenso
	<b>carbosulfan</b>					
V	$6 \times 10^9$	$7 \times 10^6$	$4,5 \times 10^4$	7	$2,2 \times 10^4$	35
$\rho$	1,19	1000	1550	1000	1200	1000
CO	-	-	0,02	-	0,04	0,02
Z	0,000403486	21,15316817	5203,679369	265671,1003	10407,35874	10407,35874
f	$2,44034 \times 10^{-7}$	$2,44034 \times 10^{-7}$	$2,44034 \times 10^{-7}$	$2,44034 \times 10^{-7}$	$2,44034 \times 10^{-7}$	$2,44034 \times 10^{-7}$
C	$3,74656 \times 10^{-8}$	0,001964177	0,483187507	24,66888282	0,966375014	0,966375015
q	0,590785409	36,13465967	57,14438321	0,453829645	5,587450803	0,088891263
	<b>carbofuran</b>					
Z	0,000403486	21944,44444	14966,11111	36331,34522	23173,33333	14483,33333
f	$6,45998 \times 10^{-10}$	$6,45889 \times 10^{-10}$	$6,45889 \times 10^{-10}$	$6,45889 \times 10^{-10}$	$6,45998 \times 10^{-10}$	$6,45889 \times 10^{-10}$
C	$5,76716 \times 10^{-11}$	0,003136598	0,00213916	0,005192968	0,003312247	0,002070154
q	0,002606509	99,23249961	0,43506363	0,00016429	0,32933849	0,000327467

Legenda - C : concentração ( $g m^{-3}$ ); CO : carbono orgânico (%); f : fugacidade (Pa);  
 $\rho$  : densidade ( $kg m^{-3}$ ); q : quantidade (%); V : volume ( $m^3$ ); Z : capacidade de  
 fugacidade ( $mol m^{-3} Pa^{-1}$ ).

## Anexo 4

Sugestões para futuras pesquisas:

a) Determinações de resíduo em outros compartimentos, cujos resultados poderiam facilitar o entendimento do comportamento e destino do produto fitossanitário no ambiente.

b) Analisar os resíduos dos produtos na parte aérea da planta ao longo do ciclo da cultura, pois as moléculas do carbosulfan e carbofuran podem ser por ela dissipadas e assim auxiliar na explicação das diferentes concentrações das moléculas encontradas nos outros compartimentos (água e solo);

c) Analisar os resíduos dos produtos no compartimento ar;

d) Utilizar solução tampão nas amostras da água laminar e da solução do solo de forma a minimizar as possíveis degradações que possam ocorrer com o produto fitossanitário coletado, nos tempos de encaminhamento para o freezer e no descongelamento para analisar;

e) Realizar coletas de amostras de solo a 0-5 e/ou 0-10 cm de profundidade onde a maior concentração de matéria orgânica poderia resultar em resíduo presente do carbofuran adsorvidos a esta partícula, auxiliando no entendimento do balanço de massa;

f) As coletas de amostras dos compartimentos água laminar e solução do solo deveria ser realizados em menores intervalos de tempo (minutos ou horas após a aplicação) objetivando obter mais pontos para a descrição de seu comportamento. Dessa forma, provavelmente também poderia ser aplicado no modelo de fugacidade;

g) A diminuição dos números de pontos de coleta viabilizaria outras amostragens nos outros compartimentos (ar e planta), não aumentando o custo das análises e contribuindo para o melhor entendimento do balanço de massa;

h) Realizar amostragens na jusante do canal de drenagem, antes da confluência com as águas do rio, para poder observar os possíveis resíduos bem como dos seus níveis dos produtos fitossanitários liberados ao meio ambiente;

i) Avaliar a possível adsorção do produto fitossanitário a capsula porosa utilizada para a coleta da solução do solo;