

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

**DINÂMICA DA ATRAZINA E DA MESOTRIONA EM SOLOS:
DEGRADAÇÃO ACELERADA, SORÇÃO E
IMPLICAÇÕES AMBIENTAIS**

**Rosane Martinazzo
(TESE)**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

**DINÂMICA DA ATRAZINA E DA MESOTRIONA EM SOLOS:
DEGRADAÇÃO ACELERADA, SORÇÃO E
IMPLICAÇÕES AMBIENTAIS**

ROSANE MARTINAZZO
Engenheira Agrônoma (UFSM)
Mestre em Ciência do Solo (UFSM)

Tese apresentada como
um dos requisitos para a obtenção do
Grau de Doutora em Ciência do Solo

Porto Alegre (RS) Brasil
Março de 2010

CIP - CATALOGAÇÃO INTERNACIONAL NA PUBLICAÇÃO
Biblioteca Setorial da Faculdade de Agronomia da UFRGS

ROSANE MARTINAZZO
Engenheira Agrônoma (UFSM)
Mestre em Ciência do Solo (UFSM)

TESE

Submetida como parte dos requisitos
Para a obtenção do Grau de

DOUTORA EM CIÊNCIA DO SOLO

Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo
Faculdade de Agronomia
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Porto Alegre (RS), Brasil

Aprovada em:

Homologada em:

Pela Banca Examinadora

Por

DEBORAH PINHEIRO DICK
Professora Orientadora
PPG Ciência do Solo/UFRGS

FLÁVIO A. O. CAMARGO
Coordenador do Programa de
Pós-Graduação em Ciência do
Solo

JOÃO MIELNICZUK
PPG Ciência do Solo/UFRGS

LUIS ANTONIO DE AVILA
PPG Fitossanidade/UFPel

PEDRO ALBERTO SELBACH
Diretor da Faculdade de
Agronomia

EDSON CAMPANHOLA BORTOLUZZI
PPG Agronomia/UPF

*Grew up in a small town
And when the rain would fall down
I'd just stare out my window
Dreamin' of what could be
And if I'd end up happy
I would pray*

*Trying hard to reach out
But, when I tried to speak out
Felt like no one could hear me
Wanted to belong here
But something felt so wrong here
So I'd pray I could break away*

*I'll spread my wings and I'll learn how to fly
I'll do what it takes till I touch the sky
And I'll make a wish, take a chance,
make a change and break away
Out of the darkness and into the sun
But, I won't forget all the ones that I love
I'll take a risk, take a chance, make a change
And break away*

*Wanna feel the warm breeze
Sleep under a palm tree
Feel the rush of the ocean
Get onboard a fast train
Travel on a jetplane, far away*

*Buildings with a hundred floors
Swinging round revolving doors
Maybe I don't know where they'll take me
But, gotta keep moving on
Fly away, break away*

*I'll spread my wings and I'll learn how to fly
Though it's not easy to tell you goodbye
Gotta take a risk, take a chance,
Make a change and break away
Out of the darkness and into the sun
But, I won't forget the place I come from
I gotta take a risk, take a chance
Make a change and break away*

Compositores: M. Gerrard, B. Benante & A. Lavigne

**DEDICO, em especial a dois grandes amigos e
incentivadores, Reinaldo e Geni, a quem
orgulhosamente chamo de pai e mãe.**

**OFEREÇO, aos meus irmãos Volmir, Volnei e
Cassiane, exemplos de coragem,
persistência e superação.**

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me concedido a vida, cheia de bênçãos, e por ter colocado em meu caminho muitos anjos, na forma de familiares e amigos, para compartilharem comigo momentos de alegria e dificuldade;

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram com este trabalho, em especial:

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, pela oportunidade de realização do curso de doutorado, e aos professores pelos ensinamentos;

À minha orientadora, amiga e mestre, Dra. Deborah Pinheiro Dick, pela confiança e pelos ensinamentos relacionados à ciência do solo e à vida;

À CAPES pela bolsa de doutorado durante o primeiro semestre do curso de doutorado e ao CNPq pela bolsa de doutorado durante o restante do curso e durante o doutorado sanduíche na Alemanha;

À Dra. Maria do Carmo Ruaro Peralba, pelos ensinamentos, pelo apoio e auxílio nas análises cromatográficas;

Ao secretário do PPGCS, Jader R. Amaro, pela eficiência e atenção;

À banca examinadora deste trabalho, pelas valiosas contribuições, críticas e sugestões;

Aos colegas do PPGCS, pela amizade e companheirismo, em especial à André Amaral, Ândrea Franco, Cristina Venzke Simões de Lima, Fabíola Lopes, Genuir Denega, Jeane Portela, Josiléia Zanatta, Henrique Debiasi, Luiz França (Lula), Luiz Chaves, Luiza Escobar, Lucélia Cabral, Marquel Jonas Holszchuh, Mirla Andrade, Michely Tomazi, Osmar Conte, Regilene Souza, Renan Vieira, Ricardo Bergamo Schenato, Tiago Zschornack e Vanessa Martins;

Aos ex-bolsistas Mauro Mozael Hirsch e Simone Benvenuti Leite, pelo auxílio nas atividades laboratoriais, pela amizade e pelas horas descontraídas dentro e fora do laboratório;

Aos colegas do Laboratório K104-B e do Laboratório de Biogeoquímica Ambiental, pela confraternização diária e amizade, em especial a Carlo Morandi, Cecília Sacramento, Daniela Barbosa, Francielle Bertotto, Graciele Sarante Santana, Guilherme Chitarra, Henrique Almeida, Josiléia Zanatta, Juliana Gomes, Letícia Barros, Letícia Ávila, Lízia Brack, Luiz Antônio Silveira (Tonho), Mariana Potes, Mauro Hirsch, Michely Tomazi e Simone Leite.

À colega de apartamento Lídia Harumi Ivasa, pela amizade, dicas culturais e culinárias, e pelos momentos de alegria compartilhados;

Ao colega de graduação, mestrado e doutorado, Benjamin Dias Osório Filho, pessoa que sempre esteve ao meu lado nos momentos de alegria, em

muitas conquistas e, especialmente, nos difíceis momentos enfrentados durante esta longa jornada acadêmica;

Aos irmãos de coração, Adriano Rudi Maixner (mano) e Elisandra Pocojeski (tigra), pela amizade sincera, pelo ombro amigo sempre disponível, pelas conversas inspiradoras e pelos momentos de alegria compartilhados;

Ao Dr. Peter Burauel, pela oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa, no Instituto de Química e Dinâmica da Geosfera – Forschungszentrum Jülich, na Alemanha, pela orientação, atenção e amizade;

Ao Dr. Nicolai David Jablonowski, pela co-orientação, pelas discussões e idéias inspiradoras, pela atenção e amizade;

À Georg Hamacher, pelo auxílio nas análises laboratoriais, pelas discussões esclarecedoras, pelo apoio e incentivo nos momentos de angústia e fraqueza, pelos momentos de alegria compartilhados e, principalmente, por ter me mostrado um pouco da história e da cultura do povo alemão;

Aos colegas e funcionários do Instituto de Química e Dinâmica da Geosfera – FZJ, pelos ensinamentos, pelo companheirismo e pelos momentos de descontração, em especial à Andreas Linden, Anja Klotzsche, Anne Berns, Frauke Schnitzler, Martina Krause, Steffen Esser, Stephan Köppchen, Stephan Sittig, Thomas Muckenheim, Ulrike Langen, Werner Mittelstaedt e Wolfgang Tappe;

Aos amigos do ‘Fantastic Jülich’, pela amizade, pelo intercâmbio cultural e por terem feito do meu doutorado sanduíche muito mais do que uma experiência profissional, em especial à Ana Paula Cysne, Alex Kisner e Tânia Cláudio;

Às minhas amigas Cecília Sacramento, Daniela Barbosa, Graciele Sarante Santana, por todo carinho e amizade, pelo ombro amigo nos momentos difíceis, pelos conselhos sempre que necessários e pelos momentos de alegria compartilhados;

Aos eternos amigos, de longe e de perto, pelo apoio e pela presença constante, em especial à Aline Fogaça, André Guareschi, Isabel Lopes, Luis Eduardo Suzuki, Mônica e Ana Luiza Reffatti, Paula Machado (Paulinha), Ptolomeu Palma (Pyta), Rafael Vivian, Regilene Souza e Rogério Pietrzacka;

À minha família, em especial à minha mãe Geni, pelo amor incondicional e apoio em todos os momentos, ao meu pai Reinaldo pelo exemplo de vida e sabedoria, aos meus irmãos Volmir, Volnei e Cassiane, às cunhadas Catiana e Rosmer, ao cunhado Rafael, às sobrinhas Francieli e Jhennifer, e aos sobrinhos Gleison, Alex e Dhonatan, pelo apoio e incentivo em todas as etapas de minha vida, e pelos momentos inesquecíveis de alegria vivenciados;

Aos meus padrinhos, Almiro e Maria Guisolfi, pela amizade e carinho e por terem me acolhido em sua casa no início dos meus estudos;

À Neusa Santin Berti pelo apoio e incentivo, pelos valiosos conselhos e por todo auxílio nos momentos de dificuldade;

Aos agricultores, pesquisadores e à todos que compartilham comigo a paixão pela ciência do solo e áreas afins, pela persistência e trabalho árduo em busca da produção sustentável dos produtos necessários à vida, razão maior deste trabalho.

DINÂMICA DA ATRAZINA E DA MESOTRIONA EM SOLOS: DEGRADAÇÃO ACELERADA, SORÇÃO E IMPLICAÇÕES AMBIENTAIS¹

AUTOR: Rosane Martinazzo

ORIENTADOR: Profa. Dra. Deborah Pinheiro Dick

RESUMO

O solo é um dos principais destinos finais dos pesticidas e, portanto, a dinâmica desses compostos no solo pode determinar a extensão de seus efeitos aos organismos alvo e ao ambiente como um todo. Sendo assim, dois estudos foram realizados para avaliar a dinâmica da atrazina e a sorção da mesotriona em solos, e estimar o risco potencial de contaminação desses herbicidas ao ambiente. No primeiro, investigou-se a mineralização e a formação de metabólitos e de resíduos não-extraíveis de ¹⁴C-atrazina em latossolos com diferentes históricos de aplicação do herbicida, sob condições insaturadas e sob alagamento. No segundo, avaliou-se a sorção de atrazina e de mesotriona em seis latossolos e estimou-se o potencial contaminante dos herbicidas por meio de modelos de avaliação de risco. No estudo I observou-se que latossolos com histórico de aplicação de atrazina apresentaram elevado potencial de mineralização desse herbicida. Após 85 dias de incubação, 82% da ¹⁴C-atrazina aplicada foi mineralizada no Latossolo Vermelho (LV-T) e 74% no Latossolo Vermelho Amarelo (LVA-T), sendo a meia-vida do herbicida 2,8 e 21,2 dias respectivamente. Nos solos sem histórico de aplicação de atrazina a mineralização foi baixa ($\leq 5,1\%$) e a meia-vida em torno de 46 dias. A incubação dos solos sob alagamento favoreceu a mineralização da ¹⁴C-atrazina no LVA-T e no LV sem histórico de aplicação de atrazina (98 e 83%, respectivamente), enquanto que nos demais solos o comportamento foi semelhante ao observado nas amostras insaturadas. Os ¹⁴C-resíduos extraíveis, a formação de metabólitos e de ¹⁴C-resíduos não-extraíveis variou entre os solos estudados devido, principalmente, ao histórico de aplicação de atrazina e, em menor extensão, às características sortivas dos solos. No estudo II observou-se que a sorção da atrazina nos solos avaliados foi favorecida pelo maior teor de matéria orgânica e pelo seu caráter hidrofóbico. Para a mesotriona, o principal sorbente foi a fração argila e, em menor extensão a matéria orgânica. Contrariamente ao observado para a atrazina, a funcionalização de estruturas alifáticas na composição da matéria orgânica favoreceu a sorção desse herbicida. De acordo com os modelos usados (USEPA, GUS, Goss e ERI), a atrazina foi classificada como herbicida de elevado potencial contaminante de águas superficiais e subterrâneas para todos os solos avaliados neste estudo. A mesotriona foi classificada como herbicida com elevado potencial de contaminação de águas subterrâneas e potencial intermediário de contaminação de águas superficiais. Comparativamente à mesotriona, a atrazina possui um índice de impacto ambiental maior.

¹ Tese de doutorado em Ciência do Solo. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (135f) Março, 2010. Trabalho realizado com apoio financeiro do CNPq e do DAAD.

DYNAMIC OF ATRAZINE AND MESOTRIONE IN SOILS: ACCELERATED DEGRADATION, SORPTION, AND ENVIRONMENTAL FATE IMPLICATIONS²

AUTHOR: Rosane Martinazzo

ADVISER: Prof. Dr. Deborah Pinheiro Dick

ABSTRACT

Following application, herbicides usually reach the soil and undergo several dissipation processes which can determine their effects on target organisms and on the environment as a whole. Therefore, we developed two studies to evaluate the dynamic of atrazine and sorption of mesotrione in soils, as well as to estimate their potential impact on the environment. In the first study we investigated the mineralization, and formation of metabolites and non-extractable residues of ¹⁴C-atrazine in Brazilian Ferralsols with different history of atrazine application, under unsaturated (50% water holding capacity) and slurry conditions. In the second study we evaluated the sorption of atrazine and mesotrione on six Ferralsols from Rio Grande do Sul State and we estimated their contamination potential by using different methods of environmental risk evaluation. In the first study we observed that Ferralsols which received repeated applications of atrazine showed rapid mineralization of this herbicide. By the 85th day of incubation, 82% of the applied ¹⁴C-atrazine was mineralized in the Rhodic Ferralsol (RF-T) and 74% in the Geric Ferralsol (GF-T). The half-lives of atrazine in these soils were 2,8 and 21,2 days respectively. Mineralization remained low ($\leq 5.1\%$) in the soils without history of atrazine application and the herbicide half-lives were around 46 days. Incubation under slurry conditions enhanced ¹⁴C-atrazine mineralization in the GF-T and surprisingly also in the Rhodic Ferralsol without atrazine application history (98% and 83% on the 85th day, respectively), while in the other samples the ¹⁴CO₂ did not differ relevantly from the unsaturated conditions. Extractable ¹⁴C-activity, formation of metabolites, and NER varied among the studied soils according to the atrazine application history rather than the soil sorptive characteristics. In the second study we observed that sorption of atrazine was favored in soils with high content of organic carbon and by its hydrophobic character. Clay fraction was the main factor influencing mesotrione sorption in the studied soils, followed in a lesser extent by the soil organic matter. In contrast to the atrazine, the organic matter capacity in retaining mesotrione was favoured by the higher carboxylic substitution of the aliphatic chains. According to the methods used to estimate the environmental contamination risk (USEPA, GUS, Goss and ERI), atrazine was classified as a herbicide with high contamination potential for surface and groundwater in the studied soils. It showed a higher environmental risk index comparatively to the mesotrione. Mesotrione was classified as a herbicide with high contamination potential for groundwater and intermediate contamination potential for surface water.

² Doctoral thesis in Soil Science. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (135p) March, 2010. Research supported by CNPq and DAAD.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Dinâmica dos agrotóxicos no ambiente	4
2.1.1 Transporte de agrotóxicos	6
2.1.2 Degradação de agrotóxicos	7
2.1.2.1 Degradação acelerada de agrotóxicos	9
2.1.2.1.1 Transferência da degradação acelerada	10
2.1.3 Retenção de agrotóxicos	11
2.2 Atrazina	13
2.2.1 Composição, mecanismo de ação e recomendação de uso	13
2.2.2 Comportamento no ambiente	14
2.2.3 Degradação	16
2.2.4 Toxicologia.....	17
2.3 Mesotriona.....	18
2.3.1 Composição, mecanismo de ação e recomendação de uso	18
2.3.2 Comportamento no ambiente	19
2.3.3 Degradação	20
2.3.4 Toxicologia.....	20
2.4 Justificativa e objetivos do estudo	21
3. ESTUDO I. DINÂMICA DA ¹⁴C-ATRAZINA EM SOLOS: MINERALIZAÇÃO, FORMAÇÃO DE METABÓLITOS E DE RESÍDUOS NÃO-EXTRAÍVEIS	23
3.1 Introdução.....	23
3.2 Material e Métodos	26
3.2.1 Histórico das áreas e coleta das amostras	26
3.2.2 Estudos de mineralização da ¹⁴ C-atrazina.....	27
3.2.3 Extração e análise da atrazina e seus metabólitos.....	30
3.2.3.1 Extração com água.....	30
3.2.3.2 Extração Acelerada por Solvente (<i>Accelerated Solvent Extraction</i> – ASE)	31
3.2.3.3 Determinação dos resíduos não-extraíveis.....	31
3.2.3.4 Detecção e quantificação da atrazina e seus metabólitos	32
3.2.4 Transferência do potencial de degradação acelerada	33
3.2.5 Tratamento dos dados e análise estatística.....	33
3.3 Resultados e Discussão	34
3.3.1 Mineralização da ¹⁴ C-atrazina em solo insaturado	34

3.3.2 Mineralização de ¹⁴ C-atrazina em solo alagado	36
3.3.3 Resíduos extraíveis e não-extraíveis de ¹⁴ C-atrazina.....	38
3.3.4 Formação de Metabólitos	41
3.3.5 Transferência do potencial de degradação acelerada	43
3.4 Conclusões	45
4. ESTUDO II. SORÇÃO DE ATRAZINA E DE MESOTRIONA EM SOLOS DO RIO GRANDE DO SUL E SUAS IMPLICAÇÕES AMBIENTAIS	46
4.1 Introdução.....	46
4.2 Material e Métodos	49
4.2.1 Solos estudados	49
4.2.2 Caracterização dos solos.....	49
4.2.2.1 Análise elementar e atributos do solo.....	49
4.2.2.2 Área superficial específica (ASE)	51
4.2.3 Sorção de atrazina e de mesotriona em solos.....	51
4.2.3.1 Caracterização do sorbato e preparo das soluções.....	51
4.2.3.2 Teste preliminar I – Efeito do tipo de formulação na sorção de atrazina	53
4.2.3.3 Teste preliminar II - Efeito do pH na sorção de mesotriona	54
4.2.3.4 Isotermas de sorção	54
4.2.3.5 Determinação de atrazina por cromatografia gasosa (GC).....	55
4.2.3.6 Determinação de mesotriona por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).....	56
4.2.3.7 Determinação de mesotriona por espectrofotometria na região do ultravioleta/visível	56
4.2.3.8 Determinação da quantidade sorvida de atrazina e de mesotriona ..	57
4.2.4 Tratamento dos dados e análise estatística.....	58
4.2.5 Avaliação do potencial de contaminação do ambiente por atrazina e por mesotriona.....	58
4.3 Resultados e Discussão	63
4.3.1 Teste preliminar I - Efeito do tipo de formulação na sorção de atrazina	63
4.3.2 Teste preliminar II - Efeito do pH na sorção de mesotriona.....	64
4.3.3 Comportamento sortivo da atrazina.....	65
4.3.3.1 Coeficientes de sorção de atrazina ao solo (Kd) e à matéria orgânica (Koc)	67
4.3.4 Comportamento sortivo da mesotriona.....	69
4.3.4.1 Coeficientes de sorção de mesotriona ao solo (Kd) e à matéria orgânica (Koc)	70
4.3.5 Viabilidade da utilização da espectrofotometria UV-Vis para a quantificação da mesotriona em estudos de sorção.....	74

4.3.6 Avaliação do potencial de contaminação do ambiente por atrazina e por mesotriona.....	75
4.4 Conclusões.....	79
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	80
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
8. APÊNDICES	94
9. ANEXOS.....	109
10. RESUMO BIOGRÁFICO	115

RELAÇÃO DE TABELAS

1. Classificação e principais características de um Latossolo Vermelho e de um Latossolo Vermelho Amarelo com diferentes históricos de aplicação de atrazina	29
2. Local de amostragem, profundidade do horizonte amostrado, classificação, mineralogia da fração argila e teores de óxidos de ferro dos latossolos avaliados e condições climáticas da região.....	50
3. Distribuição dos grupos funcionais de carbono determinados por espectroscopia de ¹³ C RMN CP/MAS e índices C-alquil/C-carboxílico, C-alquil/C-O-alquil e de polaridade (IP) em amostras de matéria orgânica dos latossolos avaliados	51
4. Principais atributos físico-químicos dos latossolos avaliados	52
5. Propriedades físico-químicas da atrazina e da mesotriona.....	53
6. Critérios usados pelo método de Goss para avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais	60
7. Grau de severidade, valores atribuídos e intervalos propostos para cada termo do Índice de Risco Ambiental (ERI)	61
8. Grau de severidade, valores atribuídos e intervalos propostos dos parâmetros ecotoxicológicos.....	63
9. Coeficiente de correlação (r) e probabilidade de erro (p) dos modelos linear, de Boltzmann e de Freundlich ajustados às isotermas de sorção de atrazina nos latossolos avaliados	67
10. Coeficientes de sorção de atrazina ao solo (Kd) e à fração orgânica (Koc) e respectivos desvios padrão (DP) nos latossolos avaliados	68
11. Coeficiente de correlação (r) e probabilidade de erro (p) dos modelos linear, de Boltzmann e de Freundlich ajustados às isotermas de sorção de mesotriona nos latossolos avaliados.....	70
12. Coeficientes de sorção de mesotriona ao solo (Kd) e à matéria orgânica (Koc) e respectivos desvios padrão (DP) nos latossolos avaliados.....	71
13. Coeficientes de sorção de mesotriona ao solo (Kd) e à matéria orgânica (Koc) e respectivos desvios padrão nos latossolos avaliados, determinados por espectrofotometria (UV/Vis, λ = 255 nm) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)	75
14. Critérios do método de <i>screening</i> da EPA para classificação da atrazina e da mesotriona segundo o seu potencial de contaminação de águas subterrâneas nos latossolos avaliados.....	76

15. Índice de GUS para avaliação do potencial de contaminação de águas subterrâneas por atrazina e por mesotriona nos latossolos avaliados.....77
16. Valores de cada parâmetro e valores de referência (entre parênteses) usados no cálculo do ERI para atrazina e mesotriona nos latossolos avaliados.....78

RELAÇÃO DE FIGURAS

1. Vendas de agrotóxicos no Brasil no período de 1989 a 20065
2. Estrutura química da atrazina..... 13
3. Estrutura química da mesotriona..... 18
4. Cinética e taxa de mineralização de ^{14}C -atrazina durante a incubação ($20 \pm 2^\circ\text{C}$, solo insaturado) de um Latossolo Vermelho tratado (LV-T) e não-tratado (LV-NT) e de um Latossolo Vermelho Amarelo tratado (LVA-T) e não-tratado (LVA-NT). Os símbolos do gráfico representam a média de três repetições e as barras de erro indicam o desvio padrão da média e não aparecem quando menores do que o símbolo para a média.....35
5. Cinética e taxa de mineralização de ^{14}C -atrazina durante a incubação ($20 \pm 2^\circ\text{C}$, solo sob condições de alagamento) de um Latossolo Vermelho tratado (LV-T) e não-tratado (LV-NT) e de um Latossolo Vermelho Amarelo tratado (LVA-T) e não-tratado (LVA-NT). Os símbolos do gráfico representam a média de três repetições. As barras de erro indicam o desvio padrão da média e não aparecem quando menores do que o símbolo para a média38
6. ^{14}C -resíduos extraíveis em água e por ASE e ^{14}C -resíduos não-extraíveis num Latossolo Vermelho tratado (A) e não-tratado (B) e num Latossolo Vermelho Amarelo tratado (C) e não-tratado (D). As barras representam a média de três repetições. As barras de erro indicam o desvio padrão da média e não aparecem quando menores do que o símbolo para a média. Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.....40
7. Proporção de atrazina e de seus metabólitos extraíveis num Latossolo Vermelho tratado (A) e não-tratado (B) e num Latossolo Vermelho Amarelo tratado (C) e não-tratado (D). As barras representam a média de três repetições. As barras de erro indicam o desvio padrão da média e não aparecem quando menores do que o símbolo para a média.....42
8. Cinética de mineralização de resíduos ligados de ^{14}C -atrazina em um Cambissolo Háplico durante a incubação com diferentes quantidades de um Latossolo Vermelho que apresenta degradação acelerada de atrazina, sob condições de solo insaturado (A) e de alagamento (B). Os valores são apresentados em percentagem do total de resíduos ligados de ^{14}C -atrazina em função do tempo. Os símbolos do gráfico representam a média de três repetições. As barras de erro indicam o desvio padrão da média e não aparecem quando menores do que o símbolo para a média44

9. Sorção de atrazina (Qs) em função do tipo de formulação em amostras de Latossolo Vermelho (A) e de Latossolo Bruno (B). Os símbolos do gráfico representam a média de duas repetições e as barras de erro indicam o desvio padrão da média e não aparecem quando menores do que o símbolo para a média64
10. Sorção de mesotriona (Qs) em dois níveis de pH em amostras de um Latossolo Bruno e de um Latossolo Vermelho. Os símbolos do gráfico representam a média de três repetições e as barras de erro indicam o desvio padrão da média e não aparecem quando menores do que o símbolo para a média65
11. Isotermas de sorção de atrazina em Latossolo Vermelho dos municípios de André da Rocha (LV-AR), Erechim (LV-ER), Passo Fundo (LV-PF) e Santo Ângelo (LV-SA), e em Latossolo Bruno do município de Vacaria (LB-VA). Os símbolos do gráfico representam a média de duas repetições e as barras de erro indicam o desvio padrão da média e não aparecem quando menores que o símbolo para a média.....66
12. Relação entre o coeficiente de sorção de atrazina (Kd) e o teor de carbono dos latossolos avaliados.....69
13. Relação entre o coeficiente de sorção de atrazina (Kd) e o índice C-alquil/C-carboxílico da matéria orgânica dos latossolos avaliados69
14. Isotermas de sorção de mesotriona em Latossolo Vermelho dos municípios de André da Rocha (LV-AR), Cruz Alta (LV-CA), Erechim (LV-ER), Passo Fundo (LV-PF) e Santo Ângelo (LV-SA), e em Latossolo Bruno do município de Vacaria (LB-VA). Os símbolos do gráfico representam a média de duas repetições e as barras de erro indicam o desvio padrão da média e não aparecem quando menores que o símbolo para a média72
15. Relação entre o coeficiente de sorção de mesotriona (Kd) e o teor de argila dos latossolos avaliados73
16. Relação entre o coeficiente de sorção de mesotriona (Kd) e o índice C-alquil/C-carboxílico da matéria orgânica dos latossolos avaliados74

RELAÇÃO DE APÊNDICES

1. Teor de carbono orgânico solúvel (COS), pH e respectivos desvios padrão dos extratos aquosos de um Latossolo Vermelho tratado (LV-T) e não-tratado (LV-NT) e de um Latossolo Vermelho Amarelo tratado (LVA-T) e não-tratado (LVA-NT) em função do tempo de incubação.....95
2. Concentração de atrazina e seus principais metabólitos extraíveis em água e por ASE num Latossolo Vermelho tratado (LV-T) e não-tratado (LV-NT) e num Latossolo Vermelho Amarelo tratado (LVA-T) e não-tratado (LVA-NT) em função do tempo de incubação96
3. Curva padrão de atrazina obtida por cromatografia gasosa (GC)99
4. Curva padrão de mesotriona obtida por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).....100
5. Curva padrão de mesotriona obtida em espectrofotômetro na região do ultravioleta visível ($\lambda = 255 \text{ nm}$)101
6. Esquema de obtenção das isotermas de sorção de atrazina e de mesotriona.....102
7. Curva teórica de titulação da mesotriona, calculada utilizando a equação de Henderson-Hasselbalch.....103
8. Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) dos modelos linear e de Boltzmann das isotermas de sorção de atrazina em Latossolo Vermelho dos municípios de André da Rocha (LV-AR), Erechim (LV-ER), Passo Fundo (LV-PF) e Santo Ângelo (LV-SA), e em Latossolo Bruno do município de Vacaria (LB-VA).....104
9. Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) dos modelos linear e de Boltzmann das isotermas de sorção de mesotriona em em Latossolo Vermelho dos municípios de André da Rocha (LV-AR), Cruz Alta (LV-CA), Erechim (LV-ER), Passo Fundo (LV-PF) e Santo Ângelo (LV-SA), e em Latossolo Bruno do município de Vacaria (LB-VA).....106

RELAÇÃO DE ANEXOS

1. Principais produtos de degradação da atrazina e da mesotriona	110
2. Rota de degradação da atrazina observada nos organismos <i>Pseudomonas</i> sp. ADP, <i>Ralstonia</i> sp. M91-3, <i>Clavibacter</i> sp., <i>Agrobacterium</i> sp. J14a, <i>Alcaligenes</i> sp. SG1, <i>Arthrobacter aurescens</i> TC1	111
3. Rota de degradação da atrazina observada nos organismos <i>Rhodococcus</i> spp. NI86/21, TE1, <i>Pseudomonas</i> spp. 192,194, <i>Streptomyces</i> sp. PS1/5 (A) e <i>Rhodococcus</i> spp. NI86/21, TE1, <i>Nocardia</i> sp., <i>Streptomyces</i> sp. PS1/5 (B)	112
4. Condições do programa de gradiente utilizado nas análises de HPLC acoplado ao LC-MS/MS	113
5. Cromatogramas da atrazina e de seus metabólitos	114

1. INTRODUÇÃO GERAL

A escolha das práticas de manejo assumem fundamental importância quando se pretende, simultaneamente, manter a produtividade agrícola em patamares elevados e conservar os recursos naturais. A partir do final dos anos 60 foram introduzidos no Brasil sistemas conservacionistas de manejo do solo, como o sistema de semeadura direta, com o objetivo principal de controlar a erosão e tornar os solos agrícolas mais produtivos. Além das alterações no preparo do solo, o sistema de semeadura direta modificou também a forma de controle das plantas invasoras; capinas manuais e mecânicas foram gradativamente substituídas pelo manejo químico através de aplicações de herbicidas.

Por sua vez, o uso intensivo de pesticidas tem sido responsável por inúmeros efeitos indesejáveis, o que tem despertado o interesse e a preocupação de pesquisadores e da população em geral especialmente quanto à contaminação dos recursos naturais e aos seus possíveis efeitos à saúde humana e animal. No Brasil, os estudos realizados nessa linha de pesquisa ainda são escassos, embora o número de publicações científicas tenha aumentado significativamente na última década.

Segundo dados do Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola – Sindag, do total de agrotóxicos vendidos no país em torno de 45% pertence à classe dos herbicidas (Sindag, 2008), sendo a atrazina [2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina] um dos princípios ativos mais utilizados para o controle de invasoras de folhas largas nas plantações de

cana-de-açúcar (Armas et al., 2005) e, provavelmente, de milho e sorgo. Entretanto, relatos de contaminação ambiental e resistência de plantas invasoras à atrazina têm estimulado a sua substituição por outros princípios ativos ou o seu uso em misturas de tanque com outros herbicidas ditos mais eficientes e menos tóxicos. Recentemente, o uso da mesotriona [2-(4-metil-2-nitrobenzoil) ciclohexano-1,3-diona] em associação com a atrazina tem sido reportado como uma forma eficiente de controle de plantas invasoras e diminuição das doses de atrazina (Armel et al., 2005).

A eficiência de controle das plantas invasoras e os efeitos adversos ao ambiente ocasionados pelo uso de um determinado herbicida dependem, principalmente, das características do composto, das variáveis ambientais como precipitação, temperatura e declividade, e do tipo, manejo e características do solo.

O solo é um dos principais destinos finais dos agrotóxicos e, portanto, a dinâmica desses compostos no ambiente solo pode determinar a extensão de seus efeitos, tanto aos organismos alvo como ao ambiente como um todo. Quando alcançam o solo, os pesticidas podem atingir os organismos alvo e manifestar seus mecanismos de ação, ser transportados no solo ou para a atmosfera, ser transformados em outras moléculas, chamadas de metabólitos, ou podem ainda interagir reversível ou irreversivelmente com os componentes do solo e os resíduos vegetais.

Nesse sentido, este estudo foi realizado visando contribuir para o melhor entendimento dos processos dissipativos da atrazina e das interações da atrazina e da mesotriona em diferentes latossolos brasileiros, a fim de fornecer dados que possibilitem a definição de práticas agronômicas adequadas, bem como a avaliação dos riscos ambientais decorrentes do seu uso. Para tanto, foram realizados dois estudos. O primeiro estudo avaliou a dinâmica da ^{14}C -atrazina em dois latossolos com diferentes históricos de aplicação do herbicida. Esse estudo teve por objetivos monitorar a mineralização da ^{14}C -atrazina e sua degradação em metabólitos, a formação de resíduos extraíveis e não-extraíveis no solo. Além disso, o estudo investigou a ocorrência de degradação acelerada da ^{14}C -atrazina, bem como a possibilidade de transferência desse potencial de degradação para outro solo no qual o herbicida apresentava elevada persistência. O segundo estudo se

propôs a avaliar a sorção dos herbicidas atrazina e mesotriona em seis latossolos do Estado do Rio Grande do Sul e estimar o potencial contaminante desses compostos pelo uso do método *screening* da EPA, do índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas (GUS), do método de Goss e do índice de impacto ambiental (ERI).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Dinâmica dos agrotóxicos no ambiente

As substâncias ou mistura de substâncias destinadas a prevenir, destruir ou controlar qualquer organismo, incluindo vetores de doenças humanas e animais, espécies de plantas ou animais não desejadas, causadoras de danos à produção, processamento, armazenamento, transporte ou comercialização de produtos alimentares, *commodities* agrícolas, madeira e derivados são denominadas pesticidas. Esse termo inclui ainda os compostos usados como reguladores de crescimento, desfolhantes, dessecantes ou agentes de prevenção de queda prematura de frutos (FAO, 2005). Em função disso, quando são considerados apenas os pesticidas utilizados na agricultura o termo agrotóxicos é o mais apropriado (Brasil, 1989). Mais especificamente, os agrotóxicos podem ser classificados de acordo com o seu alvo, seu modo ou época de ação, ou sua estrutura química (Arias-Estévez et al., 2008).

No Brasil, em torno de 760 marcas comerciais de agrotóxicos encontram-se à venda, conforme dados do Sindag com base no ano de 2006 (Sindag, 2008) e, atualmente, o Brasil é um dos maiores mercados mundiais desses produtos. De acordo com o Sindag, no início da década de 90 o gasto com agrotóxicos no Brasil era de aproximadamente 1,1 bilhões de dólares e, em menos de duas décadas esse montante ultrapassou 4,0 bilhões (Figura 1), indicando um crescimento intensivo do uso desses produtos.

Embora o uso de agrotóxicos tenha contribuído para o aumento da quantidade e, na maioria das vezes, da qualidade dos produtos agrícolas,

também tem sido responsável por inúmeros efeitos indesejáveis, tais como o acúmulo de resíduos no ambiente e danos à cadeia trófica como um todo (Graymore et al., 2001; Hayes et al., 2002, 2006; Fan et al., 2007). De fato, efeitos adversos decorrentes da aplicação destes compostos poderão ser evidenciados, pois, muitas vezes, apenas uma pequena parte do produto aplicado alcança o alvo (Pimentel & Levitan, 1986) enquanto que o restante atinge, inevitavelmente, o solo, a água, o ar e/ou os organismos não-alvo. Uma vez no ambiente, alguns compostos podem persistir por longos períodos (Jablonowski et al., 2009).

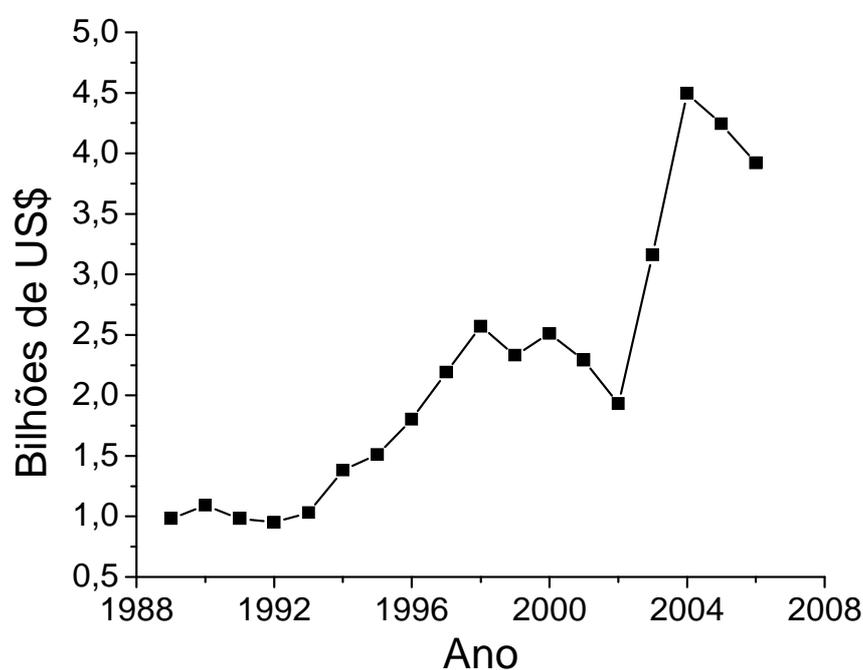


Figura 1. Vendas de agrotóxicos no Brasil no período de 1989 a 2006. Fonte: Sindag, 2008.

O solo é um dos principais destinos finais dos agrotóxicos e, ao alcançar o solo, esses compostos podem atingir os organismos alvo e manifestar os seus mecanismos de ação, ou então, podem: 1) ser transportados no solo ou para a atmosfera via escoamento superficial, lixiviação ou volatilização, 2) sofrer transformações bióticas ou abióticas que promovem a sua degradação, 3) interagir reversível ou irreversivelmente com os componentes do solo e os resíduos vegetais (Ferri & Rizzardi, 2001).

2.1.1 Transporte de agrotóxicos

O transporte de agrotóxicos no ambiente pode ocorrer por lixiviação, volatilização ou escoamento superficial. No solo, a disponibilidade e, conseqüentemente, o transporte desses compostos são governados pelos processos de sorção, transformação e absorção radicular das moléculas, aliados às condições ambientais e às propriedades físico-químicas dos agrotóxicos e do solo (Fay & Silva, 2004).

Em geral, a lixiviação é a principal forma de transporte no solo das moléculas não voláteis e solúveis em água (Ayeni et al., 1998). Essas moléculas acompanham o fluxo de água no perfil do solo e podem, em alguns casos, alcançar o lençol freático.

Os principais fatores determinantes da lixiviação de agrotóxicos no solo são a solubilidade e a afinidade de sorção da molécula, o teor de matéria orgânica, a textura e a estrutura do solo e o índice pluviométrico da região em questão (Hill et al., 2000; Kleinschmitt, 2007).

A volatilização se refere à passagem das moléculas do agrotóxico das superfícies do solo, da planta ou da água para a atmosfera e está relacionada à pressão de vapor do composto, à sua solubilidade e às condições ambientais, especialmente a temperatura. Dependendo do produto, as perdas por volatilização podem chegar a 90% (Taylor, 1995), sendo necessária nesses casos a sua incorporação ao solo, independentemente das condições de clima ou de solo (Lavorenti et al., 2003).

