

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CAMPUS DE CASCAVEL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

DINÂMICA DO GLIFOSATO EM LATOSSOLO VERMELHO DISTROFÉRICO
FERTIRRIGADO COM ÁGUA RESIDUÁRIA DA SUINOCULTURA

LARISSA SCHMATZ MALLMANN

CASCAVEL - Paraná - Brasil

2009

LARISSA SCHMATZ MALLMANN

**DINÂMICA DO GLIFOSATO EM LATOSSOLO VERMELHO DISTROFÉRICO
FERTIRRIGADO COM ÁGUA RESIDUÁRIA DA SUINOCULTURA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Agrícola, área de concentração em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Silvio Cesar Sampaio

CASCADEL - Paraná - Brasil

Fevereiro – 2009

Ficha catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Central do Campus de Cascavel - Unioeste

M219d Mallmann, Larissa Schmatz
Dinâmica do glifosato em latossolo vermelho distroférico fertirrigado com água residuária da suinocultura / Larissa Schmatz Mallmann—
Cascavel, PR: UNIOESTE, 2009.
40 f. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Silvio César Sampaio
Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do
Paraná.
Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Agrícola,
Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas.
Bibliografia.

1. Biodegradação. 2. Micro-organismos. 3. Sorção. 4.N-
fosfometilglicina. 5. Cromatografia. I. Universidade Estadual do Oeste
do Paraná. II. Título.

CDD 21ed. 631.8

Bibliotecária: Jeanine da Silva Barros CRB-9/1362

LARISSA SCHMATZ MALLMANN

**DINÂMICA DO GLIFOSATO EM LATOSSOLO VERMELHO DISTROFÉRICO
FERTIRRIGADO COM ÁGUA RESIDUÁRIA DA SUINOCULTURA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Agrícola, área de concentração em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, **aprovada** pela seguinte banca examinadora:

Orientador: Prof. Dr. Silvio Cesar Sampaio
Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, UNIOESTE

Prof. Dra. Luciane Sene
Centro de Ciências Médicas e Farmacêuticas, UNIOESTE

Prof. Dra. Silvia Renata Machado Coelho
Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, UNIOESTE

Prof. Dra. Maria do Carmo Lana
Centro de Ciências Agrárias, Agronomia, UNIOESTE

Prof. Dr. Marcus Metri Correa
Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, UFRPE

Cascavel, 12 de fevereiro de 2009.

*Dedico esta dissertação a minha família,
vocês são o que tenho de mais precioso!!*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela proteção e por estar sempre comigo;

Aos meus pais, Cacildo José Mallmann e Geni Jacinta Schmatz Mallmann e meus irmãos Douglas e Juliana Schmatz Mallmann, por todo amor, compreensão, incentivo e carinho. Vocês merecem muito mais que um parágrafo de agradecimento. Amo vocês incondicionalmente;

Ao Dr. Silvio Cesar Sampaio, por acreditar em mim e por ser extremamente paciente e compreensivo nos meus momentos de crise, pela oportunidade de realização deste estudo, orientação, apoio, motivação, ensinamentos e amizade sincera;

Aos professores da Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, em especial aos professores Dra. Silvia Renata Coelho Machado, Dra. Simone Damasceno Gomes, Dra. Mônica Sarolli Silva de Mendonça Costa, Dr. Luiz Antônio de Mendonça Costa e Dra. Luciane Sene, pelo auxílio na busca de metodologias, pelas opiniões, por dividirem sábias informações e pelo estímulo para continuar;

Aos meus amados colegas e amigos de laboratório Di, Dil, Guarapa, Marcão, Douglas, Pri, Leocir, Lacreia, Carlão, Morgana, Floriano, Coto, Edison, Mariana, Adri, Lara, Sara, dentre outros, pela força quando precisei, pelas horas científicas e pelas não científicas. Vocês estarão sempre guardados no meu coração;

Aos meus amigos de perto e de longe, que não participaram de forma efetiva, mas que sempre me mandaram energia e pensamentos positivos, obrigada por cada sorriso, cada palavra de carinho, amo cada um;

