

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE LIXIVIAÇÃO DE AGROQUÍMICOS NA BACIA DO ITAJAÍ

Fabiana de Carvalho Rosa¹; Adilson Pinheiro² & Marcos Rivail da Silva³

RESUMO --- O presente trabalho estima o potencial de lixiviação das moléculas dos agroquímicos aplicados nos cultivos agrícolas do Alto Vale do Itajaí através da utilização dos índices GUS e LIX, que consideram os mecanismos de transporte e os fenômenos de retenção/sorção. A metodologia compreende o levantamento dos produtos comerciais utilizados, as áreas e culturas desenvolvidas e a aplicação de indicadores de potencial de lixiviação. Estes índices classificam as substâncias de acordo com o seu potencial de lixiviação, podendo apresentar potencial de lixiviação, de transição ou nulo. Verifica-se que os dois índices apresentam resultados similares na classificação do potencial de lixiviação em direção as águas subterrâneas. Observa-se que a maioria dos fungicidas, para os dois índices, foi classificada como potencial nulo de lixiviação. Por outro lado, a maioria dos herbicidas foi classificada como apresentando alto potencial de lixiviação.

ABSTRACT --- This work assesses the leaching potential of pesticide molecules present in the agricultural crops of the High Itajaí Valley through the use of GUS and LIX indices that consider the transport mechanisms and retention/sorption phenomena. The methodology comprises the survey of the commercial products used, the kinds of crops and its corresponding areas, and the appliance of the leaching potential indices. These indices classify the pesticides as leachable, moderately leachable or nonleachable. It can be verified that the two indices show similar results in ranking the pesticides' leaching potential into groundwater resources. It can also be observed that both indices classify most fungicides as nonleachable, whereas most herbicides as leachable.

Palavras-chave: lixiviação, risco de degradação, agroquímicos.

¹ Mestranda do Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da FURB – Universidade Regional de Blumenau. e-mail: fa_rosa@hotmail.com

² Professor Doutor do Departamento de Engenharia Civil da FURB – Universidade Regional de Blumenau. e-mail: pinheiro@furb.br

³ Professor Doutor do Departamento de Química da FURB – Universidade Regional de Blumenau. e-mail: rivail@furb.br

1 - INTRODUÇÃO

Nos tempos modernos, o uso de agroquímicos tem sido expressivo. Em 1990, cerca de 300 inseticidas estavam em uso, assim como 290 herbicidas, 165 fungicidas, e outras substâncias químicas, totalizando mais de 3.000 formulações (HAYES, 1991). As vendas de produtos fitossanitários no mundo chegam a cerca de 40 bilhões de dólares anuais (FOLONI, 2000). Segundo dados fornecidos pela Associação Brasileira da indústria Química, em 2004 o Brasil consumiu US\$ 4,2 bilhões de agrotóxicos. Desta forma, considerando-se o consumo em dez países que representam 70% do mercado mundial de agrotóxicos, o Brasil aparece em 4º lugar no “*ranking*” (ANVISA, 2005). Esse valor significa 43,3% a mais em faturamento do que em 2003 de acordo com o Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (SINDAG). O consumo desses produtos difere nas várias regiões brasileiras, nas quais se misturam atividades agrícolas intensivas e tradicionais (COUTINHO et al., 2005).

Segundo o Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para a Defesa Agrícola – SINDAG (2002), as dez principais culturas/usos, em ordem decrescente de valor econômico, nas quais os agroquímicos são utilizados, de acordo com a classe de uso, são: herbicidas (soja, milho, cana-de-açúcar, arroz irrigado, café, algodão, feijão, pastagem, citros, trigo), inseticidas (algodão, soja, café, milho, tratamento de semente de milho, feijão, batata-inglesa, citros e fumo) e fungicidas (café, soja, batata-inglesa, trigo, feijão, horticultura, tratamento de semente de soja, tomate envarado, citros, tomate rasteiro) (LAVORENTI et al., 2003).

Santa Catarina é apontado como o estado com maior proporção de contaminação, uma vez que 56% dos seus municípios reportaram a ocorrência de contaminação no solo por agrotóxicos. Este é o caso da bacia do Itajaí, situada na vertente Atlântica do Estado de Santa Catarina, em especial, na região do Alto Vale. A agricultura representa uma importante parcela da economia regional. Agroquímicos têm sido utilizados visando aumentar a produtividade agrícola nas culturas comerciais.

Estudos de percepção realizados no Alto Vale do Itajaí indicam a preocupação das pessoas com os riscos ambientais associados aos usos de agrotóxicos na agricultura. No entanto, poucos estudos científicos têm sido desenvolvidos visando identificar as características das moléculas empregadas, bem como a potencialidade de contaminação das águas subterrâneas.

Não há dúvidas que a produção agrícola de alguns cultivos que são especialmente vulneráveis a problemas de pestes, não seria economicamente viável sem o uso de agroquímicos (FREEDMAN, 1995). No entanto, em todas as áreas agrícolas o uso de moléculas de agroquímicos gera um risco ao meio ambiente, representado por seus recursos naturais, ar, solo, biota e águas superficiais e/ou subterrâneas. O risco pode ser entendido como a probabilidade de ocorrência de um efeito nocivo

(dano) decorrente da exposição de uma entidade a um perigo, resultando em conseqüências indesejadas ou algum tipo de perda.

O transporte de agroquímicos no ambiente pode ocorrer por meio da sua movimentação vertical no solo, processo conhecido por lixiviação, da volatilização da molécula ou do escoamento superficial. A lixiviação é a principal forma de transporte no solo das moléculas não-voláteis e solúveis em água (ENFIELD; YATES, 1990 apud LAVORENTI et al., 2003). Essas moléculas caminham no perfil, acompanhando o fluxo d'água, o qual é governado pela diferença de potencial da água entre dois pontos. Quando uma molécula orgânica é lixiviada, pode atingir zonas superficiais do perfil e, em alguns casos, pode até mesmo alcançar o lençol freático (LAVORENTI et al., 2003).

O potencial de perda pela lixiviação depende das características do agroquímico, do solo, do clima e dos fatores de manejo (FILIZOLA et al., 2002). A disponibilidade e, conseqüentemente, o transporte de agroquímicos no solo são governados pelos processos de sorção, transformação e absorção radicular das moléculas, aliados às condições ambientais (pluviosidade, temperatura etc.). Moléculas altamente sorvidas aos colóides do solo, assim como moléculas que são mineralizadas rapidamente, tendem a apresentar um baixo potencial de lixiviação. De forma geral, os principais fatores determinantes da lixiviação de agroquímicos no solo são a solubilidade da molécula em água, a textura e a estrutura do solo e o índice pluviométrico da região em questão (LAVORENTI et al., 2003).