O sistema de manejo utilizado também interfere nas perdas por volatilização, pois influencia o teor de umidade, a temperatura e a disponibilidade das moléculas do agrotóxico (Lavorenti et al., 2003). Como exemplo, no sistema de semeadura direta os resíduos vegetais deixados na superfície do solo podem interceptar o produto aplicado tornando-o mais suscetível à volatilização, comparativamente ao sistema de cultivo convencional. Contudo, a volatilização pode ser reduzida para compostos com forte afinidade por resíduos vegetais (Locke & Bryson, 1997).

Os valores de perdas de agrotóxicos por escoamento, na maior parte dos casos, não excede 1% do total aplicado (Afyuni et al., 1997). Todavia, em certas situações, as perdas podem ser altas, como no caso do metolaclor,

para o qual se verificou perda de moléculas aderidas aos sedimentos variando entre 9 e 58% do total aplicado ao solo (Buttle, 1990).

A proporção do agrotóxico que é transportado por escoamento superficial é influenciada por fatores como a taxa de aplicação, as propriedades físico-químicas do pesticida e do solo, o intervalo de tempo entre aplicações, a precipitação pluviométrica, a taxa de infiltração de água no solo, a topografia do terreno e o tipo de cobertura vegetal (Lavorenti et al., 2003; Fay & Silva, 2004; Kleinschmitt, 2007).

2.1.2 Degradação de agrotóxicos

A transformação ou degradação de um agrotóxico no solo refere-se à alteração total ou parcial de sua estrutura molecular. Quando o composto é transformado completamente em CO₂, água e íons minerais, o processo é chamado mineralização e, quando a transformação é incompleta originando metabólitos, usa-se o termo degradação ou metabolização (Prata, 2002). Os metabólitos geralmente apresentam toxicidade menor que o composto parental, embora possa, muitas vezes, resultar componentes com efeito tóxico similar ou até mesmo maior (Kruger et al., 1997).

A transformação pode ocorrer por meios bióticos ou abióticos. Entretanto, no caso dos agrotóxicos, a transformação abiótica apresenta menor importância, sendo caracterizada, principalmente, pela fotodegradação e pela transformação química (Prata, 2002). Já a transformação biótica ou biodegradação é considerada a principal forma de degradação de agrotóxicos no solo.

A biodegradação envolve processos específicos para cada molécula e a extensão em que ocorre depende de fatores inerentes ao agrotóxico, como a sua estrutura química, o tipo de formulação e os ingredientes 'inertes' utilizados no produto comercial, assim como de parâmetros climáticos e do solo, como temperatura, pH, potencial redox, intensidade de sorção e umidade do solo.

A simples troca nos substituintes da molécula de um agrotóxico pode modificar a sua recalcitrância e degradação, pois modifica as suas propriedades como substrato para o crescimento e metabolismo da microbiota

do solo. Por exemplo, a meia-vida da mesotriona varia entre 5 e 34 dias, porém a sulcotriona, que difere apenas por possuir um cloro na posição 2 do anel aromático em lugar do NO_2 , possui meia-vida entre 45 e 65 dias, no mesmo tipo de solo e condições experimentais similares (Chaabane et al., 2008).

O efeito do tipo de formulação na degradação do inseticida cloropirifós foi avaliado por Montemurro et al. (2002). Os autores observaram que a microencapsulação do composto aumentou a persistência do composto no solo em relação às formulações concentradas emulsionáveis e granulos dispersíveis em água. O efeito foi atribuído à 'proteção' da molécula pelo processo de encapsulação contra o ataque dos microrganismos.

O tipo de ingrediente 'inerte' presente na formulação pode favorecer ou diminuir a sorção dos agrotóxicos ao solo e, conseqüentemente, a sua persistência. Abu-Zreig et al. (1999) observaram que a sorção de atrazina em três solos dos EUA foi significativamente favorecida pela adição de um surfactante aniônico, enquanto que o efeito do uso de surfactantes não-iônicos na sorção do herbicida foi dependente da concentração dos mesmos. Lee & Weber (1993) também mostraram ser variáveis os efeitos da adição de diferentes polímeros, em misturas de tanque, na mobilidade e bioatividade de atrazina, metolaclor e primisulfuron.

A temperatura é uma variável ambiental importante para a biodegradação especialmente em virtude do seu efeito na atividade microbiana. Para o isômero da bifenila policlorada (PCB-47), a meia-vida de aproximadamente duas semanas a 15 °C aumentou para seis meses a -5 °C (Anderson & Hites, 1996). Da mesma forma, a degradação do herbicida atrazina em solos dos EUA foi 2 a 4 vezes menor sob temperatura de 10 °C em comparação à incubação a 20 °C (Krutz et al., 2008).

O pH do solo também exerce influência marcante na biodegradação por afetar a atividade dos microrganismos e a sorção dos agrotóxicos. Para o carbofurano, por exemplo, o aumento do pH diminuiu a sua eficácia por favorecer sua degradação pelos microrganismos (Suett et al., 1996). No caso da mesotriona, o aumento do pH, além de estimular a atividade da microbiota, também diminuiu a sua sorção ao solo, tornando-a também mais suscetível ao ataque microbiano (Dyson et al., 2002).

Além do pH, o potencial redox (Eh) também é responsável pelas mudanças no tamanho e na atividade microbiana, em especial na sucessão das espécies. À medida que o Eh diminui, ocorre a transição da predominância de aeróbios para facultativos e, em seguida, para anaeróbios. Em função disso, a degradação e a persistência dos agrotóxicos poderá ser alterada. Apesar de a biodegradação ocorrer em condições redutoras e oxidativas, devido à capacidade de adaptação da microbiota, existem algumas reações que somente ocorrem em condições específicas de Eh, como é o caso do diazinon que, embora seja hidrolisado em solos inundados, tem a porção do anel do seu produto de hidrólise clivada somente sob condições aeróbias (Sethunathan et al., 1991).

A biodegradação é usualmente reduzida pela sorção das moléculas aos colóides do solo. Em alguns casos, um composto biodegradável torna-se completamente resistente ao ataque microbiano quando sorvido (Gevão et al., 2000). Entretanto, existem evidências de que algumas espécies de microrganismos são capazes de degradar os compostos sorvidos (Guerin & Boyd, 1992), embora pouco ainda se saiba sobre esse assunto.

2.1.2.1 Degradação acelerada de agrotóxicos

O potencial contaminante de um agrotóxico e a duração da sua eficácia de controle são determinados, principalmente, pela persistência de resíduos biologicamente ativos e, subsequentemente, pela disponibilidade desses ao alvo (Silva & Melo, 2004). A rápida dissipação dos agrotóxicos diminui os danos potenciais ao ambiente, porém, pode também reduzir a eficiência de controle das plantas invasoras e resultar em perdas econômicas para o agricultor e/ou aplicações adicionais de herbicidas.

Em geral, a rápida degradação de um agrotóxico é decorrente da adaptação da população microbiana do solo ao composto, o qual pode ser utilizado como fonte de carbono, energia e/ou nutrientes (Popov et al., 2005). A aplicação repetida de um mesmo agrotóxico ou de uma molécula estruturalmente similar é o principal fator responsável pela adaptação dos microrganismos à degradação de um dado composto. Usualmente, microrganismos isolados de solos que receberam aplicações seqüenciais de

determinados agrotóxicos apresentam maiores taxas de degradação em comparação a microrganismos de solos não-tratados (Vanderheyden et al., 1997; Abdelhafid et al., 2000). Solos que receberam aplicações anuais ou bienais de atrazina apresentaram eficiência de controle das plantas invasoras e persistência em torno de 50% menor do que em solos sem histórico de aplicação do herbicida (Krutz et al., 2007). Esse fenômeno é conhecido como degradação acelerada e sua ocorrência tem sido observada em estudos realizados com diversos agrotóxicos em solos de todo o mundo, de acordo com dados compilados por Arbeli & Fuentes (2007). No Brasil existem poucos relatos sobre a ocorrência desse fenômeno, tendo sido reportado apenas para alguns produtos como parathion (Andréa et al., 1982), clorsulfuron (Ravelli et al., 1997), metalaxil (Papini & Andréa, 2001), glifosate (Araújo et al., 2003) e diuron (Dellamatrice & Monteiro, 2004).

2.1.2.1.1 Transferência da degradação acelerada

A degradação acelerada pode eventualmente ocorrer em solos sem histórico de aplicação prévia de um determinado agrotóxico (Abelhafid et al., 2000) e, nesse caso, deve-se provavelmente à ocorrência de adaptação cruzada ou à transferência de microrganismos degradadores provenientes de uma área tratada.

A degradação de um composto devido ao prévio 'condicionamento' do solo por outra molécula estruturalmente relacionada é denominada de degradação cruzada e, segundo Silva & Melo (2004), esse fenômeno tem sido reportado para fenoxioxiacetatos, tiocarbamatos e metilcarbamatos. Morel-Chevillet et al. (1996) observaram que aplicações de N-metilcarbamatos ocasionaram a biodegradação acelerada de carbofurano e outros N-metilcarbamatos em aplicações subsequentes.

A indução da degradação acelerada em solos sem prévia aplicação de agrotóxicos pode também ocorrer devido à transferência de microrganismos de solos tratados para áreas não-tratadas pelo transporte de partículas de solo por erosão, escoamento superficial ou aderidas aos implementos agrícolas e sementes. Walker et al. (1993) observaram a ocorrência de degradação acelerada de napropamida em solos sem prévia aplicação desse composto e

atribuíram esse resultado à transferência de microrganismos de um solo previamente tratado para o não-tratado no momento da coleta. Os autores sugerem ainda que o transporte de microrganismos pode ter ocorrido junto às partículas de solo erodidas, uma vez que as amostras desse solo foram coletados em áreas adjacentes a lavouras tratadas com napropamida.

De acordo com alguns autores, os microrganismos podem ser facilmente transportados por todo o planeta devido ao seu pequeno tamanho, numerosa população e capacidade de formar estruturas dormentes estáveis (Finlay, 2002; Kellogg & Griffin, 2006). Muitas vezes, a incorporação de pequenas quantidades de solo 'pré-condicionado' é suficiente para induzir a degradação acelerada (Hole et al., 2001). Contudo, essa regra não é válida para todos os tipos de compostos, pois certos tipos de microrganismos responsáveis pela biodegradação acelerada não podem ser facilmente transferidos para áreas não tratadas (Silva & Melo, 2004).

2.1.3 Retenção de agrotóxicos

A sorção é um dos principais mecanismos dissipativos dos agrotóxicos no ambiente e representa a retenção de um soluto, íon ou molécula, pela matriz do solo e sua intensidade é variável entre os tipos de solo e de molécula (Oliveira Jr. et al., 2001; Arantes et al., 2006; Kleinschmitt, 2007; Dick et al., 2010).

Em geral, o principal sorbente de agrotóxicos é a matéria orgânica (Spongberg & Ganliang, 2000; Oliveira Jr. et al., 2001; Spark & Swift, 2002; Coquet, 2003; Dick et al., 2010). A contribuição da fração inorgânica pode ser considerada relevante em alguns tipos de solo, especialmente naqueles com teor de matéria orgânica baixo (Laird et al., 1999; Spongberg & Ganliang, 2000; Sheng et al., 2001). Contudo, em alguns casos, como por exemplo para o glifosato, a sorção está relacionada principalmente à fração mineral do solo, sendo que a matéria orgânica desempenha um papel secundário (Prata, 2002).

A sorção é um processo determinante para a degradação, transporte, eficiência agronômica e, conseqüentemente, contaminação ambiental por agrotóxicos. Em geral, compostos com maior afinidade de sorção pelos constituintes do solo apresentam maior persistência (Dyson et al., 2002),

menor potencial de lixiviação e escoamento superficial (Ferri et al., 2003; Kleinschmitt, 2007) e menor eficiência agronômica (Rodrigues et al., 2000; Ferri et al., 2002).

A sorção dos agrotóxicos ao solo pode variar de completa reversibilidade a total irreversibilidade (Gevão et al., 2000) dependendo da energia e mecanismo de ligação (Prata, 2002) e das características do sorbente. A fração do herbicida sorvida 'irreversivelmente' na matriz do solo é conhecida como resíduo ligado, e representa uma fração que não está em equilíbrio com a solução do solo.

Conceitualmente, resíduo-ligado representa os compostos em solos, plantas ou animais, os quais persistem na matriz após a extração, na forma de molécula original ou seus metabólitos, não podendo o método de extração alterar significativamente a natureza da molécula nem a estrutura da matriz (Gevão et al., 2000). Por ser uma fração condicionada à metodologia de extração utilizada é denominada por alguns autores como resíduos não-extraíveis (Burauel & Baßmann, 2005).

Normalmente, uma fração significativa do agrotóxico ou de seus produtos de degradação pode permanecer no solo como resíduo-ligado e, em geral, a sua formação é favorecida em solos com maior teor de carbono (Burauel & Baßmann, 2005).

Alguns estudos já foram desenvolvidos com o objetivo de elucidar os mecanismos de formação (Lerch et al., 1999), quantificação e distribuição do resíduo-ligado nas diferentes frações da matéria orgânica do solo (Barriuso & Koskinen, 1996), biodisponibilidade para plantas (Khan & Behki, 1990) e sua remobilização no ambiente (Liebich et al., 1999; Peixoto et al., 2000). No entanto, ainda são necessários estudos mais detalhados para um melhor entendimento deste processo, uma vez que os mecanismos pelos quais os pesticidas e/ou seus metabólitos são imobilizados no solo não são bem conhecidos. A ligação química com os componentes orgânicos e a sorção às superfícies externas e penetração nos vazios internos das substâncias húmicas e/ou microagregados argilo-húmicos estão entre as teorias mais aceitas (Bollag et al., 1992; Pignatello & Xing, 1996; Xing & Pignatello, 1997).

Sob uma perspectiva toxicológica, a formação de resíduo ligado no solo conduz a um decréscimo na toxicidade e aumento da imobilização do

composto, reduzindo a lixiviação e escoamento superficial (Gevão et al., 2000). Entretanto, caso ocorra remobilização, mesmo que em pequenas quantidades, efeitos ao ecossistema em longo prazo poderão ser observados (Jablonowski et al., 2009).

2.2 Atrazina

2.2.1 Composição, mecanismo de ação e recomendação de uso

A atrazina [2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina] (Figura 2) é um herbicida seletivo recomendado para o controle de plantas daninhas, principalmente nas culturas de milho, cana-de-açúcar e sorgo. Caracteriza-se pela sua ação específica sobre as espécies de folhas largas anuais, sendo sua ação gramicida, em geral, moderada (Compêndio de Defensivos Agrícolas, 1999).

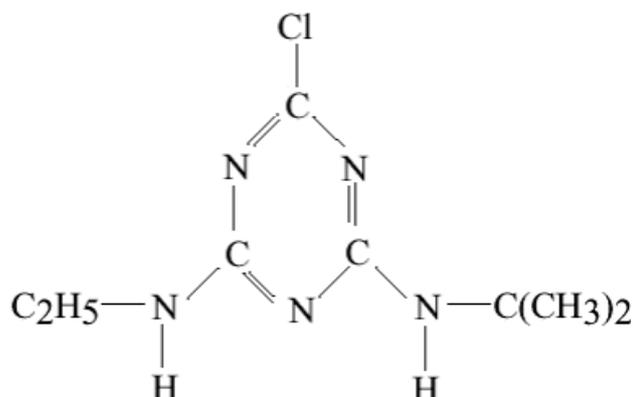


Figura 2. Estrutura química da atrazina. Fonte: <http://plantandsoil.unl.edu>

A atrazina pode ser aplicada em pré-emergência, onde é absorvida pelas plantas através das raízes e se transloca via xilema até as folhas (cloroplasto), ou em pós-emergência, sendo absorvida através das folhas, onde penetra rapidamente nos cloroplastos e, nesse caso, atua por contato e praticamente não sofre nenhuma movimentação (Compêndio de Defensivos Agrícolas, 1999). Geralmente, a aplicação em pós-emergência é a forma mais comum de utilização da atrazina, devido à maior flexibilidade de tempo para sua pulverização e à maior eficiência de controle.

O sítio de ação da atrazina é a membrana do cloroplasto, onde ocorre a fase luminosa da fotossíntese, mais especificamente o transporte de

elétrons. Uma planta é suscetível à atrazina se o herbicida acoplar-se ao composto Q_b (proteína do fotossistema II) e, assim, impossibilitar o transporte de elétrons até a plastoquinona. Dessa forma, não ocorre a produção de ATP, pois a transferência de elétrons e a produção de $NADPH_2$ são interrompidas. A seletividade das culturas ao produto é alcançada por tolerância fisiológica diferencial, ou seja, devido à capacidade que certas plantas possuem de promover a rápida detoxificação do composto químico absorvido (Fleck & Vidal, 2001).

A atrazina é empregada como herbicida desde os anos 50, sendo considerada um dos princípios ativos mais usados no mundo. Comercialmente, esse herbicida está disponível na forma de grânulos dispersíveis em água com 880 g atrazina kg^{-1} (88% m/m de atrazina + 12% m/m de inertes) ou na forma de suspensão concentrada, em concentrações variando de 144 a 500 g atrazina L^{-1} , dependendo da formulação.

As doses recomendadas de atrazina variam de 1,75 a 3,08 $kg\ i.a.\ ha^{-1}$, em aplicações que não envolvem associação com outros herbicidas. A recomendação da dose a ser aplicada leva em consideração o teor de argila do solo e o tipo de cultura e de plantas invasoras presentes (Compêndio de Defensivos Agrícolas, 1999).

O surgimento de plantas invasoras resistentes à atrazina, como o *Chenopodium album*, *Amaranthus* sp. e *Solanum nigrum* (Sutton et al., 2001), tem motivado a sua substituição ou o seu uso em associação com outros herbicidas. Um exemplo disso é o uso da atrazina em misturas de tanque com a mesotriona, que tem apresentado efeitos sinérgicos no controle de plantas invasoras, possibilitando maior eficiência de controle e redução das doses aplicadas de ambos os herbicidas (Armel et al., 2003).

2.2.2 Comportamento no ambiente

Devido à sua ampla utilização e elevada persistência, a atrazina e seus metabólitos têm sido freqüentemente encontrados em águas superficiais e subterrâneas, solos e sedimentos em diversas partes do mundo (Graymore et al., 2001; Arias-Estévez et al., 2008), embora sua utilização já tenha sido proibida em vários países (European Commission, 2004).

O processo de contaminação por atrazina é mais acentuado quando ocorrem chuvas logo após a aplicação do produto na lavoura (Kleinschmitt, 2007) e/ou em solos onde ocorre erosão (Kookana et al., 1998) ou fluxo preferencial (Ferri et al., 2003) e que possuem baixos teores de argila e de matéria orgânica (Stagnitti et al., 1998; Herwig et al., 2001).

A disponibilidade da atrazina e/ou seus metabólitos para os corpos hídricos, plantas e microrganismos, está diretamente relacionada à sua sorção e persistência no solo. Em geral, solos com maior teor de matéria orgânica e com histórico de aplicação de atrazina apresentam, respectivamente, maior sorção e menor meia-vida do composto (Spongberg & Ganliang, 2000; Oliveira et al., 2001; Oliveira Jr. et al., 2001; Spark & Swift, 2002; Coquet, 2003; Krutz et al., 2008). Nesses solos uma menor disponibilidade dos resíduos de atrazina é esperada e, conseqüentemente, menor probabilidade de contaminação de águas e solos de áreas adjacentes.

Os possíveis mecanismos envolvidos na interação entre herbicidas de baixa solubilidade em água, como a atrazina, e os constituintes do solo são as ligações de hidrogênio, as forças de van der Waals e as interações hidrofóbicas. Senesi (1992) propôs a transferência de elétrons entre o anel da atrazina e os grupos funcionais quinona dos ácidos húmicos como principal mecanismo de sorção desse herbicida com a matéria orgânica do solo. No entanto, posteriormente, Martin-Neto et al. (2001) demonstraram que a hidroxiatrazina, um dos principais metabólitos da degradação da atrazina, era o composto responsável pela formação de complexos de transferência de carga, e não a atrazina.

Além do teor de matéria orgânica, a sua composição química e estrutural pode influenciar o processo de retenção da atrazina (Piccolo et al., 1998; Santos, 2005). No entanto, em relação à especificidade dos grupos funcionais da matéria orgânica pela atrazina, os resultados obtidos têm sido divergentes. Enquanto alguns trabalhos evidenciaram que a maior sorção de atrazina ocorreu em solos cuja matéria orgânica possuía predominância de grupamentos alifáticos e menor proporção de grupamentos carboxílicos (Piccolo et al., 1998; Dick et al., 2010), outros estudos mostraram a importância dos grupos aromáticos no processo (Gomes, 2002).

2.2.3 Degradação

A degradação da atrazina pode ocorrer via processos bióticos e abióticos, porém a via biótica é a forma mais comum e eficiente (Gosh & Philip, 2006). Embora a rota de biodegradação não esteja completamente elucidada, pode-se dizer que a hidrólise, dealquilação, deaminação e clivagem do anel triazínico são os principais processos envolvidos, sendo a hidrólise e a dealquilação os primeiros passos da rota (Behki & Khan, 1986; Mandelbaum et al., 1993a,b).

A hidrólise da atrazina produz hidroxiatrazina pela substituição do átomo de cloro da posição 2 do anel triazínico. A N-dealquilação promove a remoção das cadeias laterais alquila da molécula de atrazina formando os metabólitos deetilatraxina (DEA), deisopropilatraxina (DIA), deetilhidroxiatrazina (DEHA) e deetildeisopropilatraxina (DEDI), os quais fornecem energia para o crescimento e reprodução dos microrganismos (Erickson & Lee, 1989). As estruturas químicas dos referidos compostos são apresentadas no Anexo 1. Os metabólitos DEA, DIA e DEDI são formados pela biodegradação enquanto que a HA e a DEHA podem ser formadas tanto via reações químicas no solo como pela biodegradação (Behki & Khan, 1986; Erickson & Lee, 1989; Mandelbaum et al., 1993a,b; Ghosh & Philip, 2006). Após a hidrólise e dealquilação ocorre a deaminação com consequente formação do ácido cianúrico e, subsequentemente, a conversão desse à biureto. Por sua vez, o biureto é convertido à uréia e, finalmente, a uréia origina os produtos finais da degradação, o CO_2 e a NH_3 (Ghosh & Philip, 2006). A ordem e a proporção em que os metabólitos são formados depende, especialmente, do tipo de microrganismos presentes (Anexos 2 e 3) e das características do solo onde o herbicida é aplicado. Basicamente, as informações disponíveis na literatura anterior a 1993 indicavam que a dissipação dos herbicidas triazínicos no solo ocorria via hidrólise química (abiótica) ou por reações de dealquilação biologicamente mediadas, o que é provavelmente verdadeiro para solos que não possuem histórico de aplicação desses herbicidas. No entanto, trabalhos recentes têm demonstrado que em solos que receberam repetidas aplicações de atrazina e que possuem uma microflora adaptada à sua degradação, o

principal mecanismo de degradação é a desalogenação biologicamente mediada, formando hidroxiatrazina.

2.2.4 Toxicologia

A atrazina é um composto classificado como medianamente tóxico ao ser humano (classe toxicológica III) e muito perigoso para o ambiente, embora exista variação na classificação toxicológica entre marcas comerciais do herbicida (Compêndio de Defensivos Agrícolas, 1999).

Alguns estudos têm mostrado que a atrazina pode atuar como desregulador hormonal em peixes, anfíbios e répteis (Hayes et al., 2002, 2006; Carr et al., 2003; Spanó et al., 2004). Hayes et al. (2002) relataram que a diminuição dos níveis de testosterona em machos adultos de *Xenopus laevis* foi induzida pela exposição dos animais a $25 \mu\text{g L}^{-1}$ de atrazina, e níveis tão baixos quanto $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ foram capazes de induzir hermafroditismo. Outros efeitos observados em sapos (*Xenopus laevis* e *Rana pipiens*) têm sido o maior tempo para a metamorfose e anormalidades na morfologia e histologia das gônadas (má formação e hermafroditismo) (Hayes et al., 2002, 2006; Carr et al., 2003). Além disso, a atrazina mostrou-se um potencial indutor de certos tipos de câncer em roedores e é considerado pelos pesquisadores um fator de risco no desenvolvimento dos mesmos tipos de câncer (de próstata, de mama e de ovário) em humanos (Sanderson et al., 2000; Fan et al., 2007). Contudo, estudos realizados por Coady et al. (2004, 2005) e Jooste et al. (2005) não constataram estes efeitos.

Os valores aceitáveis de atrazina em água de consumo humano estabelecidos pela legislação americana e europeia são respectivamente $3,0$ e $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ (EPA, 1990; European Commission, 1998). Valores padrão de resíduos de agrotóxicos em solo para controle e avaliação do seu nível de contaminação foram propostos pelo *Asia-Pacific Centre for Environmental Law*, sendo $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ a concentração máxima estabelecida para a atrazina (APCEL, 1995). No Brasil, o valor máximo permitido de atrazina na água de consumo humano é $2 \mu\text{g L}^{-1}$, estipulado pela portaria nº 1469 do Ministério da Saúde (Brasil, 2004). Para solos não existem valores orientadores estabelecidos para esse herbicida.

2.3 Mesotriona

2.3.1 Composição, mecanismo de ação e recomendação de uso

A mesotriona [2-(4-metil-2-nitrobenzoi) ciclohexano-1,3-diona] (Figura 3) é um herbicida relativamente novo, lançado no Brasil em 2002, que pertence ao grupo químico das tricetonas. Esse herbicida foi descoberto durante um estudo para identificação dos compostos alelopáticos produzidos pela planta escova-de-garrafa (*Callistemon citrinus*). Do composto natural (leptospermona) foram produzidos análogos, dos quais resultou a molécula da mesotriona, com atividade 100 vezes maior (Cornes, 2005; Syngenta, 2007).

A mesotriona é classificada como herbicida seletivo, com aplicação em pós-emergência, para o controle das principais infestantes de folhas largas na cultura do milho (Syngenta, 2007). Esse herbicida possui ação sistêmica e a sua absorção ocorre tanto nas raízes quanto nas folhas e ramos. A molécula é bastante móvel na planta e sua translocação é aposimplástica (Syngenta, 2007). O mecanismo de ação da mesotriona consiste da inibição da biossíntese de carotenóides através da interferência na atividade da enzima HPPD (4-hidroxifenil-piruvato-dioxigenase) nos cloroplastos, com posterior geração de estresse oxidativo, que destrói as membranas das células. O milho é tolerante aos inibidores da síntese de carotenóides devido à sua capacidade de metabolizar rapidamente o herbicida, produzindo metabólitos sem atividade herbicida, o que não ocorre nas plantas suscetíveis (Kruse, 2001).

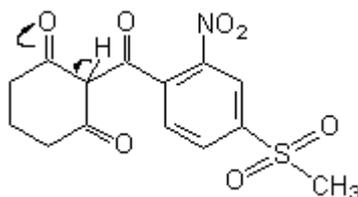


Figura 3. Estrutura química da mesotriona. Fonte: Dyson et al. (2002).

Comercialmente, a mesotriona encontra-se disponível na forma de suspensão concentrada (480 g i.a. L⁻¹). As doses recomendadas desse herbicida variam de 144 a 192 g i.a. ha⁻¹. A aplicação normalmente é feita duas a três semanas após a germinação do milho, no estágio inicial de desenvolvimento das plantas infestantes (2 a 4 folhas), quando estas

apresentam maior sensibilidade ao produto. A maior dose (192 g i.a. ha⁻¹) é recomendada quando as plantas invasoras estiverem em estágio mais avançado de desenvolvimento (Syngenta, 2007).

2.3.2 Comportamento no ambiente

A mesotriona é um herbicida ácido fraco, ou seja, apresenta dissociação de sua molécula com a elevação do pH do solo, assumindo caráter aniônico. Em níveis de pH do solo menores que o pKa do herbicida (pKa = 3,1), o composto se encontra predominantemente na forma molecular ou neutra e, conseqüentemente, maior será a possibilidade de sorção às partículas coloidais hidrofóbicas do solo. Entretanto, quando o pH do meio for superior ao pKa do herbicida, a forma dissociada é favorecida e a sua retenção no solo diminui (Dyson et al., 2002).

Por ser um produto relativamente novo no mercado, praticamente inexitem informações sobre o comportamento da mesotriona no solo. Em estudos realizados por Dyson et al. (2002), com 15 solos da Europa e EUA, ampla variação nos valores de Kd (0,13 a 5,0 L Kg⁻¹) e de Koc (15 a 390 L kg⁻¹) foi observada. De acordo com os autores, os principais atributos do solo relacionados ao comportamento sortivo da mesotriona foram o pH e o teor de carbono. Resultados semelhantes foram obtidos por Shaner et al. (2006) ao avaliar a sorção e a degradação desse herbicida em solos dos EUA. O composto parental apresenta meia-vida variando entre 4,5 a 34 dias, sendo a maior persistência observada em solos com os menores valores de pH e maiores teores de matéria orgânica (Dyson et al., 2002; Chaabane et al., 2008). Os mecanismos de ligação da mesotriona com os colóides do solo ainda não são conhecidos, embora existam evidências de que ocorra forte interação, devido à formação de resíduo ligado ser superior a 37% após 100 dias de avaliação (European Commission, 2003). Em relação à sua mobilidade no ambiente, evidências experimentais demonstram que a volatilização é inferior a 10%, quando avaliada durante 24 horas na superfície das plantas e do solo (European Commission, 2003) e que seu potencial de lixiviação é baixo (Dyson et al., 2002). Contudo, esses dados devem ser interpretados com cautela, uma vez que se referem a condições específicas de clima e de solo.

2.3.3 Degradação

Até o momento, poucos são os dados disponíveis na literatura sobre a transformação da mesotriona no ambiente. Em geral, a biodegradação tem sido citada como a principal forma de degradação desse composto no solo, embora a degradação química deva ser considerada em solos alcalinos (Shaner et al., 2006). A degradabilidade da mesotriona está diretamente relacionada à sua sorção ao solo que, por sua vez, é dependente do pH e do teor de matéria orgânica do solo (Dyson et al., 2002). Shaner et al. (2006), observaram que o herbicida foi rapidamente degradado na solução de um solo com pH alcalino (pH = 7,4), enquanto que na solução de um solo com pH ácido (pH = 5,2) não se observou decomposição do composto, embora ambos os solos apresentassem teores similares de carbono. De acordo com os autores, a ausência de decomposição do composto em pH baixo pode ser atribuída ao favorecimento da sorção e, conseqüentemente, à menor disponibilidade do herbicida em solução nessas condições.

Os metabólitos mais comumente identificados em estudos de biodegradação da mesotriona são o AMBA [2-amino-4-metilsulfonil ácido benzóico] e o MNBA [4-metilsulfonil-2-ácido nitrobenzóico] (Dyson et al., 2002; Alferness & Wiebe, 2002; Durand et al., 2006a,b). Entretanto, Durand et al. (2006b) identificaram outros quatro metabólitos provenientes da biotransformação da mesotriona pela bactéria *Bacillus* sp. 3B6. Os autores citam que esses metabólitos correspondem à redução da função nitro, sendo dois deles pertencentes à família do composto hidroxilamina. Cabe salientar que compostos aril-hidroxilaminas são considerados potencialmente mutagênicos, o que reforça a importância de um melhor entendimento do comportamento da mesotriona em solos. As estruturas químicas do AMBA e do MNBA são apresentadas no Anexo 1.

2.3.4 Toxicologia

A mesotriona é um composto classificado como extremamente tóxico para o ser humano (classe toxicológica I) e perigoso para o ambiente (Anvisa, 2008). Dados obtidos até o momento indicam que esse herbicida apresenta risco baixo a moderado para pássaros, mamíferos e organismos

aquáticos e não apresenta potencial carcinogênico (Black et al., 1999; Kreutz et al., 2008). Contudo, a substância [1-ciano-6-(metilsulfonyl)-7-nitro-9H-xanteno-9-ona], uma impureza decorrente do processo de produção do herbicida, pode constituir um problema toxicológico (substância potencialmente mutagênica), devendo o seu teor ponderal no produto técnico ser inferior a 0,002% (European Commission, 2003).

A toxicidade da mesotriona, observada em estudos com animais, foi atribuída basicamente à hipertirosemia (desordens de triptofano e tirosina) induzida apenas pelo composto parental (European Commission, 2003). Não existem valores aceitáveis de mesotriona estabelecidos na legislação brasileira para água de consumo humano ou solo, apenas a Ingestão Diária Aceitável (IDA) de 0,005 mg kg⁻¹ de peso corpóreo estabelecida em um regulamento técnico da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa, 2008).

2.4 Justificativa e objetivos do estudo

A atrazina é um dos produtos mais utilizados e antigos no mercado de agroquímicos. Devido ao seu uso expressivo, a atrazina tem sido frequentemente detectada em concentrações acima do limite máximo permitido em amostras ambientais (Graymore et al., 2001). Em função disso, o uso deste herbicida foi banido em diversos países (European Commission, 2004), embora ainda seja intensamente utilizado em países como o Brasil (Arraes et al., 2008) e os EUA (Zablotowicz et al., 2006).

Enquanto alguns estudos sugerem que a atrazina possui elevada persistência no ambiente (Barbash et al., 2001; Jablonowski et al., 2009) outros constataram que, em solos que receberam repetidas aplicações do herbicida, sua dissipação pode ocorrer rapidamente, reduzindo drasticamente a sua meia-vida (Abdelhafid et al., 2000; Araújo et al., 2003; Shaner & Henry, 2007; Krutz et al., 2007, 2008). A rápida degradação de atrazina em solos pode reduzir o risco de contaminação do ambiente pelo herbicida e/ou por seus metabólitos, porém, pode igualmente reduzir a eficiência de controle das plantas invasoras e resultar em perdas econômicas para o agricultor.

No Brasil, alguns estudos foram desenvolvidos com o objetivo de avaliar a dissipação, a sorção e o potencial teórico de contaminação da

atrazina em solos (Nakagawa & Andréa, 2000; Oliveira Jr. et al., 2001; Peixoto et al., 2000), porém, esses estudos não consideraram fatores importantes no processo dissipativo da atrazina, como o seu histórico de aplicação e, em muitos casos, a mineralização foi considerada um processo insignificante na detoxificação da atrazina em solos brasileiros. Considerando-se que a atrazina vem sendo aplicada em solos brasileiros durante muitos anos, é possível que o fenômeno da degradação acelerada seja observado nesses ambientes e, caso esse potencial seja facilmente transferido de solo para solo, a sua ocorrência pode ser generalizada nos solos do país.

Em função da diminuição de sua eficiência de controle e dos inúmeros relatos de contaminação e efeitos adversos ao ambiente (Graymore et al., 2001; Krutz et al., 2007), a atrazina tem sido usada em misturas de tanque ou mesmo substituída por outros produtos, como por exemplo a mesotriona. A mesotriona é um produto relativamente novo no mercado brasileiro de agroquímicos e tem sido recomendada em substituição à atrazina ou em associação com o mesmo, a fim de reduzir as doses de aplicação e, conseqüentemente o impacto ambiental de ambos. Porém, informações a respeito de sua dinâmica nas condições ambientais do Brasil são escassas.

O presente trabalho se propôs a estudar a dinâmica da atrazina, a ocorrência do fenômeno de degradação acelerada e a formação e disponibilidade de seus resíduos em solos brasileiros com diferentes históricos de aplicação do herbicida. Adicionalmente, o estudo buscou avaliar o potencial teórico de contaminação dos herbicidas atrazina e mesotriona, através do uso de modelos de predição do impacto ambiental, utilizando variáveis de entrada obtidas em testes de sorção para seis latossolos representativos do Estado do Rio Grande do Sul.

3. ESTUDO I. DINÂMICA DA ¹⁴C-ATRAZINA EM SOLOS: MINERALIZAÇÃO, FORMAÇÃO DE METABÓLITOS E DE RESÍDUOS NÃO-EXTRAÍVEIS

3.1 Introdução

A atrazina [2-cloro-4-(etilamino)-6-(isopropilamino)-s-triazina] é um dos herbicidas mais usados para o controle de plantas invasoras de folhas largas, principalmente nas plantações de milho (*Zea mays*), cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) e sorgo (*Sorghum bicolor* L.). Devido ao seu uso expressivo, a atrazina tem sido frequentemente detectada em concentrações acima do limite máximo permitido em solo, sedimentos e em águas superficiais e subterrâneas, mesmo em áreas remotas (Graymore et al., 2001). Em função disso, o seu uso foi banido em todos os países membros da União Européia em 2004 (European Commission, 2004). No entanto, esse herbicida ainda é intensamente utilizado em países como o Brasil (Arraes et al., 2008) e os EUA (Zablotowicz et al., 2006).

A frequente detecção da atrazina no ambiente tem motivado a realização de estudos de avaliação dos efeitos desse composto na saúde animal e humana. Estudos recentes têm relatado impactos negativos desse herbicida sobre a microflora aquática, anfíbios, peixes, répteis e mamíferos (Graymore et al., 2001; Hayes et al., 2002, 2006; Fan et al., 2007).

A cultura do milho, juntamente com a soja (*Glycine max* L.) e a cana-de-açúcar, possui lugar de destaque no cenário do agronegócio brasileiro. Na safra 2008/09, 14,4 milhões de hectares foram cultivados com milho (Conab, 2009). Considerando-se a menor dose recomendada para aplicação de

atrazina de 0,75 kg a.i. ha⁻¹, estima-se que aproximadamente 10.800 toneladas desse herbicida foram aplicadas no Brasil nesta safra.

Uma vez no solo, a dispersão das moléculas de herbicida depende da complexa e dinâmica interação de processos químicos, físicos e biológicos. Esses processos atuam de forma simultânea e com intensidade variável e governam o destino dos herbicidas no ambiente, dependendo de atributos relativos às características da molécula, do clima e do solo (Ferri & Rizzardi, 2001). Alguns estudos sugerem que a atrazina possui elevada persistência, sendo detectada no solo 22 anos após sua aplicação (Jablonowski et al., 2009). Em geral, estudos mostram que o tempo de meia-vida da molécula pode variar de 21 a 330 dias (Barbash et al., 2001), dependendo das condições de temperatura, umidade e tipo de solo (Oliveira Jr. et al., 2001; Krutz et al., 2008). No entanto, por ser um composto potencialmente biodegradável, a atrazina pode induzir a seleção da população microbiana do solo a qual adquire a habilidade de transformar o herbicida em fonte de carbono e/ou energia (Abdelhafid et al., 2000; Popov et al., 2005). Aplicações repetidas de um mesmo pesticida ou de moléculas análogas podem favorecer essa seleção e aumentar o potencial de degradação do pesticida, reduzindo drasticamente a sua meia-vida e o efeito herbicida esperado (Araújo et al., 2003; Shaner & Henry, 2007; Krutz et al., 2007, 2008).