Aos motoristas mais simpáticos, pela boa vontade em nos ajudar a todo o momento;

Ao Sandro e à Cris, por refrescarem nossa cuca na maioria dos dias, com a cerveja mais gelada e a batata frita mais gostosa do sul do Brasil;

À UNIOESTE e seus funcionários, muito obrigada pela oportunidade e prestação de serviços ao longo desses dois anos;

Ao CNPQ, pelo apoio financeiro dispensado durante todo o curso de mestrado;

A todos que ajudaram de forma direta ou indireta para que a realização deste trabalho se tornasse possível.

*“Tu te tornas eternamente responsável
por aquilo que cativas”.*
O Pequeno Príncipe, Saint Exupéry.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 GLIFOSATO	3
2.2 ÁGUA RESIDUÁRIA DA SUINOCULTURA (ARS).....	10
2.3 DEGRADAÇÃO DO GLIFOSATO NO SOLO	12
3 MATERIAL E MÉTODOS	15
3.1 1ª ETAPA.....	15
3.2 2ª ETAPA.....	18
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
4.1 CROMATOGRAFIA	20
4.2 ANÁLISE DO SOLO.....	30
5 CONCLUSÕES	32
6 SUGESTÕES PARA NOVAS PESQUISAS	33
REFERÊNCIAS	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características físicas, químicas e granulométricas do solo antes do experimento	16
Tabela 2 - Características físico-químicas da água residuária da suinocultura.....	17
Tabela 3 - Análise do solo dos tratamentos após o experimento	30

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Degradação do glifosato por bactérias do solo, com produção dos metabólitos ácido aminometilfosfônico (AMPA) e sarcosina.	6
Figura 2 -	Coluna utilizada no experimento - vista lateral.	15
Figura 3 -	Esquema da estrutura do ensaio de lixiviação.	16
Figura 4 -	Curva de calibração do glifosato.	20
Figura 5 -	Cromatogramas: A) 0,2 % glifosato; B) 0,4 % glifosato; C) 0,6 % glifosato.	21
Figura 6 -	Cromatogramas do tratamento 1: A) 1ª amostra; B) 33ª amostra; C) 69ª amostra.	22
Figura 7 -	Cromatogramas do tratamento 2: A) 1ª amostra; B) 33ª amostra; C) 69ª amostra.	23
Figura 8 -	Cromatogramas do tratamento 3: A) 1ª amostra; B) 33ª amostra; C) 69ª amostra.	24
Figura 9 -	Cromatogramas do tratamento 4: A) 1ª amostra; B) 33ª amostra; C) 69ª amostra.	25
Figura 10 -	Cromatogramas: A) CaCl ₂ ; B) Água potável tratada.	26

RESUMO

DINÂMICA DO GLIFOSATO EM LATOSSOLO VERMELHO DISTROFÉRICO FERTIRRIGADO COM ÁGUA RESIDUÁRIA DA SUINOCULTURA

Em virtude do aumento na demanda por alimentos, buscou-se na agricultura, como alternativa de desenvolvimento e expansão, o uso de produtos químicos que aumentassem a produtividade. Um exemplo é a utilização do herbicida glifosato, aplicado principalmente na cultura da soja. O oeste do Estado do Paraná apresenta-se como importante produtor de grãos e de suínos, porém os efluentes gerados na atividade da suinocultura apresentam-se como potenciais poluidores ambientais, quando mal manejados. Uma alternativa é utilização da água residuária da suinocultura como fonte de micro-organismos para degradar o herbicida presente no solo. Neste estudo, avaliou-se o deslocamento do glifosato no solo, utilizando-se água residuária de suinocultura como fonte de micro-organismos e matéria orgânica. Foram montadas 4 colunas de acrílico contendo solo (estéril ou não), água residuária ou destilada e solução de glifosato ($112,5 \text{ g L}^{-1}$). Após a montagem, as colunas ficaram incubadas por 7 dias em estufa BOD a $23 \text{ }^{\circ}\text{C}$, para que os micro-organismos pudessem se adaptar ao meio. Em seguida, foi realizado o ensaio de lixiviação e analisaram-se as amostras em cromatografia líquida de alta eficiência. Os tratamentos mostraram comportamento semelhante entre si, não existindo pico representando o glifosato, sugerindo que este tenha ficado adsorvido ou que foi mineralizado. A matéria orgânica também não teve influência nos tratamentos.