A avaliação da lixiviação de agroquímicos no solo pode envolver abordagens diretas ou indiretas. Estimativas diretas incluem a aplicação dos agroquímicos no campo (condições são naturais) ou em colunas de solo, podendo-se, portanto, controlar as condições ambientais com análises de amostras do solo em diferentes profundidades. As estimativas indiretas são baseadas na medida de parâmetros que utilizam modelos para avaliação do potencial de lixiviação dos agroquímicos no solo (OLIVEIRA JR. et al., 2001). Tais modelos são representações físicas, conceituais ou matemáticas da realidade (COHEN et al., 1995). Normalmente, os estudos comparam a lixiviação dentro de cada sistema de preparo, numa condição edafo-climática específica (FERRI et al., 2003).

O presente trabalho tem por objetivo estimar o potencial de lixiviação das moléculas dos agroquímicos, utilizados pelos produtores agrícolas da região, para as águas subterrâneas, através da utilização de índices GUS e LIX que consideram os mecanismos de transporte e os fenômenos de retenção/sorção.

Indicadores para avaliação da lixiviação de agroquímicos têm sido propostos. Eles permitem indicar o potencial do impacto dessas substâncias no ambiente, podendo ser aplicados em avaliações de risco de contaminação da água subterrânea por agroquímicos (PARAÍBA et al.,

2003). Esses indicadores são baseados em propriedades físico-químicas (COHEN et al., 1995). A qualidade dos resultados dos indicadores varia consideravelmente dependendo da teoria subjacente ao seu desenvolvimento (HORNSBY, 1992).

Métodos de avaliação de lixiviação devem considerar ambos, persistência e mobilidade da substância química. Inúmeros modelos de complexidade variada têm sido obtidos para avaliar o potencial de lixiviação, levando em consideração estas características. Alguns têm tentado ajustar valores iniciais para uma propriedade física ou um conjunto de propriedades as quais, quando excedidas, devem indicar que o agroquímico lixiviará. Tem ainda modelos analíticos ou numéricos muito simples, os quais funcionam utilizando as medidas ou uma estimativa das propriedades do agroquímico e do solo, no sentido de prever o risco de lixiviação (SPADOTTO et al., 2002).

1.1 - Índice GUS

Um coeficiente muito utilizado na determinação do potencial de lixiviação de agroquímicos é o chamado índice GUS (Groundwater Ubiquity Score), estabelecido por Gustafson (1989). Este talvez seja o modelo de *screening* mais empregado atualmente (LAVORENTI et al., 2003). O valor de GUS serve como ferramenta auxiliar para identificação de agroquímicos a serem priorizados nas atividades de monitoramento ambiental in loco, permitindo a identificação do provável compartimento em que o composto deve ser monitorado no caso de sedimento ou água (FERRACINI et al., 2003).

Gustafson apresentou um índice baseado em duas propriedades dos agroquímicos: tempo de meia-vida do solo ($t_{1/2\text{solo}}$) e coeficiente de partição entre o carbono orgânico do solo e a água (K_{oc}). O índice é expresso por:

$$GUS = \log_{10} (t_{1/2\text{solo}}) \times (4 \log_{10} (K_{oc})). \quad (1)$$

A equação leva em consideração a persistência da molécula no solo e a força da matriz envolvida no impedimento da lixiviação do agroquímico. Quanto maior o tempo de meia-vida e menor a sorção da molécula, maior será o valor de GUS, ou seja, maior seu potencial de lixiviação no perfil (LAVORENTI et al., 2003).

De acordo com a classificação de Gustafson (1989), moléculas com valores de GUS inferiores a 1,8 apresentam baixo potencial de lixiviação. Moléculas com valores superiores a 2,8 apresentam potencial de lixiviação elevado e moléculas com valores entre 1,8 e 2,8 pertencem a um grupo de transição e merecem ser analisadas caso a caso (LAVORENTI et al., 2003).

O Índice GUS avalia o potencial de determinado composto ser lixiviado, atingindo águas subterrâneas, por meio das propriedades do próprio princípio ativo, desconsiderando as propriedades do solo (BRITO et al. 2001). O modelo também não considera características

ambientais e do solo, como taxa de recarga, porosidade do solo, condutividade hidráulica, capacidade de campo, etc (LAVORENTI et al., 2003).

1.2 - Índice LIX

O índice de lixiviação (LIX) (SPADOTTO, 2002) é útil no sentido de determinar quais agroquímicos em uso devem receber a maior atenção em relação às águas subterrâneas, e no sentido de determinar se a elaboração de um teste dispendioso para águas subterrâneas deve ser exigida, no sentido de registrar um novo agroquímico. O índice de LIX oferece uma série de valores mais facilmente interpretáveis que o índice de GUS, e resultados em uma escala limitando o potencial de lixiviação máximo e mínimo, enquanto os resultados de GUS em uma série menos definível, inclui valores negativos. A seguinte formulação descreve o índice de LIX, considerando k como a constante de degradação de primeira ordem do agroquímico no solo:

$$LIX = e^{-k \cdot Koc} \quad (2)$$

É necessário ter em mente que a ocorrência de um dado agroquímico nas águas subterrâneas depende da vulnerabilidade natural do local, quantidade utilizada e potencial de lixiviação. O índice LIX é considerado apenas para avaliar o potencial de lixiviação do agroquímico. Parece que LIX é uma ferramenta poderosa para identificar agroquímicos não lixiviáveis ($LIX = 0$) e lixiviáveis ($LIX \geq 0,1$), enquanto a escala entre 0 e 0,1 na escala de LIX é caracterizada como zona de transição (SPADOTTO, 2002).

1.3 – Área de estudo

O presente estudo foi realizado na bacia do rio Itajaí, na região do Alto Vale do Itajaí, situada na parte leste do estado de Santa Catarina. A bacia do Itajaí localiza-se na unidade fisiográfica Litoral e Encostas de Santa Catarina (denominação da geografia ao conjunto de ambientes das bacias hidrográficas da vertente atlântica), entre as coordenadas 26° 27' e 27° 53' de latitude sul e 48° 38' e 50° 29' de longitude oeste. Ela é a maior bacia da vertente atlântica do Estado e sua paisagem é dividida em três compartimentos naturais: o Alto, o Médio e o Baixo Vale do Itajaí. Cada sub-região tem características demográficas e sócio-econômicas próprias. Mas elas também são fortemente interdependentes, formando uma grande rede urbana em função, principalmente, de estarem instaladas ao longo do Rio Itajaí. A área de drenagem é de 15.000 km² (16,15% do território catarinense). Abriga uma população de 945.720 habitantes, sendo 76% em área urbana. Dentro da bacia do Itajaí encontra-se a Serra do Itajaí, importante remanescente florestal da mata Atlântica (MAIS, 2001).