A primeira evidência de degradação acelerada de pesticidas foi reportada por Audus (1949) em sua pesquisa pioneira sobre a biodegradação do 2,4-D. No caso da atrazina, esse fenômeno foi inicialmente observado por Barriuso & Houot (1996), e desde então várias evidências de degradação acelerada têm sido documentadas em solos dos EUA (Shaner & Henry, 2007; Krutz et al., 2008), França (Barriuso & Houot, 1996; Abdelhafid et al., 2000), Bélgica (Pussemier et al., 1997; Vanderheyden et al., 1997) e Argentina (Hang et al., 2003). Estudos realizados por Krutz et al. (2007) demonstraram que a persistência da atrazina foi aproximadamente duas vezes maior em solo sem histórico de aplicação do composto quando comparado à solos com aplicações anuais ou bienais de atrazina. A consequente diminuição do controle de plantas invasoras nos solos que possuíam histórico de aplicação de atrazina também foi relatada pelos autores. Contudo, embora existam evidências que demonstram uma relação entre a taxa de dissipação de um composto e a sua

frequência de aplicação (Houot et al., 2000; Shaner & Henry, 2007), o número de aplicações necessárias para induzir a rápida degradação de um dado composto pode variar de acordo com o tipo de molécula e do tipo, manejo e características do solo. Às vezes, uma única aplicação do produto leva a um aumento significativo da sua taxa de degradação na aplicação subsequente (Ambrosoli et al., 1996; Karpouzas et al., 2001) porém, para alguns compostos, a ocorrência desse fenômeno só é observada após três ou quatro aplicações consecutivas (Harvey, 1991).

A atrazina pode ser degradada biótica ou abioticamente em CO₂ e minerais ou parcialmente em metabólitos, os quais diferem em persistência e toxicidade (Winkelman & Klaine, 1991; Nakagawa & Andréa, 2000; Ghosh & Philip, 2004). Os metabólitos mais comuns incluem a hidroxiatrazina, compostos dealquilados e hidroxidealquilados (Winkelman & Klaine, 1991; Graymore et al., 2001). Usualmente, a transformação do composto parental em metabólitos resulta na diminuição de sua toxicidade. No entanto, alguns compostos secundários, como a deetilatrazina e a deisopropilatrazina, são considerados fitotóxicos, sendo a deetilatrazina quase tão fitotóxica quanto a atrazina (Kruger et al., 1997). Isso indica a importância da detecção e quantificação dos metabólitos, juntamente com o composto parental, em estudos sobre a dinâmica e o potencial contaminante da atrazina no ambiente.

Considerando-se o uso expressivo da atrazina na agricultura brasileira, estudos sobre a dinâmica desse herbicida em solos neste ambiente possuem fundamental importância, tanto para a avaliação de risco ambiental como para a definição de práticas agrônomicas adequadas. Alguns estudos avaliaram a dissipação da atrazina em solos brasileiros sob condições de insaturação (Nakagawa & Andréa, 2000; Oliveira Jr. et al., 2001; Peixoto et al., 2000) e em solos alagados (Laabs et al., 2007). Entretanto, esses estudos não consideraram a influência do histórico de aplicação de atrazina na sua persistência e disponibilidade de resíduos no solo. Em geral, a mineralização tem sido considerada um processo de menor importância na dissipação da atrazina em solos brasileiros (Peixoto et al., 2000), atribuindo-se principalmente à sorção a diminuição da disponibilidade do herbicida no meio. Contudo, informações sobre o potencial de degradação e disponibilidade da atrazina e/ou metabólitos em solos brasileiros que receberam repetidas aplicações

desse herbicida são inexistentes. Sendo assim, este estudo se propôs a avaliar a dinâmica da atrazina (mineralização, disponibilidade dos resíduos, formação de metabólitos e de resíduos não-extraíveis) em dois latossolos com diferentes históricos de aplicação do herbicida.

3.2 Material e Métodos

Foram conduzidos três experimentos nos laboratórios do Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre IV: Agrosphäre, no Forschungszentrum Jülich, em Jülich, Alemanha. No primeiro deles avaliou-se a ocorrência de degradação acelerada de ^{14}C -atrazina em dois latossolos brasileiros com diferentes históricos de aplicação desse herbicida; no segundo, a formação de metabólitos e de resíduos não-extraíveis nestes solos; no terceiro, a possibilidade de transferência do potencial de degradação acelerada de um solo para outro cujos resíduos de atrazina apresentavam elevada persistência.

3.2.1 Histórico das áreas e coleta das amostras

Amostras de solo foram coletadas em áreas de lavoura (com histórico de aplicação de atrazina – solo tratado) e sob campo nativo (sem histórico de aplicação de atrazina – solo não-tratado) de um Latossolo Vermelho e de um Latossolo Vermelho Amarelo, nas regiões Sul e Nordeste do Brasil, respectivamente. As amostras foram retiradas com pá de corte em triplicatas na camada de 0-10 cm de pequenas trincheiras. Posteriormente, as triplicatas foram homogeneamente misturadas para obtenção de uma amostra composta por local avaliado.

O Latossolo Vermelho foi coletado em duas áreas adjacentes no município de Campinas do Sul - RS, em outubro de 2008. A primeira área destinava-se à produção de grãos e o solo havia sido cultivado sob sistema de semeadura direta com rotação de culturas (soja/aveia/milho/trigo) desde 1990. O uso da atrazina no local havia sido feito bianualmente durante mais de 20 anos com atrazina comercial em doses recomendadas ($1,0 - 3,25 \text{ kg i.a. ha}^{-1}$) para o controle das plantas invasoras anuais. A última aplicação de atrazina foi realizada em setembro de 2007, ou seja, onze meses antes da coleta das amostras. A segunda área de coleta foi usada como amostra controle, pois

estava localizada nas proximidades da lavoura e o solo encontrava-se sob vegetação nativa e não possuía histórico de aplicação de atrazina. O clima da região de coleta das amostras é subtropical úmido constituído por quatro estações razoavelmente bem definidas, com invernos moderadamente frios e verões amenos, e chuvas bem distribuídas ao longo do ano.

O Latossolo Vermelho Amarelo foi amostrado em junho de 2008 em Correntina – BA, seguindo os mesmos procedimentos de coleta acima descritos. A área de lavoura vinha sendo manejada sob sistema de semeadura direta com rotação de culturas (soja/Brachiaria/milho) desde 1999, tendo sido tratada bienalmente durante 10 anos com atrazina comercial em doses recomendadas ($0,75 - 2,5 \text{ kg i.a. ha}^{-1}$). A última aplicação de atrazina foi realizada em outubro de 2007, oito meses antes da coleta das amostras. As amostras controle foram coletadas em uma área adjacente à área cultivada, e o solo encontrava-se sob cerrado e não possuía histórico de aplicação de atrazina. O clima da região é tropical semi-úmido, com duas estações bem definidas: a chuvosa, de outubro a abril, e a seca, de maio a setembro.

A descrição das áreas, classificação e principais características dos solos, e a concentração de atrazina e seus metabólitos no momento da amostragem são apresentadas na Tabela 1. As análises de fósforo extraível por Mehlich, potássio, cálcio, magnésio e alumínio trocáveis, capacidade de troca catiônica efetiva e de pH foram feitas pelo Laboratório de Análises de Solo da Faculdade de Agronomia/UFRGS. A capacidade de retenção de água de cada solo foi obtida pelo método de saturação e subsequente drenagem de anéis preenchidos com amostra deformada, em triplicatas.

3.2.2 Estudos de mineralização da ^{14}C -atrazina

Amostras compostas de solo foram secas ao ar, peneiradas (2 mm) e mantidas em geladeira ($5 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) até a realização dos experimentos. Previamente à incubação, as amostras foram aclimatadas à temperatura a ser usada durante a incubação ($20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). Posteriormente, determinou-se o teor de umidade do solo e, quando necessário, adicionou-se água destilada para ajuste da umidade a 20% da sua capacidade de retenção de água. Após a re-umidificação, o solo foi incubado durante três dias objetivando restabelecer o

seu equilíbrio e reativar a microflora.

Uma solução contendo atrazina (99% de pureza química, Riedel-de Haën, Alemanha) e ^{14}C -atrazina uniformemente radiomarcada [2,4,6- ^{14}C] no anel (99% de pureza radiológica, 6,4 MBq mL⁻¹, American Radiolabeled Chemicals Inc., EUA) foi preparada em meio de etanol. Essa solução foi adicionada a uma alíquota, devidamente moída e homogeneizada, de 20 g de cada solo, sendo o etanol removido do solo por evaporação. Posteriormente, essas alíquotas foram vigorosamente misturadas ao restante de cada solo a ser incubado (400 g – peso seco equivalente) com o uso de um agitador do tipo elíptico. Dez subamostras (0,5 g cada) de cada solo foram submetidas à combustão (OX500, R. J. Harvey Instrument Corp.) a fim de se determinar a quantidade total de radioatividade contida no solo e monitorar a sua homogeneidade de distribuição. A radioatividade inicial foi de 470 kBq kg⁻¹ e a sua homogeneidade de distribuição no solo foi considerada adequada, sendo o coeficiente de variação entre as subamostras $\leq 3,2\%$. A concentração inicial de atrazina não-marcada foi de 3,09 mg kg⁻¹ com coeficiente de variação entre amostras $\leq 10\%$. Para os cálculos da proporção de metabólitos formados considerou-se a concentração inicial de atrazina em cada solo, com base nas análises realizadas imediatamente após o início do experimento (dia zero).

A mineralização da ^{14}C -atrazina foi avaliada durante 85 dias de incubação em frascos de vidro hermeticamente fechados com capacidade de 250 mL utilizando-se triplicatas de 20 g de solo (peso seco equivalente). Foram utilizadas duas condições de disponibilidade de água: 50% da capacidade de retenção de água (solo insaturado), e sob condições de alagamento (1 cm de lâmina de água) com relação solo:solução de 1:4, adicionando-se água destilada e CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, respectivamente. As amostras incubadas sob alagamento foram mantidas sob constante agitação (150 rpm) durante todo o período experimental. Em seguida os frascos foram incubados em câmara climatizada (20 \pm 2 °C) em ausência de luz. O $^{14}\text{CO}_2$ produzido foi capturado em 1,5 mL de uma solução de NaOH 2 mol L⁻¹ contida em pequenos frascos de vidro fixados na parte superior dos frascos de incubação. A solução de NaOH era periodicamente substituída e analisada por cintilação líquida (LSC, 2500 TR, Tri-Carb, Packard Liquid Scintillation Analyzer) utilizando-se 10 mL de solução cintiladora (Instant Scint-Gel Plus TM, Perkin-Elmer) e 4 mL de água

deionizada (18.0 MΩ/cm, Milli-Q Plus 185, Millipore) por amostra. As avaliações da quantidade de $^{14}\text{CO}_2$ capturado foram realizadas a cada 2 a 4 dias durante os primeiros 30 dias de incubação e, posteriormente, semanalmente.

Tabela 1. Classificação e principais características de um Latossolo Vermelho e de um Latossolo Vermelho Amarelo com diferentes históricos de aplicação de atrazina.

	Latossolo Vermelho		Latossolo Vermelho Amarelo	
	tratado	não-tratado	tratado	não-tratado
Nº de aplicações de atrazina	10	-	5	-
Capacidade de retenção de água (%)	61,5	60,1	34,4	35,3
Teor de carbono (%)	3,19	3,37	1,05	0,99
Teor de nitrogênio (%)	0,28	0,29	0,07	0,05
pH (H ₂ O)	5,7	5,4	5,6	5,0
P (mg L ⁻¹)	19,0	4,3	11,0	0,9
K (mg L ⁻¹)	322,0	282,0	62,0	19,0
Ca (cmol _c dm ⁻³)	5,3	7,5	2,1	0,3
Mg (cmol _c dm ⁻³)	2,1	3,6	0,6	0,2
Al (cmol _c dm ⁻³)	0,0	0,0	0,0	0,7
CTC (cmol _c dm ⁻³)	8,2	11,8	2,9	1,2
Teor de argila (%)	50,4	37,6	23,5	22,9
Teor de silte (%)	25,2	45,9	2,3	8,2
Teor de areia (%)	24,4	16,5	74,2	69,0
Mineralogia ¹	Ct, Gt, Hm	Ct, Gt, Hm	Ct, Gb, Gt	Ct, Gb, Gt
PMA (mm ano ⁻¹) ²	1664	1664	1500	1500
TMA (°C) ²	17,5	17,5	21	21
	Concentração inicial (µg kg ⁻¹) ³			
Atrazina	4,4	n.d.	4,3	n.d.
Hidroxiatrazina	31,1	2,4	27,1	1,6
Deetilhidroxiatrazina	62,0	n.d.	25,7	n.d.
Deisopropilhidroxiatrazina	43,1	n.d.	n.d.	n.d.

¹Ct: caulinita, Hm: hematita, Gt: goetita, Gb: gibsitita. Fonte: Dick et al. (2005); Dalmolin et al. (2006). ²PMA: precipitação média anual, TMA: temperatura média anual. Fonte: IPAGRO (1989). ³Extração realizada previamente ao início do experimento, utilizando Extração Acelerada por Solvente (ASE) e quantificação por LC-MS/MS; n.d.: não detectado.

3.2.3 Extração e análise da atrazina e seus metabólitos

Juntamente com as amostras para avaliação da mineralização da atrazina, foram incubadas 12 amostras adicionais por solo para avaliação da formação de metabólitos e de resíduos não-extraíveis aos 0, 8, 15, 30 e 85 dias de incubação. As amostras foram incubadas com umidade equivalente a 50% da capacidade de retenção de água e seguiram a mesma metodologia de incubação descrita acima.

Três frações de ^{14}C -resíduos foram determinadas de acordo com a sua força de interação com a matriz do solo, sendo crescente na seguinte ordem: extraível em água > extraível por ASE (*accelerated solvent extraction*) > resíduos não-extraíveis.

3.2.3.1 Extração com água

As amostras contidas nos frascos de incubação (20 g peso seco) foram extraídas uma única vez com água deionizada ultra pura (Milli-Q Plus 185, Millipore) utilizando-se uma relação solo:solução de 1:8, de acordo com o procedimento previamente descrito por Jablonowski et al. (2008b). Resumidamente, a suspensão foi agitada em agitador horizontal durante 6 horas a 150 rpm e centrifugada a 10.000 g durante 90 minutos. Após a centrifugação, uma alíquota do sobrenadante (\approx 60 mL) foi retirada, seu volume foi medido e, então, filtrada em membrana de 0,45 μm (Sartorius Biolab). Posteriormente, o extrato foi analisado via cintilação líquida para determinação da quantidade de ^{14}C -atividade desorvida e via cromatografia a líquido acoplada ao espectrômetro de massas (LC-MS/MS) para quantificação de atrazina e seus metabólitos. Os filtros usados nesse procedimento foram oxidados e a radioatividade detectada foi considerada no balanço final de massa, embora não tenha excedido 0,2% da ^{14}C -atividade aplicada.

O teor de carbono orgânico solúvel e pH dos extratos foram determinados diretamente após o procedimento de extração (Apêndice 1).

Após a retirada da alíquota do sobrenadante, as amostras contidas nos tubos de centrifuga foram liofilizadas (Lyovac GT2, Steris), maceradas e armazenadas para análises posteriores via ASE.

3.2.3.2 Extração Acelerada por Solvente (*Accelerated Solvent Extraction - ASE*)

Após prévia extração com água e liofilização, subamostras de 10 g de ambos os solos não-tratados e do Latossolo Vermelho Amarelo tratado foram submetidas a quatro extrações sucessivas em um sistema de extração ASE 200 (Dionex, Dionex Co., EUA), de acordo com a metodologia previamente descrita por Jablonowski et al. (2009). As amostras foram transferidas para as células de aço do equipamento extrator com capacidade de 11 mL e o espaço vazio sobre a amostra foi preenchido com quartzo (Merck), a fim de reduzir o volume do extrato e evitar o entupimento do filtro presente na parte superior da célula.

Para o Latossolo Vermelho tratado, 9 g de amostra foram misturadas com 0,5 g de terra de diatomáceas (Bulk Isolute Solvent, International Sorbent Technology Ltd., UK) para evitar o entupimento das células de extração e facilitar a penetração do solvente. Isso foi necessário devido ao elevado teor de argila do solo. O procedimento de extração foi o mesmo realizado para os demais solos, conforme descrito anteriormente.

A solução de metanol:água (4:1 v/v) foi usada como solvente e a extração foi conduzida em temperatura de 135 °C e pressão de 100 bar com volume de flush equivalente a 60% do volume de extração da célula. O tempo de aquecimento e estático foi de 7 e 15 minutos, respectivamente.

Após a extração, uma alíquota de cada extrato foi centrifugada a 10.000 g durante 15 minutos e, posteriormente enviadas para detecção e quantificação da atrazina e de seus metabólitos via LC-MS/MS.

Para a determinação da radioatividade total nos extratos aquosos e orgânicos utilizou-se 1 mL de amostra e 4 mL de solução cintiladora (Instant Scint-Gel Plus TM, Perkin-Elmer). A detecção foi feita por cintilação líquida, em triplicata. O efeito de *quenching* foi corrigido pelo uso de um padrão externo.

3.2.3.3 Determinação dos resíduos não-extraíveis

Após as extrações com água e ASE, a ¹⁴C-atividade remanescente no solo foi determinada usando cinco repetições (1 g peso seco por repetição). As amostras foram colocadas em recipientes de porcelana e oxidadas (OX500,

R. J. Harvey Instrument Corp.). O $^{14}\text{CO}_2$ liberado pelo processo de combustão foi capturado por uma solução cintiladora (Oxysolve C-400, Zinsser Analytic) e analisado por cintilação líquida. O balanço de massa de ^{14}C foi determinado pela soma do $^{14}\text{CO}_2$ resultante da mineralização, do ^{14}C extraível com água e ASE e do $^{14}\text{CO}_2$ obtido pela combustão final das amostras. Em geral obteve-se uma recuperação entre 91,6 e 108,2%, com exceção do Latossolo Vermelho não-tratado, o qual apresentou balanço final variando entre 82 e 111,6%, sendo as maiores recuperações obtidas nos primeiros 15 dias de incubação e as menores no término do estudo.

3.2.3.4 Detecção e quantificação da atrazina e seus metabólitos

A atrazina e seus metabólitos foram detectados e quantificados nos extratos aquosos e orgânicos utilizando-se cromatografia a líquido acoplada ao espectrômetro de massas (LC-MS/MS), segundo metodologia previamente descrita por Jablonowski et al. (2008b). Resumidamente, utilizou-se o sistema Thermo Electron modelo TSQ-Quantum 2002 equipado com amostrador automático CTC-HTC-PAL. A atrazina e seus metabólitos hidroxiatrazina (HA - 96,0%), deetilatrazina (DEA - 99,9%), deisopropilatrazina (DIA - 96,1%), deetilhidroxiatrazina (DEHA - 99,0%), deisopropilhidroxiatrazina (DIHA - 99,0%) e deetildeisopropilatrazina (DEDI - 98,0%) foram adquiridos da Riedel-de Haën (Seelze, Alemanha).

Para a quantificação, compostos deuterados de atrazina e seus metabólitos (Dr. Ehrenstorfer GmbH, Alemanha) foram utilizados como padrões internos na concentração de $0,01 \mu\text{g mL}^{-1}$. Cem μL de cada extrato, aquoso ou orgânico, foram misturados com 100 μL da solução padrão deuterada resultando em $0,001 \mu\text{g } 100 \mu\text{L}^{-1}$ de amostra injetada.. A coluna utilizada foi uma MZ Perfect Sil Target ODS-3 (2,1 mm x 125 mm x 3 μm) com uso de uma pré-coluna adicional (2,1 mm x 10 mm x 3 μm). Como eluente nas análises de cromatografia a líquido utilizou-se a mistura de acetato de amônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e acetonitrila (99,9%, Riedel-de Haën, Seelze, Alemanha), com uso de gradiente (Anexo 4). A taxa de fluxo foi de $0,15 \text{ mL min}^{-1}$ e a temperatura da coluna foi de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. As injeções foram realizadas em triplicata e o volume total de injeção de cada amostra foi de 5 μL . As análises de LC-MS/MS foram realizadas em modo

de ionização electrospray positivo (ESI+) e as transições foram medidas em *multiple reaction monitoring* (MRM), conforme detalhado previamente por Jablonowski et al. (2008b). Os cromatogramas para atrazina e seus metabólitos obtidos por LC-MS/MS são apresentados no Anexo 5. Para o cálculo da concentração dos metabólitos nos extratos orgânicos, a quantidade originalmente presente nas amostras de solo (Tabela 1) foi considerada.

Os limites analíticos de detecção e de quantificação foram respectivamente 0,03 e 0,09 ng mL⁻¹ para a atrazina; 0,04 e 0,1 ng mL⁻¹ para a HA; 0,4 e 1,0 ng mL⁻¹ para a DEA; 0,7 e 2,0 ng mL⁻¹ para a DIA; 0,6 e 1,8 ng mL⁻¹ para a DEHA; 3,0 e 10,0 ng mL⁻¹ para a DIHA e 5,0 e 15,0 ng mL⁻¹ para a DEDI.

3.2.4 Transferência do potencial de degradação acelerada

Subamostras de 0,5, 5 e 10 g (5, 50 e 100%, respectivamente) do LV-T foram adicionadas a 10 g de um Cambissolo Háplico contendo resíduos ligados de ¹⁴C-atrazina. As amostras do Cambissolo Háplico foram coletadas na camada 0-10 cm em um experimento de longa duração em lisímetros do centro de pesquisa Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft, em Munique, Alemanha. A última aplicação de atrazina (¹⁴C-atrazina + atrazina comercial) nesse solo foi feita em 1985 e a coleta realizada 22 anos após a última aplicação. A ¹⁴C-atividade remanescente, determinada via combustão (OX500, R. J. Harvey Instrument Corp.) em 10 subamostras, era de 127,5 Bq g⁻¹ no momento da instalação do presente estudo. Após a coleta, o solo foi peneirado (2 mm) e mantido em geladeira (5 ± 2 °C) até a realização dos experimentos. Maiores detalhes sobre as características e a aplicação da ¹⁴C-atrazina no Cambissolo Háplico podem ser encontrados em Jablonowski et al. (2008a). A mineralização dos resíduos ligados de ¹⁴C-atrazina foi avaliada durante 128 dias. A metodologia de incubação e determinação do ¹⁴CO₂ produzido seguiu o mesmo procedimento descrito no item 3.2.2.

3.2.5 Tratamento dos dados e análise estatística

Aos dados de mineralização de atrazina foram aplicados os modelos de cinética de degradação de primeira ordem [$Y = A_0 * (1 - e^{-kt})$] e de ordem

zero [$Y = -k * t + C_0$], onde A_0 é a quantidade máxima de $^{14}\text{CO}_2$ desprendido (% da radioatividade inicial adicionada), k é a taxa constante de mineralização (dias^{-1}), t é o tempo (dias) e C_0 é a quantidade inicial de radioatividade aplicada. Para os solos com histórico de aplicação de atrazina (tratados) o modelo que melhor se ajustou foi o de primeira ordem e, portanto, o valor de meia-vida ($t_{1/2}$) do herbicida foi calculado a partir da equação $t_{1/2} = \ln 2/k$. Para os solos sem histórico de aplicação de atrazina (não-tratados) o modelo de ordem zero foi o que apresentou melhor ajuste, sendo a $t_{1/2}$ calculada a partir da equação $t_{1/2} = C_0/2k$.

Para a análise estatística utilizou-se o programa Sanest (Zonta & Machado, 1984) onde foram avaliados os dados de mineralização de ^{14}C -atrazina e de disponibilidade dos ^{14}C -resíduos (resíduos extraíveis em água e em ASE e resíduos não-extraíveis) sob a influência de três fatores (tipo de solo, histórico de aplicação de atrazina e tempo). As médias foram analisadas sem nenhuma transformação pela análise de variância e comparação pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Para os dados de transferência do potencial de degradação acelerada, as diferentes quantidades do solo LV-T adicionadas como inóculo (0,5; 5,0 e 10,0 g) foram considerados tratamentos e analisados conforme descrito acima.

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Mineralização da ^{14}C -atrazina em solo insaturado

As amostras do Latossolo Vermelho tratado (LV-T) apresentaram elevado potencial de mineralização de atrazina. Ao final do período experimental (85 dias), 82% do total adicionado foi mineralizado, sendo que após 15 dias de incubação somente 25% da radioatividade inicial permanecia no solo (Figura 4A). Não foi observada a ocorrência de fase lag no LV-T e o pico de mineralização foi alcançado aos quatro dias de incubação correspondendo a 11,5% da ^{14}C -atrazina aplicada d^{-1} (Figura 4B). Posteriormente, a taxa de mineralização diminuiu para 0,84% d^{-1} no 18º dia, correspondendo ao platô observado na cinética de mineralização, e permaneceu praticamente constante até o final do experimento. A meia-vida da atrazina neste solo ($t_{1/2} = 4$ dias), estimada pelos dados de mineralização, foi

menor do que os valores reportados para solos brasileiros (Oliveira Jr. et al., 2001) e em torno de 5 a 82 vezes menor do que os valores de $t_{1/2}$ reportados na revisão de literatura feita por Barbash (Barbash et al., 2001). Isso demonstra a importância de se considerar condições específicas de solo e clima, bem como o histórico de aplicação de atrazina para obtenção de uma estimativa mais precisa de sua persistência no solo.

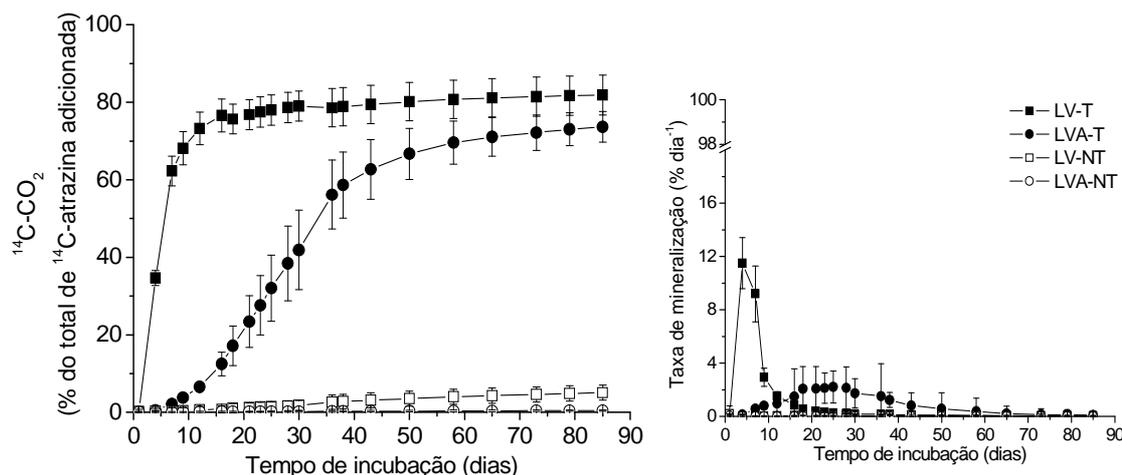


Figura 4. Cinética e taxa de mineralização de ^{14}C -atrazina durante a incubação ($20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, solo insaturado) de um Latossolo Vermelho ho tratado (LV-T) e não-tratado (LV-NT) e de um Latossolo Vermelho-Amarelo tratado (LVA-T) e não-tratado (LVA-NT). Os símbolos do gráfico representam a média de três repetições e as barras de erro indicam o desvio padrão da média e não aparecem quando menores do que o símbolo para a média.

Contrariamente ao observado para o LV-T, a mineralização nas amostras do Latossolo Vermelho não-tratado (LV-NT) foi muito baixa, sendo que somente 5,1% da ^{14}C -atrazina adicionada havia sido mineralizada após 85 dias de incubação (Figura 4A). A taxa de mineralização nesse solo foi praticamente constante durante todo o período experimental e variou entre 0,02 e 0,07% do total aplicado de atrazina d^{-1} (Figura 4B). Resultados similares foram obtidos por Peixoto et al. (2000) em um latossolo não-tratado de São Paulo, no qual a mineralização da atrazina não ultrapassou 7,3% do total aplicado em 63 dias de incubação.

O Latossolo Vermelho-Amarelo tratado (LVA-T) apresentou intensa mineralização do herbicida, correspondendo a 73,6% da ^{14}C -atrazina aplicada (Figura 4A), comportamento semelhante ao observado para o LV-T. Entretanto, uma fase lag de aproximadamente sete dias foi observada no LVA-T, a qual

pode ser atribuída tanto à presença de microrganismos menos eficientes na clivagem do anel triazínico nesse ambiente como a um estado de latência das colônias bacterianas, as quais restabeleceram sua atividade quando da adição de água e de uma fonte de C e N, neste caso, a atrazina. O pico de mineralização no LVA-T ocorreu entre 18 e 30 dias de incubação, correspondendo a 1,8 – 2,2% da ^{14}C -atrazina aplicada d^{-1} (Figura 4B). A meia-vida estimada da atrazina nesse solo, considerando-se apenas os dados de mineralização, foi de 51 dias.

Ao contrário do LVA-T, no Latossolo Vermelho-Amarelo não-tratado (LVA-NT) a mineralização não ultrapassou 0,5% da radioatividade total adicionada ao solo (Figura 4A). Para os solos não-tratados a estimativa dos valores de meia-vida considerando os dados de mineralização não foi apropriada devido à baixa taxa de mineralização observada nesses solos. No entanto, cabe salientar que a formação de metabólitos foi considerável em ambos os solos (Item 3.3.4).

3.3.2 Mineralização de ^{14}C -atrazina em solo alagado

A mineralização de ^{14}C -atrazina no LV-T sob condições de alagamento foi similar à observada nas amostras incubadas a 50% da capacidade de retenção de água. Ao final do experimento, 84% da ^{14}C -atrazina aplicada foi mineralizada, sendo 75% mineralizado nos primeiros 9 dias de incubação (Figura 5A). Entretanto, o pico de mineralização no solo alagado foi comparativamente defasado, ocorrendo no 7º dia de incubação, porém foi mais intenso (16,6% da ^{14}C -atrazina adicionada d^{-1}) (Figura 5B). A rápida mineralização da atrazina em ambas as condições de umidade estudadas no LV-T, o qual apresenta alto teor de carbono (Tabela 1), indica a presença de microrganismos adaptados à degradação de atrazina e capazes de competir eficientemente com o processo de sorção. Esses resultados contradizem a hipótese de que elevados teores de matéria orgânica do solo reduzem a mineralização da atrazina devido à sua sorção e resultante diminuição da biodisponibilidade, conforme reportado por alguns autores (Peixoto et al., 2000; Rocha et al., 2006). A partir destes resultados pode-se inferir que o uso de valores médios dos parâmetros de sorção e persistência,

em especial a $t_{1/2}$, indistintamente para solos com e sem histórico de aplicação de pesticidas, pode gerar erros graves de interpretação dos resultados. Esse fato deveria ser levado em conta nos modelos de predição de risco ambiental e pelas agências regulamentadoras.

A cinética de mineralização no LV-NT sob condições de alagamento foi diferente daquela observada quando as amostras foram incubadas a 50% da capacidade de retenção de água. Após uma fase lag de aproximadamente 10 dias a quantidade $^{14}\text{CO}_2$ produzido aumentou drasticamente e, no final do período experimental (85 dias) 83% da ^{14}C -atrazina aplicada havia sido mineralizada (Figura 5A). O pico de mineralização ocorreu aos 16 dias de incubação e correspondeu a 11,2% da ^{14}C -atrazina adicionada d^{-1} (Figura 5B). Esses resultados não eram esperados, pois a área onde as amostras foram coletadas não havia sido utilizada para fins agrícolas e não possuía histórico de aplicação de atrazina. No entanto, o local está situado próximo à área de lavoura e em uma posição mais baixa na paisagem, o que pode ter favorecido a sua contaminação por deriva ou mesmo por escoamento superficial com transporte do herbicida e/ou seus metabólitos sorvidos às partículas de solo. Esse contato prévio com a atrazina possivelmente tenha proporcionado a adaptação da microflora do solo à degradação do herbicida. A presença de atrazina nas amostras do LV-NT no momento da coleta não foi detectada, porém, análises posteriores demonstraram a presença de hidroxiatrazina, um dos metabólitos da atrazina, embora em baixa concentração (Tabela 1). Outra possível explicação é a transferência de microrganismos degradadores e/ou seus esporos da lavoura tratada com atrazina para a área não-tratada, proporcionada pelo vento. Informações sobre esse assunto ainda são escassas, porém alguns estudos recentes têm demonstrado ser possível o transporte a longas distâncias de microrganismos viáveis, quando aderidos à pequenas partículas de solo (Kellogg & Griffin, 2006). A expressão do potencial de mineralização da ^{14}C -atrazina neste solo somente quando incubado sob condições de alagamento se deve, possivelmente, à maior disponibilidade do herbicida e, conseqüentemente, à maior acessibilidade das moléculas aos microrganismos.

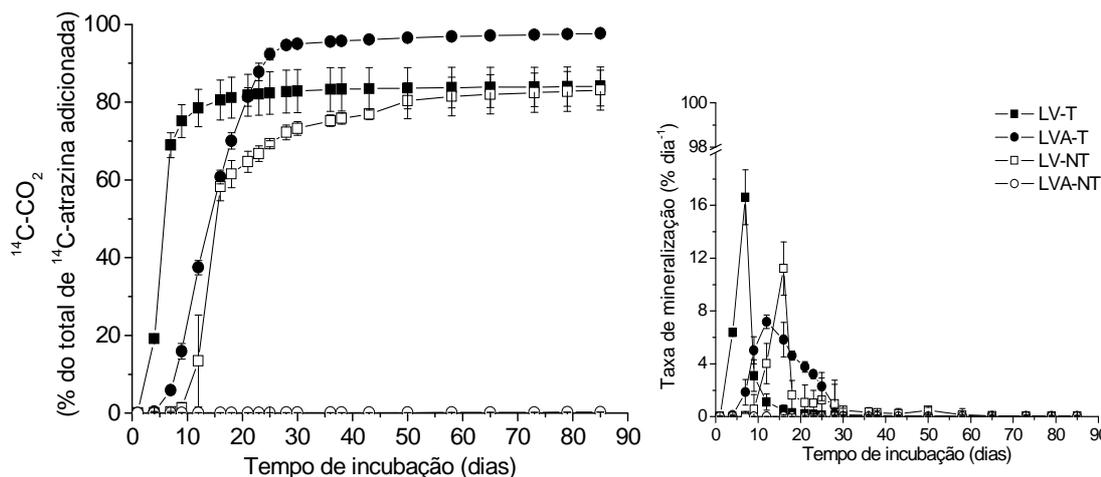


Figura 5. Cinética e taxa de mineralização de ^{14}C -atrazina durante a incubação ($20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, solo sob condições de alagamento) de um Latossolo Vermelho tratado (LV-T) e não-tratado (LV-NT) e de um Latossolo Vermelho-Amarelo tratado (LVA-T) e não-tratado (LVA-NT). Os símbolos do gráfico representam a média de três repetições. As barras de erro indicam o desvio padrão da média e não aparecem quando menores do que o símbolo para a média.

De forma similar ao observado para o LV-NT, a mineralização da ^{14}C -atrazina no LVA-T foi favorecida nas amostras incubadas sob condições de alagamento. Ao final do período de incubação, aproximadamente 98% da ^{14}C -atrazina adicionada havia sido mineralizada (Figura 5A). O pico de mineralização ocorreu entre o 9 $^\circ$ e o 25 $^\circ$ dia de incubação, correspondendo a 2,3 - 7,2% da ^{14}C -atrazina aplicada d^{-1} (Figura 5B). Em contraste, a mineralização da ^{14}C -atrazina no LVA-NT não foi influenciada pela mudança na quantidade de água e permaneceu baixa durante todo o período de experimental (Figura 5A). Possivelmente, esse solo não possui microrganismos capazes de promover a quebra do anel triazínico, porém, intensa formação de metabólitos foi observada (item 3.3.4), indicando a capacidade de dissipação parcial da atrazina pela microflora nativa do solo.

3.3.3 Resíduos extraíveis e não-extraíveis de ^{14}C -atrazina

A quantidade de ^{14}C -atrazina e/ou seus metabólitos desorvidos em água (^{14}C -água) diretamente após a aplicação do herbicida ao solo (dia 0) foi similar entre os solos de mesmo tipo, independentemente do uso, mas foi maior no LVA (Figura 6). Por outro lado, a quantidade de ^{14}C -resíduos extraíveis por ASE, fração caracterizada por resíduos ligados mais fortemente

à matriz do solo, foi maior nas amostras do LV (35 - 45%) do que do LVA (10%) (Figura 6). A maior sorção nas amostras do LV deve-se, provavelmente, ao seu maior teor de matéria orgânica (Tabela 1), o que favorece a retenção de maior quantidade de ^{14}C -resíduos via sorção ou aprisionamento das moléculas nos constituintes orgânicos do solo (Pignatello & Xing, 1996; Burauel & Baßmann, 2005). Resultados obtidos anteriormente apresentam claras evidências de que a matéria orgânica é o constituinte do solo com maior afinidade e capacidade de sorção de atrazina e/ou seus metabólitos (Spark & Swift, 2002; Coquet, 2003; Dick et al., 2010).

A proporção de ^{14}C -resíduos extraídos no LV-T durante todo o período de incubação foi inversamente proporcional à mineralização da ^{14}C -atrazina (Figura 4A). Após 8 dias de incubação, a ^{14}C -atividade diminuiu de 65,6 para 6,1% nos extratos aquosos e de 35 para 21,3% nos extratos da ASE (Figura 6A). Durante o restante do período experimental observou-se um decréscimo gradual em ambos os extratos. Ao final da incubação, apenas 1 e 13% da radioatividade inicial aplicada foram detectados nas extrações com água e ASE, respectivamente. Estes resultados sugerem que os microrganismos adaptados à degradação da atrazina foram capazes de mineralizar, embora em menor extensão, resíduos provenientes de frações menos 'acessíveis', como aquela determinada por ASE. A proporção de ^{14}C -resíduos não-extraíveis aumentou de 2,8 a 4,6% após 8 dias de incubação e permaneceu praticamente constante até o final do período experimental (Figura 6A).

No LVA-T, observou-se um decréscimo gradual da ^{14}C -atividade desorvida em água e um aumento concomitante da ^{14}C -atividade nos extratos da ASE nos primeiros 15 dias de incubação (Figura 6B). Posteriormente, a proporção de ^{14}C -resíduos obtidos pela ASE diminuiu de 38,4 para 17,3%. A ^{14}C -atividade não-extraível aumentou gradualmente de 2,4% para 7,3% ao longo da incubação (Figura 6B). Estes dados indicam que no início da incubação, quando a taxa de mineralização era relativamente baixa no LVA-T (Figura 4B), a mineralização da ^{14}C -atrazina ocorreu principalmente à custa da fração solúvel em água. Simultaneamente, um aumento na proporção de ^{14}C -atividade nas frações menos 'lábeis' foi observado, evidenciando claramente um processo de envelhecimento (*ageing*) dos resíduos de ^{14}C -atrazina. Após o

15º dia de incubação observou-se o pico de mineralização (Figura 4B) e o decréscimo gradual da ^{14}C -atividade nos extratos aquosos e orgânicos (Figura 6B). Isso evidencia o efeito da degradação acelerada da atrazina na disponibilidade dos seus resíduos no solo e a capacidade dos microrganismos desse solo em degradar os ^{14}C -compostos contidos em frações menos 'acessíveis', conforme observado no LV-T.