Palavras-chave: biodegradação, micro-organismos, sorção, N-fosfonometilglicina, cromatografia.

ABSTRACT

DYNAMICS OF GLYPHOSATE IN DISTROFERRIC RED LATOSOL WITH SWINE WASTEWATER

The increase in agriculture on foodstuff demand asked for an alternative of development and expansion, as well as the use of chemicals that could increase productivity. The use of glyphosate herbicide is an example, since it is mainly applied on soybean crop. The western Paraná State turns up as an important producer of grains and swine, but the wastes produced on swine activity are also potential environmental pollutants when wrongly managed. So, the use of swine wastewater comes as an alternative source of microorganisms to degrade this herbicide in soil. In this study, it was evaluated the glyphosate displacement in soil, using swine wastewater as a source of microorganisms and organic matter. Four acrylic columns were prepared with soil (sterile or not), wastewater or distilled water and a glyphosate solution (112.5 g L^{-1}). After the preparation, the columns were incubated for seven days in BOD incubator at 23°C , so that microorganisms could be adapted to the medium. Then, the leaching test was carried out and the samples were analyzed by high-performance liquid chromatography. The treatments showed similar behavior among themselves and there was no peak that could represent glyphosate. This suggests that it has been adsorbed or was mineralized. At last, organic matter did not influence any treatment.

Keywords: biodegradation, chromatography, microorganisms, N-Phosphomethylglycine, sorption.

1 INTRODUÇÃO

A modernização da agricultura ocorrida nas últimas décadas tem como principais objetivos o aumento da produtividade e a redução dos custos de produção, especialmente os que resultem de ganhos de eficiência no uso de insumos. Com esta finalidade são empregadas novas variedades de grãos, mais produtivas e dependentes de adubos químicos, porém o uso indiscriminado dos compostos químicos tem acarretado consequências adversas para o homem e para o meio ambiente como um todo.

Dentre os vários tipos de herbicidas aplicados, destacam-se aqueles de amplo espectro de ação, como é o caso dos não-seletivos. O glifosato [N-(fosfometil) glicina] é classificado como herbicida não-seletivo, sistêmico e pós-emergente, com ingrediente ativo que inibe a enzima 5-enolpiruvil shiquimato-3 fosfato sintetase (EPSP ou EPSPS) e impede que a planta forme aminoácidos essenciais (fenilamina, tirosina, triptofano) os quais são precursores de outros produtos como a lignina, alcaloides, flavonoides e ácidos benzoicos (KRUSE, TREZZI; VIDAL, 2000).

De acordo com Amarante Jr. *et al.* (2002) foram utilizadas 4652,28 t do herbicida glifosato somente no estado do Paraná, na safra de 2001. A dosagem de aplicação recomendada é dada em função das espécies mais tolerantes presentes na área, podendo variar de 0,48 a 2,88 kg de i.a ha⁻¹ (MAIA, 2003).

O herbicida glifosato representa 60% do mercado mundial de herbicidas não-seletivos, contabilizando um total de US\$ 1,2 bilhão por ano com a venda do produto. É indicado no controle de ervas daninhas anuais e perenes, principalmente, na cultura da soja, tendo desta maneira grande importância para a agricultura, pois o Brasil apresenta média de produção deste grão de 50 milhões de toneladas ou 25% da safra mundial (EMBRAPA, 2005).