A região apresenta clima subtropical úmido com verões quentes. Em alguns municípios ocorrem áreas com altitude elevada, caracterizando-se uma transição para o clima temperado

úmido. A temperatura média anual é de 20°C, ocorrendo em média 4 geadas por ano, normalmente nos meses de junho e julho. A precipitação anual varia entre 1.600 e 1.800 mm, sendo as chuvas mais intensas nos meses de verão. A insolação anual situa-se ao redor de 1.745 (EPAGRI, 2001).

Dentre os principais problemas ambientais encontrados na bacia, tem destaque a ausência de matas ciliares ao longo dos rios, a ocupação indevida das encostas, a descaracterização da paisagem natural do relevo por aterros e cortes, a intensificação do desmatamento, práticas agrícolas inadequadas, o uso intensivo de agrotóxicos na agricultura, e a poluição das águas por dejetos industriais e domésticos (MAIS, 2001).

Segundo dados da EPAGRI (2001), a maioria das propriedades rurais da região do Alto Vale do Itajaí possui menos de 10 ha, num total de 9.238 propriedades, ou seja, 34,2%. Enquanto apenas 0,2% (78 propriedades) possuem mais de 500 ha de área. Em área total, essas propriedades representam um percentual equivalente, tendo, respectivamente, 9,8% e 11,2% do total de área plantada da região. Em relação à quantidade de agroquímicos utilizados nas principais culturas da região do Alto Vale do Itajaí, têm-se, segundo dados da EPAGRI (2001), uma aplicação de 713.000 litros de herbicidas, 96.000 litros de inseticidas e 567.500 Kg de fungicidas (EPAGRI, 2001).

A maior quantidade de herbicidas é aplicada na cultura do milho. É seguida pela cultura de oleaginosas. Essas duas culturas totalizam quase 90% dos herbicidas aplicados na região. Os cultivos de fumo e feijão são os que menos se utilizam destas substâncias. Fungicidas não são aplicados na maior parte das principais culturas. O arroz, o fumo, a mandioca e o milho não recebem aplicações destes produtos. No entanto, uma grande quantidade é aplicada na olericultura. Além desta, a cultura de feijão também recebe aplicações de fungicidas, porém, em uma quantidade notavelmente menor (EPAGRI, 2001).

2 – METODOLOGIA

O estudo do potencial da degradação por agroquímicos das águas subterrâneas na bacia do Itajaí envolve o levantamento dos produtos comerciais utilizados, as áreas e culturas desenvolvidas e a aplicação de indicadores de potencial de lixiviação. Parte do Alto Vale do Itajaí foi fixada como área de estudo, compreendendo os municípios de Agrolândia, Agronômica, Alfredo Wagner, Atalanta, Aurora, Braço do Trombudo, Imbuia, Ituporanga, Lontras, Petrolândia, Pouso Redondo, Rio do Sul e Trombudo Central (figura 1). Os solos encontrados na região de estudo são pertencentes ao grupo dos Cambissolo, Podzólico e Litólicos.

Para se obter os dados sobre os ingredientes ativos utilizados na região do Alto Vale do Itajaí, foi realizado um levantamento junto aos serviços de assistência técnica da EPAGRI, CIDASC, cooperativa da CRAVIL, agropecuárias e prefeituras dos municípios em questão. Em geral, em cada

município foi considerado apenas um responsável pela informação. No caso específico da agropecuária, a informação foi levantada em dois municípios, onde o responsável técnico não disponha dos dados solicitados.

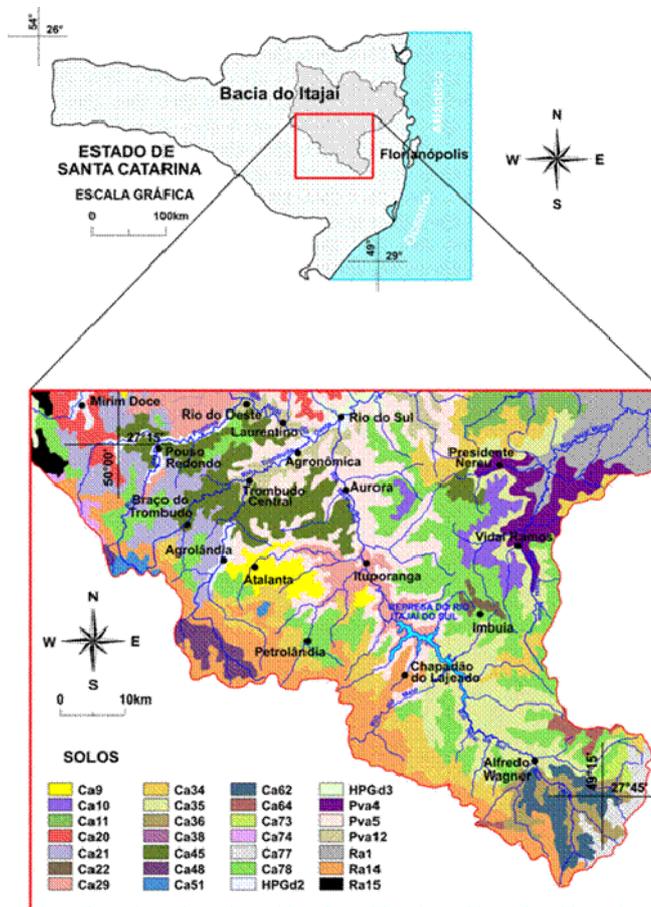


Figura 1 - Solos da área de estudo e seu entorno (Fonte: Adaptado de EMBRAPA, 2004).

O levantamento foi desenvolvido através da aplicação de um questionário, com o qual se buscava os dados de cultivos, produtos comerciais e/ou ingredientes ativos utilizados, extensão dos plantios, dose aplicada por superfície, período e modo de aplicação. As culturas analisadas foram abóbora, arroz, batata, beterraba, cebola, feijão, fumo, mandioca, melancia, milho, pastagem e tomate.

Os ingredientes ativos foram separados quanto a sua ação sobre os organismos vivos em herbicidas, inseticidas e fungicidas. E estes dados foram inseridos em planilhas, para tratamento estatístico dos mesmos.

Para cada ingrediente ativo foram pesquisadas as suas características físico-químicas de interesse. Para tal, foram analisados os bancos de dados especializados do Agritox (www.dive.afssa.fr), EXTTOXNET (exttoxnet.orst.edu.gh), FOOTPRINT (www.herts.ac.uk/aeru), Crop System (www.ars.usda.gov/services/docs.htm?docid=14199), através de seus respectivos sites e as bibliografias de Pesticide Properties in the Environment (HORNSBY et al., 1996), Metabolic

Pathways of Agrochemicals – Part 1 e 2 (ROBERTS; HUTSON, 1999) e Agrochemicals Desk Reference (MONTGOMERY, 1997).