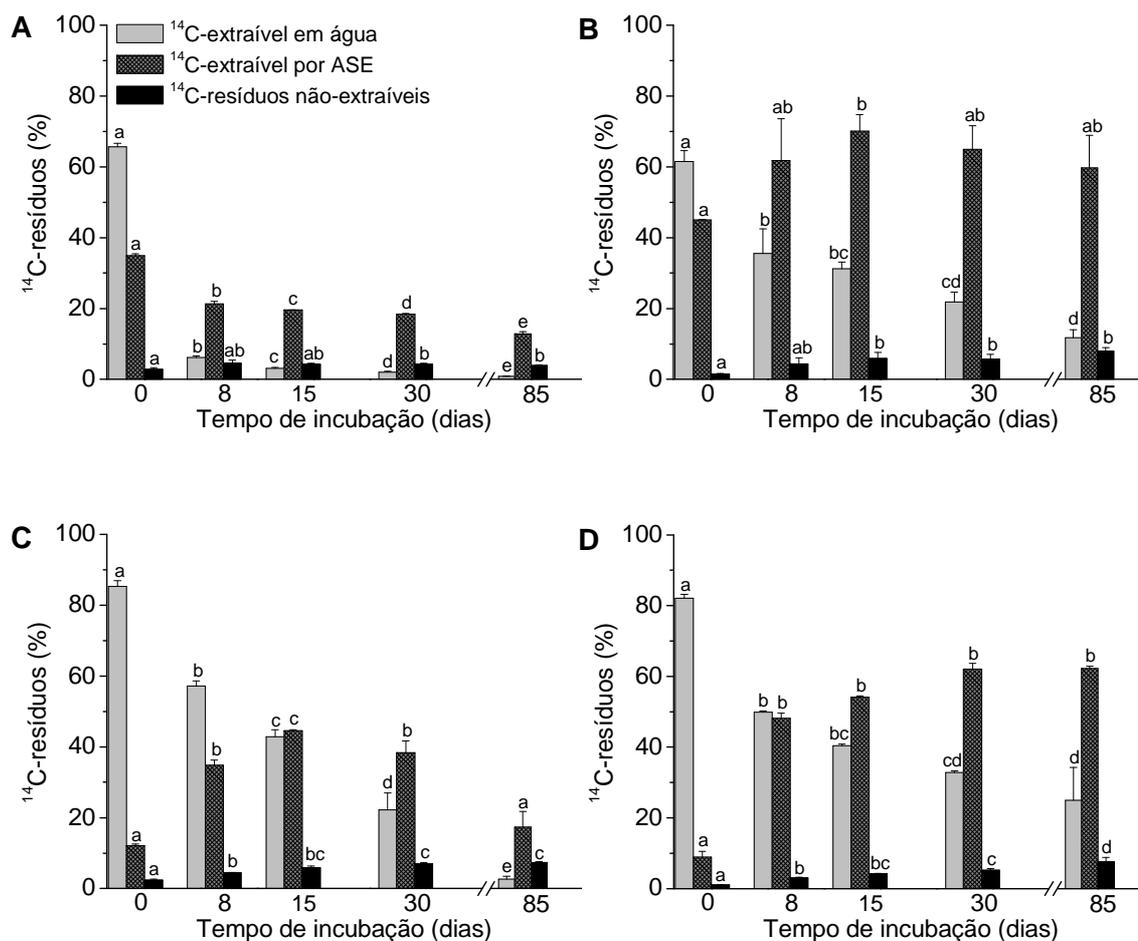


Figura 6. ^{14}C -resíduos extraíveis em água e por ASE e ^{14}C -resíduos não-extraíveis num Latossolo Vermelho tratado (A) e não-tratado (B) e num Latossolo Vermelho-Amarelo tratado (C) e não-tratado (D). As barras representam a média de três repetições. As barras de erro indicam o desvio padrão da média e não aparecem quando menores do que o símbolo para a média. Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Em ambos os solos não-tratados, onde a mineralização da ^{14}C -atrazina foi extremamente baixa durante todo o período experimental (Figura 4A), observou-se uma diminuição da ^{14}C -atividade nos extratos aquosos ao

longo do período de incubação e um aumento simultâneo nas frações da ASE e ^{14}C -resíduos não-extraíveis (Figuras 6C e D). Isso está relacionado basicamente à redistribuição dos ^{14}C -resíduos de sítios sortivos com menor afinidade para sítios com maior energia de sorção (Gevão et al., 2001).

3.3.4 Formação de Metabólitos

Entre os resíduos de atrazina avaliados nesse estudo, foram detectados quatro (HA, DEA, DIA e DEHA) nos extratos aquosos e cinco (HA, DEA, DIA, DEHA e DIHA) nos extratos da ASE. DEDI foi detectada somente nos extratos da ASE no LV-NT. Como a proporção de metabólitos extraíveis em água durante todo o período de incubação não excedeu 6,3% do total de atrazina adicionada, independentemente do solo, a discussão dos resultados será baseada no total de metabólitos extraível (quantidade extraível em água + quantidade extraível por ASE) para cada metabólito. A concentração de atrazina decresceu ao longo do período de incubação e foi acompanhada por um aumento imediato de seus metabólitos (Figura 7). O composto parental e seus metabólitos persistiram nos solos estudados em níveis detectáveis durante todo o período experimental (85 dias).

Nos solos tratados, o principal metabólito detectado foi a hidroxiatrazina (HA). O LV-T apresentou um pico de HA nos primeiros 15 dias de incubação, o qual correspondeu a 19,6% do total de atrazina adicionado. Posteriormente, a proporção de HA diminuiu para 10,8%, permanecendo praticamente constante até o final do experimento (Figura 7A). No LVA-T, a proporção de HA permaneceu em torno de 10 a 14% até o 30º dia de incubação e, posteriormente, diminuiu para 5,9% no final do período experimental (Figura 7B e Apêndice 2). Os metabólitos dealquilados foram detectados em baixas concentrações em ambos os solos tratados. O total de resíduos dealquilados não excedeu 5,8% da atrazina aplicada, independentemente da época de extração (Figura 7A e B). A meia-vida da atrazina nestes solos, calculadas a partir dos dados de formação de metabólitos (Figuras 7 A e B) e de mineralização (Figura 4A), foi 2,8 dias no LV-T e 21,2 dias no LVA-T.

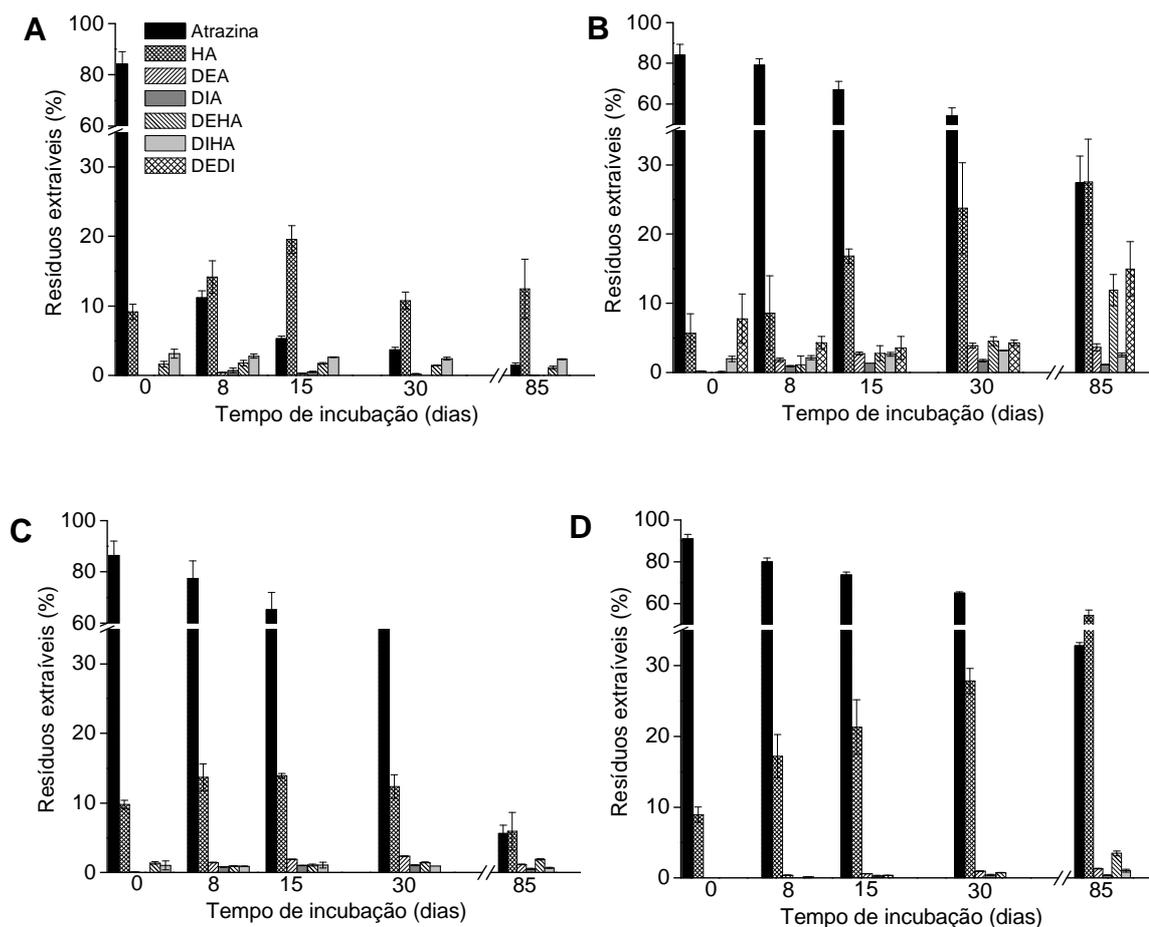


Figura 7. Proporção de atrazina e de seus metabólitos extraíveis num Latossolo Vermelho tratado (A) e não-tratado (B) e num Latossolo Vermelho-Amarelo tratado (C) e não-tratado (D). As barras representam a média de três repetições. As barras de erro indicam o desvio padrão da média e não aparecem quando menores do que o símbolo para a média.

Os solos não-tratados apresentaram intensa formação de metabólitos (Figuras 7C e D), embora a mineralização da atrazina nesses solos tenha sido muito baixa (Figura 4A). Resultados similares foram obtidos por Nakagawa e Andréa (2000) para um solo Glei Húmico de São Paulo onde 75% da atrazina adicionada foi degradada parcialmente em metabólitos. De modo similar ao observado para os solos tratados, a HA foi o principal metabólito detectado ao longo do período de incubação em ambos os solos não-tratados. Esses resultados são similares aos obtidos por Peixoto et al. (2000) ao avaliar a degradação da atrazina em um Latossolo e um Glei Húmico do Estado de São Paulo, ambos sem histórico de aplicação de atrazina.

Em ambos os solos não-tratados avaliados no presente estudo, a proporção de HA aumentou gradualmente durante o período de incubação e foi

acompanhada por decréscimo na concentração de atrazina. Os maiores valores de HA foram observados ao final do experimento, sendo 27,6% no LV (Figura 7C) e 54,2% no LVA (Figura 7D). Contrariamente à HA, os metabólitos dealquilados foram detectados em baixas concentrações no LVA-NT ao longo da incubação, correspondendo a menos de 6,1% da quantidade inicial de atrazina aplicada para qualquer época de extração (Figura 7D). Por outro lado, o LV-NT apresentou a maior proporção de metabólitos dealquilados entre os solos avaliados neste estudo (Figura 7C). Ao final do experimento, a proporção de resíduos dealquilados nesse solo totalizou 34,1%, dos quais 11,9% referente à DEHA e 14,9% à DEDI. Esse aumento da proporção de compostos dealquilados ao longo do tempo sugere um crescimento das comunidades microbianas que possuem enzimas responsáveis pela conversão da atrazina e de seus derivados hidroxilados em metabólitos dealquilados.

A meia-vida da atrazina nos solos não-tratados, calculadas a partir dos dados de formação de metabólitos, foi 44,6 dias no LV-NT e 47,2 dias no LVA-NT. Esses dados, juntamente com a baixa mineralização observada para os solos não-tratados, sugere que o nível de adaptação das comunidades microbianas para a clivagem do anel triazínico é baixo. Entretanto, os microrganismos nativos desses solos foram capazes de dissipar a atrazina através de sua degradação parcial em metabólitos, especialmente hidroxiatrazina.

3.3.5 Transferência do potencial de degradação acelerada

O fenômeno da degradação acelerada previamente observada no LV-T (Figura 4A) foi prontamente transferido para o Cambissolo Háplico que possuía resíduos de ^{14}C -atrazina presentes no solo há 22 anos (Figura 8). A adição de 0,5 g (5% m/m) de LV-T estimulou a mineralização dos resíduos de ^{14}C -atrazina, especialmente sob condições de solo alagado (Figura 8B). A inoculação de 10 g de LV-T proporcionou a mineralização de 2,2% dos ^{14}C -resíduos em condições de solo insaturado (Figura 8A) e 6,8% em solo alagado (Figura 8B). No solo alagado, a adição de 10 g de LV-T no Cambissolo Háplico proporcionou mineralização similar à observada previamente por Jablonowski et al. (2008a) com a introdução de organismos específicos para a degradação

de atrazina (*Pseudomonas* sp. ADP) neste mesmo solo. Nas amostras controle a proporção de $^{14}\text{CO}_2$ verificada não ultrapassou 0,56 e 0,7% da quantidade inicial de ^{14}C -resíduos respectivamente nas amostras incubadas a 50% da capacidade de retenção de água e em condições de alagamento.

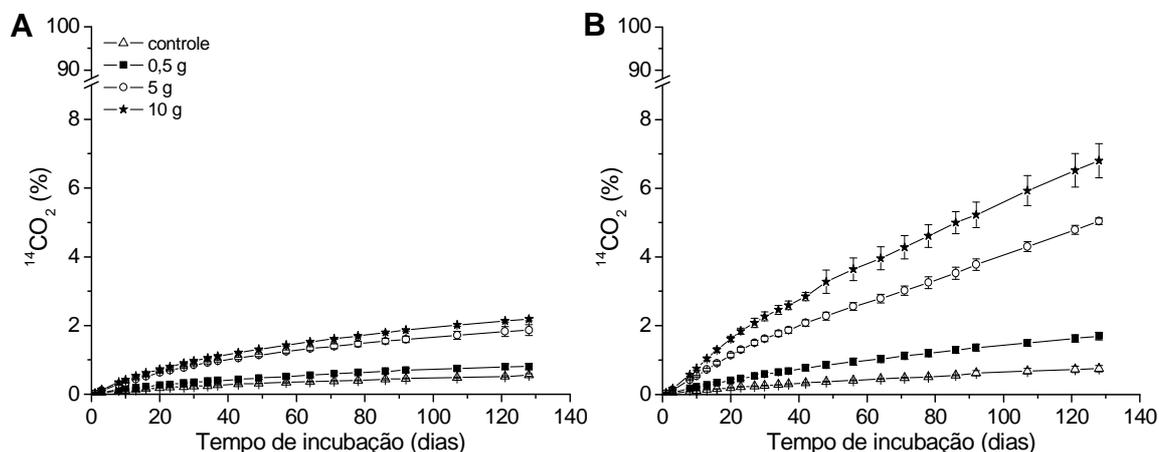


Figura 8. Cinética de mineralização de resíduos ligados de ^{14}C -atrazina em um Cambissolo Háplico durante sua incubação com diferentes quantidades (0,5, 5 e 10 g) de um Latossolo Vermelho que apresenta degradação acelerada de atrazina, sob condições de solo insaturado (A) e de alagamento (B). Os valores são apresentados em porcentagem do total de resíduos ligados de ^{14}C -atrazina em função do tempo. Os símbolos do gráfico representam a média de três repetições. As barras de erro indicam o desvio padrão da média e não aparecem quando menores do que o símbolo para a média.

Estes resultados sugerem que a comunidade microbiana adaptada à degradação da atrazina no LV-T é formada por uma espécie ou um consórcio de espécies altamente eficientes na degradação desse herbicida, pois, foram capazes de mineralizar resíduos de ^{14}C -atrazina envelhecidos no solo durante 22 anos. Adicionalmente, os dados suportam a hipótese de que o potencial de degradação de atrazina pode ser transferido de solos que possuem microflora adaptada à degradação desse composto para solos onde o herbicida é persistente. Isso poderia ser considerado, de certa forma, um método de bioremediação de áreas contaminadas com atrazina. A transferência dos microrganismos pode ocorrer pelo transporte de partículas de solo pelo vento (Kellogg & Griffin, 2006), pela água da chuva ou aderidos aos implementos agrícolas e sementes.

3.4 Conclusões

Latosolos que receberam repetidas aplicações de atrazina apresentam elevado potencial de mineralização e menor persistência do herbicida quando comparado a solos sem histórico de aplicação.

Sob condições de alagamento, a mineralização da atrazina pode ser favorecida devido à maior disponibilidade do composto e, conseqüentemente, maior acessibilidade das moléculas aos microrganismos.

A proporção de resíduos extraíveis de ^{14}C -atrazina, a formação de metabólitos e de resíduos não-extraíveis, variam entre solos devido, principalmente, ao padrão de degradação de atrazina e, em menor extensão, às características sortivas dos solos.

O potencial de degradação de atrazina, observado nos solos previamente expostos a aplicações de atrazina, pode ser transferido para outros solos que possuem resíduos de atrazina com elevada persistência, possibilitando a mineralização dos mesmos.

4. ESTUDO II. SORÇÃO DE ATRAZINA E DE MESOTRIONA EM SOLOS DO RIO GRANDE DO SUL E SUAS IMPLICAÇÕES AMBIENTAIS

4.1 Introdução

O manejo integrado de práticas culturais assume fundamental importância na agricultura moderna que busca simultaneamente obter elevada produtividade e conservar os recursos naturais. Práticas culturais baseadas em programas como o Manejo Integrado de Plantas Daninhas e o Manejo Integrado de Pragas oferecem aos agricultores estratégias de manejo que visam a máxima produtividade das culturas com otimização do uso de agroquímicos e proteção do ambiente e da saúde humana e animal. No entanto, em geral o aumento da produtividade tem ocorrido em detrimento da preservação ambiental, especialmente devido ao uso inadequado do solo e à massiva utilização de fertilizantes e agrotóxicos. Inúmeros são os casos de contaminação de solo, águas superficiais e subterrâneas e danos à saúde animal e humana por pesticidas em diversos países (Graymore et al. 2001; Hayes et al., 2002, 2006; Fan et al., 2007) inclusive no Brasil (Dores & DeLamonica-Freire, 2001; Kleinschmitt, 2007; Bortoluzzi et al., 2006; 2007; Arraes et al., 2008; Silva et al., 2009).

Em função disso, evidencia-se, cada vez mais, a necessidade de conhecimento sobre a dinâmica dos pesticidas nas condições específicas do local de aplicação e sua avaliação de risco. Segundo Pessoa & Scramin (2004), a avaliação de risco é fundamental como medida preventiva à

identificação de tendências futuras do comportamento de agrotóxicos no ambiente.

Diversos modelos matemáticos e/ou critérios de avaliação têm sido desenvolvidos a fim de prever o comportamento dos pesticidas no ambiente, estimar o seu potencial de lixiviação e de contaminação das águas e avaliar o movimento desses compostos para a atmosfera e para os diferentes níveis da cadeia trófica. Alguns modelos são simples e fornecem resultados baseados nas características próprias dos produtos e de macroinformações do ambiente. A partir desses dados torna-se possível classificar e comparar os pesticidas entre si segundo o seu potencial contaminante (Pessoa & Scramin, 2004).

Entre os modelos frequentemente utilizados para avaliação do potencial contaminante de pesticidas cita-se o método *screening* da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), o índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas (GUS), o método de Goss e o índice de impacto ambiental (ERI). O método de *screening*, proposto pela EPA para análise preliminar de riscos de contaminação de águas subterrâneas por pesticidas (Cohen et al., 1995), considera características como a solubilidade do composto em água, a constante da lei de Henry (K_H), o coeficiente de sorção à matéria orgânica do solo (K_{oc}) e a meia-vida da molécula no solo e na água. O índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas (*Groundwater Ubiquity Score – GUS*), proposto por Gustafson (1989), utiliza os valores de meia-vida do herbicida e o K_{oc} como critérios de classificação do seu potencial de lixiviação. Esse índice é considerado um dos mais conhecidos e aceitos para esse tipo de avaliação (Silva et al., 2007). O potencial de contaminação das águas superficiais de acordo com os critérios propostos por Goss (1992) considera o potencial de transporte do pesticida associado ao sedimento e dissolvido na água, e utiliza as variáveis solubilidade do composto, meia-vida no solo e K_{oc} . O índice de risco ambiental (*Environmental Risk Index – ERI*), proposto por Alister & Kogan (2006), considera a toxicologia, o potencial de lixiviação e volatilização e a persistência do pesticida. O índice é definido pela soma de vários fatores: meia-vida do composto no solo, mobilidade, dose de aplicação, volatilidade e perfil toxicológico.

De forma geral, esses modelos matemáticos possuem grande utilidade devido à simplicidade de uso e por substituírem, de certa forma,

estudos complexos e de elevados custos realizados em campo. Adicionalmente, os modelos de estimativa do potencial de risco podem ser utilizados em avaliações preliminares para selecionar os compostos a serem avaliados em estudos mais detalhados e de maior custo, conforme realizado por Primel et al. (2005). Nesse trabalho os autores avaliaram o potencial teórico de lixiviação e o risco de poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do RS, usando os critérios de *screening* da EPA, o índice GUS e o método de Goss. A partir dos resultados foram selecionados os herbicidas de maior potencial contaminante teórico para serem monitorados em amostras de águas dos rios Vacacaí-Mirim e Vacacaí durante as safras agrícolas de 2000 a 2003. Os autores salientaram que os dados teóricos foram confirmados pelo programa de monitoramento.

Entretanto, a limitação dos modelos matemáticos reside na falta de informações precisas sobre os parâmetros de entrada utilizados por eles para condições específicas de solo e clima do local de interesse. Segundo Pessoa & Scramin (2004), a utilização de dados médios disponibilizados na literatura científica, usualmente para condições de clima temperado, pode induzir a erros de interpretações de tendências futuras. Os autores citam que esse fato é constatado principalmente para duas das principais entradas de dados, solicitadas por quase todos os modelos e simuladores de análise do comportamento de agrotóxicos em solos: o coeficiente de sorção à matéria orgânica (K_{oc}) e, conseqüentemente, o coeficiente de sorção ao solo (K_d) e a meia-vida do produto ($t_{1/2}$). Esses parâmetros possuem grande amplitude de variação por serem influenciados pelas condições climáticas e pelas características do solo.

Visando gerar informações que possam contribuir para a avaliação mais precisa dos riscos ambientais decorrentes do uso da atrazina e da mesotriona em condições tropicais, bem como, para a definição de práticas agronômicas adequadas, este estudo se propôs a avaliar o comportamento sortivo desses herbicidas em seis latossolos do Estado do Rio Grande do Sul e estimar o potencial contaminante desses compostos pelo uso do método *screening* da EPA, do índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas (GUS), do método de Goss e do índice de impacto ambiental (ERI). Os herbicidas escolhidos para a realização deste estudo foram a atrazina e a mesotriona, os

quais representam grupos de compostos com diferentes mecanismos de ação e propriedades físico-químicas contrastantes. Adicionalmente, a atrazina é considerada um dos produtos mais utilizados e antigos no controle de plantas invasoras da cultura do milho no Brasil enquanto que a mesotriona é um produto relativamente novo e tem sido recomendada em substituição à atrazina ou em associação com o mesmo, a fim de reduzir as doses de aplicação e, conseqüentemente o impacto ambiental de ambos.

4.2 Material e Métodos

4.2.1 Solos estudados

Amostras de solo foram coletadas em triplicata do horizonte A de perfis modais de seis latossolos sob vegetação nativa, no Estado do Rio Grande do Sul. As principais características dos solos e dos locais de coleta das amostras são apresentadas na Tabela 2 e a composição química da matéria orgânica dos respectivos solos encontra-se na Tabela 3.

As análises deste estudo foram realizadas em amostras de solo compostas, secas ao ar e peneiradas em malha de 2 mm.

4.2.2 Caracterização dos solos

4.2.2.1 Análise elementar e atributos do solo

Os teores de carbono (C) e nitrogênio (N) das amostras de solo foram determinados em analisador elementar (Perkin Elmer 2400).

As análises de K, Ca, Mg e Al trocáveis, capacidade de troca catiônica (CTC) efetiva e pH foram feitas pelo Laboratório de Análise de Solo da Faculdade de Agronomia da UFRGS (Tabela 4).

Tabela 2. Local de amostragem, profundidade do horizonte amostrado, classificação, mineralogia da fração argila e teores de óxidos de ferro dos latossolos avaliados e condições climáticas da região

Solo	Local	Hz	Prof.	Classificação ¹	Mineralogia ²	Fe _d ³	Fe _o ³	TMA ⁴	PMA ⁴
			(cm)			g kg ⁻¹		°C	mm ano ⁻¹
LV-AR	André da Rocha	A	0-25	Latossolo Vermelho distrófico	n.d.	55,3	1,8	14,4	1545
LV-CA	Cruz Alta	A	0-35	Latossolo Vermelho distrófico	Ct, Gt, Hm	2,0	0,8	18,4	1729
LV-ER	Erechim	A	0-22	Latossolo Vermelho aluminoférrico	Ct, Gt, Hm	101,0	4,3	17,5	1664
LV-PF	Passo Fundo	A	0-33	Latossolo Vermelho distrófico	Ct, Hm, Gt	34,0	2,0	17,5	1664
LV-SA	Santo Ângelo	A	0-23	Latossolo Vermelho distroférrico	Ct, Hm, Gt	101,1	2,4	17,9	1713
LB-VA A ₁	Vacaria	A ₁	0-30	Latossolo Bruno aluminoférrico	Ct, Gt, Hm	106,0	3,1	15,2	1412
LB-VA A ₂	Vacaria	A ₂	30-60	Latossolo Bruno aluminoférrico	Ct, Gt, Hm	100,0	2,1	15,2	1412

Latossolo Vermelho dos municípios de André da Rocha (LV-AR), Cruz Alta (LV-CA), Erechim (LV-ER), Passo Fundo (LV-PF), Santo Ângelo (LV-SA) e Latossolo Bruno do município de Vacaria (LB-VA). ¹Fonte: Embrapa (2006). ²Ct: caulinita, Hm: hematita, Gt: goetita, n.d.: não disponível. Fonte: Dick et al. (2005); Dalmolin et al. (2006). ³Fe_d: teor ferro extraível por ditionito-citrato-bicarbonato e Fe_o: teor de ferro extraível por oxalato de amônio. Fonte: Dick et al. (2005); Dalmolin et al. (2006); Santana et al. (2010). ⁴TMA – temperatura média anual e PMA – precipitação média anual. Fonte: IPAGRO (1989).

4.2.2.2 Área superficial específica (ASE)

A área superficial específica dos solos estudados foi determinada em triplicata pelo método de adsorção de água a 20% de umidade relativa (Quirk, 1955). Aproximadamente 1,5 g de amostra foram colocados em frascos pesa-filtro e desidratadas em dessecador na presença de P₂O₅ durante 10 dias. Posteriormente, as amostras secas foram pesadas e colocadas novamente em dessecador com solução saturada de acetato de potássio durante 10 dias e então pesadas novamente. Esse método pressupõe que, nessas condições, ocorre a adsorção de uma monocamada de água na superfície da amostra e, considera que 1 mg de água adsorvida equivale a uma área superficial de 3,6 m² (Tabela 4).

Tabela 3. Distribuição dos grupos funcionais de carbono determinados por espectroscopia de ¹³C RMN CP/MAS e índices C-alkil/C-carboxílico, C-alkil/C-O-alkil e de polaridade (IP) em amostras de matéria orgânica dos latossolos avaliados.

Solo	Tipo de C/deslocamento químico (ppm)				alkil/ carboxílico	alkil/ O-alkil	IP ¹
	alkil 0-45	O-alkil 45-110	aromático 110-160	carboxílico 160-230			
	(%)						
LV-AR	23,1	47,8	16,8	12,3	1,88	0,48	1,51
LV-CA	23,5	43,7	20,6	12,4	1,90	0,54	1,27
LV-ER	24,4	45,3	17,6	12,6	1,94	0,54	1,38
LV-PF	25,2	42,4	17,6	14,8	1,70	0,59	1,34
LR-AS	24,0	45,9	15,9	14,2	1,69	0,52	1,51
LB-VA A ₁	25,0	48,0	14,0	13,0	1,92	0,52	1,56
LB-VA A ₂	23,8	41,1	20,1	15,0	1,59	0,58	1,28

Latossolo Vermelho dos municípios de André da Rocha (LV-AR), Cruz Alta (LV-CA), Erechim (LV-ER), Passo Fundo (LV-PF), Santo Ângelo (LV-SA) e Latossolo Bruno do município de Vacaria (LB-VA). ¹IP: Índice de polaridade = (C-O-alkil+C-carboxílico)/(C-alkil+C-aromático). Fonte: Dick et al. (2005); Dalmolin et al. (2006).

4.2.3 Sorção de atrazina e de mesotriona em solos

4.2.3.1 Caracterização do sorbato e preparo das soluções

A atrazina [2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina] é uma molécula fracamente básica e a mesotriona [2-(4-metil-2-nitrobenzoi)]

ciclohexano-1,3-diona] fracamente ácida; ambos são compostos polares e as suas principais características físico-químicas constam na Tabela 5.

Tabela 4. Principais atributos físico-químicos dos latossolos avaliados.

Solo	Argila	C	N	ASE	pH	CTC _{ef}	Ca	Mg	Al	K
	g kg ⁻¹			m ² g ⁻¹		cmol _c dm ⁻³			mg L ⁻¹	
LV-AR	560,0	38,3	2,9	84,6	4,8	7,7	1,0	0,9	4,1	72,0
LV-CA	203,0	9,5	1,1	29,5	4,7	4,1	1,6	0,6	1,8	27,0
LV-ER	522,0	31,9	2,4	94,9	4,9	8,2	3,5	2,8	1,7	94,0
LV-PF	367,0	27,5	1,3	55,7	4,4	6,1	1,0	0,8	4,2	48,0
LV-SA	625,0	21,5	1,3	57,1	4,8	5,0	1,6	1,1	2,2	49,0
LB-VA A ₁	524,0	37,5	3,2	73,4	4,1	9,1	3,1	2,4	3,4	76,0
LB-VA A ₂	650,0	26,7	1,8	77,4	4,7	6,7	0,9	0,6	5,1	30,0

Latossolo Vermelho dos municípios de André da Rocha (LV-AR), Cruz Alta (LV-CA), Erechim (LV-ER), Passo Fundo (LV-PF), Santo Ângelo (LV-SA) e Latossolo Bruno do município de Vacaria (LB-VA).

A atrazina e a mesotriona em fase sólida foram obtidas pela secagem do produto comercial (Gesaprim e Callisto, Syngenta, respectivamente), inicialmente em estufa comum a 50 °C e posteriormente em estufa a vácuo (25 ± 2 °C), até peso constante. Posteriormente, a composição elementar do material seco foi determinada analisador elementar (Perkin Elmer 2400) em duplicata, conforme metodologia previamente descrita por Ávila et al. (2009). A concentração real do composto na amostra comercial seca foi calculada considerando-se a proporção ponderal teórica de nitrogênio presente na atrazina (32,45%) e na mesotriona (4,13%). A partir dos dados da análise elementar, calculou-se a proporção real de herbicida de acordo com as Equações 1 e 2.

$$\text{Mesotriona (mg g}^{-1}\text{)} = \frac{\text{N}(\%)}{4,13} * 100 \quad (\text{Equação 1})$$

$$\text{Atrazina (mg g}^{-1}\text{)} = \frac{\text{N}(\%)}{32,45} * 100 \quad (\text{Equação 2})$$

A concentração de atrazina obtida foi de 86,2% e de mesotriona foi de 85%. A partir do produto seco foram preparadas as soluções primárias de ambos os herbicidas.

Tabela 5. Propriedades físico-químicas da atrazina e da mesotriona.

Herbicida	PM	S	PV	pK _a	Log Kow	K	K _H
	g mol ⁻¹	mg L ⁻¹	mm Hg			(1 dia ⁻¹)	Pa m ³ mol ⁻¹
atrazina	215,68	35,0	2,89x10 ⁻⁷	1,7	2,34	0,013	1,5x10 ⁻⁴
mesotriona	339,13	160,0	4,27x10 ⁻⁸	3,1	0,11	0,069	5,1x10 ⁻⁷

PM: peso molecular; S: solubilidade em água a 20 °C; PV: pressão de vapor a 25 °C; pK_a: constante de dissociação a 21 °C; Kow: coeficiente de partição octanol/água; K: taxa de degradação; K_H: constante da lei de Henry. Fonte: Alister & Kogan (2006); Anvisa (2009); PPDB (2009).

4.2.3.2 Teste preliminar I – Efeito do tipo de formulação na sorção de atrazina

Previamente aos ensaios de sorção, testes preliminares foram conduzidos para avaliar a influência do tipo de formulação na sorção de atrazina. Foram utilizados como sorbentes amostras de um Latossolo Bruno argiloso (LB-VA A₁) e de um Latossolo Vermelho arenoso (LV-CA) (Tabela 2) em diferentes concentrações (0,66; 0,26; 0,13 e 0,07 mg g⁻¹). As soluções de atrazina foram preparadas em meio de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ na concentração de 13,240 mg L⁻¹ utilizando-se o princípio ativo puro (97%, Syngenta) e o produto comercial seco (86,2%, Gesaprim GrDA, Syngenta). Para a obtenção das concentrações desejadas foram utilizadas 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0 g de solo e 25, 20, 20 e 20 mL de solução, respectivamente. Após 24 horas de agitação (160 rpm, GFL 1092) no escuro, as soluções foram centrifugadas (1529 g, 10 min) e os sobrenadantes filtrados em filtro de papel analítico.

A quantidade de atrazina na solução adicionada e na solução em equilíbrio após a sorção (C_e) foi obtida por espectrofotometria UV/Vis em λ = 222 nm. Esse comprimento de onda refere-se à região do espectro em que a atrazina, em meio de CaCl₂, apresentou máxima absorvância.

4.2.3.3 Teste preliminar II - Efeito do pH na sorção de mesotriona

Previamente aos ensaios de sorção foram realizados testes preliminares para avaliar a influência do pH na sorção de mesotriona. Para esses testes foram utilizados como sorbentes amostras de horizonte A de um Latossolo Bruno argiloso (LB-VA A₁) e de um Latossolo Vermelho arenoso (LV-CA) (Tabela 2). Foram utilizadas as concentrações de 1,0; 0,4; 0,2 e 0,1 mg g⁻¹ e, para cada uma dessas concentrações dois diferentes valores de pH (pH₀ = 2,8 e 5,2) da solução de mesotriona adicionada (20 mg L⁻¹), os quais foram alcançados utilizando-se NaOH 0,5 mol L⁻¹ ou HCl 0,1 mol L⁻¹. Após 16 horas de agitação em agitador horizontal (160 rpm, GFL 1092), as soluções foram centrifugadas (1529 g, 10 min) e os sobrenadantes filtrados em filtro de papel analítico. O pH do sobrenadante foi verificado e, posteriormente, obteve-se a média do pH final (pH_f) considerando todas as amostras (n = 12) para uma dada condição de pH inicial, independente da concentração.

A determinação da quantidade de herbicida na solução adicionada e na solução em equilíbrio (C_e) foi feita por espectrofotometria UV/Vis em $\lambda = 255$ nm, que corresponde à máxima absorbância do composto no espectro. Os limites de detecção e quantificação do método foram 0,18 e 0,55 mg L⁻¹, respectivamente (Hirsch, 2008).

4.2.3.4 Isotermas de sorção

As soluções padrões primários (30 mg L⁻¹) de atrazina e de mesotriona, a partir dos produtos comerciais na forma seca (item 4.2.3.1), foram preparadas em meio de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ e agitadas durante 24 horas (160 rpm, GFL 1092), no escuro, a 20 ± 2 °C, para garantir a solubilização dos herbicidas. Posteriormente foram preparados os padrões secundários nas concentrações de 0 a 30 mg L⁻¹ para a atrazina e de 0 a 50 mg L⁻¹ para a mesotriona, os quais foram utilizados para a construção das curvas de calibração (Apêndices 3, 4 e 5) e das isotermas de sorção.

Para a obtenção das isotermas, 0,5 g de solo e 25 mL de solução foram adicionados em tubo de polietileno de 50 mL hermeticamente fechado. Cada ponto da isoterma foi preparado em duplicata. Após 24 horas de agitação

(160 rpm, GFL 1092), em ambiente protegido da luz e temperatura de 20 ± 2 °C, as soluções foram centrifugadas (1529 g, 10 minutos) e filtradas em filtro analítico qualitativo para retirada das partículas em suspensão. Posteriormente, os volumes dos sobrenadantes foram medidos e armazenados em frascos de vidro âmbar a 4 ± 2 °C, para posterior extração em fase sólida (SPE) no caso da atrazina e filtração em filtro de celulose (0,45 µm, Sartorius Biolab) no caso da mesotriona (Apêndice 6).

O pH foi monitorado na solução sobrenadante do teste em branco (solo + CaCl_2 0,01 mol L⁻¹) e das amostras diretamente após a centrifugação e os valores encontravam-se em torno de $5,5 \pm 0,5$.

4.2.3.5 Determinação de atrazina por cromatografia gasosa (GC)

O método de quantificação de atrazina via GC utilizado no presente estudo foi descrito anteriormente por Santos (2005) e Kleinschmitt (2007). Previamente à quantificação por cromatografia gasosa, os extratos contendo atrazina foram concentrados e passados para a forma orgânica via SPE. Foram utilizadas colunas de SPE específicas para atrazina (Bound Elut atrazine, Varian, USA), compostas de copolímeros de estireno divinil-benzeno, com capacidade de 20 mL e tamanho de partículas de 120 µm. O condicionamento do cartucho foi feito com metanol (8 mL) e água Milli-Q (20 mL, 18,3 MΩ/cm). A solução aquosa contendo atrazina foi passada pelo cartucho sob pressão reduzida e, posteriormente, eluída com metanol (10 mL) e 'filtrada' em coluna de sulfato de sódio e lã de vidro para a retirada de resquícios de água e interferentes que, porventura, tenham passado pelo cartucho de SPE.

Para a determinação de atrazina foi usado um cromatógrafo em fase gasosa (GC 17A, Shimadzu), equipado com injetor split/splitless, detector de ionização de chama (FID) e coluna capilar SPB-5 [poli (5% difenil – 95% dimetilsiloxano)] 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm. Utilizou-se rampa de aquecimento iniciando em 130 °C durante 1 min, seguida de um aumento de 10 °C/min até 190 °C, depois aumento de 15 °C/min até 280 °C e, por fim, a temperatura permaneceu constante em 280 °C durante 1 min. A temperatura do injetor e do detector foi 250 e 295 °C, respectivamente. Utilizou-se hidrogênio 5.0 (White Martins) como gás de arraste e o volume de injeção foi de 1 µL. Cada amostra

foi injetada tantas vezes quanto necessário para a obtenção de um coeficiente de variação satisfatório entre leituras (< 5%). Em geral, foram realizadas de 3 a 5 injeções por amostra.