O uso generalizado do glifosato pode contaminar a água e o solo e impactar os componentes bióticos do ecossistema, pois do total aplicado desse herbicida somente uma parte atinge o alvo específico. O restante é adsorvido pelo solo ou se movimenta junto com a água, por meio do escoamento superficial ou por infiltração, podendo atingir corpos d'água superficiais e subterrâneos (FAY; SILVA, 2004; MATOS, 2001).

Em 2004, foram cultivados 4,095 milhões de hectares com a cultura da soja no Paraná. Na safra de 2006, foram cultivados 22,2 milhões de hectares, com produção de 55,71 milhões de toneladas e produtividade média de 2511 kg.ha⁻¹. Para 2008, foi estimada uma colheita de 12 milhões de toneladas de soja, sendo que 48% destes grãos pertencem à classe dos transgênicos. Algumas variedades destes grãos transgênicos apresentam

resistência ao herbicida glifosato. Desta maneira, é possível obter-se uma maior produtividade, eliminando-se as plantas daninhas (CONAB, 2008; SEAB, 2008a).

Outra questão importante no manejo agrícola refere-se aos efluentes gerados nas atividades da suinocultura que, se inadequadamente manuseados ou dispostos diretamente no ambiente, constituem fator de contaminação. Uma solução possível é a utilização da água residuária da suinocultura (ARS), após a sua estabilização, na fertirrigação de diversos cultivos ou na construção de biodigestores para a formação de biofertilizante líquido para ser utilizado como adubo.

A região oeste do Paraná apresenta grande potencial na atividade suinícola, porém gera grande quantidade de resíduos como a água residuária da suinocultura (ARS). Esta, entretanto, pode ser utilizada no solo para aproveitamento de nutrientes ou como forma de tratamento por escoamento (SUSZEK *et al.*, 2005; ANAMI *et al.*, 2007; BAUMGARTNER *et al.*, 2007; SUSZEK *et al.*, 2007; ANAMI *et al.*, 2008; BOSCO *et al.*, 2008).

A ARS possui carga microbiana alta e estes micro-organismos possuem elevada capacidade degradadora, participando de forma significativa na eliminação ou redução acentuada dos níveis de pesticidas empregados na agropecuária, atuando como biorremediadores, já que a biorremediação é tida como forma de diminuir ou eliminar poluentes presentes no solo ou na água.

Nesta perspectiva, o cenário estabelecido pela união destes fatores, compreende a utilização do herbicida para o incremento da produtividade da soja, a consequente contaminação do solo pelo glifosato e a possibilidade de biorremediação pela ação dos micro-organismos presentes na ARS.

Considerando essas questões, estabeleceu-se como objetivo desta pesquisa: avaliar o comportamento do deslocamento miscível da mobilidade do herbicida glifosato em solos submetidos à fertirrigação com água residuária da suinocultura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 GLIFOSATO

O glifosato é considerado um herbicida pós-emergente e é muito utilizado na agricultura e em áreas não cultivadas, visando o controle de ervas daninhas anuais e perenes (RUEPPEL; BRIGHTWELL; SCHAEFER, 1977). É o ingrediente ativo do herbicida *Roundup*, solúvel em água, não-seletivo (BURNS, 1983), e o herbicida mais comum utilizado para eliminação de plantas indesejáveis nas culturas de soja, arroz irrigado, pastagens, fumo, uva, ameixa, cacau, pêra, milho, cítricos, batatas, café, amendoim e abacaxi (KIM *et al.*, 2007). Sua aplicação é feita principalmente por pulverização (AMARANTE Jr *et al.*, 2002).

Segundo dados recentes de Santos *et al.* (2007) 60% do mercado mundial de herbicidas correspondem aos não-seletivos, contabilizando um total de US\$ 1,2 bilhão.ano⁻¹ com vendas do produto. No estado do Paraná os herbicidas glifosato (4652,28 t), atrazina (3075,91 t) e sulfosato (631,6 t) representam cerca de 65% do volume total comercializado (AMARANTE JR *et al.*, 2002; INOUE *et al.*, 2003).