Os dois indicadores foram aplicados à determinação do potencial de degradação das águas subterrâneas por agroquímicos, o índice GUS (GUSTAFSON, 1989) e o índice LIX (SPADOTTO, 2002). Estes índices indicam o potencial de lixiviação dos ingredientes ativos no perfil do solo em direção as águas subterrâneas. Eles consideram a propriedade de sorção no solo, representado pelo parâmetro k_{oc} e a degradação da substância, representada pelo tempo de meia-vida. Os limites adotados para classificação dos valores são aqueles indicados pelos autores.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

O levantamento dos produtos comerciais utilizados pelos produtores agrícolas na região do Alto Vale do Itajaí permitiu identificar os ingredientes ativos aplicados nas principais culturas. Foram identificadas 39 herbicidas, 33 inseticidas e 32 fungicidas. As tabelas 1 á 3 apresentam, respectivamente, a relação dos fungicidas, herbicidas e inseticidas e as culturas nas quais estes são utilizados.

Observa-se no manejo das diferentes culturas a recomendação do uso de um número elevado de agroquímicos. Apenas no manejo da cebola tem-se a recomendação de mais de 50 ingredientes ativos diferentes. Situação similar, mas em menor número, são as moléculas recomendadas no manejo do tomate, milho, batata, fumo, feijão e arroz. Em pastagem é recomendado o uso dos herbicidas 2,4-D.

Tabela 1 - Fungicidas utilizados e respectivas culturas

Ingrediente Ativo	Cultura	Ingrediente Ativo	Cultura
Azoxistrobim	Melancia, Feijão, Tomate, Cebola	Metconazol	Tomate, Cebola
Benomil	Feijão	Oxicloreto de Cobre	Cebola
Captana	Cebola	Óxido de Cobre	Cebola
Carbendazim	Feijão, Tomate, Cebola, Beterraba	Pirimetanol	Cebola
Carboxina	Milho	Procimidona	Cebola
Clorotalonil	Feijão, Melancia, Cebola	Procloraz	Cebola
Difenoconazol	Moranga, Melancia, Cebola	Propiconazol	Arroz
Estrobirilina	Arroz	Propinebe	Melancia, Tomate, Cebola
Folpete	Cebola	Tebuconazol	Tomate, Cebola
Iprodiona	Cebola	Tiabendazol	Cebola
Iprovalicarb	Cebola	Tiofanato-metílico	Beterraba, Feijão, Cebola
Mancozebe	Batata, Fumo, Cebola	Tiram	Milho, Feijão, Tomate, Cebola
Metalaxil-M	Batata, Fumo, Tomate, Cebola	Trifloxistrobina	Cebola, Arroz

Os índices GUS e LIX foram aplicados com o coeficiente de adsorção K_{oc} e o tempo de meia-vida dos ingredientes ativos no solo. Estes índices apontam o potencial de lixiviação destes ingredientes no perfil do solo. Isto significa que substâncias com elevado potencial de lixiviação podem ser transportadas pelo fluxo de água no perfil do solo, atingindo, conseqüentemente, as águas subterrâneas. E do mesmo modo, podem ser transportadas pelo escoamento superficial em direção aos corpos de águas. Quanto maior o tempo de meia vida de uma substância, maior será o tempo em que ela estará disponível no ambiente, e conseqüentemente a possibilidade de ser lixiviada será maior. Para as substâncias que apresentam tempos de meia-vida menores, a lixiviação deverá ocorrer de forma mais intensa logo após a sua aplicação. Isto, porque estas substâncias apresentam menor tempo de disponibilidade no solo, por serem degradadas mais rapidamente. Quanto menor for o coeficiente de adsorção, maior será o potencial de lixiviação do ingrediente ativo, pois sua capacidade de sorção em relação ao solo é reduzida.

Tabela 2 - Herbicidas utilizados e respectivas culturas

Ingrediente Ativo	Cultura	Ingrediente Ativo	Cultura
2,4-D	Pastagem	Ioxinil	Cebola
2,4-D Amina	Pastagem	Isoxaflutol	Milho
2,4-D Sal Dimetilamina	Pastagem, Mandioca, Milho	Mesotriona	Milho
2,4-D Triet	Pastagem	Metolacoloro	Mandioca, Milho
Acetocloro	Milho	Metribuzim	Mandioca
Alacloro	Milho	Metsulfurom-metilico	Arroz
Atrazina	Milho	Nicosulfurom	Milho
Bentazona	Feijão, Arroz, Cebola	Óleo Mineral	Cebola
Bispiribac	Arroz	Oxadiazona	Melancia, Cebola
Cletodim	Cebola, Melancia	Paraquate	Milho, Fumo, Tomate
Clomazona	Mandioca, Fumo	Pendimetalina	Melancia, Fumo, Milho, Cebola
Diuron	Milho, Mandioca, Cebola	Picloram	Pastagem
Fenoxaprop-e-tilico	Feijão, Tomate, Cebola, Melancia	Pirazossulfurom	Arroz
Fluazifop-p-butílico	Mandioca, Feijão	Quincloraque	Arroz
Fomesafen	Feijão	Quizalofop-p-tilico	Mandioca, Feijão, Fumo, Tomate, Cebola
Foramsulfurom	Milho	Safener	Milho
Flumioxazina	Cebola	Setoxidim	Feijão, Fumo, Tomate, Cebola
Glifosato	Mandioca, Arroz, Fumo, Milho, Cebola	Simazina	Milho
Iodosulfurom	Milho		

Por outro lado, as substâncias com baixo potencial de lixiviação teriam mobilidade reduzida, devido a dois fatores. Primeiro, porque neste caso o tempo de meia vida é baixo e isto implica no desaparecimento da substância em poucos dias, restando assim, pouco tempo disponível para que

ela seja transportada pela água. Segundo, a adsorção as partículas do solo é elevada. Neste caso, as substâncias seriam transportadas aderidas às partículas erodidas da camada superficial do solo para pontos com menores altitudes, podendo atingir os corpos de águas superficiais, onde possivelmente elas sofrerão o efeito do fenômeno de sedimentação, passando a acumular no leito.