4.2.3.6 Determinação de mesotriona por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

O método de quantificação de mesotriona via HPLC foi adaptado de Syngenta (2007). Utilizou-se um cromatógrafo (LC 10 A, Shimadzu) acoplado a um detector UV/Vis ($\lambda = 280$ nm, SPD 10 A, Shimadzu), forno com temperatura ambiente e loop de amostra de 20 μ L. Como fase sólida utilizou-se uma coluna Supelcosil LC-18 (Supelco) com 4,6 mm x 25 cm x 5 μ m e pré-coluna de 4 mm x 4 cm. A mistura acetonitrila:água (40:60) foi usada como fase móvel em sistema isocrático, com fluxo de 1 mL min⁻¹. Previamente à análise, a fase móvel foi filtrada em membrana de nylon (0,45 μ m, Sartorius) e degaseificada com gás hélio (White Martins). Cada amostra foi injetada tantas vezes quanto necessário para a obtenção de um coeficiente de variação satisfatório entre leituras (< 5%). Em geral, foram realizadas de 3 injeções por amostra. Os limites analíticos de detecção e de quantificação foram 0,09 e 0,28 mg L⁻¹, respectivamente (Hirsch, 2008).

4.2.3.7 Determinação de mesotriona por espectrofotometria na região do ultravioleta/visível

A técnica de determinação de mesotriona por espectrofotometria na região do ultravioleta/visível foi previamente validada por Hirsch (2009). Resumidamente, utilizou-se um espectrofotômetro UV/Vis (T80+ UV/Vis Spectrometer, PG Instruments) de duplo feixe e cubeta de quartzo (4 cm x 1 cm). A linha de base das determinações foi feita com CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹.

Previamente à análise das amostras, obteve-se o espectro ($\lambda = 190$ a 800 nm, em triplicata) da solução padrão de mesotriona (30 mg L⁻¹), para a determinação da região de absorbância máxima do composto. A contribuição de compostos do solo co-extraídos para a absorbância da mesotriona foi determinada pela análise do sobrenadante da amostra teste em branco (solo + CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹).

Os valores de absorvância máxima foram obtidos em $\lambda = 255$ nm, o qual foi utilizado para a quantificação da mesotriona nas amostras, após a subtração da contribuição da amostra controle (teste em branco). Os limites de detecção e quantificação do método foram 0,18 e 0,55 mg L⁻¹, respectivamente (Hirsch, 2008).

4.2.3.8 Determinação da quantidade sorvida de atrazina e de mesotriona

A quantidade de atrazina ou de mesotriona sorvida ao solo (Q_s) foi calculada pela diferença entre a concentração inicial adicionada ao solo (C_i) e a concentração em equilíbrio após a sorção (C_e), conforme a Equação 3. Nesse cálculo, a área do pico ou absorvância do teste em branco ($C_{e_{branco}}$) foi subtraída da área do pico ou absorvância das amostras ($C_{e_{amostra}}$), para excluir possíveis interferências de compostos co-extraídos.

$$Q_s \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = \frac{[C_i - (C_{e_{amostra}} - C_{e_{branco}})] * V}{M} \quad \text{(Equação 3)}$$

onde,

V = volume do sobrenadante (mL)

M = massa de solo utilizada (g).

A partir da equação linear da isoterma de sorção obteve-se o coeficiente de sorção ao solo - K_d (Equação 4), e o coeficiente de sorção à fração orgânica - K_{oc} (Equação 5), que normaliza o K_d para o teor de carbono total do solo.

$$Q_s = a + K_d * C_e \quad \text{(Equação 4)}$$

$$K_{oc} \text{ (L g}^{-1}\text{)} = \frac{K_d}{C} \quad \text{(Equação 5)}$$

onde,

a = coeficiente linear da curva da isoterma de sorção

K_d = declividade da curva (L g⁻¹)

C = teor de carbono do solo (g kg⁻¹).

4.2.4 Tratamento dos dados e análise estatística

Aos dados de sorção foram aplicados os modelos de Boltzmann, Freundlich e linear. A qualidade dos ajustes dos modelos aos dados e a sua adequabilidade foram analisados por meio do coeficiente de correlação entre os valores observados e os valores preditos pelos modelos (r), da probabilidade de erro (p) e do gráfico de dispersão de resíduos padronizados (GRES). O GRES, proposto por Souza et al. (2001), foi obtido dividindo-se as diferenças entre os valores observados e os preditos pelo modelo pelos respectivos erros-padrões. Esses gráficos são adimensionais e, como tal, podem ser utilizados para comparar modelos em que as variáveis independentes têm escalas diferentes. Os GRES são construídos plotando-se os resíduos padronizados versus a variável independente (X). É desejável que os resíduos padronizados estejam no intervalo entre -2 e +2. Valores fora desse intervalo indicam uma inadequação do modelo. Além disso, os resíduos devem estar bem distribuídos ao longo da média zero, tanto do lado positivo quanto do lado negativo, sem apresentar aglomerado de pontos.

Adicionalmente, foram feitas análises de correlação simples e múltipla entre o coeficiente de sorção e os atributos do solo e da matéria orgânica, utilizando-se o pacote estatístico Origin 7.0 SR0 (OriginLab Corporation, 2002).

4.2.5 Avaliação do potencial de contaminação do ambiente por atrazina e por mesotriona

O risco potencial de contaminação dos dois herbicidas avaliados foi investigado: 1) pelo método de *screening* da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) e pelo índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas (Groundwater Ubiquity Score – GUS), para caracterizar os compostos segundo o risco de contaminação de águas subterrâneas, 2) pelo método de Goss, para a avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e 3) pelo índice de risco ambiental (ERI).

O método de *screening* proposto pela EPA (Cohen et al., 1995) considera os seguintes critérios para caracterizar os pesticidas de alto potencial contaminante: a) solubilidade em água $> 30 \text{ mg L}^{-1}$, b) $K_{oc} < 300\text{-}500 \text{ mL g}^{-1}$, c)

constante da lei de Henry (K_H) $< 10^{-2}$ Pa m³ mol⁻¹, d) especiação (Esp) – negativamente carregado na faixa de pH do solo (5 a 8), e) meia-vida ($t_{1/2}$) $> 14-21$ dias e f) meia-vida na água > 175 dias. Caso não atendam esses critérios, os compostos são classificados como sendo de potencial intermediário de contaminação ou não contaminante.

O índice GUS foi calculado conforme a Equação 6. Esse índice estabelece que herbicidas com valores $< 1,8$ são não-lixiviáveis e aqueles com $GUS > 2,8$ são considerados lixiviáveis. Herbicidas com valores entre 1,8 e 2,8 são classificados como moderadamente lixiviáveis.

$$GUS = \log t_{1/2} (4 - \log Koc) \quad (\text{Equação 6})$$

A $t_{1/2}$ da atrazina no solo utilizada neste trabalho foi de 45,9 dias, referente à média dos valores obtidos para os solos não-tratados avaliados no estudo 1, e a $t_{1/2}$ na água foi considerada como sendo 86 dias, conforme reportado no *Pesticide Properties Database* (PPDB, 2009). No caso da mesotriona, devido à escassez de dados de persistência em solos brasileiros, optou-se pelo uso da maior $t_{1/2}$ (34 dias) reportada em estudos com 17 solos da Europa e dos EUA (Dyson et al., 2002; Chaabane et al., 2008). Nesses estudos os autores obtiveram valores de $t_{1/2}$ variando entre 4,5 e 34 dias. No presente estudo optou-se pelo valor máximo de $t_{1/2}$ visando simular uma situação extrema de impacto da mesotriona no ambiente. Na água a mesotriona é considerada estável, ou seja, altamente persistente (PPDB, 2009).

Os critérios propostos por Goss (1992) são apresentados na Tabela 6. Nesse método avalia-se o potencial de transporte de resíduos associados ao sedimento e/ou dissolvidos em água. Os compostos são classificados em alto ou baixo potencial de contaminação e, caso não se enquadrem em nenhum dos critérios citados, são considerados de potencial intermediário de contaminação.

O ERI (Equação 7) considera a persistência (P) do pesticida no solo, caracterizada pela meia-vida, o potencial de lixiviação (L), obtido pelo índice de lixiviação LIX, a volatilidade (V), o perfil toxicológico do composto (TP) e a dose de aplicação em campo (D).

$$\text{ERI} = (\text{P} + \text{L} + \text{V} + \text{TP}) * \text{D} \quad (\text{Equação 7})$$

Cada termo da Equação 7 pode ser classificado em quatro categorias: baixo, médio, alto e muito alto, aos quais são atribuídos os números 1, 2, 3 e 4, respectivamente que são utilizados no cálculo do ERI (Tabela 7).

Para obtenção do fator persistência, considerou-se $t_{1/2}$ como sendo 45,9 e 34 dias, respectivamente para a atrazina e a mesotriona, conforme descrito anteriormente.

Tabela 6. Critérios usados pelo método de Goss para avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais.

Potencial de transporte do composto associado ao sedimento			
	$t_{1/2}$ solo (d)	Koc (mL g ⁻¹)	S (mg L ⁻¹)
Alto potencial	≥ 40	≥ 1000	-
	≥ 40	≥ 500	≤ 0,5
	< 1	-	-
	≤ 2	≤ 500	-
Baixo potencial	≤ 4	≤ 900	≥ 0,5
	≤ 40	≤ 500	≥ 0,5
	≤ 40	≤ 900	≥ 2
Potencial de transporte do composto dissolvido em água			
	$t_{1/2}$ solo (d)	Koc (mL g ⁻¹)	S (mg L ⁻¹)
Alto potencial	> 35	< 100000	≥ 1
	< 35	≤ 700	≥ 10 e ≤ 100
	-	≥ 100000	-
Baixo potencial	≤ 1	≥ 1000	-
	< 35	-	< 0,5

$t_{1/2}$ solo: meia-vida do composto no solo; Koc: coeficiente de sorção à matéria orgânica; S: solubilidade em água a 20 °C. Fonte: Goss (1992).

O índice LIX (Equação 8) foi calculado segundo a equação proposta por Spadotto (2002), que considera a taxa de degradação do composto (k) e o Koc. O índice varia de 0 a 1, sendo que pesticidas com índice LIX = 0 são considerados não-lixiviáveis e aqueles com LIX ≥ 0,1 são ditos lixiviáveis. Os

compostos cujo índice encontra-se entre 0 e 0,1 possuem potencial intermediário de lixiviação.

$$\text{LIX} = \exp(-k * K_{oc}) \quad (\text{Equação 8})$$

O potencial de volatilização foi calculado pela Equação 9, que se refere a um cálculo simplificado por Alister & Kogan (2006) em que a perda de um pesticida no campo poderia ser expressa como uma função da pressão de vapor (PV) e do peso molecular do composto (M).

$$V = 2,9 \times 10^{-3} * PV * M^{0,5} \quad (\text{Equação 9})$$

Tabela 7. Grau de severidade, valores atribuídos e intervalos propostos para cada termo do Índice de Risco Ambiental (ERI).

Grau de severidade	Valor ERI	Intervalo				
		Persistência dias	Dose Kg ha ⁻¹	Lixiviação LIX	Volatilidade mm Hg	Perfil toxicológico
Baixo	1	≤30	≤1	≤0,09	≤10 ⁻⁶	≤8
Médio	2	30≤60	1≤2	0,09≤0,25	10 ⁻⁶ ≤10 ⁻⁵	8≤14
Alto	3	60<90	2<3	0,25<0,5	10 ⁻⁵ ≤10 ⁻⁴	14>20
Muito alto	4	≥90	≥3	≥0,5	≥10 ⁻⁴	≥20

Fonte: Alister & Kogan (2006).

O perfil toxicológico (Equação 10) considera quatro fatores que caracterizam a toxicologia de um composto e estima o impacto que o mesmo teria caso atingisse o compartimento biótico. Para estimar o TP foram considerados o Kow, a dose de referência (Rfd), a dose letal (LD₅₀) e a toxicologia animal (TA).

$$\text{TP} = \text{Kow} + \text{Rfd} + \text{LD}_{50} + \text{TA} \quad (\text{Equação 10})$$

O coeficiente de partição octanol-água (Kow) representa uma estimativa do potencial de bioconcentração de um dado pesticida em plantas e animais. Valores de log Kow acima de 3,0 indicam que o composto possui um elevado potencial de acumulação em ácidos graxos (Alister & Kogan, 2006).

A dose de referência (Equação 11) é uma estimativa da exposição diária aceitável a um dado pesticida por uma pessoa sem que isso cause riscos à sua saúde. O valor de Rfd é extrapolado para humanos a partir de estudos experimentais com animais.

$$\text{Rfd} = \frac{\text{NOEL}}{(\text{FI} * \text{FM})} \quad (\text{Equação 11})$$

onde,

NOEL = nível de exposição a um dado pesticida onde não ocorrem aumentos, estatística ou biologicamente significativos, na frequência ou severidade dos efeitos adversos do composto na população exposta,

FI = fator de incerteza, que inclui fatores derivados da extrapolação dos resultados com animais para humanos, da variabilidade da população animal e do tipo de estudo (crônico ou sub-crônico),

FM = fator modificador, depende da obtenção das incertezas científicas do estudo pelo pesquisador; o valor padrão é 1,0.

Os valores de Rfd são incluídos na equação do perfil toxicológico (Equação 10) como um indicador do risco que um pesticida representaria para uma dada população humana caso a mesma fosse sujeita a uma exposição crônica do pesticida, especialmente na água de consumo. Valores de Rfd menores que $0,1 \text{ mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ são considerados de baixo risco (Alister & Kogan, 2006).

A dose letal (LD_{50}) corresponde à concentração do pesticida capaz de matar 50% da população experimental. A LD_{50} é obtida a partir de estudos de dose-resposta feitos com animais e é considerada um indicativo da toxicologia aguda do pesticida para humanos. Os valores de LD_{50} são determinados para três tipos de exposição: dermal, ingestão e inalação. No caso do cálculo do ERI proposto por Alister & Kogan (2006), a LD_{50} considerada é a dermal, pois, segundo os autores, a pele é a parte do corpo mais exposta aos pesticidas, enquanto que a inalação ocorre principalmente durante as aplicações e a ingestão geralmente por ações intencionais. Contudo, o tipo de exposição a ser considerada no cálculo do ERI pode ser modificado pelo usuário do modelo.

O fator TA (toxicologia animal) representa o impacto que um dado pesticida teria sobre a fauna caso atingisse um local não-alvo, como uma lagoa ou um rio. Esse fator considera a LD₅₀ para insetos, pássaros ou organismos aquáticos.

No presente estudo foram considerados, para fins de cálculo, os seguintes dados para a atrazina: log Kow = 2,34, Rfd = 0,035 mg kg⁻¹ dia⁻¹, LD₅₀ para humanos = 3000 mg kg⁻¹, LD₅₀ para patos = 10000 mg kg⁻¹, LD₅₀ para truta = 9,9 mg kg⁻¹ e LD₅₀ para abelha = 100 mg kg⁻¹ (Alister & Kogan, 2006). Para a mesotriona utilizou-se: log Kow = 0,11, Rfd = 0,02 mg kg⁻¹ dia⁻¹, LD₅₀ para humanos = 2000 mg kg⁻¹, LD₅₀ para patos = 5200 mg kg⁻¹, LD₅₀ para truta = 120 mg kg⁻¹ e LD₅₀ para abelha = 100 mg kg⁻¹ (Alister & Kogan, 2006). Somados os valores de referência (Tabela 8), obteve-se TP = 13 para a atrazina e TP = 8 para a mesotriona, os quais foram incluídos na Equação 7 para o cálculo do ERI.

O último fator a ser considerado no cálculo do ERI é a dose de aplicação e, no presente estudo, foi considerada como sendo 3 kg i.a. ha⁻¹ para a atrazina e 0,192 kg i.a ha⁻¹ para a mesotriona.

Tabela 8. Grau de severidade, valores atribuídos e intervalos propostos dos parâmetros ecotoxicológicos.

Grau de severidade	Valor ERI	Log Kow	Rfd mg kg ⁻¹ dia ⁻¹	Toxicologia - LD ₅₀ (mg kg ⁻¹)			
				humanos	pato	truta	abelha
Baixo	1	≤1	≥0,1	≥4000	≥5000	≥100	≥100
Médio	2	1≤2	0,1≥0,01	4000≥400	5000≥500	100≥50	100≥50
Alto	3	2<3	0,01>0,001	400>40	500>50	50>10	50>25
Muito alto	4	≥3	≤0,001	≤40	≤50	≤10	≤25

Kow: coeficiente de partição octanol/água; Rfd: dose de referência; LD₅₀: dose letal 50%.
Fonte: Alister & Kogan (2006).

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Teste preliminar I – Efeito do tipo de formulação na sorção de atrazina

Para os dois solos estudados a sorção foi favorecida pelo uso do produto comercial (Figura 9). No Latossolo Vermelho (LV-CA) a diferença no

valor de Q_s obtida com atrazina comercial e com o princípio ativo variou de 23% a 63% para as concentrações 0,07 e 0,66 mg g^{-1} , respectivamente (Figura 9A). No Latossolo Bruno (LV-VA A₁) essa diferença foi menor, variando de 6,6% na menor concentração a 23% na maior (Figura 9B). Esses resultados se devem, possivelmente, à presença de produtos 'inertes' na formulação comercial, especialmente os surfactantes, que ao aumentar a sua solubilidade da atrazina favorecem a sua interação com os componentes do solo.

A partir dos resultados deste teste, optou-se pelo uso da formulação comercial de atrazina nos demais estudos, a fim de minimizar as diferenças observadas entre os dados de laboratório e de campo.

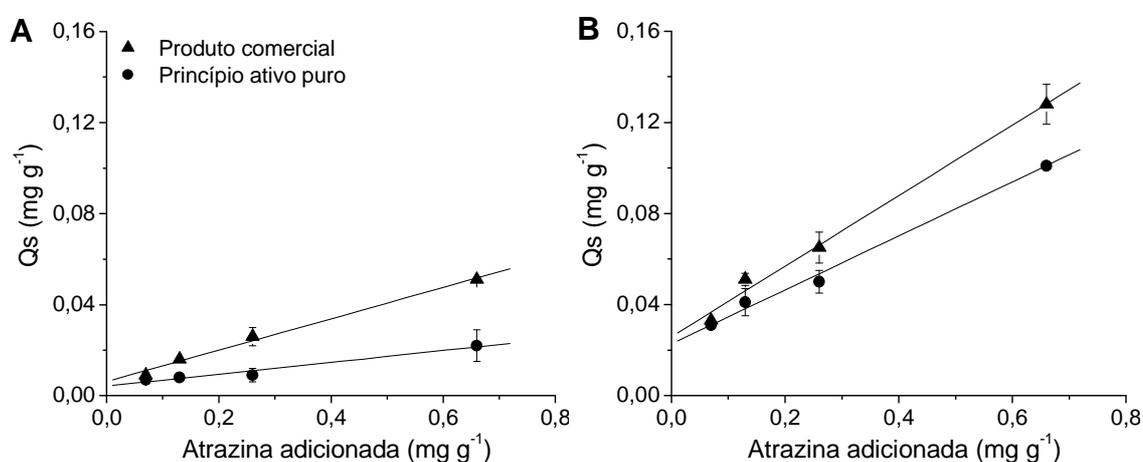


Figura 9. Sorção de atrazina (Q_s) em função do tipo de formulação em amostras de Latossolo Vermelho (A) e de Latossolo Bruno (B). Os símbolos do gráfico representam a média de duas repetições e as barras de erro indicam o desvio padrão da média e não aparecem quando menores do que o símbolo para a média.

4.3.2 Teste preliminar II - Efeito do pH na sorção de mesotriona

Para ambos os solos estudados a sorção de mesotriona foi maior em menores valores de pH (Figura 10). No Latossolo Bruno a diminuição da sorção com o aumento do pH foi de 2, 18, 17 e 27% nas concentrações de 1, 0,4, 0,2 e 0,1 mg g^{-1} , respectivamente; para o Latossolo Vermelho o aumento foi de 13, 25, 39 e 58%.

Nas condições de pH dos solos avaliados neste estudo (4,1 a 4,9; Tabela 4) a mesotriona se encontra predominantemente na forma aniônica (Apêndice 7). Nessa faixa de pH do solo os grupos ácidos da matéria orgânica

também se encontram dissociados (pK médio = 4,0; Dick & Martinazzo, 2006) ocorrendo, então, a repulsão entre sorbato e sorbente e, conseqüentemente, a diminuição da sorção. Esse efeito foi observado anteriormente em estudos com outros herbicidas ionizáveis (Spark & Swift, 2002; Chaabane et al., 2005; Rocha et al., 2006).

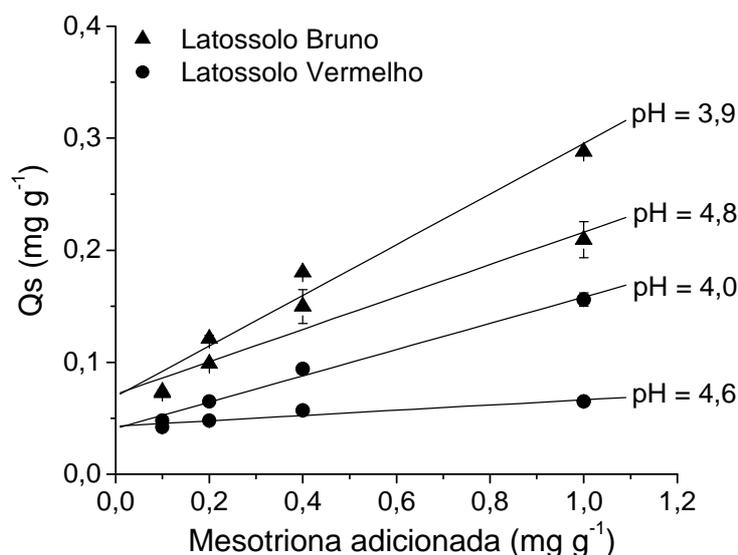


Figura 10. Sorção de mesotriona (Q_s) em dois níveis de pH em amostras de um Latossolo Bruno e de um Latossolo Vermelho. Os símbolos do gráfico representam a média de três repetições e as barras de erro indicam o desvio padrão da média e não aparecem quando menores do que o símbolo para a média.

4.3.3 Comportamento sortivo da atrazina

Considerando-se apenas os parâmetros comumente empregados para comparação estatística, como o coeficiente de correlação e a probabilidade de erro, os modelos linear e de Boltzmann se apresentaram como igualmente adequados para descrever os dados de sorção dos solos avaliados (Tabela 9). Em função disso, para fins de comparação entre os solos estudados, optou-se pela obtenção do coeficiente de sorção (K_d) pelo uso do modelo linear (Figura 11). O modelo de Freundlich ajustou-se apenas aos dados dos solos LV-AR e LB-VA A₁.

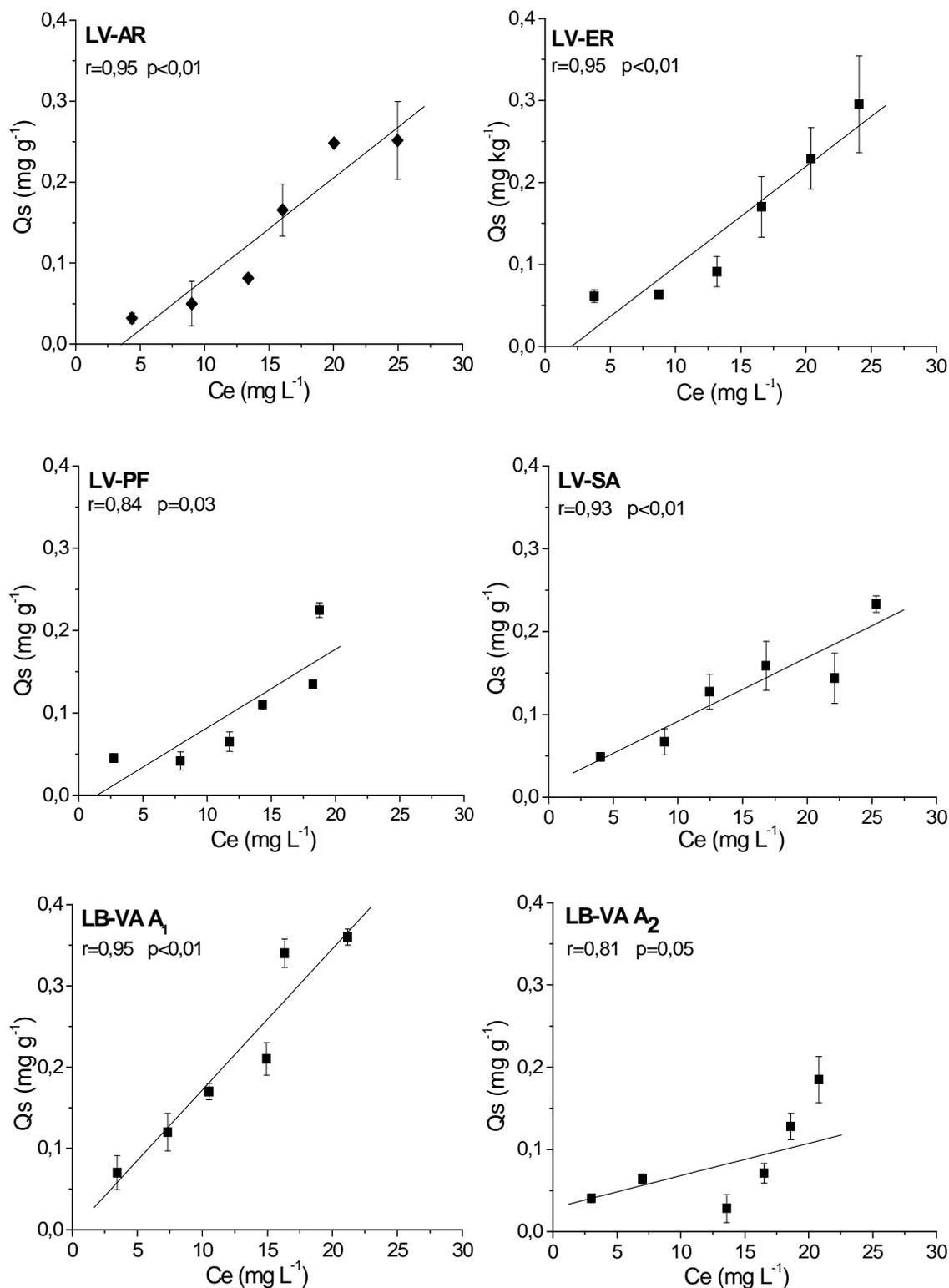


Figura 11. Isothermas de sorção de atrazina em Latossolo Vermelho dos municípios de André da Rocha (LV-AR), Erechim (LV-ER), Passo Fundo (LV-PF) e Santo Ângelo (LV-SA), e em Latossolo Bruno do município de Vacaria (LB-VA). Os símbolos do gráfico representam a média de duas repetições e as barras de erro indicam o desvio padrão da média e não aparecem quando menores que o símbolo para a média.

Tabela 9. Coeficiente de correlação (r) e probabilidade de erro (p) dos modelos linear, de Boltzmann e de Freundlich ajustados às isotermas de sorção de atrazina nos latossolos avaliados.

Solo	Linear		Boltzmann		Freundlich	
	r	p	r	p	r	p
LV-AR	0,96	< 0,01	0,99	< 0,01	0,96	< 0,01
LV-ER	0,95	< 0,01	0,99	< 0,01	n.a.	n.a.
LV-PF	0,84	0,03	0,93	< 0,01	n.a.	n.a.
LV-SA	0,93	< 0,01	0,93	< 0,01	n.a.	n.a.
LB-VA A ₁	0,95	< 0,01	0,96	< 0,01	0,96	< 0,01
LB-VA A ₂	0,81	0,05	0,97	< 0,01	n.a.	n.a.

Latossolo Vermelho dos municípios de André da Rocha (LV-AR), Erechim (LV-ER), Passo Fundo (LV-PF), Santo Ângelo (LV-SA) e Latossolo Bruno do município de Vacaria (LB-VA); n.a.: ajuste insatisfatório.

No entanto, o uso do coeficiente de correlação como medida global de qualidade de ajuste, não permite a identificação de algumas falhas do modelo, como tendências de sub ou superestimação em algumas regiões da curva. Para contornar essa situação, foi empregado o GRES para auxiliar na escolha do modelo (Souza et al., 2001). No presente estudo, de acordo com essa metodologia o modelo de Boltzmann foi o que melhor se ajustou aos dados de sorção de atrazina nos solos avaliados (Apêndice 8), indicando que a afinidade do sorbato pelo sorbente se altera a medida que progride a sorção. A partir da concentração em equilíbrio de aproximadamente 15 mg L⁻¹ a afinidade sorbato-sorbente aumenta indicando a disponibilização de sítios sortivos, conforme relatado anteriormente para a atrazina (Gomes, 2002).

A isoterma do Latossolo Vermelho de Cruz Alta (LV-CA) não foi apresentada devido à baixa sorção de atrazina observada nesse solo, o que originou um elevado coeficiente de variação e baixa confiabilidade dos dados.

4.3.3.1 Coeficientes de sorção de atrazina ao solo (K_d) e à matéria orgânica (K_{oc})

Os valores dos coeficientes de sorção (Tabela 10) obtidos para os solos avaliados encontram-se dentro da faixa reportada para solos brasileiros (Oliveira Jr. et al., 2001; Arantes et al., 2006; Kleinschmitt, 2007; Dick et al., 2010), embora ampla variabilidade seja observada nos dados da literatura.

Possivelmente, essa variação ocorra em virtude das diferenças nas características e no uso dos solos e das diferentes condições experimentais utilizadas nos trabalhos.

Em geral, os maiores valores de Kd foram observados nos solos que apresentaram maior teor de carbono (Tabela 4 e Figura 12), indicando que a fração orgânica é o principal sorbente de atrazina nesses solos. O efeito da matéria orgânica na sorção de atrazina tem sido amplamente reportado na literatura (Spongberg & Ganliang, 2000, Oliveira Jr. et al, 2001; Dick et al., 2010), confirmando a sua importância como sorbente. Recentemente, em estudo realizado com quatro classes de solos do Estado do Rio Grande do Sul, Dick et al. (2010) observaram que a matéria orgânica contribuiu com 56 a 85% da retenção de atrazina no solo, enquanto que a sorção pelos óxidos de ferro não ultrapassou 8% do total de herbicida adicionado. A fração inorgânica deferrificada apresentou sorção de atrazina variando de 8 a 44%.

Tabela 10. Coeficientes de sorção de atrazina ao solo (Kd) e à fração orgânica (Koc) e respectivos desvios padrão (DP) nos latossolos avaliados.

Solo	Kd (L kg ⁻¹)	DP	Koc (L kg ⁻¹)	DP
LV-AR	12,5	1,5	326,4	39,2
LV-ER	14,8	3,3	463,9	101,9
LV-PF	9,9	0,1	360,0	1,8
LV-SA	7,3	0,6	339,5	30,2
LB-VA A ₁	17,9	0,4	477,3	9,3
LB-VA A ₂	5,9	1,4	220,9	52,4

Latossolo Vermelho dos municípios de André da Rocha (LV-AR), Erechim (LV-ER), Passo Fundo (LV-PF), Santo Ângelo (LV-SA) e Latossolo Bruno do município de Vacaria (LB-VA).

Contudo, não somente o teor de matéria orgânica contribui para a retenção de atrazina no solo, mas também suas características químicas e estruturais (Piccolo et al., 1998; Dick et al., 2010), como indicado pela variação nos valores de Koc (Tabela 10). Das correlações testadas entre o Kd e os atributos da composição química da matéria orgânica apenas resultou significativa aquela realizada com o índice C-álquil/C-carboxílico (Figura 13). Esse resultado indica que com o aumento do tamanho da cadeia alquila a sorção de atrazina pela matéria orgânica é favorecida. Possivelmente, a menor

funcionalização da cadeia alifática favorece a conformação globular da estrutura micelar, aumentando assim os sítios hidrofóbicos alifáticos da matéria orgânica, pelos quais a atrazina apresenta maior afinidade (Piccolo et al., 1998; Dick et al., 2010).

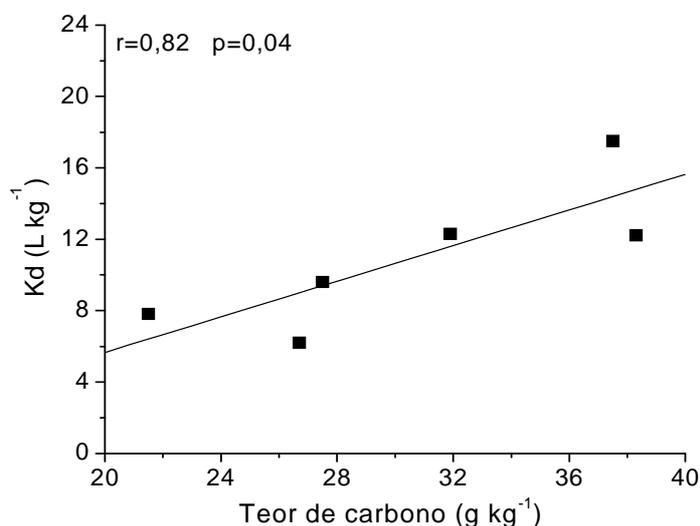


Figura 12. Relação entre o coeficiente de sorção de atrazina (Kd) e o teor de carbono dos latossolos avaliados.

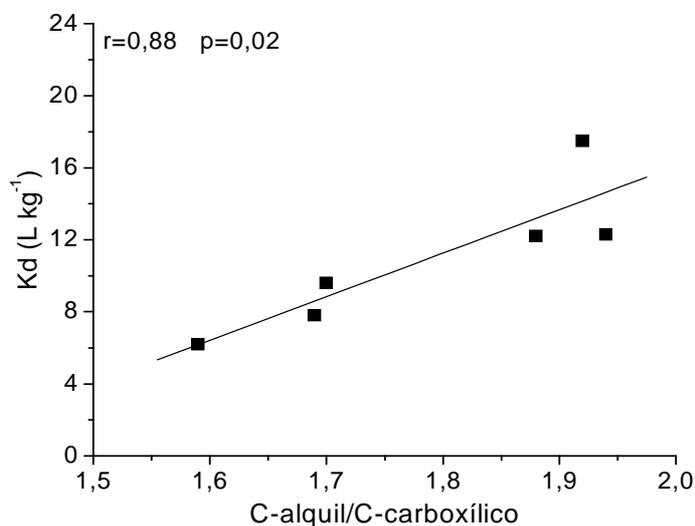


Figura 13. Relação entre o coeficiente de sorção de atrazina (Kd) e o índice C-alquil/C-carboxílico da matéria orgânica dos latossolos avaliados.

4.3.4 Comportamento sortivo da mesotrioma

Analogamente ao observado para a atrazina, tanto o modelo linear quanto o de Boltzmann se mostraram adequados para descrever os dados de

sorção de mesotriona para todos os solos avaliados quando considerado como critérios de escolha apenas o coeficiente de correlação e a probabilidade de erro (Tabela 11). Sendo assim, os coeficientes de sorção (K_d) foram obtidos pelo uso do modelo linear (Figura 14). O modelo de Freundlich ajustou-se apenas aos dados dos solos LV-AR, LV-ER, LB-VA A₁ e LB-VA A₂.

De acordo com o GRES, o modelo de Boltzmann foi o que melhor se ajustou aos dados de sorção de mesotriona nos solos avaliados (Apêndice 9), conforme já constatado para a atrazina, exceto para o LV-CA e o LV-SA, nos quais o modelo linear apresentou melhor ajuste.

Tabela 11. Coeficiente de correlação (r) e probabilidade de erro (p) dos modelos linear, de Boltzmann e de Freundlich ajustados às isotermas de sorção de mesotriona nos latossolos avaliados.

Solo	Linear		Boltzmann		Freundlich	
	r	p	r	p	r	p
LV-AR	0,98	< 0,01	0,99	< 0,01	0,96	< 0,01
LV-CA	0,79	0,02	0,80	< 0,01	n.a.	n.a.
LV-ER	0,99	< 0,01	0,99	< 0,01	0,99	< 0,01
LV-PF	0,98	< 0,01	0,99	< 0,01	n.a.	n.a.
LV-SA	0,99	< 0,01	0,99	< 0,01	n.a.	n.a.
LB-VA A ₁	0,93	< 0,01	0,98	< 0,01	0,96	< 0,01
LB-VA A ₂	0,99	< 0,01	0,99	< 0,01	0,98	< 0,01

Latossolo Vermelho dos municípios de André da Rocha (LV-AR), Cruz Alta (LV-CA), Erechim (LV-ER), Passo Fundo (LV-PF) e Santo Ângelo (LV-SA), e Latossolo Bruno do município de Vacaria (LB-VA); n.a.: ajuste insatisfatório.

4.3.4.1 Coeficientes de sorção de mesotriona ao solo (K_d) e à matéria orgânica (K_{oc})

Os valores dos coeficientes de sorção para a mesotriona encontram-se na Tabela 12. O K_d variou de 0,4 L kg⁻¹ para o LV-CA a 12,5 L kg⁻¹ para o LB-VA A₂. Esses solos apresentam, respectivamente, o menor e o maior teor de argila entre os solos avaliados neste estudo (Tabela 4) indicando que, possivelmente, a fração mineral é o principal sorbente na sorção da mesotriona. A correlação obtida entre o teor de argila e o K_d corrobora essa hipótese (Figura 15). A importância dos constituintes minerais para a sorção foi observada anteriormente por Carbo et al. (2007) em estudo com acetamiprid,

diuron e tiametoxam em um Latossolo do Estado do Mato Grosso. Nesse estudo os autores não obtiveram correlação significativa entre o coeficiente de sorção e o teor de matéria orgânica do solo, indicando que a fração mineral desempenha um papel importante na retenção desses compostos.

Tabela 12. Coeficientes de sorção de mesotriona ao solo (Kd) e à matéria orgânica (Koc) e respectivos desvios padrão (DP) nos latossolos avaliados.

Solo	Kd (L kg ⁻¹)	DP	Koc (L kg ⁻¹)	DP
LV-AR	7,6	0,4	197,1	9,1
LV-CA	0,5	0,2	47,4	15,8
LV-ER	5,5	0,1	170,8	1,6
LV-PF	5,2	0,5	189,1	18,2
LV-SA	9,5	0,1	439,5	2,3
LB-VA A ₁	6,1	0,1	162,7	2,7
LB-VA A ₂	12,6	0,2	470,0	5,6

Latossolo Vermelho dos municípios de André da Rocha (LV-AR), Cruz Alta (LV-CA), Erechim (LV-ER), Passo Fundo (LV-PF) e Santo Ângelo (LV-SA), e Latossolo Bruno do município de Vacaria (LB-VA).

No presente estudo, a correlação obtida entre o Kd e o teor de carbono das amostras apresentou baixa significância ($r = 0,40$; $p = 0,38$), sugerindo que a matéria orgânica possui papel secundário na sorção da mesotriona. Estudos realizados com solos de clima temperado indicaram que a sorção da mesotriona foi influenciada pelo pH do solo e, em menor extensão, pelo teor carbono do solo (Dyson et al., 2002; Shaner et al., 2006). Nesses estudos os maiores valores Kd foram observados nos solos com os menores pH e maiores teores de carbono. O pH dos solos avaliados neste estudo variou entre 4,1 e 4,9 (Tabela 4) e, portanto, não apresentaram suficiente amplitude para demonstrar efeitos potenciais.