O glifosato é o herbicida mais popular em todo mundo devido à sua alta eficiência e baixa toxicidade. Conforme Forlani *et al.* (1999), mesmo sendo de baixa toxicidade, a aplicação do glifosato pode causar defeitos crônicos de nascimento em determinadas espécies animais quando administrado em doses elevadas e por períodos prolongados. Sua toxicidade é alta apenas para as plantas e organismos aquáticos como peixes e invertebrados. A dose diária aceitável por massa corpórea desse composto é relativamente baixa: 0,05 mg.kg⁻¹.dia⁻¹ (CORBERA *et al.*, 2005).

O glifosato apresenta algumas propriedades físico-químicas específicas: forma molecular C₃H₈NO₅P (m.m. = 169,1 g.mol⁻¹) e, na forma de sal, apresenta-se acrescido do grupo (CH₃)₂CHNH₃ (m.m. = 228,2 g.mol⁻¹). Em condições ambientais, tanto o glifosato quanto seus sais são solúveis em água (12 g.L⁻¹ a 25 °C), facilitando, desta forma, a percolação deste composto pelo perfil do solo e aumentando a possibilidade de contaminação do lençol freático. Esta solubilidade em água facilita também a absorção do glifosato pelos tecidos da planta, o que favorece sua função de eliminar as plantas daninhas. Funde-se a 200 °C e apresenta densidade de 0,5 g.cm⁻³ (AMARANTE JR *et al.*, 2002).

Cassamassino (2005) definiu a adsorção como a adesão ou a atração de uma ou mais camadas iônicas ou moleculares a uma superfície. O autor cita também que, quando esta ocorre no solo, a soma de todos os tipos de fixação de íons ou moléculas sobre ou dentro da fase sólida é chamada adsorção. Esta pode ser física (forças de *Van der Waals*) ou química (ligações eletrostáticas e pontes de hidrogênio). Porém, quando ocorrem ligações químicas fortes, ocorrem os chamados resíduos-ligados.

Para Andrioli (2005), o efeito do glifosato no organismo humano é cumulativo e a intensidade da intoxicação depende do tempo de contato com o produto. Os sintomas de intoxicação previstos incluem irritações na pele e nos olhos, náusea, tontura, edema pulmonar, queda da pressão sanguínea, alergia, dor abdominal, perda de líquido gastrointestinal, vômito, desmaio, destruição de glóbulos vermelhos no sangue e danos ao sistema renal. O herbicida pode continuar presente em alimentos num período de até dois anos após o contato com o produto e em solos por mais de três anos, dependendo do tipo de solo e clima.

Amarante Jr *et al.* (2002) avaliaram alguns herbicidas, quanto a sua ação sobre micro-organismos, e observaram que o glifosato apresentou a segunda maior toxicidade para bactérias e fungos, apresentando ainda efeitos adversos em invertebrados do solo, incluindo ácaros.

Kaczewer (2002) identificou efeitos prejudiciais do glifosato à saúde em todas as categorias padronizadas para o estudo toxicológico (subcrônicos, crônicos, carcinogênicos, mutagênicos e reprodutivos). Os estudos de toxicidade realizados demonstraram os seguintes efeitos: toxicidade subaguda (lesões em glândulas salivares), toxicidade crônica (inflamação gástrica), danos genéticos (em células sanguíneas humanas), transtornos reprodutivos (diminuição de espermatozoides em ratos e aumento da frequência de anomalias espermáticas em coelhos) e carcinogênese (aumento da frequência de tumores hepáticos em ratos e de câncer tireoide em ratas).

O tempo de meia vida ($T_{1/2}$) é considerado um indicador de persistência dos herbicidas no solo e é definido como o tempo necessário para que 50% de todo produto aplicado seja degradado. Pesticidas com $T_{1/2}$ acima de 180 dias são considerados de alta persistência, entre 90 e 180 dias de média persistência, entre 30 e 90 dias de reduzida persistência e os que apresentam $T_{1/2}$ abaixo de 30 dias são considerados como não persistentes (FAY; SILVA, 2004). O glifosato apresenta $T_{1/2}$, igual a 32 dias, resultado obtido em 47 estudos conduzidos em campos agrícolas e de reflorestamento em diferentes localidades (GIESY; DOBSON; SOLOMON, 2000).