Tabela 3 - Inseticidas utilizados e respectivas culturas

Ingrediente Ativo	Cultura	Ingrediente Ativo	Cultura
Abamectina	Melancia	Fipronil	Arroz
Acefato	Mandioca, Feijão, Fumo, Tomate, Milho	Imidaclopride	Batata, Mandioca, Fumo, Tomate, Melancia
Alfa-cipermetrina	Batata, Tomate, Cebola	Lambda-cialotrina	Moranga, Beterraba, Melancia, Milho, Cebola
Bacillus Thuringiensis	Batata, Tomate, Milho	Lufenurum	Milho
Beta-ciflutrina	Cebola	Metamidofós	Feijão, Fumo, Tomate, Cebola
Carbofurano	Arroz, Tomate	Metiocarbe	Mandioca
Clorpirifós	Arroz, Fumo, Tomate	Novalurum	Milho
Ciflutrina	Melancia, Fumo	Parationa-metilica	Tomate, Milho, Cebola
Cipermetrina	Milho, Cebola, Batata, Tomate	Profenofós	Cebola
Ciromazina	Melancia	Tiametoxam	Melancia, Arroz, Batata, Tomate
Deltametrina	Batata, Feijão, Arroz, Fumo, Tomate, Milho, Cebola	Tiodicarbe	Feijão, Milho
Diflubenzurum	Batata, Tomate	Triclorfom	Arroz
Dimetoato	Batata, Tomate, Cebola	Triflumurom	Mandioca
Fenitrotiom	Arroz		

As tabelas 4 a 6 apresentam os valores dos índices GUS e LIX calculados para cada agroquímico. Verifica-se que a maioria dos fungicidas, para os dois índices, foi classificada como potencial nulo de lixiviação. De um total de 28 moléculas, 15 foram classificadas para o índice GUS como potencialmente nulas e 18 para o índice LIX. Um número considerável de fungicidas apresenta-se classificado como zona de transição, sendo 6 para o índice LIX e 10 para o índice GUS. Tem-se os ingredientes ativos Pirimetanil (GUS = 4,48 e LIX = 0,80) e Fenaminadona (GUS = 3,69 e LIX = 0,52) como os de maior potencial de lixiviação dentre os fungicidas.

As moléculas de herbicidas com maior potencial de lixiviação são 2,4-D (GUS = 6,45 e LIX = 0,95), Iodosulfurom (GUS = 6,01 e LIX = 0,92), Cletodim (GUS = 5,94 e LIX = 0,91), Picloram (GUS = 5,46 e LIX = 0,88) e Quincloraque (GUS = 5,12 e LIX = 0,81). No outro lado da escala, com menor potencial de lixiviação, encontram-se os herbicidas Paraquate (GUS = -6,0 e LIX = 0), Alacloro (GUS = -0,57 e LIX = 0), Glifosato (GUS = -0,50 e LIX = 0), Oxifluorfem (GUS = -0,36 e LIX = 0) e Pendimentalina (GUS = -0,14 e LIX = 0) que apresentam potencial de lixiviação classificado como nulo. Ao contrário dos fungicidas e dos inseticidas, a maioria dos herbicidas foi

classificada como apresentando alto potencial de lixiviação. Dos 35 ingredientes ativos analisados para o índice GUS, 15 foram classificados com alto potencial e para o índice LIX foram 17.

Tabela 4 – Valores dos índices LIX e GUS para os fungicidas utilizados no Alto Vale do Itajaí

Ingrediente Ativo	LIX	GUS	Ingrediente Ativo	LIX	GUS
Azoxistrobim	0.000002	1.843060	Metalaxil-M	0.120332	2.755720
Benomil	0.000000	1.317050	Metconazol	0.099198	2.343753
Captana	0.000000	-2.378771	Metiram	0.000000	-0.100741
Carbendazim	0.099261	2.906571	Pirimetanil	0.801108	4.484550
Carboxina	0.000000	0.756250	Procimidona	0.000000	0.393104
Cimoxanil	0.000888	2.124238	Procloraz	0.000010	1.921779
Clorotalonil	0.000000	1.217048	Propiconazol	0.000001	1.666427
Difenoconazol	0.000000	0.577149	Propinebe	0.001552	0.502542
Famoxadona	0.000000	0.128578	Tebuconazol	0.052315	2.071739
Fenamidona	0.519848	3.688571	Tiabendazol	0.000197	1.389251
Folpete	0.000000	-1.973827	Tiofanato-metilico	0.000000	1.147849
Iprodiona	0.000000	0.681468	Tiram	0.000000	0.638695
Iprovalicarbe	0.086414	2.916863	Trifenil Hidróxido Estanho	0.000000	-0.678262
Mancozebe	0.000000	0.000000	Trifloxistrobina	0.000000	1.186794

Tabela 5 – Valores dos índices LIX e GUS para os herbicidas utilizados no Alto Vale do Itajaí

Ingrediente Ativo	LIX	GUS	Ingrediente Ativo	LIX	GUS
2,4 - D	0.948227	6.447665	Iodosulfurom	0.918110	6.013157
Atrazina	0.315058	3.556303	Ioxinil	0.025268	2.675405
2,4-D Ácido	0.250074	2.698970	Isoxaflutol	0.000000	0.000000
2,4-D Amina	0.000978	2.000000	Mesotriona	0.000015	1.465677
2,4-D Sal Dimetilamina	0.250074	2.698970	Metribuzim	0.675697	4.421586
Acetoclor	0.010694	2.524136	Metsulfurom-metilico	0.401539	3.550118
Alacloro	0.000000	-0.573937	Nicosulfurom	0.379007	3.149314
Bentazona	0.307863	3.386197	Oxadiazona	0.000000	0.731542
Cletodim	0.911740	5.939988	Oxifluorfem	0.000000	-0.356580
Clomazona	0.000268	2.139684	Paraquate	0.000000	-6.000000
Diurum	0.381114	3.123763	Pendimentalina	0.000000	-0.137778
Fenoxaprop-e-tilico	0.000000	-0.075305	Picloram	0.884087	5.463828
Fenoxaprop-P-Ethyl	0.000000	-0.075305	Pirazossulfurom-e-tilico	0.001011	2.221135
Fluazifope-p-butílico	0.000000	0.455160	Quincloraque	0.813630	5.120503
Flumioxazina	0.000000	0.665838	Quizalofope-p-e-tilico	0.000000	1.520015
Fomesafem	0.707159	4.602060	Setoxidim	0.750989	4.767631
Foramsulfurom	0.655539	4.441799	Simazina	0.391239	3.738676
Glifosato	0.000000	-0.496962			

A tabela 6 indica que dentre os inseticidas com maior potencial de lixiviação, tem-se os ingredientes ativos Acefato (GUS = 6,28 e LIX = 0,97), Dimetoato (GUS = 4,62 e LIX = 0,74), Carbofurano (GUS = 4,52 e LIX = 0,74) Imidaclopride (GUS = 4,40 e LIX = 0,69) e Fenitrotiom (GUS = 3,38 e LIX = 0,30). Além dos inseticidas citados anteriormente, o ingrediente ativo Metamidofós foi também classificado como possuindo potencial de lixiviação para o índice LIX, para o qual obteve valor 0,87, e para o índice GUS, obteve valor 2,79, ficando dentro da zona de transição de potencial de lixiviação, no entanto, muito próximo ao valor limítrofe para ser considerado potencial. Assim como os fungicidas, a grande maioria dos inseticidas encontra-se

classificada como potencialmente nula. Sendo 19 dos 28 inseticidas, classificados como nulos para o índice de GUS e 16 para o índice LIX.