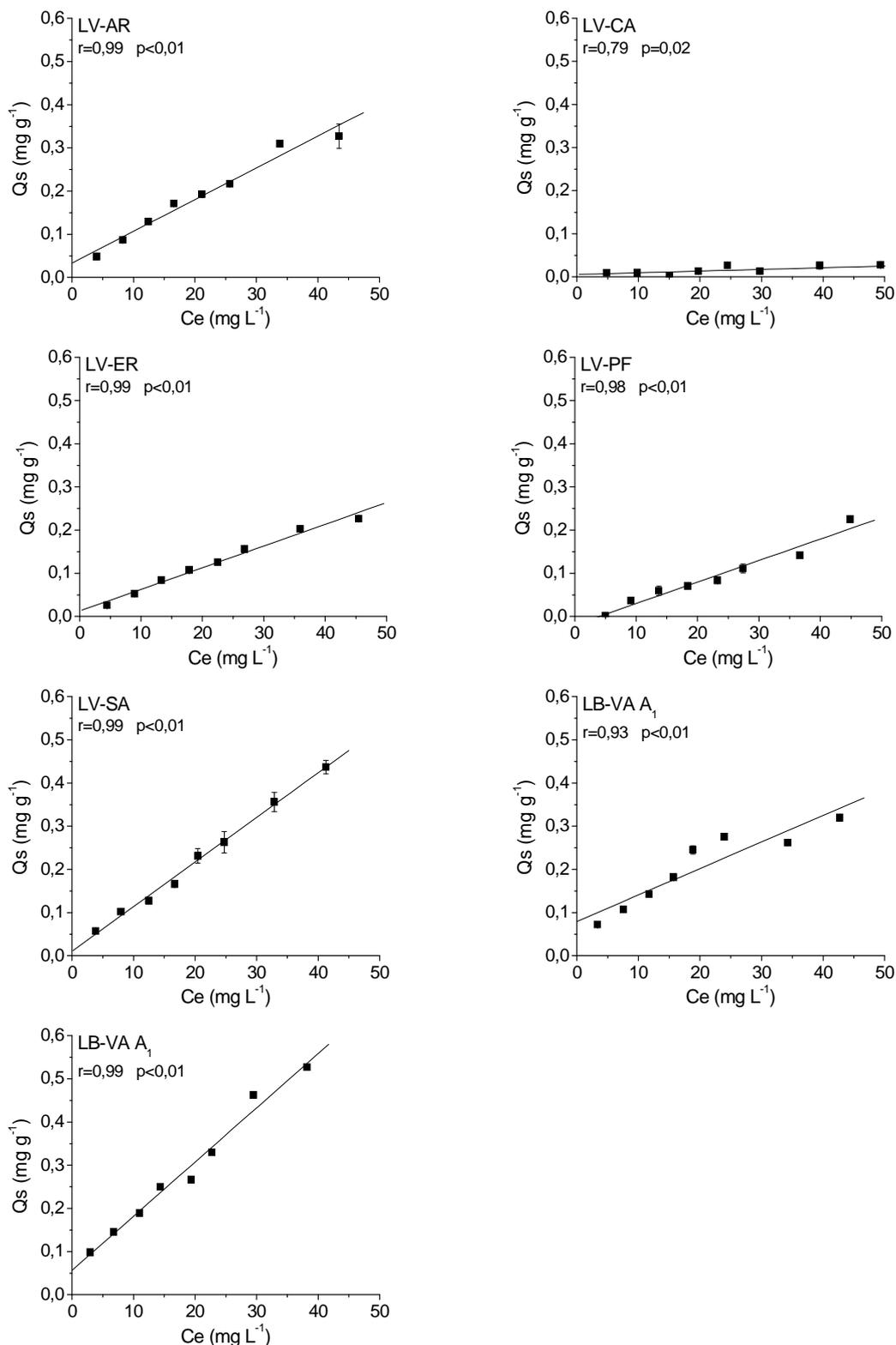


Figura 14. Isotermas de sorção de mesotriona em Latossolo Vermelho dos municípios de André da Rocha (LV-AR), Cruz Alta (LV-CA), Erechim (LV-ER), Passo Fundo (LV-PF) e Santo Ângelo (LV-SA), e em Latossolo Bruno do município de Vacaria (LB-VA). Os símbolos do gráfico representam a média de duas repetições e as barras de erro indicam o desvio padrão da média e não aparecem quando menores que o símbolo para a média.

Os valores de K_d e K_{oc} obtidos para os solos avaliados no presente estudo são mais elevados que os observados por Dyson et al. (2002) e Chaabane et al. (2008), os quais obtiveram valores de K_d entre 0,13 e 5,0 L Kg⁻¹ para solos da Europa e EUA. Possivelmente, isso se deve às diferenças nas características dos solos, pois, os autores avaliaram solos com baixos teores de argila (6 a 39%) e de carbono (0,6 a 2,1%). Além disso, as diferentes condições experimentais utilizadas nos ensaios de sorção podem igualmente explicar as diferenças entre os dados.

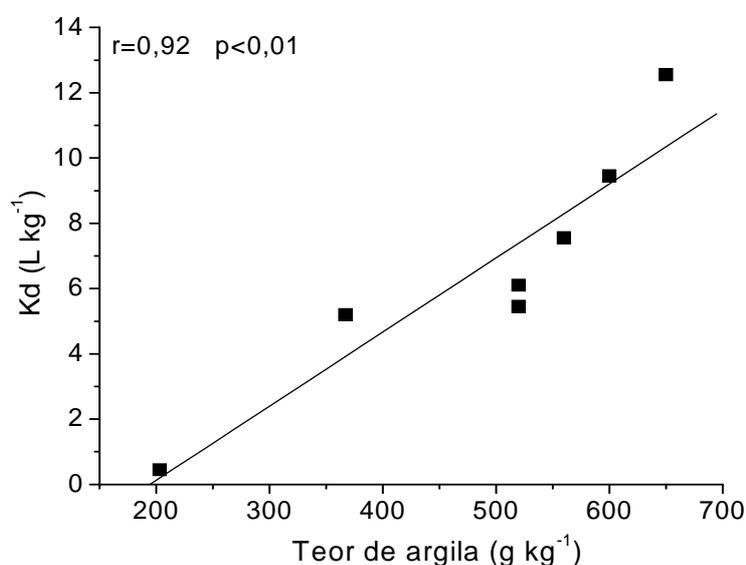


Figura 15. Relação entre o coeficiente de sorção de mesotriona (K_d) e o teor de argila dos latossolos avaliados.

Inversamente ao observado para a atrazina, a correlação entre o K_d da mesotriona e o índice C-alquil/C-carboxílico resultou negativa (Figura 16), indicando que o aumento da funcionalização da cadeia alifática estimula a sorção do herbicida. Esse resultado, associado à correlação com o teor de argila dos solos estudados, sugere que a sorção de mesotriona envolve uma interação de cargas. Uma vez que os colóides orgânicos e inorgânicos nas condições de pH das isotermas ($\approx 5,5$) apresentam carga de superfície aniônica, essa interação ocorre provavelmente via ponte de cátions.

Quando avaliadas conjuntamente, por regressão múltipla, as variáveis teor de argila e índice C-alqui/C-carboxílico explicam 98% das variações observadas para o K_d ($r^2 = 0,98$; $p < 0,01$). A inclusão do teor de carbono na análise de regressão múltipla não aumentou a sua significância.

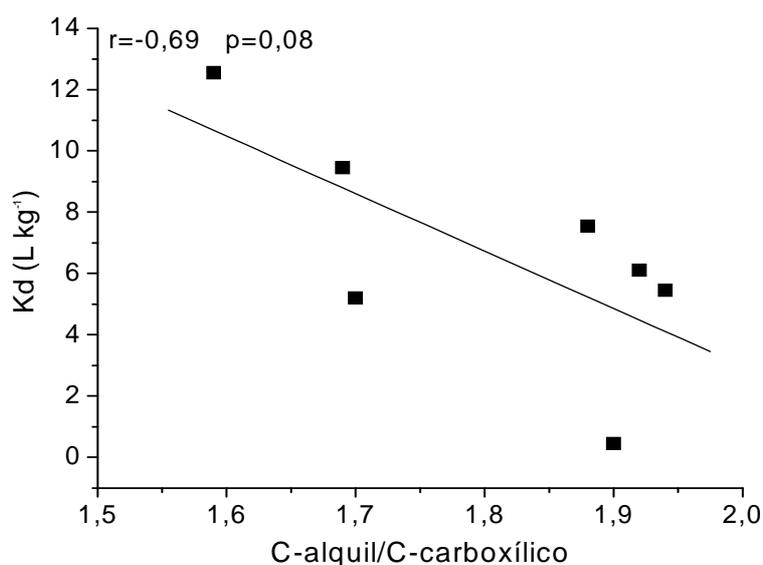


Figura 16. Relação entre o coeficiente de sorção de mesotriona (K_d) e o índice C-álquil/C-carboxílico da matéria orgânica dos latossolos avaliados.

A hipótese da ocorrência de interação de herbicidas ácidos com o solo via ponte de cátion foi reportada por Chaabane et al. (2005) ao estudar o processo de retenção da sulcotriona, um composto similar à mesotriona, e seus produtos de degradação em quatro solos europeus. O K_d obtido pela sorção em meio de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ foi em média três vezes maior do que o obtido em água pura. Os autores propuseram que o íon Ca^{+2} atuava como ponte entre a sulcotriona e os colóides do solo. Spark & Swift (2002) também sugeriram esse mecanismo como sendo o principal para a sorção do 2,4-D no solo.

4.3.5 Viabilidade da utilização da espectrofotometria UV-Vis para a quantificação da mesotriona em estudos de sorção

Os dados de K_d e K_{oc} para os solos avaliados, utilizando-se a técnica espectrofotométrica na região do ultravioleta visível, são apresentados na Tabela 13. A diferença entre os valores obtidos por cromatografia e por espectrofotometria não segue uma tendência definida, sendo o valor obtido por UV/Vis ora superior ora inferior ao obtido por cromatografia. Contudo, a espectrofotometria na região do ultravioleta visível é uma técnica validada e apresenta boa precisão, exatidão e linearidade na quantificação de mesotriona em solos (Hirsch, 2009). Portanto, pode ser considerado um método bastante

promissor em estudos comparativos entre solos, em condições experimentais similares às utilizadas nesse estudo, dispensando assim a utilização de técnicas mais caras, complexas e demoradas, tal como a cromatografia. Adicionalmente, esse método poderia ser usado para obtenção dos coeficientes de sorção em solos, dentro da faixa de concentração avaliada neste estudo, com vistas à predição do potencial de impacto ambiental causado por pesticidas.

Tabela 13. Coeficientes de sorção de mesotriona ao solo (Kd) e à matéria orgânica (Koc) e respectivos desvios padrão nos latossolos avaliados, determinados por espectrofotometria (UV/Vis, $\lambda = 255$ nm) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

Solo	Kd (L kg ⁻¹)		Koc (L kg ⁻¹)	
	UV/Vis	HPLC	UV/Vis	HPLC
LV-AR	11,0 ± 0,4	7,6 ± 0,4	285,9 ± 9,1	197,1 ± 9,1
LV-CA	1,8 ± 0,4	0,5 ± 0,2	189,5 ± 42,1	47,4 ± 15,8
LV-ER	5,6 ± 0,4	5,5 ± 0,1	174,0 ± 11,0	170,8 ± 1,6
LV-PF	6,9 ± 0,1	5,2 ± 0,5	249,1 ± 1,8	189,1 ± 18,2
LV-SA	7,0 ± 0,2	9,5 ± 0,1	325,6 ± 9,3	439,5 ± 2,3
LB-VA A ₁	10,8 ± 0,1	6,1 ± 0,1	286,7 ± 1,3	162,7 ± 2,7
LB-VA A ₂	11,2 ± 0,1	12,6 ± 0,2	417,6 ± 5,6	470,0 ± 5,6

Latossolo Vermelho dos municípios de André da Rocha (LV-AR), Cruz Alta (LV-CA), Erechim (LV-ER), Passo Fundo (LV-PF) e Santo Ângelo (LV-SA), e Latossolo Bruno do município de Vacaria (LB-VA).

4.3.6 Avaliação do potencial de contaminação do ambiente por atrazina e por mesotriona

De acordo com os critérios da EPA, os herbicidas avaliados nesse estudo podem ser classificados como contaminantes em potencial em todos os solos avaliados (Tabela 14).

No caso da atrazina apenas os parâmetros especiação (o herbicida encontra-se na sua forma molecular na faixa de pH dos solos estudados) e $t_{1/2}$ na água exclui o herbicida da classe contaminante em potencial. Para a mesotriona todos os critérios propostos pela EPA para classificação do composto como contaminante foram atendidos.

Tabela 14. Critérios do método de *screening* da EPA para classificação da atrazina e da mesotriona segundo o seu potencial de contaminação de águas subterrâneas nos latossolos avaliados.

Composto	S	Koc	K _H	Esp	t _{1/2} solo	t _{1/2} água	Resultado
Atrazina	x	x	x	n.a.	x	n.a.	CP
Mesotriona	x	x	x	x	x	x	CP

S: solubilidade em água a 20 °C, Koc: coeficiente de sorção à matéria orgânica - valor médio para os solos avaliados neste estudo, K_H: constante da lei de Henry, Esp: especiação, t_{1/2} SOLO: meia-vida do composto no solo, t_{1/2} água: meia-vida do composto na água. x: atende ao critério, n.a.: não atende ao critério, CP: contaminante em potencial.

Em relação ao método GUS, em todos os solos avaliados a atrazina apresentou índice entre 1,8 e 2,8 (Tabela 15) e, portanto, possui potencial intermediário de lixiviação, podendo oferecer riscos de contaminação de águas subterrâneas. A mesotriona também foi classificada na faixa intermediária de lixiviação para a maioria dos solos estudados, exceto no LV-SA e no LB-VA A₂ que onde o herbicida foi considerado não-lixiviável, em função do elevado Koc apresentado por esses solos (Tabela 12). No entanto, conforme visto anteriormente, a matéria orgânica não é o principal sorbente da mesotriona e, portanto, o índice de GUS não é adequado para avaliação de risco de impacto ambiental desse herbicida. Adicionalmente, o GUS não considera o transporte de herbicidas sorvidos às partículas do solo. A retenção do composto pela fração argila e por carbono orgânico dissolvido, ácidos fúlvicos e húmicos de baixo peso molecular pode contribuir para seu transporte em condições de chuvas intensas e/ou erosão acentuada. Como o período em que os herbicidas são aplicados nestes ambientes coincide com o período de chuvas mais intensas, os riscos de contaminação de águas superficiais e subterrâneas da região não podem ser desprezados, mesmo nos solos cujo Koc seja elevado. Contudo, a possibilidade de retenção da mesotriona pela fração argila em profundidade não pode ser descartada.

Considerando-se no cálculo de GUS a meia vida da atrazina nos solos com histórico de aplicação do herbicida (2,8 dias, estudo I) e o menor valor de t_{1/2} da mesotriona (4,5 dias) reportado por Dyson et al. (2002), ambos herbicidas seriam classificados como não-lixiviáveis. Isso demonstra a importância de se considerar o histórico de aplicação de pesticidas e as condições de solo e clima específicas de cada ambiente na avaliação do risco

segundo este método. Contudo, de acordo com os critérios da EPA, mesmo considerando a menor $t_{1/2}$, ambos os herbicidas continuariam sendo classificados como potenciais contaminantes. A discrepância entre os resultados desses dois métodos para avaliação do potencial de contaminação de águas subterrâneas é devido aos diferentes critérios utilizados. O índice de GUS considera apenas a $t_{1/2}$ e o Koc, enquanto que o método de *screening* da EPA considera um número maior de variáveis.

Tabela 15. Índice de GUS para avaliação do potencial de contaminação de águas subterrâneas por atrazina e por mesotriona nos latossolos avaliados.

Solo	Atrazina		Mesotriona	
	Log Koc	GUS	Log Koc	GUS
LV-AR	2,51	2,47	2,46	1,79
LV-CA	-	-	1,68	2,70
LV-ER	2,67	2,22	2,23	2,05
LV-PF	2,56	2,40	2,28	2,00
LV-AS	2,53	2,44	2,64	1,58
LB-VA A ₁	2,68	2,20	2,21	2,08
LB-VA A ₂	2,34	2,75	2,67	1,54

Latossolo Vermelho dos municípios de André da Rocha (LV-AR), Cruz Alta (LV-CA), Erechim (LV-ER), Passo Fundo (LV-PF) e Santo Ângelo (LV-SA), e Latossolo Bruno do município de Vacaria (LB-VA). Koc: coeficiente de sorção à matéria orgânica; $t_{1/2}$ atrazina: 45,9 dias, $t_{1/2}$ mesotriona: 34 dias.

Segundo o índice de Goss (Tabela 6), a atrazina nos solos avaliados foi classificada como herbicida de elevado potencial de contaminação na sua forma dissolvida, enquanto que o potencial de transporte associado às partículas do solo foi considerado intermediário. Já, a mesotriona foi enquadrada na categoria intermediária de contaminação na forma líquida com baixo potencial de transporte associada às partículas.

O índice de impacto ambiental, ERI, permitiu classificar os dois de acordo com o seu risco potencial ao ambiente sendo, portanto, de grande utilidade para estudos comparativos. Por apresentar cinco fatores de impacto (persistência, lixiviação, volatilização, toxicologia e dose de aplicação), esse índice possibilita também a identificação das principais limitações de um

composto em relação a outros. No presente estudo, a atrazina apresentou ERI = 24 enquanto que a mesotriona apresentou ERI = 6 (Tabela 16), indicando que a atrazina possui um risco estimado de impacto ambiental quatro vezes maior que a mesotriona, especialmente no que se refere à dose de aplicação.

Tabela 16. Valores de cada parâmetro e valores de referência (entre parênteses) usados no cálculo do ERI para atrazina e mesotriona nos latossolos avaliados.

Composto	$t_{1/2}$ dias	Lixiviação LIX*	Volatilidade mm Hg	Perfil toxicológico [†]	Dose kg ha ⁻¹	ERI
Atrazina	45,9 (2)	0,016 (1)	$2,9 \times 10^{-7}$ (1)	13 (2)	3 (4)	24
Mesotriona	34,0 (2)	0,037 (1)	$4,3 \times 10^{-8}$ (1)	8 (2)	0,17 (1)	6

$t_{1/2}$: meia-vida do composto no solo; *valor médio para os solos avaliados, [†]valores obtidos pela Equação 8.

Tanto a atrazina como a mesotriona são utilizados em lavouras de produção de milho possuem espectro de controle de invasoras relativamente semelhante. Sendo assim, no caso dos solos e condições consideradas nesse estudo, de acordo com o ERI o uso da mesotriona em detrimento da atrazina seria recomendável. Caso o uso da atrazina se faça necessário, uma alternativa seria a redução da sua dose de aplicação, pois, a dose é o fator de impacto que possui maior efeito no cálculo do ERI. A simples diminuição da dose de aplicação da atrazina poderia diminuir consideravelmente os riscos de impacto ambiental. Isso já tem sido feito pelos produtores com o uso de misturas de tanque de atrazina com outros princípios ativos, possibilitando a redução da quantidade aplicada de ambos os produtos. Por exemplo, o uso da mistura de tanque proposta por Armel et al. (2005), 140 g de mesotriona + 280 g de atrazina por hectare, em substituição à aplicação de atrazina isolada poderia reduzir significativamente o ERI da atrazina, além de proporcionar um melhor controle das plantas invasoras, conforme observado pelos autores.

Entretanto, o impacto causado pela mistura de pesticidas no ambiente ainda é pouco conhecido, podendo, muitas vezes, ser maior do que a aplicação de um composto isolado, mesmo que em doses mais elevadas. Hayes et al. (2006) chamou a atenção para esse fato ao estudar o efeito da mistura de nove pesticidas, usados em lavouras de milho, no desenvolvimento,

diferenciação sexual e sistema imunológico de sapos (*Rana pipiens*). Os pesquisadores observaram que os animais sofreram elevada mortalidade quando expostos à mistura dos 9 pesticidas, embora essa taxa tenha sido baixa quando os pesticidas foram aplicados isoladamente.

4.4 Conclusões

A sorção da atrazina na matéria orgânica do solo, principal sorbente, é favorecida pelo caráter hidrofóbico da mesma.

O principal sorbente de mesotriona em solos é a fração argila e, em menor extensão a matéria orgânica. A funcionalização de estruturas alifáticas na composição da matéria orgânica favorece a sorção desse herbicida.

Os herbicidas atrazina e mesotriona são considerados potenciais contaminantes de águas subterrâneas nos latossolos avaliados, segundo o índice GUS.

A atrazina apresenta elevado potencial de contaminação de águas superficiais na sua forma dissolvida e potencial intermediário via transporte do composto associado às partículas do solo e a mesotriona apresenta potencial intermediário de contaminação na sua forma dissolvida e baixo potencial de transporte associada às partículas, para os solos e condições avaliadas neste estudo, de acordo com o método de Goss.

A atrazina possui um risco estimado de impacto ambiental (ERI) maior que a mesotriona devido, especialmente, à sua maior dose de aplicação.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A dinâmica dos herbicidas no solo varia de acordo com o tipo de molécula do composto, as condições climáticas do local de aplicação e o tipo, manejo e características do solo. No caso da atrazina, o seu histórico de aplicação é um dos principais fatores determinantes da disponibilidade de seus resíduos no solo e, conseqüentemente, no ambiente circundante. No presente trabalho, os solos expostos à repetidas aplicações de atrazina, apresentaram rápida mineralização do composto e menor quantidade de resíduos extraíveis ao longo do tempo, ou seja, menor 'biodisponibilidade' da atrazina e de seus metabólitos. Nos solos sem histórico de aplicação de atrazina houve degradação parcial do herbicida (formação de metabólitos, especialmente hidroxiatrazina), porém, baixa taxa de mineralização. Basicamente, a degradação acelerada de atrazina em solos pode resultar em dois efeitos opostos. A sua rápida dissipação pode diminuir o risco de contaminação do solo e da água pelo herbicida e/ou por seus metabólitos, pois diminui a disponibilidade de resíduos passíveis de serem transportados. Por outro lado, sob o ponto de vista de produção, esse fenômeno não é desejável, pois pode reduzir a eficiência de controle das plantas invasoras e resultar em aplicações adicionais de herbicidas e perdas econômicas para o agricultor. O fenômeno da degradação acelerada de pesticidas tem sido observado em solos de diversos países, porém, no Brasil é um tema relativamente recente e, no caso da atrazina, relatado pela primeira vez. Por isso, outros estudos são necessários para diagnosticar a ocorrência desse fenômeno em outros solos e com outros

tipos de pesticidas. Esse 'mapeamento' dos solos agrícolas poderia ser usado por pesquisadores, técnicos, produtores e órgãos ambientais a fim de aliar a máxima produtividade com a proteção ambiental.

Outros estudos que possuem importância fundamental são os de monitoramento dos níveis de agrotóxicos na água, no solo e nos alimentos. A partir desses dados seria possível estabelecer correlações entre parâmetros ambientais e a saúde humana, animal e vegetal e, assim, estabelecer os níveis críticos para cada substância, pois, embora grande avanço tenha sido obtido pela criação da portaria 518/2004 e da recente resolução do Conama (nº 420, 28/12/2009), para a maioria dos pesticidas ainda não existem valores orientadores definidos pela legislação. Atualmente, um importante projeto de integração de dados que está sendo realizado no Brasil é o de Geomedicina do Estado do Paraná. Esse projeto visa a criação de um sistema de *Web Mapping*, que fornecerá informações sobre a relação entre a saúde humana, animal e vegetal e os níveis de substâncias tóxicas (ex. pesticidas) encontradas no ambiente. Espera-se que, futuramente, dados de outras partes do país possam ser incorporados à esse sistema.

O entendimento da dinâmica de pesticidas no ambiente é complexo e os estudos realizados nessa área são caros e demandam tempo e mão-de-obra especializada. Portanto, é importante que avaliações mais rigorosas sejam realizadas previamente à liberação do produto no mercado, afinal, prevenir é mais fácil e mais barato do que remediar. Muitas vezes os dados relativos ao comportamento do produto no ambiente encontram-se disponíveis apenas para condições de clima temperado, como é o caso da mesotriona que tem sido utilizada no Brasil desde a safra 2001/02 e, no entanto, informações a respeito de sua persistência, transporte, disponibilidade de resíduos no solo e toxicidade nas condições ambientais do país são escassas. Adicionalmente, a sua atual recomendação de uso considera apenas o tipo de cultura e o estágio de desenvolvimento das plantas invasoras e, conforme observado no estudo II deste trabalho, a mesotriona possui elevada afinidade pela fração argila do solo, o que sugere que a eficiência de controle do produto poderá variar de acordo com a textura do solo.

Por fim, a utilização de índices e critérios pré-estabelecidos para a avaliação do potencial contaminante de agrotóxicos, conforme realizado para

atrazina e mesotriona no estudo II, pode servir de subsídio aos pesquisadores e órgãos ambientais na obtenção de informações preliminares de toxicidade e classificação dos produtos quanto às prioridades de estudo. No entanto, essas informações deverão ser posteriormente associadas aos dados de experimentos e de programas de monitoramento, pois, variações de comportamento decorrentes das condições específicas de solo e clima do local de avaliação são esperadas. Quando as informações específicas do local de estudo não estão disponíveis para uso nos modelos preditivos, pode-se optar pela utilização de valores extremos reportados na literatura, conforme realizado no estudo II para a meia-vida da mesotriona, a fim de se estimar com certa segurança o possível impacto do composto no ambiente.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELHAFID, R.; HOUOT, S.; BARRIUSO, E. Dependence of atrazine degradation on C and N availability in adapted and non-adapted soils. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 32, n. 3, p. 389-401, 2000.

ABU-ZREIG, M.; RUDRA, R. P.; DICKINSON, W. T.; EVANS, L. J. Effect of surfactants on sorption of atrazine by soil. **Journal of Contaminant Hydrology**, Amsterdam, v. 36, n. 3-4, p. 249-263, 1999.

APCEL – Asia-Pacific Center for Environmental Law. Soil Quality (TCVN 5941, 1995). Disponível em: <<http://law.nus.edu.sg/apcel/dbase/vietnam/regs/virsp.html>>. Acesso em 22 fevereiro 2007.

AFYUNI, M. M.; WAGGER, M. G.; LEIDY, R. B. Runoff of two sulfonylurea herbicides in relation to tillage system and rainfall intensity. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, n. 5, p. 1318–1326, 1997.

ALFERNESS, P.; WIEBE, L. Determination of mesotrione residues and metabolites in crops, soil and water by liquid chromatography with fluorescence detection. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 50, n. 14, p. 3926-3934, 2002.

ALISTER, C.; KOGAN, M. ERI: Environmental risk index. A simple proposal to select agrochemicals for agricultural use. **Crop Protection**, Guildford, v. 25, n. 3, p. 202–211, 2006.

AMBROSOLI, R.; NÈGRE, M.; GENNARI, M. Indications of the occurrence of enhanced biodegradation of carbofurano in some Italian soils. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 28, n. 12, p. 1749-1752, 1996.

ANDERSON, P. N.; HITES, R. A. OH radical reactions: the major removal pathway for polychlorinated biphenyls for the atmosphere. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 30, n. 5, p. 1756-1763, 1996.

ANDRÉA, M. L.; LORD, K. A.; BROMILOW, R. H.; RUEGG, E. F. Degradation of parathion by soil kept moist with and without repeated application. **Environmental Pollution**, Barking, v. 27, p. 167-177, 1982.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em 08 julho 2008.

ARANTES, S. A. C. M.; LIMA, J. M.; NÓBREGA, J. C. A.; GUILHERME, L. R. G.; JULIÃO, L. G. F.; JESUS, É. A. Sorção da atrazina em solos representativos da sub-bacia do Rio das Mortes-

MG. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Rio de Janeiro, v. 16, n. 1, p. 101-110, 2006.

ARAÚJO, A. S. F.; MONTEIRO, R. T. R.; ABARKELI, R. B. Effect of glyphosate on the microbial activity of two Brazilian soils. **Chemosphere**, Oxford, v. 52, n. 5, p. 799–804, 2003.

ARBELI, Z.; FUENTES, C. L. Accelerated biodegradation of pesticides: An overview of the phenomenon, its basis and possible solutions; and a discussion on the tropical dimension. **Crop Protection**, Guildford, v. 26, n. 12, p. 1733–1746, 2007.

ARIAS-ESTÉVEZ, M.; LÓPEZ-PERIAGO, E.; MARTÍNEZ-CARBALLO, E.; SIMAL-GÁNDARA, J.; MEJUTO, J. C.; GARCÍA-RÍO, L. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Oxford, v. 123, n. 4, p. 247–260, 2008.

ARMAS, E. D.; MONTEIRO, R. T. R.; AMÂNCIO, A. V.; CORREA, R. M. L.; GUERCIO, M. A. Uso de agrotóxicos em cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí e o risco de poluição hídrica. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 6, p. 975-982, 2005.

ARMEL, G. R.; WILSON, H. P.; RICHARDSON, R. J.; HINES, T. E. Mesotrione alone and in mixtures with glyphosate in glyphosate-resistant corn (*Zea mays*). **Weed Technology**, Champaign, v. 17, n. 4, p. 680-685, 2003.

ARMEL, G. R.; HALL, G. J.; WILSON, H. P.; CULLEN, N. Mesotrione plus atrazine mixtures for control of Canada thistle (*Cirsium arvense*). **Weed Science**, Washington, v. 53, n. 2, p. 202–211, 2005.

ARRAES, A. A.; ARAÚJO, J. C.; BARRETO, F. M. S. Use of atrazine and groundwater availability in Brazil. In: WORLD WATER CONGRESS, 13., 2008, Montpellier, France. **Anais...** Montpellier: International Water Resources Association, 2008. Disponível em: <www.worldwatercongress2008.org/resource/authors/abs204_article.pdf>. Acesso em 19 janeiro 2009.

AUDUS, L.J. Biological detoxification of 2,4-D. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 2, p. 31–36, 1949.

ÁVILA, L. G.; LEITE, S. B.; DICK, D. P.; POHLMANN, A. Formulações de atrazina em xerogéis: síntese e caracterização. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 7, p. 1727-1733, 2009.

AYENI, A. O.; MAJEK, B. A.; HAMMERSTEDT, J. Rainfall influence on imazethapyr bioactivity in New Jersey soils. **Weed Science**, Washington, v. 46, n. 5, p. 581-586, 1998.

BARBASH, J. E.; THELIN, G. P.; KOLPIN, D. W.; GILLIOM, R. J. Major herbicides in ground water: results from the national water-quality assessment. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, n. 3, p. 831–845, 2001.

BARRIUSO, E.; HOUOT, S. Rapid mineralization of the s-triazine ring of atrazine in soils in relation to soil management. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 28, n. 10-11, p. 1341-1348, 1996.

BARRIUSO, E.; KOSKINEN, W. C. Incorporating nonextractable atrazine residues into soil size fractions as a function of time. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 60, n. 1, p. 150-157, 1996.

BEHKI R. M.; KHAN S. U. Degradation of atrazine by *Pseudomonas*: N- dealkylation and dehalogenation of Atrazine and its metabolites. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 34, n. 4, p. 746-749, 1986.

BLACK, B. D.; WICHERT, R. A.; TOWNSON, J. K.; BARLETT, D. W.; DROST, D. C. Technical overview of ZA 1296, a new corn herbicide from Zeneca. **Proceedings of Southern Weed Science Society**, Champaign, v. 52, p. 187-188, 1999.

BOBÉ, A.; COSTE, C. M.; COOPER, J. F. Factors influencing the adsorption of fipronil on soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 45, n. 12, p. 4861-4865, 1997.

BOLLAG, J. M.; MYERS, C. J.; MINARD, R. D. Biological and chemical interactions of pesticides with soil organic matter. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 123/124, n. 1, p. 205-217, 1992.

BORTOLUZZI, E. C.; RHEINHEIMER, D. S.; GONÇALVES, C. S.; PELLEGRINI, J. B. R.; ZANELLA, R.; COPETTI, A. C. C. Contaminação de águas superficiais por agrotóxicos em função do uso do solo numa microbacia hidrográfica de Agudo, RS. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 10, n. 4, p. 881-887, 2006.

BORTOLUZZI, E. C.; RHEINHEIMER, D. S.; GONÇALVES, C. S.; PELLEGRINI, J. B. R.; MARONEZE, A. M.; KURZ, M. H. S.; BACAR, N. M.; ZANELLA, R. Investigation of the occurrence of pesticide residues in rural wells and surface water following application to tobacco. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 8, p. 1872-1876, 2007.

BRASIL. Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Ministério da Agricultura e do Abastecimento, Brasília, DF, 12 jul. 1989. Seção 1, p. 11459-11460.

BRASIL. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. Dispõe sobre procedimentos e responsabilidades inerentes ao controle e à vigilância da qualidade da água para consumo humano e estabelece seu padrão de potabilidade e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Ministério da Saúde, Brasília, DF, 26 mar. 2004. Seção 1, p. 266-270.

BURAUUEL, P.; BAßMANN, F. Soil as filter and buffer for pesticides – experimental concepts to understand soil functions. **Environmental Pollution**, Barking, v. 133, n. 1, p. 11-16, 2005.

BUTTLE, J. M. Metolachlor transport in surface runoff. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 19, n. 3, p. 531-538, 1990.

CARBO, L.; MARTINS, E. L.; DORES, E. F. G. C.; SPADOTTO, C.; WEBER, O. L. S.; DELAMONICA-FREIRE, E. M. Acetamiprid, carbendazim, diuron and thiamethoxam sorption in two Brazilian tropical soils. **Journal of Environmental Science and Health Part B**, New York, v. 42, n. 5, p. 499-507, 2007.

CARR, J. A.; GENTLES, A.; SMITH, E. E.; GOLEMAN, W. L.; URQUIDI, L. J.; THUETT, K.; KENDALL, R. J.; GIESY, J. P.; GROSS, T. S.; SOLOMON, K. R.; VAN DER KRAAK, G. Response of larval *Xenopus laevis* to atrazine: assessment of growth, metamorphosis, and gonadal and laryngeal morphology. **Environmental Toxicology and Chemistry**, New York, v. 22, n. 2, p. 396-405, 2003.

CHAABANE, H.; COOPER, J.F.; AZOUZI, L.; COSTE, C. M. Influence of soil properties on adsorption-desorption of sulcotrione and its hydrolysis metabolites on various soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 53, n. 10, p. 4091-4095, 2005.

CHAABANE, H.; VULLIET, E.; CALVAYRAC, C.; COSTE, C. M.; COOPER, J. F. Behavior of sulcotrione and mesotrione in two soils. **Pest Management Science**, Sussex, v. 64, n. 1, p. 86-93, 2008.

COADY, K.; MURPHY, M.; VILLENEUVE, D.; HECKER, M.; JONES, P.; CARR, J.; SOLOMON, K.; SMITH, E.; VAN DER KRAAK, G.; KENDALL, R.; GIESY, J. Effects of atrazine on metamorphosis, growth, and gonadal development in the green frog (*Rana clamitans*). **Journal of Toxicology and Environmental Health**, Washington, v. 67, n. 12, p. 941-957, 2004.

COADY, K. K.; MURPHY, M. B.; VILLENEUVE, D. L.; HECKER, M.; JONES, P. D.; CARR, J. A.; SOLOMON, K. R.; SMITH, E. E.; VAN DER KRAAK, G.; KENDALL, R. J.; GIESY, J. P. Effects of atrazine on metamorphosis, growth, laryngeal and gonadal development, aromatase activity, and sex steroid concentrations in *Xenopus laevis*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 62, n. 2, p. 160-173, 2005.

COHEN, S. Z.; WAUCHOPE, R. D.; KLEIN, A. W. E.; EADSFORTH, C. V.; GRANEY, R. Offsite transport of pesticides in water - mathematical models of pesticide leaching and runoff. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 67, n. 12, p. 2109-2148, 1995.

COMPÊNDIO DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS. São Paulo: Departamento de Defesa e Inspeção Vegetal, 1999. 672p.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento de safra brasileira: grãos, oitavo levantamento. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em 08 julho 2009.

COQUET, Y. Sorption of Pesticides Atrazine, Isoproturon, and Metamitron in the Vadose Zone. **Vadose Zone Journal**, Madison, v. 2, n. 1, p. 40-51, 2003.

CORNES, D. Callisto: a very successful maize herbicide inspired by allelochemistry. Disponível em: <<http://www.regional.org.au/au/allelopathy/2005/2/7/2636cornesd.htm>>. Acesso em 21 julho 2008.

DALMOLIN, R. S. D.; GONÇALVES, C. N.; DICK, D. P.; KNICKER, H.; KLAMT, E.; KÖGEL-KNABNER, I. Organic matter characteristics and distribution in Ferrasol profiles of a climosequence in Southern Brazil. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 57, n. 5, p. 644-654, 2006.

DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, R. T. R. Isolation of diuron-degrading bacteria from treated soil. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 47, n. 6, p. 999-1003, 2004.

DICK, D. P.; GONÇALVES, C. N.; DALMOLIN, R. S. D.; KNICKER, H.; KLAMT, E.; KÖGEL-KNABNER, I.; SIMÕES, M. L.; MARTIN-NETO, L. Characteristics of soil organic matter of different Brazilian Ferrasols under native vegetation as a function of soil depth. **Geoderma**, Amsterdam, v. 124, n. 3-4, p. 319-333, 2005.

DICK, D. P.; MARTINAZZO, R. Matéria orgânica em ambientes terrestres e aquáticos: compartimentos, composição e reações. In: MERTEN, G.; POLETO, C. (Org.). **Qualidade dos sedimentos**. Porto Alegre: Associação Brasileira de Recursos Hídricos – ABRH, 2006. p. 141-179.

DICK, D. P.; MARTINAZZO, R.; KNICKER, H.; ALMEIDA, P. S. G. Matéria orgânica em quatro tipos de solos brasileiros: composição química e sorção de atrazina. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 1, p. 14-19, 2010.

DORES, E. F. G. C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – análise preliminar. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 1, p. 27-36, 2001.

DURAND, S.; AMATO, P.; SANCELME, M.; DELORT, A. M.; COMBOURIEU, B.; BESSE-HOGGAN, P. First isolation and characterization of a bacterial strain that biotransforms the herbicide mesotrione. **Letters in Applied Microbiology**, Oxford, v. 43, n. 2, p. 222-228, 2006a.

DURAND, S.; BERTRAND, L.; MARTIN, A. S.; SANCELME, M.; DELORT, A. M.; BESSE-HOGGAN, P.; COMBOURIEU, B. Biotransformation of the triketone herbicide mesotrione by a *Bacillus* strain. Metabolite profiling using liquid chromatography/electrospray ionization quadrupole time-of-flight mass spectrometry. **Rapid Communication in Mass Spectrometry**, v. 20, n. 17, p. 2603-2616, 2006b. DOI:10.1002/rcm.2627

DYSON, J. S.; BEULKE, S.; BROWN, C. D.; LANE, M. C. G. Adsorption and degradation of the weak acid mesotrione in soil and environmental fate implications. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 31, n. 2, p. 613-618, 2002.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: Embrapa - Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 2006. 306 p.