Tabela 6 – Valores dos índices LIX e GUS para os inseticidas utilizados no Alto Vale do Itajaí

Ingrediente Ativo	LIX	GUS	Ingrediente Ativo	LIX	GUS
Abamectina	0.000000	-0.211470	Fosfeto de Alumínio	0.000000	-2.698970
Acefato	0.972661	6.284439	Imidaclopride	0.691460	4.395416
Alfa-cipermetrina	0.000000	-1.528488	Indoxacarbe	0.000000	0.300854
Beta-ciflutrina	0.000000	-1.885102	Lambda-cialotrina	0.000000	-1.010652
Carbofurano	0.737182	4.515144	Lufenurom	0.000000	-1.085584
Ciflutrina	0.000000	-1.885102	Metamidofós	0.870576	2.795880
Cipermetrina	0.000000	-2.069571	Metiocarbe	0.000000	1.629279
Ciromazina	0.000000	1.615518	Novalurom	0.000000	0.081085
Clorpirifós	0.000000	0.296394	Parationa-metilica	0.000363	2.141716
Deltametrina	0.000000	0.000000	Profenofós	0.000000	0.813848
Diflubenzurom	0.000000	0.000000	Tiametoxam	0.049142	1.085184
Dimetoato	0.735831	4.620549	Tiodicarbe	0.000087	2.056325
Fenitrotiom	0.295414	3.375903	Triclorfom	0.007083	0.438384
Fipronil	0.000002	1.829894	Triflumurom	0.000010	1.185786

A figura 2 apresenta a classificação dos agroquímicos recomendados para uso nas principais culturas na área de estudo, quanto ao seu potencial de lixiviação, avaliado pelo índice GUS. Consta-se que cerca de 43% dos herbicidas são classificados com possuindo potencial para serem lixiviados ($GUS \geq 2,8$) e cerca de 37% apresentam potencial nulo ($GUS \leq 1,8$). Um percentual menor de ingredientes ativos de inseticidas e de fungicidas é classificado como tendo potencial de lixiviação pelo índice GUS. Tem-se 14,29% de fungicidas e 17.86% de inseticidas com potencial de lixiviação, como se constata na tabela 7.

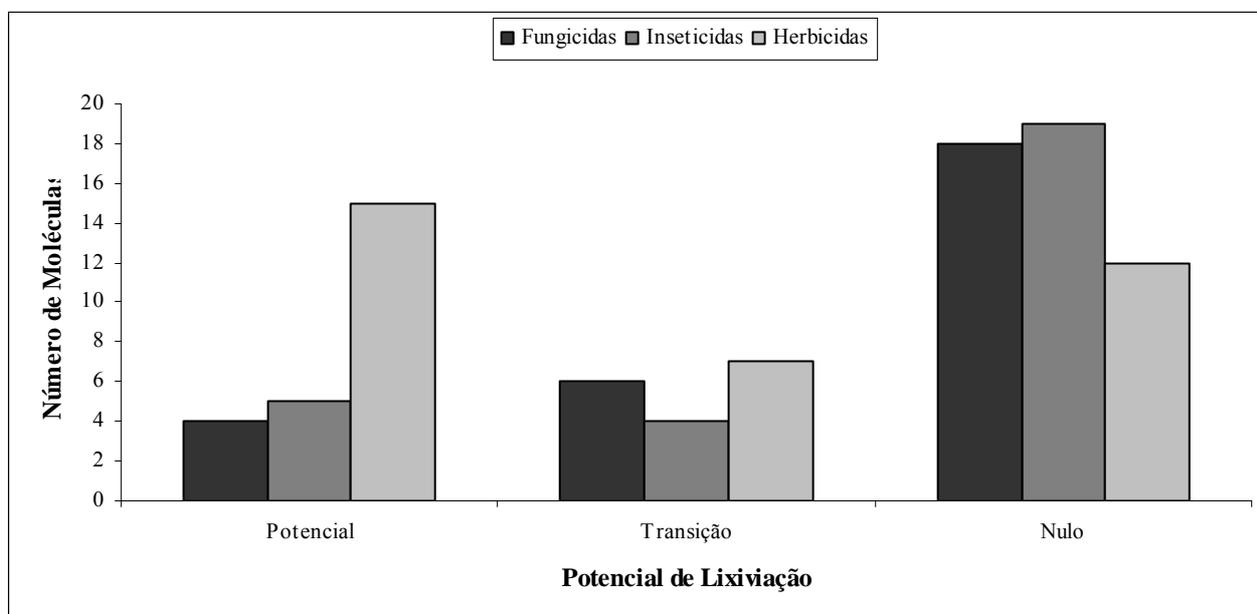


Figura 2 – Potencial de lixiviação dos agroquímicos pelo índice GUS

A figura 3 apresenta a distribuição da classificação dos ingredientes ativos quanto ao seu potencial de lixiviação obtido com a aplicação do índice LIX. Os resultados são muito similares àqueles obtidos através do modelo GUS. Pequenas alterações na ordem seqüencial são observadas.

Estas alterações, no entanto, não indicam a existência de dúvidas quanto ao potencial de lixiviação dos agroquímicos utilizados nas principais culturas da região do Alto Vale do Itajaí.