EPA – United States Environmental Protection Agency. **National Pesticide Survey: Atrazine**. Office of Water/Office of Pesticides and Toxic Substances. 1990.

ERICKSON L. E.; LEE K.H. Degradation of atrazine and related s-triazines. **Critical Reviews in Environmental Control**, Boca Raton, v. 19, n. 1, p. 1-14, 1989.

EUROPEAN COMMISSION - Council Directive 98/83/EC. Quality of Water Intended for Human Consumption. Official Journal of the European Communities L 330, 1998. p. 32-54.

EUROPEAN COMMISSION - Decision of 10 March 2004, (2004/248/EC), L78/53. Official Journal of the European Union Commission. 16.3.2004.

EUROPEAN COMMISSION - Health & Consumer Protection Directorate-General. Directorate e Food Safety: plant health, animal health and welfare, international questions. Mesotrione SANCO/1416/2001 – Final. 14 April 2003. Disponível em: <http://ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/newactive/list1-20_en.pdf>. Acesso em 21 julho 2008.

FAN, W.; YANASE, T.; MORINAGA, H.; GONDO, S.; OKABE, T.; NOMURA, M.; KOMATSU, T.; MOROHASHI, K.; HAYES, T. B.; TAKAYANAGI, R.; NAWATA, H. Atrazine induced aromatase expression is sf-1 dependent: implications for endocrine disruption in wildlife and reproductive cancers in humans. **Environmental Health Perspectives**, Amsterdam, v. 115, n. 5, p. 720-727, 2007.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. International Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticides, 2005. Disponível em: <<ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/009/a0220e/a0220e00.pdf>>. Acesso em 08 junho 2006.

FAY, E.F.; SILVA, C. M. M. S. Comportamento e destino de agrotóxicos no ambiente solo-água. In: FAY, E.F.; SILVA, C. M. M. S. (Org.). **Agrotóxicos & Ambiente**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2004. p. 107-143.

FERRI, M. V. W.; RIZZARDI, M. A. Destino dos herbicidas no ambiente. In: VIDAL, R. A.; MEROTTO Jr., A. (Org.). **Herbicidologia**. Porto Alegre: Ed. Autor, 2001. p. 87-99.

FERRI, M. V. W.; VIDAL, R. A.; GOMES, J.; DICK, D. P.; SOUZA, R. F. Atividade do herbicida acetochlor em solo submetido à semeadura direta e ao preparo convencional. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 12, p. 1697-1703, 2002.

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

FINLAY, B. J. Global Dispersal of Free-Living Microbial Eukaryote Species. **Science**, Washington, v. 296, n. 5570, p. 1061-1063, 2002.

FLECK, N. G.; VIDAL, R. A. Inibidores do fotossistema 2. In: VIDAL, R. A.; MEROTTO Jr., A. (Org.). **Herbicidologia**. Porto Alegre: Ed. Autor, 2001. p. 100-112.

GEVÃO, B.; SEMPLE, K. T.; JONES, K. C. Bound pesticide residues in soils: a review. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 108, n. 1, p. 3-14, 2000.

GHOSH, P. K.; PHILIP, L. Atrazine degradation in anaerobic environment by a mixed microbial consortium. **Water Research**, Oxford, v. 38, n. 9, p. 2277–2284, 2004.

GHOSH, P. K.; PHILIP, L. Environmental significance of atrazine in aqueous systems and its removal by biological processes: an overview. **Global NEST Journal**, Athens, v. 8, n. 2, p. 159-178, 2006.

GOMES, J. **Sorção de atrazina e acetochlor em substâncias húmicas de diferentes origens**. 2002. 97f. (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

GOSS, D. W. Screening Procedure for Soils and Pesticides for Potential Water Quality Impacts. **Weed Technology**, Champaign, v. 6, n. 3, p. 701-708, 1992.

GRAYMORE, M.; STAGNITTI, F.; ALLINSON, G. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. **Environment International**, New York, v. 26, n. 7-8, p. 483-495, 2001.

GUERIN, W. F.; BOYD, S. A. Differential bioavailability of soil-sorbed naphthalene to two bacterial species. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v. 58, n. 4, p. 1142-1152, 1992.

GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Pensacola, v. 8, n. 4, p. 339-357, 1989.

HANG, S.; BARRIUSO, E.; HOUOT, S. Behavior of ¹⁴C-atrazine in Argentinean topsoils under different cropping managements. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 32, n. 6, p. 2216-2222, 2003.

HARVEY, R. G. Effect of herbicide rotations on enhanced herbicide biodegradation and Wild-Proso Millet (*Panicum miliaceum*) control. **Weed Science**, Washington, v. 39, n. 4, p. 607–613. 1991.

HAYES, T. B.; COLLINS, A.; LEE, M.; MENDOZA, M.; NORIEGA, N.; STUART, A. A.; VONK, A. Hermaphroditic, demasculinized frogs after exposure to the herbicide atrazine at low ecologically relevant doses. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, Washington, v. 99, n. 8, p. 5476-5480, 2002.

HAYES, T. B.; CASE, P.; CHUI, S.; CHUNG, D.; HAEFELE, C.; HASTON, K.; LEE, M.; MAI, V. P.; MARJUOA, Y.; PARKER, J.; TSUI, M. Pesticide mixtures, endocrine disruption, and amphibian declines: Are we underestimating the impact? **Environmental Health Perspectives**, Amsterdam, v. 114, n. S-1, p. 140-150, 2006.

HERWIG, U.; KLUMPP, E.; NARRES, H. D.; SCHWUGER, M. J. Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 18, n. 5-6, p. 211–222, 2001.

HILL, B. D.; MILLER, J. J.; HARKER, K. N.; BYERS, S. D.; INABAD, D. J.; ZHANG, C. Estimating the relative leaching potential of herbicides in Alberta soils. **Water Quality Research Journal of Canada**, Burlington, v. 35, n. 4, p. 693-710, 2000.

HIRSCH, M. M. **Desenvolvimento de uma metodologia analítica alternativa para avaliar a sorção de mesotriona em solos**. 2008. 36f. (Trabalho de Conclusão de Curso) – Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008.

HOLE, S. J.; McCLURE N. C.; POWLES, S. B. Rapid degradation of carbetamide upon repeated application to Australian soils. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 33, n. 6, p. 739-745, 2001.

HOUOT, S.; TOPP, E.; YASSIR, A.; SOULAS, G. Dependence of accelerated degradation of atrazine on soil pH in French and Canadian soils. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 32, n. 5, p. 615–625, 2000.

INSTITUTO DE PESQUISAS AGRONÔMICAS - IPAGRO. Atlas Agroclimático do Estado do Rio Grande do Sul. Seção de Ecologia Agrícola. Porto Alegre, v. 3, 1989.

JABLONOWSKI, N. D.; MODLER, J.; SCHAEFFER, A.; BURAUDEL, P. Bioaccessibility of environmentally aged ^{14}C -atrazine residues in an agriculturally used soil and its particle-size aggregates. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 42, n. 16, p. 5904-5910, 2008a.

JABLONOWSKI, N. D.; KOEPPCHEN, S.; HOFMANN, D.; SCHAEFFER, A.; BURAUDEL, P. Spatial distribution and characterization of long-term aged ^{14}C -labeled atrazine residues in soil. **Journal of Agricultural Food and Chemistry**, Easton, v. 56, n. 20, p. 9548-9554, 2008b.

JABLONOWSKI, N. D.; KÖPPCHEN, S.; HOFMANN, D.; SCHÄFFER, A.; BURAUDEL, P. Persistence of ^{14}C -labeled atrazine and its residues in a field lysimeter soil after 22 years. **Environmental Pollution**, Barking, v. 157, n. 7, p. 2126-2131, 2009.

JOOSTE, A. M.; DU PREEZ, L. H.; CARR, J. A.; GIESY, J. P.; GROSS, T. S.; KENDALL, R. J.; SMITH, E. E.; VAN DER KRAAK, G. L.; SOLOMON, K. R. Gonadal development of larval male *Xenopus laevis* exposed to atrazine in outdoor microcosms. **Environmental Science Technology**, Easton, v. 39, n. 14, p. 5255-5261, 2005.

KELLOGG, C. A.; GRIFFIN, D. W. Aerobiology and the global transport of desert dust. **Trends in Ecology and Evolution**, Amsterdam, v. 21, n. 11, p. 638–644, 2006.

KHAN, S. U.; BEHKI, R. M. Effects of *Pseudomonas* species on the release of bound ^{14}C residues from soil treated with ^{14}C atrazine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 38, n. 11, p. 2090-2093, 1990.

KLEINSCHMITT, A. R. B. **Transporte e retenção de triazinas em compartimentos ambientais terrestres e aquáticos em área de milho no sistema de plantio direto**. 2007. 136f. (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

KOOKANA, R. S.; BASKARAN, S.; NAIDU, R. Pesticide fate and behavior in Australian soils in relation to contamination and management of soil and water: a review. **Australian Journal of Soil Research**, Collingwood, v. 36, n. 5, p. 715-764, 1998.

KREUTZ, L. C.; BARCELLOS, L. J. G.; SILVA, T. O.; ANZILIEROL, D.; MARTINS, D.; LORENSON, M.; MARTENINGHE, A.; SILVA, L. B. Acute toxicity test of agricultural pesticides on silver catfish (*Rhamdia quelen*) fingerlings. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, n. 4, p. 1050-1055, 2008.

KRUGER, E. L.; RICE, P. J.; ANHALT, J. C.; ANDERSON, T. A. COATS, J. R. Comparative fates of atrazine and deethylatrazine in sterile and nonsterile soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, n. 1, p. 95-101, 1997.

KRUSE, N. D. Inibidores da síntese de carotenóides. In: VIDAL, R. A.; MEROTTO Jr., A. (Org.). **Herbicidologia**. Porto Alegre: Ed. Autor, 2001. p. 113-122.

KRUTZ, L. J.; ZABLOTOWICZ, R. M.; REDDY, K. N.; KOGER III, C. H.; WEAVER, M. A. Enhanced degradation of atrazine under field conditions correlates with a loss of weed control in the glasshouse. **Pest Management Science**, Sussex, v. 63, n. 1, p. 23–31, 2007.

KRUTZ, J. L.; SHANER, D. L.; ACCINELLI, C.; ZABLOTOWICZ, R. M.; HENRY, W. B. Atrazine dissipation in s-triazine-adapted and nonadapted soil from Colorado and Mississippi: implications of enhanced degradation on atrazine fate and transport parameters. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 37, n. 3, p. 848–857, 2008.

LAABS, V.; WEHRHAN, A.; PINTO, A.; DORES, E.; AMELUNG, W. Pesticide fate in tropical wetlands of Brazil: An aquatic microcosm study under semi-field conditions. **Chemosphere**, Oxford, v. 67, n. 5, p. 975–989, 2007.

LAIRD, D. A.; FLEMING, P. D.; BOYD, S. Mechanisms for adsorption of organic bases on hydrated smectite surface. **Environmental Toxicology Chemistry**, New York, v. 18, n. 8, p. 1668-1672, 1999.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J. B. Comportamento de pesticidas em solos – fundamentos. In: CURI, N.; MARQUES, J. J.; GUILHERME, L. R. G.; LIMA, J. M.; LOPES, A. S.; ALVAREZ V. V. H. (Org.). **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. p. 335-393.

LEE, R. R.; WEBER, J. B. Influence of polymers on the mobility, loss, and bioactivity of ¹⁴C from ¹⁴C-labeled atrazine, metolachlor, and primisulfuron. *Journal of Agricultural Food and Chemistry*, Easton, v. 41, n. 6, p. 988-995, 1993.

LERCH, R.N.; THURMAN, E.M.; BLANCHARD, P.E. Hydroxyatrazine in soils and sediments. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 18, n. 10, p. 2161-2168, 1999.

LIEBICH, J.; BURAUDEL, P.; FÜHR, F. Microbiological release degradation of nonextractable anilazine residues. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 47, n. 9, p. 3905-3910, 1999.

LOCKE, M. A.; BRYSON, C. T. Herbicide-soil interactions in reduced tillage and plant residue management systems. **Weed Science**, Champaign, v. 45, n. 2, p. 307-320, 1997.

MANDELBAUM, R. T.; WACKETT, L. P.; ALLAN, D. L. Mineralization of the s-triazine ring of atrazine by stable bacterial mixed cultures, **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v. 59, n. 6, p. 1695-1701, 1993a.

MANDELBAUM, R. T.; WACKETT, L. P.; ALLAN, D. L. Rapid hydrolysis of atrazine to hydroxy atrazine by soil bacteria. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 27, n. 9, p. 1943-1946, 1993b.

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br>>. Acesso em 20 outubro 2007.

MARTIN-NETO, L.; TRAGHETTA, D. G.; VAZ, C. M. P.; CRESTANA, S.; SPOSITO, G. On the interaction mechanisms of atrazine and hydroxyatrazine with humic substances. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, n. 2, p. 520-525, 2001.

MILHOME, M. A. L.; SOUSA, D. O. B.; LIMA, F. A. F.; NASCIMENTO, R. F. Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 3, p. 363-372, 2009.

MONTEMURRO, N.; GRIECO, F.; LACERTOSA, G.; VISCONTI, A. Chlorpyrifos decline curves and residue levels from different commercial formulations applied to oranges. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 50, n. 21, p. 5975-5980, 2002.

MOREL-CHEVILLET, C.; PAREKH, N. R.; PAUTREL, D.; FOURNIER, J. C. Cross-enhancement of carbofuran biodegradation in soil samples previously treated with carbamate pesticides. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 28, n. 12, p. 1767-1776, 1996.

NAKAGAWA, L. E.; ANDRÉA, M. M. Degradação e formação de resíduos não-extraíveis ou ligados do herbicida atrazina em solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 35, n. 8, p. 1509-1515, 2000.

OLIVEIRA, M. F.; ALVARENGA, R. C.; OLIVEIRA, A. C.; CRUZ, J. C. Efeito da palha e da mistura de atrazine e metolachlor no controle de plantas daninhas na cultura do milho em sistema plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, n. 1, p. 37-41, 2001.

OLIVEIRA JR., R. S.; KOSKINEN, W. C.; FERREIRA, F. A. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. **Weed Research**, Oxford, v. 41, n. 2, p. 97-110, 2001.

PAPINI, S.; ANDRÉA, M. M. Enhanced degradation of metalaxyl in agricultural soils of São Paulo state, Brazil. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, n. 1, p. 1-5, 2001.

PEIXOTO, M. F. S. P.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J. B.; TORNISIELO, V. L. Degradação e formação de resíduos ligados de ¹⁴C-atrazina em Latossolo Vermelho escuro e Glei Húmico. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 57, n. 1, p. 147-151, 2000.

PESSOA, M. C. P. Y.; SCRAMIN, S. Modelagem matemática e simulação da exposição do ambiente à aplicação de agrotóxicos: apoio à avaliação de risco ambiental. In: SILVA, C. M. S.; FAY, E. F. (Org.). **Agrotóxicos & Ambiente**. Brasília: Embrapa, 2004. p. 319-364.

PICCOLO, A.; CONTE P.; SCHEUNERT, I.; PACI, M. Atrazine interactions with soil humic substances of different molecular structure. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 27, n. 6, p. 1324-1333, 1998.

PIGNATELLO, J. J.; XING, B. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 30, n. 1, p. 1-11, 1996.

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

POPOV, V. H.; CORNISH, P. S.; SULTANA, K.; MORRIS, E. C. Atrazine degradation in soils: the role of microbial communities, atrazine application history, and soil carbon. **Australian Journal of Soil Research**, Collingwood, v. 43, n. 7, p. 861-871, 2005.

PPDB – Pesticides Properties Database. Creating tools for pesticide risk assessment and management in Europe. University of Hertfordshire, 2009. Disponível em: <www.eu-footprint.org>. Acesso em 15 novembro 2009.

PRATA, F. **Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível de atrazina**. 2002. 149f. (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Agronomia. ESALQ - Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2002.

PRIMEL, E. G.; ZANELLA, R.; KURZ, M. H. S.; GONÇALVES, F. F.; MACHADO, S. O.; MARCHEZAN, E. 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**, São Paulo, v. 28, n. 4, p. 605-609, 2005.

PUSSEMIER, L.; GOUX, S.; VANDERHEYDEN, V.; DEBONGNIE, P.; TRESINIE, I.; FOUCART, G. Rapid dissipation of atrazine in soils taken from various maize fields. **Weed Research**, Oxford, v. 37, n. 3, p. 171-179, 1997.

QUIRK, J. P. Significance of surface areas calculated from water vapor sorption isotherms by use of the B.E.T. equation. **Soil Science**, Baltimore, v. 80, n. 6, p. 423-429, 1955.

RAVELLI, A.; PANTANI, O.; CALAMAI, L.; FUSI, P. Rates of chlorsulfuron degradation in three Brazilian Oxisols. **Weed Research**, Oxford, v. 37, n. 1, p. 51-59, 1997.

ROCHA W. S. D.; REGITANO, J. B.; ALLEONI, L. R. F. 2,4-D Residues in aggregates of tropical soils as a function of water content. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 70, n. 6, p. 2008-2016, 2006.

RODRIGUES, B. N.; LIMA, J.; YADA, I. F. U. Retenção pela palhada, de herbicidas aplicados em pré-emergência na cultura do milho, em plantio direto. **Revista Brasileira de Herbicidas**, Brasília, v. 1, n. 2, p. 123-128, 2000.

SANDERSON, J. T.; SEINEN, W.; GIESY, J. P.; VAN DEN BERG, M. 2-Chloros-triazine herbicides induce aromatase (CYP19) activity in H295R human adrenocortical carcinoma cells: a novel mechanism for estrogenicity? **Toxicological Sciences**, Orlando, v. 54, n. 1, p. 121-127, 2000.

SANTANA, G. S.; DICK, D. P.; TOMAZI, M.; BAYER, C. Estoques de C e de N do solo e das frações físicas da matéria orgânica de Latossolo sob diferentes sistemas de manejo de pastagem. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, 2010. (submetido)

SANTOS, C. A. A. **Matéria orgânica de argissolo Vermelho e Latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa: distribuição em frações físicas, qualidade e sorção do herbicida atrazina**. 2005. 183f. (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

SENESI, N. Biding mechanisms of pesticides to soil humic substances. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 123/124, p. 63-76, 1992.

SETHUNATHAN, N.; ADHYA, T. K.; BARIK, S.; SHARMILA, M. Degradation products of commonly used insecticides in Indian rice soils. In: SOMASUNDARAM, L.; COATS, J. R. (Org.). **Pesticide transformations products: fate and significance in the environment**. Washington: American Chemical Society, 1991. p. 43-60.

SHANER, D. L.; HENRY, W. B. Field history and dissipation of atrazine and metolachlor in Colorado. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 36, n. 1, p. 128-134, 2007.

SHANER, D. L.; BRUNK, G.; WESTRA, P.; NISSEN, S. Adsorption and degradation of mesotrione in four soils. **North Central Weed Science Society US Proceedings**. Milwaukee, 12/12/2006. [abstract]. Disponível em : < <http://www.ars.usda.gov>>. Acesso em 22 julho 2008.

SHENG, G.; JOHNSTON, C. T.; TEPPEN, B. J.; BOYD, S. A. Potential contributions of smectite clays and organic matter to pesticide retention in soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 49, n. 6, p. 2899-2907, 2001.

SILVA, A. A.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA JR., R. S. Herbicidas: Comportamento no Solo. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. (Org.). **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2007. p. 189-248.

SILVA, C. M. M. S.; MELO, I. S. Biodegradação acelerada de agrotóxicos. In: FAY, E.F.; SILVA, C. M. M. S. (Org.). **Agrotóxicos & Ambiente**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2004. p. 193-220.

SILVA, D. R. O.; AVILA, L. A.; AGOSTINETTO, D.; DAL MAGRO, T.; OLIVEIRA, E.; ZANELLA, R.; NOLDIN, J. A. Monitoramento de agrotóxicos em águas superficiais de regiões orizícolas no sul do Brasil. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 39, n. 9, p. 2383-2389, 2009.

SINDAG - Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola. Disponível em: <<http://www.sindag.com.br>>. Acesso em 13 maio 2008.

SOUZA, M. D.; BOEIRA, R. C.; GOMES, M. A. F.; FERRACINI, V. L.; MAIA, A. H. N. Adsorção e lixiviação de tebuthiuron em três tipos de solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, n. 4, p. 1053-1061, 2001.

SPADOTTO, A. C. Screening method for assessing pesticide leaching potential. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 12, Jan/Dez, p. 69-78. 2002.

SPANÓ, L.; TYLER, C. R.; VAN AERLE, R.; DEVOS, P.; MANDIKI, S. N. M.; SILVESTRE, F.; THOM'É, J. P.; KESTEMONT, P. Effects of atrazine on sex steroid dynamics, plasma vitellogenin concentration and gonad development in adult goldfish (*Carassius auratus*). **Aquatic Toxicology**, Amsterdam, v. 66, n. 6, p. 369-379, 2004.

SPARK, K. M.; SWIFT, R. S. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 298, n. 1-3, p. 147-161, 2002.

SPONGBERG, A. L.; GANLIANG, L. Adsorption of atrazine and metolachlor in three soils from Blue Creek wetlands. **Sciences of Soils**, Waterville, v. 5, n. 1, p. 1-9, 2000.

STAGNITTI, F.; SHERWOOD, J.; ALLINSON, G.; EVANS, L.; ALLINSON, M.; LI, L.; PHILLIPS, I. An investigation of localised soil heterogeneities on solute transport using a multisegment percolation system. **New Zealand Journal of Agricultural Research**, Wellington, v. 41, n. 4, p. 603-612, 1998.

SUETT, D. L.; JUKES, A. A.; PAREKH, N. R. Non-specific influence of pH on microbial adaptation and insecticide efficacy in previously-treated field soils. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 28, n. 12, p. 1783-1790, 1996.

SUTTON, P.; RICHARDS, C.; BUREN, L.; GLASGOW, L. Activity of mesotrione on resistant weeds in maize. **Pest Management Science**, v. 58., n. 9, p. 981-984, 2002. (Special Issue)

SYNGENTA. Disponível em: <<http://www.syngenta.com.br>>. Acesso em 22 fevereiro 2007.

TAYLOR, A. W. The volatilization of pesticides residues. In: ROBERTS, T. R.; KEARNEY, P. C. (Org.). **Environmental behavior of agrochemicals**. Chichester: J. Wiley & Sons, 1995. p. 257-306.

VANDERHEYDEN, V.; DEBONGNIE, P.; PUSSEMIER, L. Accelerated degradation and mineralization of atrazine in surface and subsurface soil materials. **Pesticide Science**, Oxford, v. 49, n. 3, p. 237-242, 1997.

WALKER, A.; PAREKH, N. R.; ROBERTS, S. J.; WELCH, S. J. Evidence for the enhanced biodegradation of napropamide in soil. **Pesticide Science**, Oxford, v. 39, n. 1, p. 55-60, 1993.

WINKELMANN, D. A.; KLAINE, S. J. Degradation and bound residue formation of four atrazine metabolites, deethylatrazine, deisopropylatrazine, dealkylatrazine and hydroxyatrazine, in a Western Tennessee soil. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Pensacola, v. 10, n. 3, p. 347-354, 1991.

XING, B.; PIGNATELLO, J. J. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 31, n. 3, p. 792-799, 1997.

ZABLOTOWICZ, R. M.; WEAVER, M. A.; LOCKE, M. A. Microbial adaptation for accelerated atrazine mineralization/degradation in Mississippi Delta soils. **Weed Science**, Washington, v. 54, n. 3, p. 538-547, 2006.

ZONTA, E. P.; MACHADO, A. A. **Sistema de análise estatística para microcomputadores – SANEST**. UFPel: Pelotas, RS, 1984.

8. APÊNDICES

Apêndice 1. Teor de carbono orgânico solúvel (COS), pH e respectivos desvios padrão dos extratos aquosos de um Latossolo Vermelho tratado (LV-T) e não-tratado (LV-NT) e de um Latossolo Vermelho Amarelo tratado (LVA-T) e não-tratado (LVA-NT) em função do tempo de incubação

Tempo (dias)	LV-T		LV-NT		LVA-T		LVA-NT	
	COS (mg L ⁻¹)	pH						
0	164,7 ± 10,4	6,3 ± 0,03	129,9 ± 1,1	6,2 ± 0,04	31,05 ± 4,0	6,6 ± 0,09	71,59 ± 6,0	5,8 ± 0,12
8	20,59 ± 2,0	6,5 ± 0,11	26,51 ± 1,3	6,4 ± 0,08	22,4 ± 6,9	6,6 ± 0,13	14,16 ± 1,1	6,2 ± 0,13
15	20,06 ± 2,5	6,5 ± 0,14	28,21 ± 3,7	6,6 ± 0,05	22,8 ± 3,8	6,5 ± 0,08	13,55 ± 1,2	6,1 ± 0,06
30	16,26 ± 2,9	6,3 ± 0,10	53,79 ± 45,5	6,3 ± 0,06	13,23 ± 1,8	6,4 ± 0,10	15,56 ± 6,1	6,2 ± 0,06
85	19,72 ± 4,7	6,2 ± 0,16	28,26 ± 4,2	6,4 ± 0,10	19,35 ± 3,2	6,8 ± 0,23	15,44 ± 4,2	6,2 ± 0,13

Apêndice 2. Concentração de atrazina e seus principais metabólitos extraíveis em água e por ASE num Latossolo Vermelho tratado (LV-T) e não-tratado (LV-NT) e num Latossolo Vermelho Amarelo tratado (LVA-T) e não-tratado (LVA-NT) em função do tempo de incubação

Composto	Tempo (dias)	LV-T		LV-NT		LVA-T		LVA-NT	
		Água	ASE	Água	ASE	Água	ASE	Água	ASE
..... µg kg ⁻¹									
Atrazina	0	2121,3 ± 268	681,6 ± 68,0	2155,4 ± 63,7	1487,9 ± 159,9	2735,3 ± 67,7	389,4 ± 172,5	2559,4 ± 87,9	968,3 ± 69,7
	8	87,4 ± 5,7	245,9 ± 30,3	1002,4 ± 120,9	1651,4 ± 95,0	1495,8 ± 19,9	847,8 ± 128,7	1302,6 ± 17,6	961,0 ± 61,7
	15	38,1 ± 9,7	145,8 ± 11,1	959,7 ± 54,2	1274,4 ± 126,4	1325,9 ± 150,9	710,7 ± 20,3	1232,4 ± 70,1	706,0 ± 46,1
	30	13,4 ± 1,6	102,6 ± 11,5	595,2 ± 103,0	854,5 ± 67,1	553,8 ± 58,5	528,4 ± 35,6	946,1 ± 12,9	720,2 ± 15,8
	85	3,7 ± 0,2	44,4 ± 8,9	200,3 ± 16,3	550,2 ± 71,4	33,4 ± 26,6	131,8 ± 16,6	361,2 ± 56,6	612,6 ± 14,3
HA	0	14,0 ± 1,7	290,7 ± 34,4	3,8 ± 0,2	242,1 ± 21,4	27,1 ± 2,2	327,1 ± 18,4	17,5 ± 0,6	329,2 ± 33,3
	8	24,5 ± 1,5	396,9 ± 72,2	7,3 ± 0,5	281,2 ± 62,2	34,1 ± 1,5	380,8 ± 59,8	30,9 ± 0,6	456,3 ± 95,2
	15	21,3 ± 0,7	659,5 ± 0,5	10,0 ± 0,6	549,7 ± 32,4	39,6 ± 0,3	395,4 ± 9,5	41,1 ± 1,1	520,3 ± 2,4
	30	14,8 ± 0,3	323,9 ± 37,8	12,1 ± 0,8	622,7 ± 68,1	28,2 ± 2,8	351,8 ± 52,1	56,5 ± 2,2	657,1 ± 11,3
	85	10,8 ± 0,2	389,2 ± 44,9	17,0 ± 1,2	737,7 ± 15,5	3,8 ± 0,4	170,6 ± 5,5	82,9 ± 0,2	1527,4 ± 79,1
DEA	0	n.d.	n.d.	10,7 ± 1,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	8	19,2 ± 1,8	n.d.	82,3 ± 7,3	n.d.	56,4 ± 2,5	n.d.	12,6 ± 1,8	n.d.
	15	10,7 ± 1,1	n.d.	111,0 ± 10,5	n.d.	72,1 ± 6,0	n.d.	13,8 ± 1,3	1,9 ± 0,6
	30	7,2 ± 0,9	n.d.	122,9 ± 13,7	n.d.	81,8 ± 2,7	n.d.	23,9 ± 0,8	0,5 ± 0,2
	85	n.d.	1,7 ± 0,1	83,6 ± 27,3	15,8 ± 8,0	18,3 ± 1,8	16,4 ± 1,2	21,8 ± 5,4	16,7 ± 3,6

HA: hidoxiatrazina; DEA: deetilatrazina; DIA: deisopropilatrazina; DEHA: deetilhidroxiatrazina; DIHA: deisopropilhidroxiatrazina; DEDI: deetildeisopropilatrazina, n.d.: abaixo do limite de detecção.

Apêndice 2. Continuação...

Composto	Tempo (dias)	LV-T		LV-NT		LVA-T		LVA-NT	
		Água	ASE	Água	ASE	Água	ASE	Água	ASE
..... µg kg ⁻¹									
DIA	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	8	15,3 ± 3,8	6,1 ± 8,7	23,9 ± 5,7	7,7 ± 0,1	24,3 ± 1,2	0,4 ± 1,3	n.d.	n.d.
	15	10,3 ± 0,9	8,9 ± 2,9	25,5 ± 3,6	19,3 ± 0,1	27,0 ± 6,6	4,7 ± 0,7	n.d.	7,3 ± 1,6
	30	n.d.	n.d.	18,8 ± 2,4	26,9 ± 4,4	18,2 ± 1,4	14,7 ± 1,8	n.d.	10,5 ± 2,7
	85	n.d.	n.d.	9,1 ± 4,5	21,7 ± 1,5	6,7 ± 4,6	9,1 ± 2,2	n.d.	10,8 ± 1,1
DEHA	0	n.d.	54,4 ± 12,1	n.d.	2,7 ± 4,6	n.d.	49,7 ± 5,4	n.d.	n.d.
	8	n.d.	53,3 ± 12,1	n.d.	37,6 ± 31,8	n.d.	28,5 ± 1,0	n.d.	2,8 ± 1,6
	15	n.d.	61,0 ± 18,4	n.d.	92,3 ± 18,2	n.d.	33,7 ± 4,5	n.d.	9,0 ± 1,1
	30	n.d.	46,1 ± 0,6	15,6 ± 1,4	105,2 ± 20,1	n.d.	45,1 ± 2,0	n.d.	19,3 ± 0,7
	85	n.d.	36,5 ± 6,7	36,9 ± 11,0	288,8 ± 43,7	n.d.	56,3 ± 2,8	18,3 ± 1,4	84,4 ± 10,6
DIHA	0	n.d.	104,3 ± 19,4	n.d.	84,7 ± 2,6	n.d.	37,1 ± 1,5	n.d.	n.d.
	8	n.d.	83,2 ± 10,0	n.d.	71,7 ± 8,7	n.d.	27,9 ± 0,9	n.d.	n.d.
	15	n.d.	91,5 ± 2,0	n.d.	87,3 ± 8,7	n.d.	34,1 ± 0,7	n.d.	n.d.
	30	n.d.	76,5 ± 6,1	n.d.	85,0 ± 1,7	n.d.	28,8 ± 0,1	n.d.	n.d.
	85	n.d.	75,5 ± 2,9	n.d.	69,7 ± 8,9	n.d.	19,6 ± 2,2	n.d.	30,2 ± 6,2

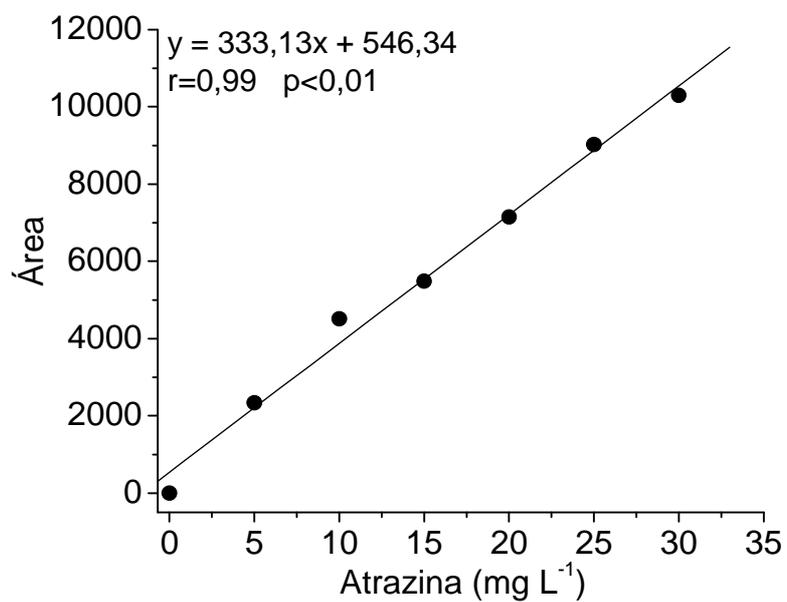
HA: hidroxiatrazina; DEA: deetilatrazina; DIA: deisopropilatrazina; DEHA: deetilhidroxiatrazina; DIHA: deisopropilhidroxiatrazina; DEDI: deetildeisopropilatrazina, n.d.: abaixo do limite de detecção.

Apêndice 2. Continuação...

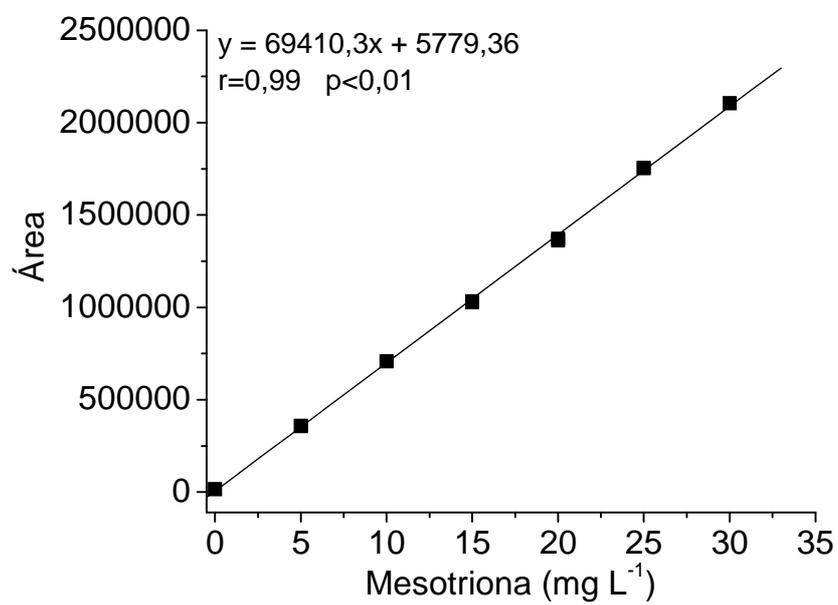
Composto	Tempo (dias)	LV-T		LV-NT		LVA-T		LVA-NT	
		Água	ASE	Água	ASE	Água	ASE	Água	ASE
..... $\mu\text{g kg}^{-1}$									
DEDI	0	n.d.	n.d.	n.d.	335,7 ± 77,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	8	n.d.	n.d.	n.d.	144,5 ± 27,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	15	n.d.	n.d.	n.d.	117,7 ± 24,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	30	n.d.	n.d.	n.d.	114,4 ± 13,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	85	n.d.	n.d.	n.d.	409,1 ± 6,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

HA: hidroxiatrazina; DEA: deetilatrazina; DIA: deisopropilatrazina; DEHA: deetilhidroxiatrazina; DIHA: deisopropilhidroxiatrazina; DEDI: deetildeisopropilatrazina, n.d.: abaixo do limite de detecção.