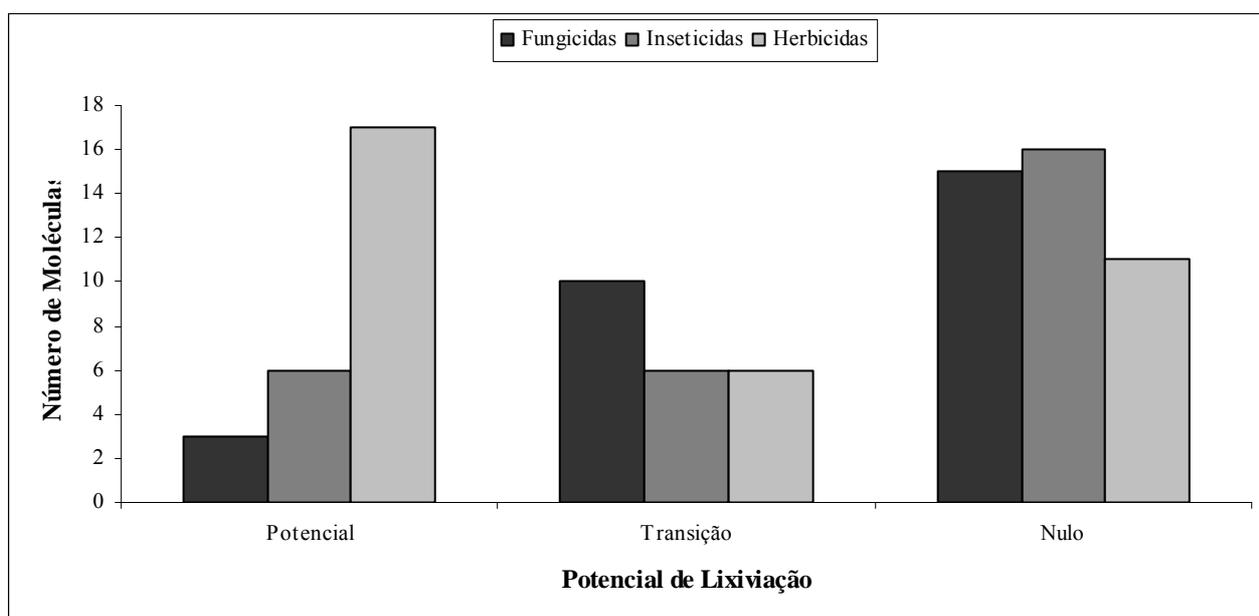


Figura 3 – Potencial de lixiviação dos agroquímicos pelo índice LIX

Num contexto geral, pode-se afirmar, portanto, que os herbicidas são os agroquímicos que apresentam maior potencial de lixiviação, e assim sendo, são os que devem receber maior atenção no que se refere ao risco de degradação ambiental das águas. Além de apresentarem o maior número de moléculas classificadas com alto potencial de lixiviação, mais de 60% (mais que as de fungicidas e inseticidas juntas), as moléculas com maiores valores para os índices de GUS e LIX, foram as dos herbicidas. A distribuição do percentual do número de moléculas de fungicidas, herbicidas e inseticidas, entre as classificações conforme potencial de lixiviação é encontrado na tabela 8.

Tabela 7 - Distribuição dos potenciais de lixiviação (%) por classe de agroquímico

GUS	Fungicidas	Inseticidas	Herbicidas
Potencial (%)	14.29	17.86	42.86
Transição (%)	21.43	14.29	20.00
Nulo (%)	64.29	67.86	37.14
LIX	Fungicidas	Inseticidas	Herbicidas
Potencial (%)	10.71	21.43	48.57
Transição (%)	35.71	21.43	17.14
Nulo (%)	53.57	57.14	34.29

Spadotto et al. (2001) encontram, dentre as moléculas com maior potencial de lixiviação, em ordem decrescente, o Carbofurano, o Metalaxil, o Metolacloro e o Metamidofós, concordando com os resultados obtidos neste trabalho. Ao utilizar o índice GUS, Primel et al. (2005), estudando os agroquímicos utilizados na rizicultura, na região central do Rio Grande do Sul, concluíram que Bentazona e Clomazona podem ser consideradas contaminantes em potencial. Segundo a nossa

classificação, Bentazona encontra-se entre os agroquímicos com potencial de lixiviação e Clomazona entre os agroquímicos de zona de transição.

Tabela 8: Distribuição dos agroquímicos (%) por potencial de lixiviação

GUS			
Agroquímicos	Potencial	Transição	Nulo
Fungicidas (%)	16.67	35.29	36.73
Herbicidas (%)	62.50	41.18	24.49
Inseticidas (%)	20.83	23.53	38.78
LIX			
Agroquímicos	Potencial	Transição	Nulo
Fungicidas (%)	11.54	45.45	35.71
Herbicidas (%)	65.38	27.27	26.19
Inseticidas (%)	23.08	27.27	38.10

O herbicida 2,4-D, ao contrário do resultado obtido neste trabalho, classificado como o herbicida com maior potencial de lixiviação, é considerado como zona de transição por Primel et al. (2005), assim como por Brito et al.(2001).

Para Brito et al.(2001), que estudou o risco de contaminação em áreas de cultivo de eucalipto e coqueiro, no nordeste brasileiro, o Triclorfom apresentou possibilidade de lixiviação, podendo contaminar águas subterrâneas, ao contrário dos resultados obtidos neste trabalho que indicam o inseticida Triclorfom como zona de transição para o índice LIX e potencial nulo para GUS.. Conforme seus resultados, os agroquímicos Captana, Glifosato e Parationa-metílica não sofrem lixiviação, devendo permanecer imobilizados no solo. Estes dados diferem do presente trabalho, que refere a Parationa-metílica como zona de transição.

Lourencetti et al. (2005), que estudaram o potencial de contaminação das águas subterrâneas por agroquímicos, concluíram que os herbicidas Atrazina, Metribuzim e Simazina apresentaram potencial de lixiviação para o índice GUS e, além destes, o 2,4-D apresentou potencial de lixiviação para o índice LIX também. O Fluazifop-p-butílico e o Picloram apresentaram potencial nulo de lixiviação para ambos índices. E o Alacloro e a Clomazona foram classificados como sendo zona de transição nos dois casos. Para o índice GUS, o herbicida 2,4-D foi classificado como sendo zona de transição. Estes dados concordam com os do presente trabalho, com exceção do Picloram, que foi classificado entre os herbicidas com maior potencial de lixiviação e o Alacloro que apresentou potencial nulo.

Ferracini et al. (2001), estudando o potencial de contaminação das águas subterrâneas e superficiais, do sub-médio do rio São Francisco, concluiu que os agroquímicos que apresentam maior mobilidade no ambiente são: Benomil, Dimetoato, Diuron, Glifosato, Iprodione, Mancozeb, Metalaxil, Metamidofós, Plocloraz, Paraquat, Tebuconazole, Tiofanato metil e Triclorfon. Ressalta-se que, na maioria dos ingredientes ativos, estas classificações são divergentes com aquelas estabelecidas neste trabalho.

Spadotto (2002), ao verificar os valores de agroquímicos com os índices GUS e LIX obteve como resultado, cerca de 30% das moléculas apresentando potencial de lixiviação nulo para ambos índices. No entanto, para o índice LIX, foram obtidos cerca de 60% dos agroquímicos apresentando potencial de lixiviação contra 45% para o índice GUS. Menos de 10% das moléculas foram classificadas como zona de transição para o índice LIX, enquanto para o índice GUS esse valor chegou a quase 30% das moléculas. Destas moléculas avaliadas por Spadotto (2002), cerca de 86% apresentaram o mesmo nível de classificação da avaliação realizada pelo presente trabalho.

O fato dos resultados para a avaliação do potencial de lixiviação através dos índices GUS e LIX diferirem dos estudos supracitados deve-se, muito provavelmente, à adoção de diferentes valores referentes às características considerados pelos índices. Ressalta-se que é apresentada na literatura, uma ampla gama de valores obtidos nos trabalhos específicos para condições experimentais variadas.