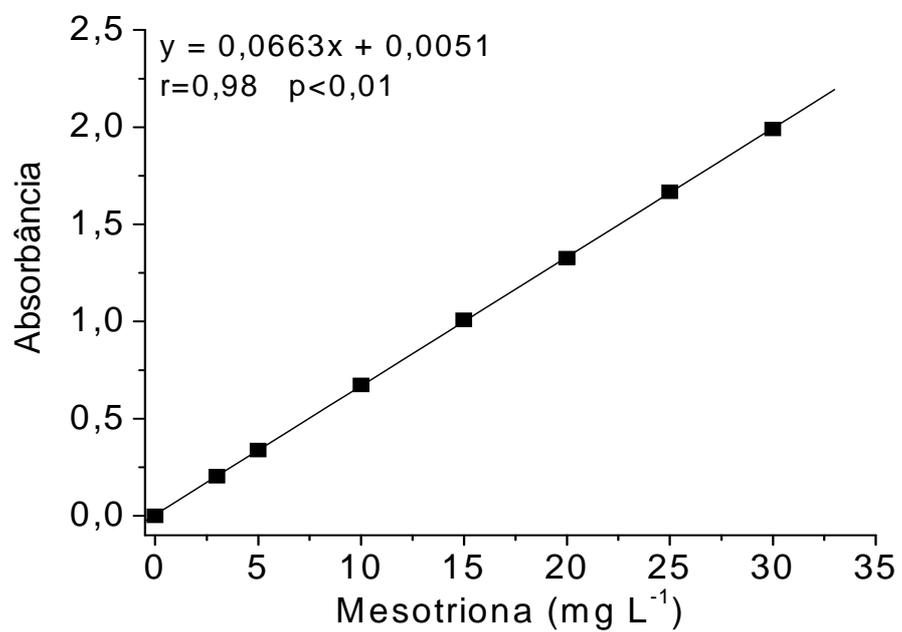
Apêndice 3. Curva padrão de atrazina obtida por cromatografia gasosa (GC)



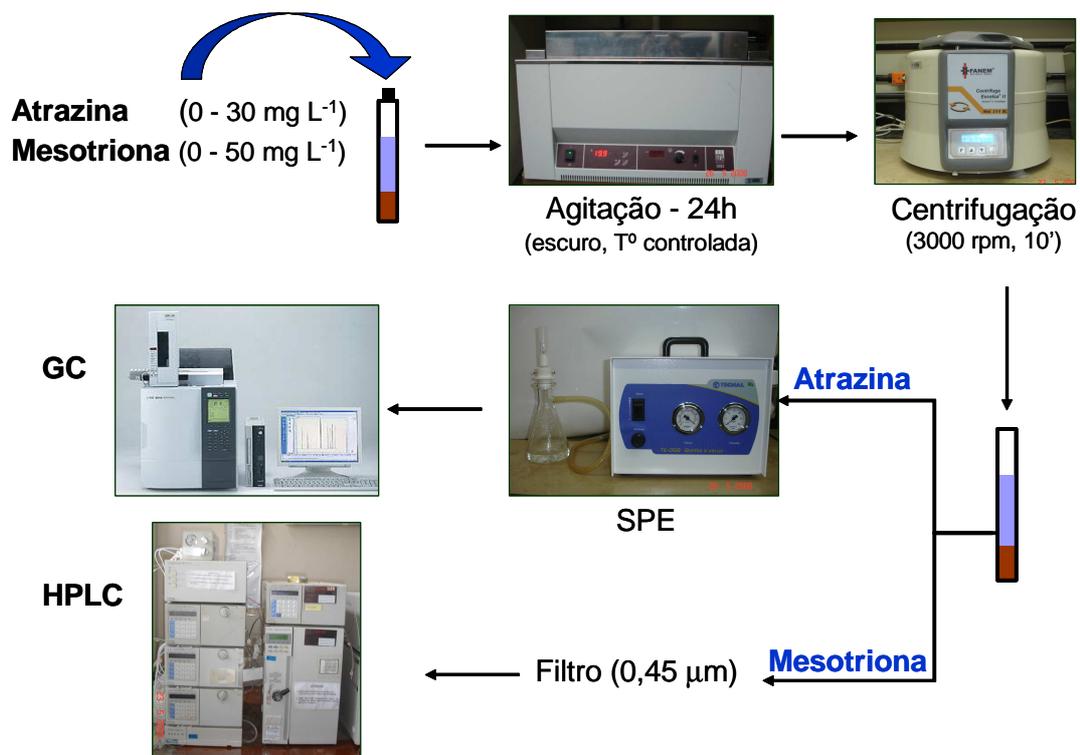
Apêndice 4. Curva padrão de mesotriona obtida por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)



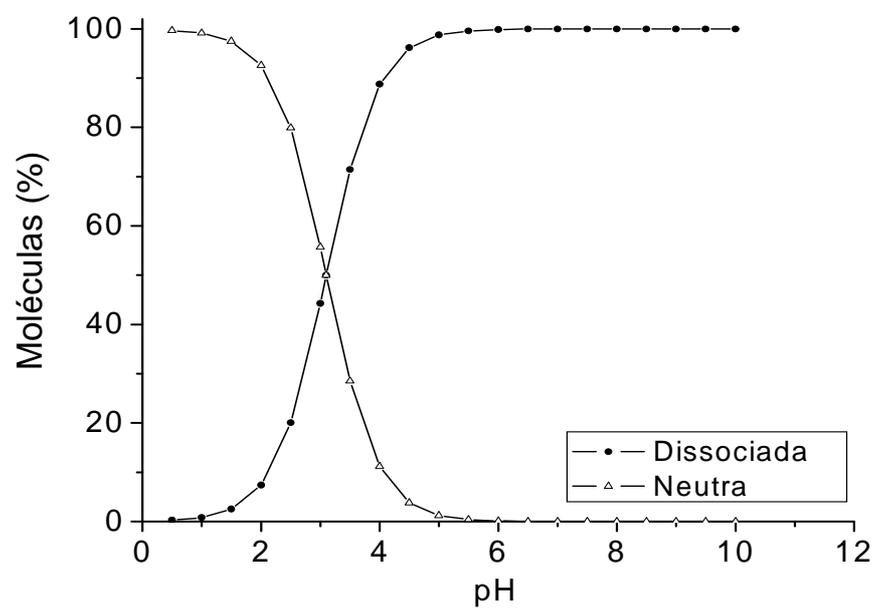
Apêndice 5. Curva padrão de mesotriona obtida em espectrofotômetro na região do ultravioleta visível ($\lambda = 255 \text{ nm}$)



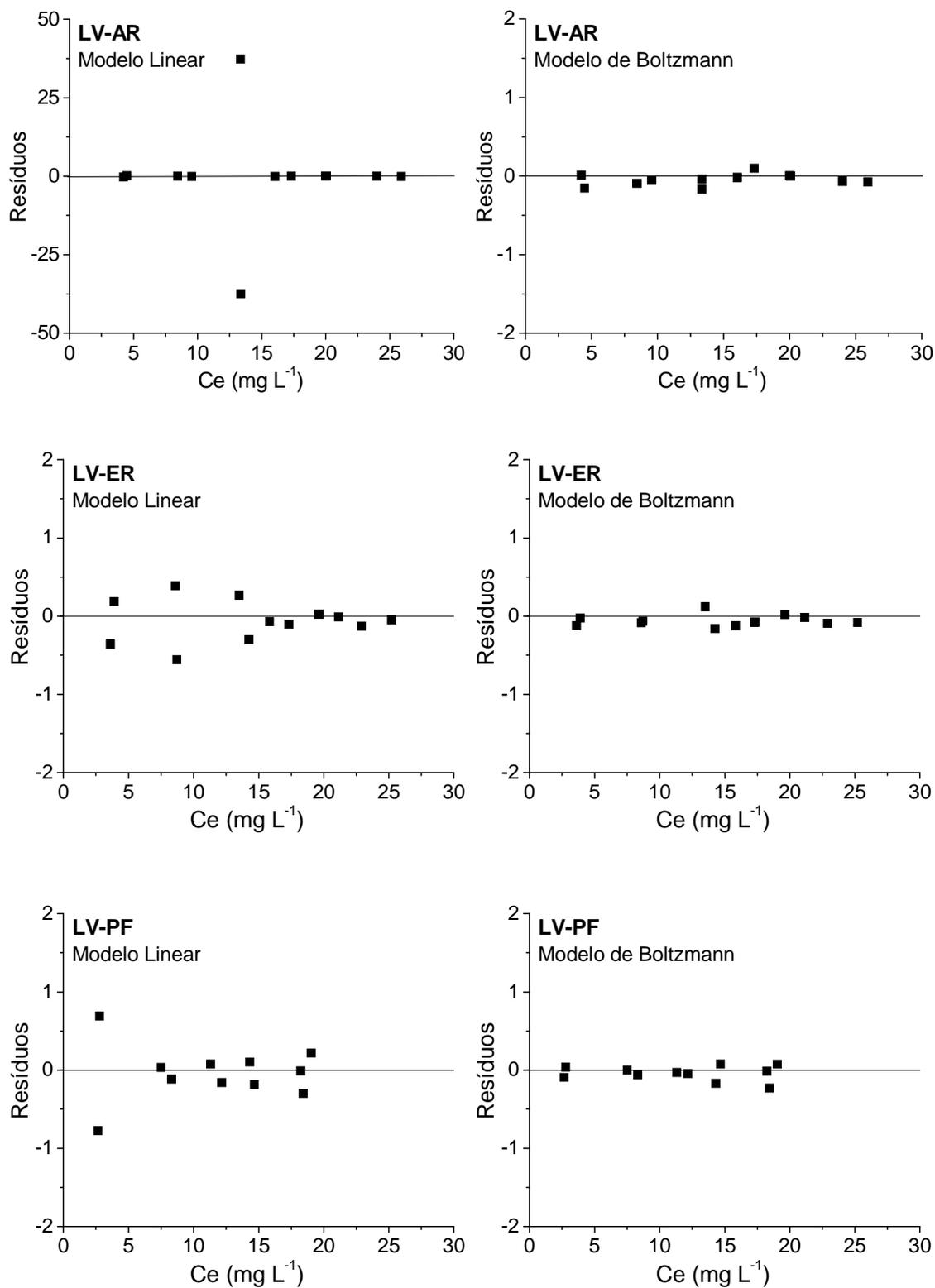
Apêndice 6. Esquema de obtenção das isotermas de sorção de atrazina e de mesotriona



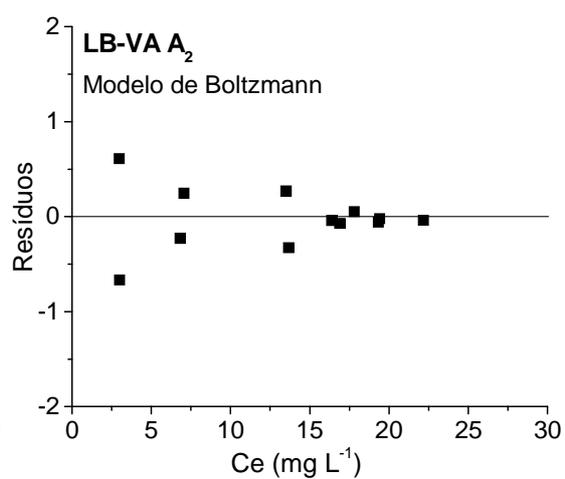
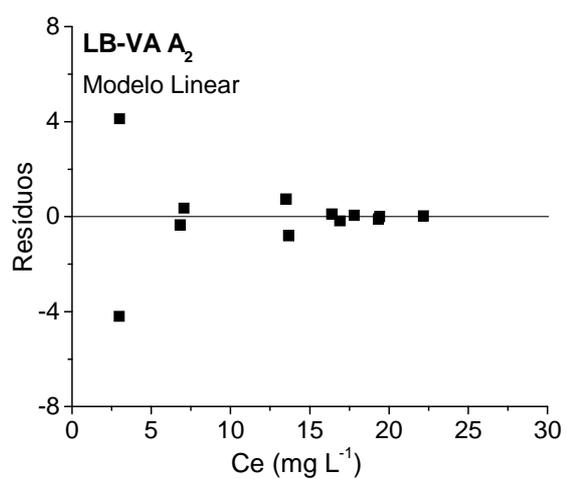
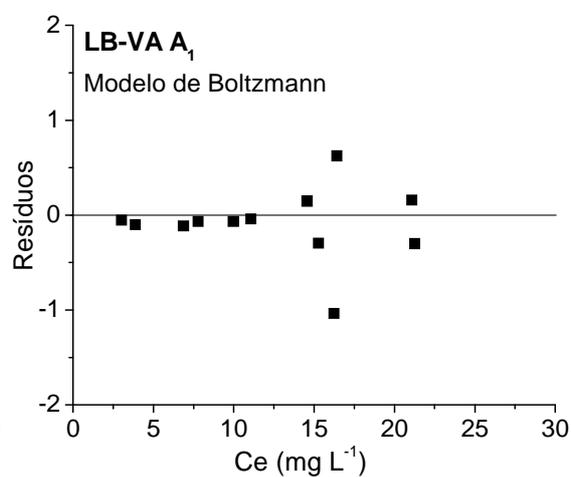
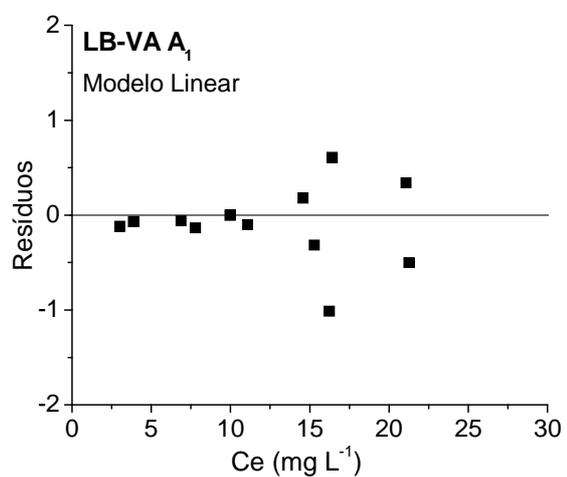
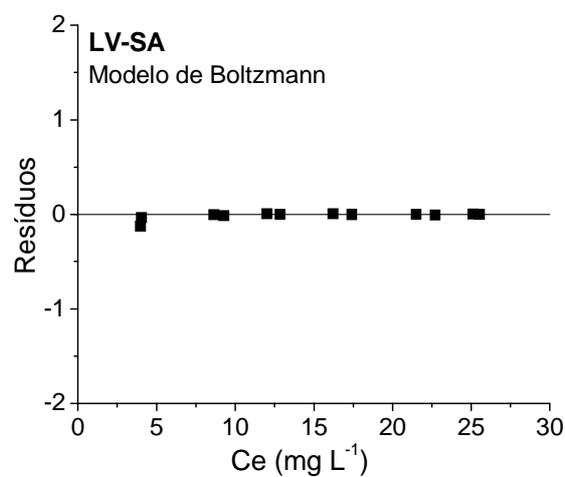
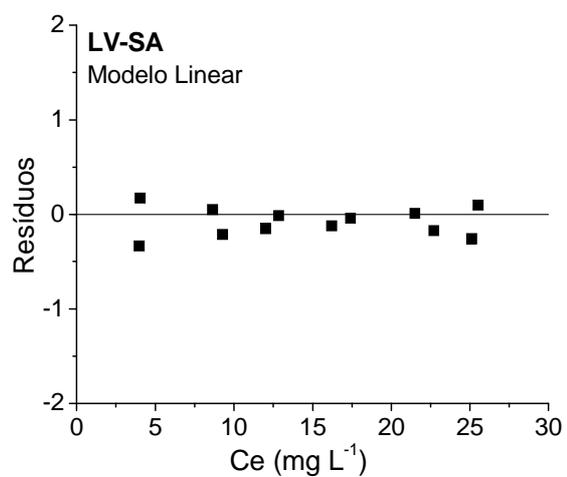
Apêndice 7. Curva teórica de titulação da mesotriona, calculada utilizando a equação de Henderson-Hasselbalch



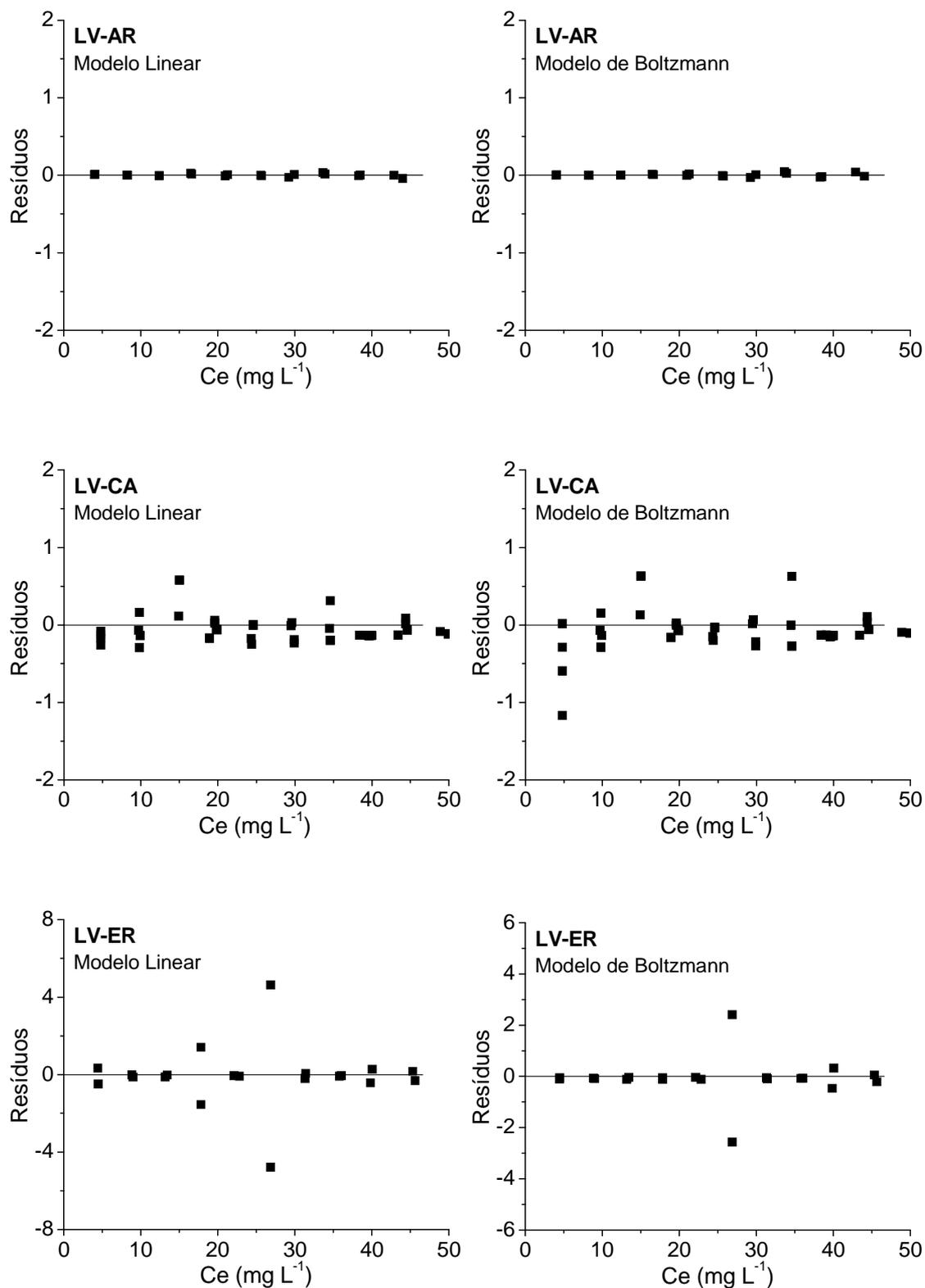
Apêndice 8. Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) dos modelos linear e de Boltzmann das isotermas de sorção de atrazina em Latossolo Vermelho dos municípios de André da Rocha (LV-AR), Erechim (LV-ER), Passo Fundo (LV-PF) e Santo Ângelo (LV-SA), e em Latossolo Bruno do município de Vacaria (LB-VA)



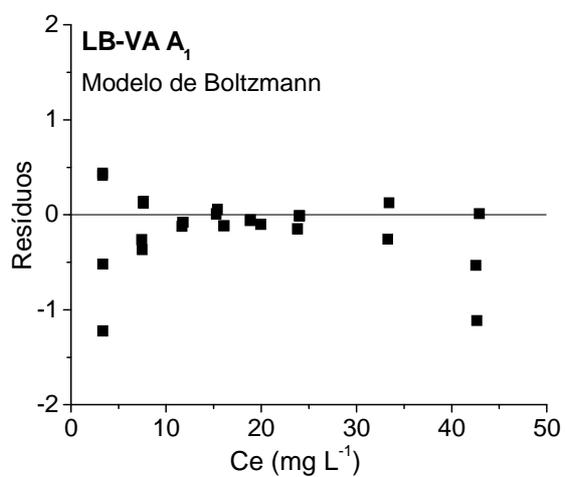
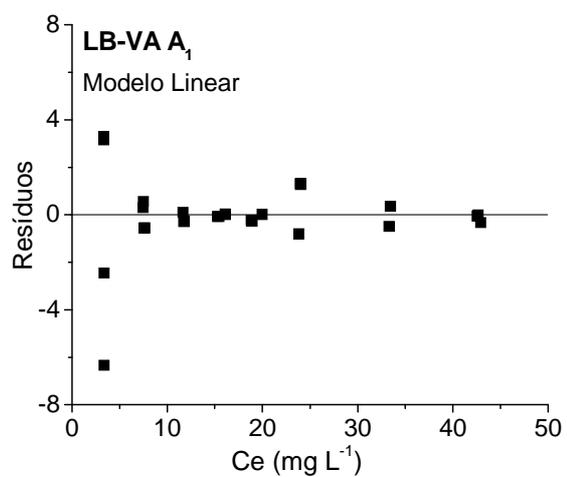
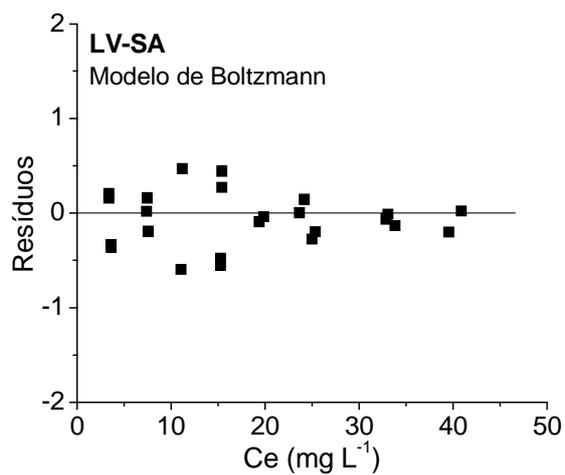
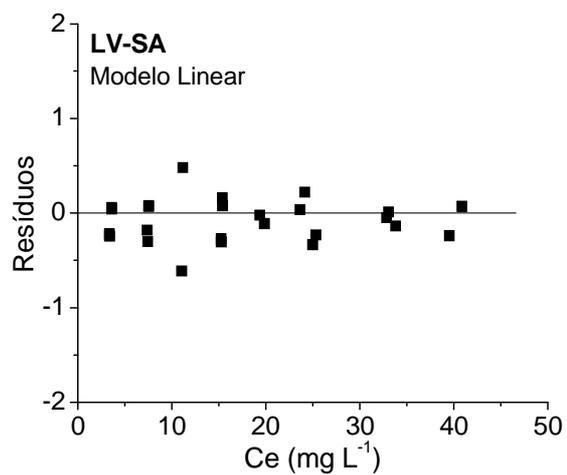
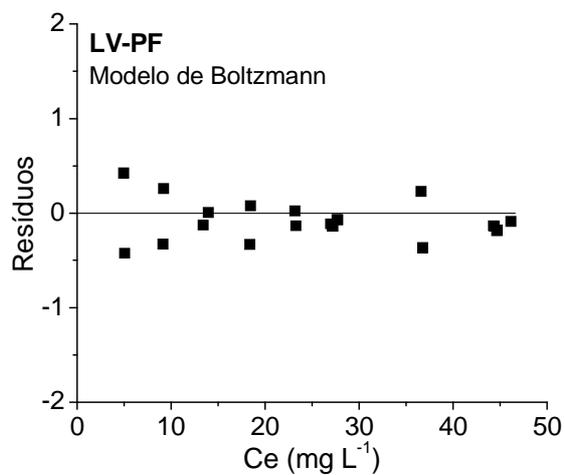
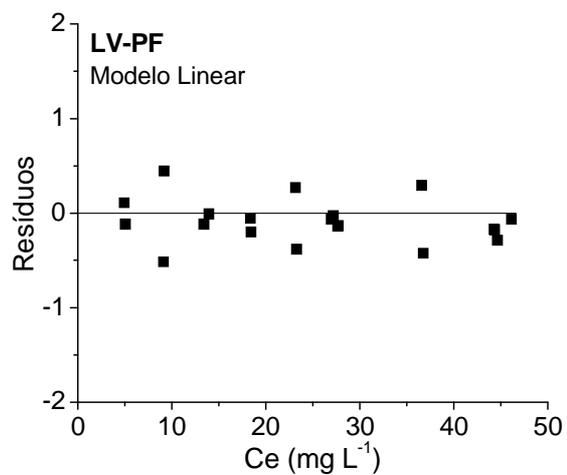
Apêndice 8. Continuação...



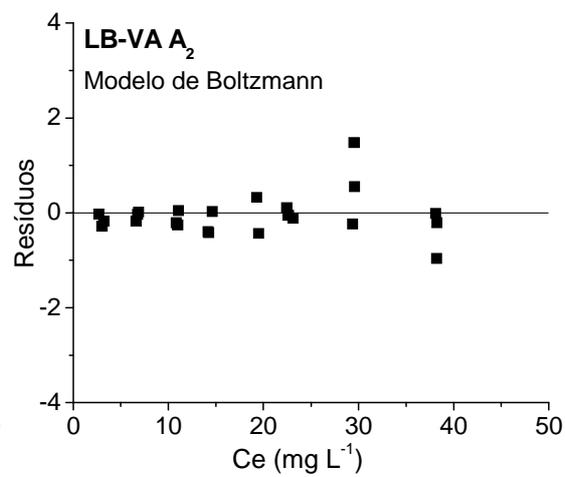
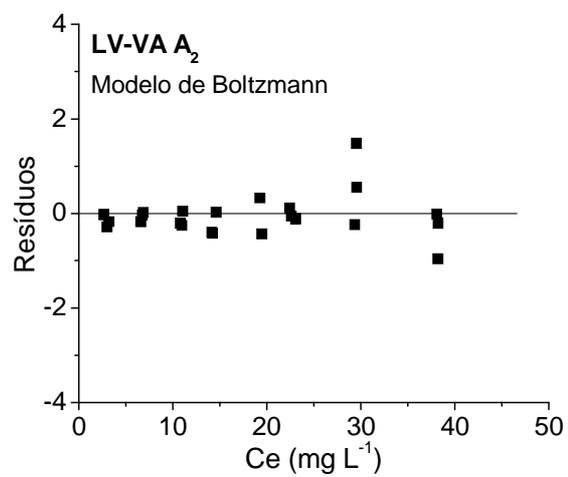
Apêndice 9. Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) dos modelos linear e de Boltzmann das isotermas de sorção de mesotriona em em Latossolo Vermelho dos municípios de André da Rocha (LV-AR), Cruz Alta (LV-CA), Erechim (LV-ER), Passo Fundo (LV-PF) e Santo Ângelo (LV-SA), e em Latossolo Bruno do município de Vacaria (LB-VA)



Apêndice 9. Continuação...

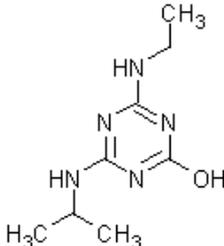
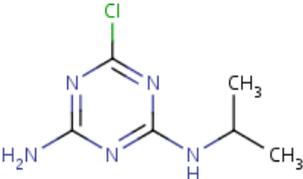
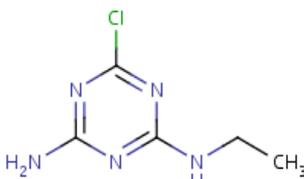
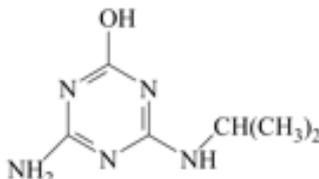
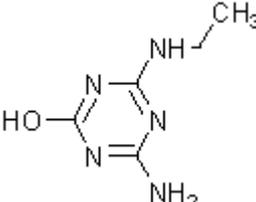
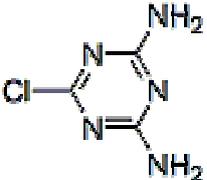
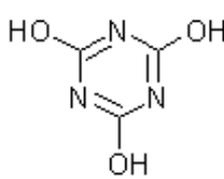
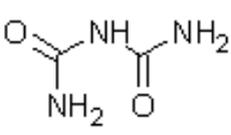
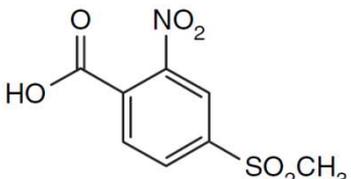


Apêndice 9. Continuação...

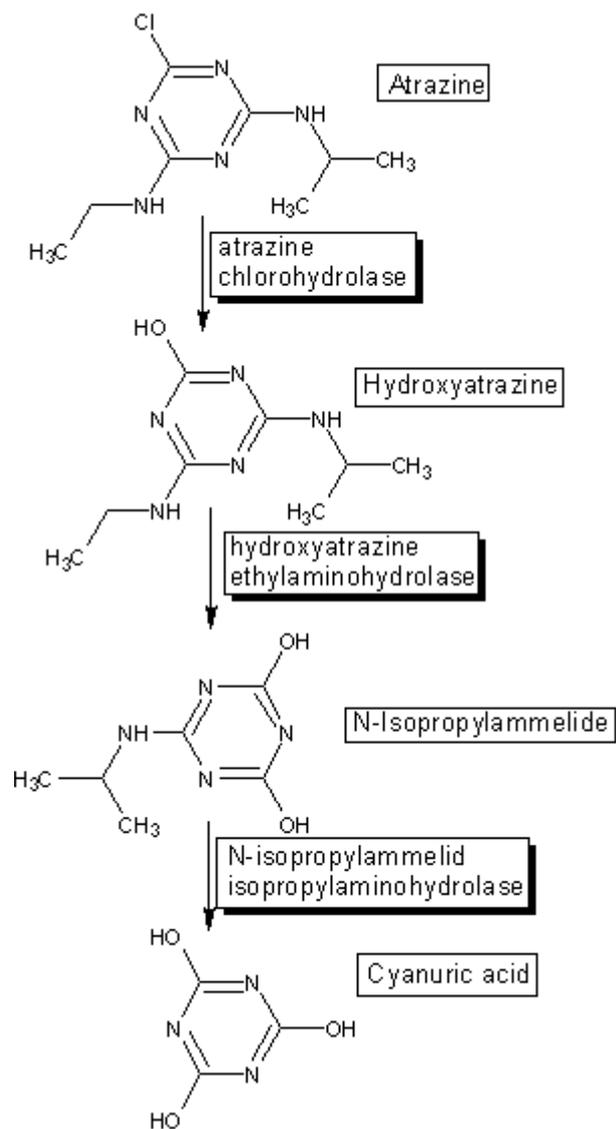


9. ANEXOS

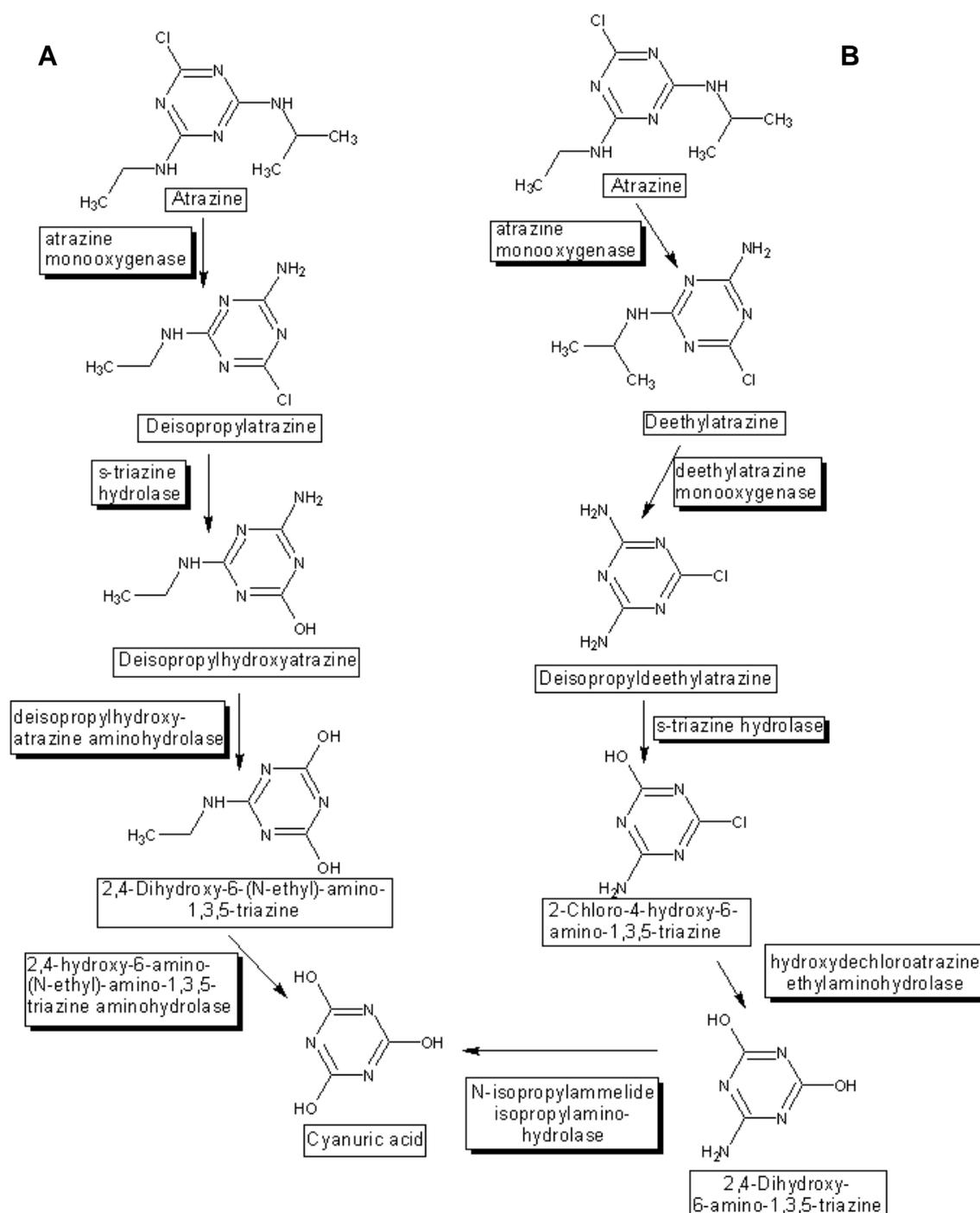
Anexo 1. Principais produtos de degradação da atrazina e da mesotriona

Metabólitos da atrazina	
<p>Hidroxiatrazina (HA)</p> 	<p>Deetilatrazina (DEA)</p> 
<p>Deisopropilatrazina (DIA)</p> 	<p>Deetilhidroxiatrazina (DEHA)</p> 
<p>Deisopropilhidroxiatrazina (DIHA)</p> 	<p>Deildeisopropilatrazina (DEDI)</p> 
<p>Ácido cianúrico</p> 	<p>Biureto</p> 
Metabólitos da Mesotriona	
<p>2-amino-4-metilsulfonyl ácido benzóico (AMBA)</p> 	<p>4-metilsulfonyl-2-ácido nitrobenzóico (MNBA)</p> 

Anexo 2. Rota de degradação da atrazina observada nos organismos *Pseudomonas* sp. ADP, *Ralstonia* sp. M91-3, *Clavibacter* sp., *Agrobacterium* sp. J14a, *Alcaligenes* sp. SG1, *Arthrobacter aurescens* TC1. Fonte: <http://umbbd.msi.umn.edu>



Anexo 3. Rota de degradação da atrazina observada nos organismos *Rhodococcus* spp. NI86/21, TE1, *Pseudomonas* spp. 192,194, *Streptomyces* sp. PS1/5 (A) e *Rhodococcus* spp. NI86/21, TE1, *Nocardia* sp., *Streptomyces* sp. PS1/5 (B). Fonte: <http://umbbd.msi.umn.edu>

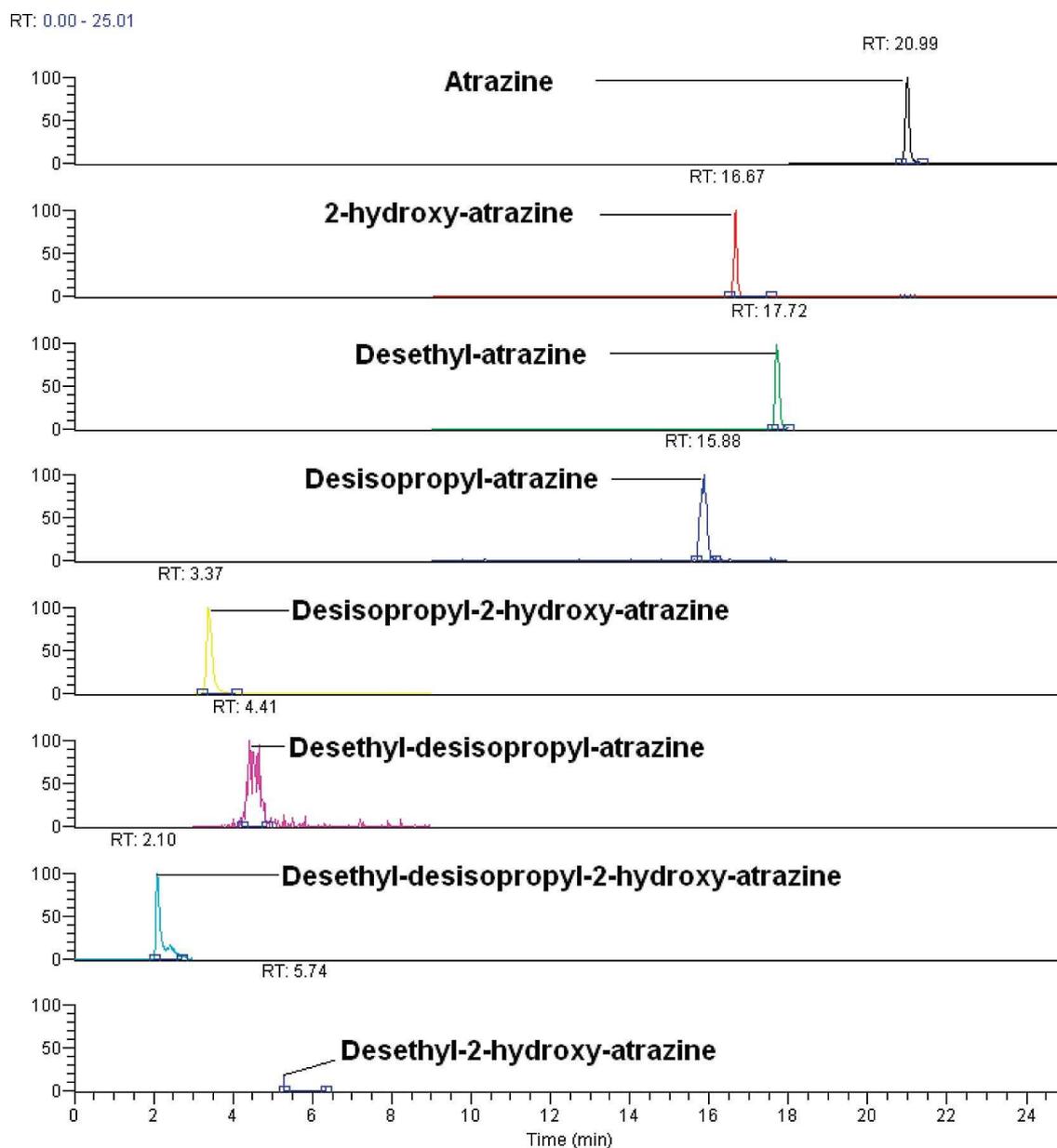


Anexo 4. Condições do programa de gradiente utilizado nas análises de HPLC acoplado ao LC-MS/MS

tempo (min)	Gradiente líquido	
	eluente A acetato de amônio 0,1 mol L ⁻¹ (%)	eluente B acetonitrila (%)
0	83	17
5	83	17
20	0	100
25	0	100
30	83	17
40	83	17

Fonte: Jablonowski et al. (2008b)

Anexo 5. Cromatogramas da atrazina e de seus metabólitos obtidos por LC-MS/MS



Fonte: Jablonowski et al. (2008b).

10. RESUMO BIOGRÁFICO

Rosane Martinazzo nasceu em Campinas do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil, em 08 de junho de 1980. É filha de Reinaldo e Geni Martinazzo. De 1987 a 1990, cursou o ensino básico na Escola de 1º e 2º Graus João XXIII e de 1991 a 1994 cursou o ensino fundamental na Escola Estadual Geny Telles Colpani. De 1995 a 1997, cursou o médio, Técnico em Contabilidade, na Escola Estadual João XXIII. No ano de 1999 ingressou no curso de Agronomia, na Universidade Federal de Santa Maria. Durante a graduação foi bolsista de iniciação científica no laboratório de Química e Fertilidade do Solo e bolsista do Programa Especial de Treinamento - PET. Recebeu o título de Engenheira Agrônoma em fevereiro de 2004. No período de março de 2004 a fevereiro de 2006 cursou o Mestrado em Ciência do Solo, na mesma Instituição, sob a orientação do prof. Dr. João Kaminski, na área de Processos Químicos e Ciclagem de Nutrientes. Em março de 2006 ingressou no curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, na área de Manejo e Conservação do Solo e da Água, sob a orientação da profa Dra. Deborah Pinheiro Dick. Em 2008 foi contemplada com uma bolsa CNPq/DAAD para realização do doutorado “sanduíche”, no Instituto de Química e Dinâmica da Geosfera do Forschungszentrum Jülich, em Jülich, na Alemanha, sob orientação do Dr. Peter Burauel, no período de outubro de 2008 a agosto de 2009. Atualmente é membro da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, da Sociedade Brasileira de Substâncias Húmicas e da European Geosciences Union.