4 - CONCLUSÕES

As avaliações dos potenciais de lixiviação dos agroquímicos em direção as águas subterrâneas na região do Alto Vale do Itajaí permitiram tecer algumas conclusões:

- na região do Alto Vale do Itajaí são utilizadas cerca de 39 ingredientes ativos de herbicidas, 33 de inseticidas e 32 de fungicidas, nos cultivos de milho, cebola, fumo, arroz, feijão e pastagem. Na cultura de cebola são utilizados cerca de 50 ingredientes ativos de agroquímicos;

- os índices GUS e LIX apresentam resultados similares na classificação do potencial de lixiviação em direção as águas subterrâneas dos ingredientes ativos;

- cerca de 43% dos herbicidas são classificados com possuindo potencial para serem lixiviados ($GUS \geq 2,8$) e cerca de 37% apresentam potencial nulo ($GUS \leq 1,8$). Um percentual menor de ingredientes ativos de inseticidas e de fungicidas é classificado como tendo potencial de lixiviação pelo índice GUS. Tem-se 14,29% de inseticidas e 11,43% de fungicidas com potencial de lixiviação.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao CNPq Processo 300645/2005-8 pelo financiamento ao projeto de pesquisa.

BIBLIOGRAFIA

AGRITOX – "*Base de données sur les substances actives phytopharmaceutiques*" - www.dive.afssa.fr .

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Controlando agrotóxicos nos alimentos: o trabalho desenvolvido pela ANVISA, com as vigilâncias sanitárias dos estados do AC, ES, GO, MG, MS, PA, PE, PR, RJ, RS, SC, SP, TO, a FIOCRUZ/INCQS e os laboratórios IAL/SP, IOM/FUNED, LACEN/PR e ITEP/PE. (2005). “*Relatório de atividades 2001 – 2004*”. Brasília.

BRITO, N.M.; AMARANTE JR., O.P.; ABAKERLI, R.; SANTOS, T.C.R.; RIBEIRO, M.L. (2001). “*Risco de contaminação de águas por agroquímicos aplicados em plantações de eucaliptos e coqueiros: análise preliminar*”. *Agroquímicos: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*. Curitiba, v.11, pp. 93-104.

COHEN, S. Z.; WAUCHOPE, R. D.; KLEIN, A. W.; EADSFORTH, C. V.; GRANEY, R. (1995). “*Offsite transport of pesticides in water mathematical models of pesticide leaching and runoff*”. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 67 (12), pp. 2109-2148.

COUTINHO, C.F.B.; TANIMOTO, S.T.; GALI, A.; GARBELLINI, G.S.; TAKAYAMA, M.; AMARAL, R.B.; MAZO, L.H.; AVACA, L.A.; MACHADO, S.A.S. (2005). “*Pesticidas: mecanismo de ação, degradação e toxidez*”. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*. Curitiba, v.15, pp. 65-72.

Crop System – United States Department of Agriculture (USDA) – “*Agricultural Research Services*” - www.ars.usda.gov/services/docs.htm?docid=14199 .

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. (2004). “*Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento: Solos do Estado de Santa Catarina*”. ISSN 1678-0892, n. 46.

EPAGRI – Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina. (2001). “*Relatório da Gerência Regional de Rio do Sul*”.

EXTOXNET – “*The Extension Toxicology Network*” - <http://extoxnet.orst.edu.gh> .

FERRACINI, V.L; PESSOA, M.C.Y.P.; SILVA, A.S.; SPADOTTO, C.A. (2001). “*Análise de risco de contaminação das águas subterrâneas e superficiais da região de Petrolina (PE) e Juazeiro (BA)*”. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*. Curitiba, v.11, pp. 1-16.

FERRI, M.V.W.; VIDAL, R.A.; FLECK, N.G.; CASSOL, E.A.; GOMES, P.A. (2003). “*Lixiviação do herbicida Acetoclor em solo submetido à semeadura direta e ao preparo convencional*”. *Pesticida: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*. Curitiba, v.13, pp. 147-156.

FILIZOLA, H. F.; FERRACINI, V. L.; SANS, L. M. A.; GOMES, M. A. F.; FERREIRA, C. J. A. (2002). “*Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guairá*”. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, 37 (5), pp. 659-667.

FOLONI, L.L. (2000). “*Impacto ambiental do uso de herbicidas*” in *Anais do 23º Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas*. Foz do Iguaçu, pp. 49-91.

FOOTPRINT – “*FOOTPRINT Pesticide Properties Database*” - www.herts.ac.uk/aeru/footprint .

- FREEDMAN, B. (1995). *Environmental Ecology: The ecological effects of pollution, disturbance, and other stresses*. 2^a ed.
- GUSTAFSON, D.I. (1989). “Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability”. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 8, pp. 339-357.
- HAYES, W.J. (1991). “Introduction” in *Handbook of Pesticide Toxicology*. Vol. 1 - General Principles. Ed. por HAYES, W.C.; LAWS, E.R. Academy Press, San Diego, pp. 1-37.
- HORNSBY, A.; WAUCHOPE, R.D.; HERNEST, A. (1996). *Pesticides Properties in the Environment*. Springer – Verlag New York Inc, New York.
- LAVORENTI, F.P.; REGITANO, J.B. (2003). “Comportamento de pesticidas em Solos” in *Tópicos em Ciência do Solo – Vol. 3 – Fundamentos*.
- LOURENCETTI, C.; SPADOTTO, C.A.; SANTIAGO-SILVA, M.; RIBEIRO, M.L. (2005). “Avaliação do potencial de contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: comparação entre métodos de previsão de lixiviação”. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*. Curitiba, v.15, pp. 1-14.
- MAIS, I.L. (2003). “A bacia do rio Itajaí, Santa Catarina – 2001”. Projeto marca d’água: relatórios preliminares. Brasília – DF.
- MONTGOMERY, J.H. (1997). *Agrochemicals desk reference*. 2.ed. Lewis Publishers, EUA.
- OLIVEIRA JR, R.S.; KOSHINEN, W.C.; FERREIRA, F.A. (2001). “Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils”. *Weed Research*, v. 41, pp. 97-110.
- PARAÍBA, L. C.; CERDEIRA, A. L.; SILVA, E. F.; MARTINS, J. S.; COUTINHO, H. L. C. (2003). “Evaluation of soil temperature effect on herbicide leaching potential into groundwater in the Brazilian Cerrado”. *Chemosphere*, v. 53, pp. 1087-1095.
- PRIMEL, E.G.; ZANELLA, R.; KURZ, M.H.S.; GONÇALVEZ, F.F.; MACHADO, S.O.; MARCHEZAN, E. (2005). “Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil: predição teórica e monitoramento”. *Química Nova*, 28(4), pp. 605-609.
- ROBERTS, T.; HUTSON, D. (1999). *Metabolich pathways of agrochemicals. Part 1: Herbicides*.
- ROBERTS, T.; HUTSON, D. (1999). *Metabolich pathways of agrochemicals. Part 2: Insecticides and fungicides*.
- SPADOTTO, C.A.; GOMES, M.A.F.; HORNSBY, A.G. (2002). “Pesticide leaching potencial assessment in multilayered soils”. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*. Curitiba, v. 12, pp. 01-12.
- SPADOTTO, C.A. (2002). “Screening method for assessing pesticide leaching potential”. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*. Curitiba, v. 12, pp. 69-78.

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