Prata (2002) relata que em condições de campo a inativação do glifosato é ainda mais rápida devido aos fatores não controlados: maior atividade microbiana, maiores concentrações de cátions metálicos, maior instabilidade da umidade do solo nas camadas superficiais, maior variação da temperatura do solo. Estudos em solos brasileiros mostraram

que, em argissolo vermelho-amarelo de textura média, a meia vida do glifosato foi de 8 a 9 dias e em Latossolo argiloso foi de 12 dias (ARAÚJO *et al.*, 2003).

O índice de GUS é calculado a partir dos valores de meia-vida do composto no solo e do coeficiente de sorção normalizado para o teor de carbono orgânico. Os herbicidas podem, por meio deste índice, ser classificados segundo seu potencial de lixiviação, conforme expresso pela Equação 1:

$$\text{GUS} = \log T_{1/2} (4 - \log K_{oc}) \quad (1)$$

Em que:

- GUS = potencial de lixiviação;
- $T_{1/2}$ = meia vida do herbicida no solo;
- K_{oc} = coeficiente de sorção normalizado para o teor de carbono orgânico.

Dessa forma, herbicidas com GUS menor que 1,8 são considerados não-lixiviáveis, índices superiores a 2,8 representam produtos lixiviáveis e aqueles com valores entre 1,8 e 2,8 são considerados um grupo de transição (VIEIRA, 2005). O glifosato apresenta índice de GUS igual a 2,81, representando um potencial médio de lixiviação (CASSAMASSIMO, 2005).

Prata *et al.* (2000) concluíram que o glifosato é um composto orgânico dipolar e, por isso, apresenta rápida e alta taxa de adsorção aos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio e à matéria orgânica do solo. Comporta-se no solo como resíduo-ligado devido à formação de ligação covalente dativa com os óxidos metálicos do solo e, desta forma, a sorção torna-se um processo quase irreversível. O resíduo-ligado é a fração do defensivo que não retorna à solução do solo, tornando-se totalmente indisponível para a absorção pelas plantas.

O uso do glifosato é uma prática frequente, apresentando-se na forma comercial em concentrações de 48% (m/v) e as doses aplicadas são em torno de 5 L.ha⁻¹. Nas culturas de milho, soja e trigo no Estado do Paraná são utilizados de 480 a 960 g e.a. ha⁻¹ ou g i.a. ha⁻¹ (gramas de equivalente ácido ou ingrediente ativo por hectare) (SEAB, 2008b). O uso do herbicida é indicado tanto para plantas anuais quanto perenes, mono ou dicotiledôneas, como as culturas citadas anteriormente. Os sintomas de sua ação sobre as plantas incluem amarelamento dos meristemas, necrose e morte em dias ou semanas (BÖRJESSON; TORTENSSON, 2000; AMARANTE JR *et al.*, 2002).

A degradação do glifosato no solo pode seguir duas rotas: uma delas consiste na sua transformação em sarcosina por ação da bactéria *Agrobacterium radiobacter* ou da *Enterobacter aeroneges*; a segunda e principal rota consiste na biodegradação do glifosato por micro-organismos do solo e da água que usam o produto como fonte de energia e fósforo (Figura 1). Esta degradação envolve a clivagem da molécula, agindo nos vários sistemas enzimáticos, inibindo o metabolismo de aminoácidos, nas plantas somente, produzindo o ácido aminometilfosfônico (AMPA) e em seguida água, dióxido de carbono e

fosfato (QUINN; PEDEM; DICK, 1988; LIU; McLEAN; SOOKDEO, 1991; DICK; QUINN, 1995; SANTOS; FLORES, 1995; FORLANI *et al.*, 1999; GIESY; DOBSON; SOLOMON, 2000).

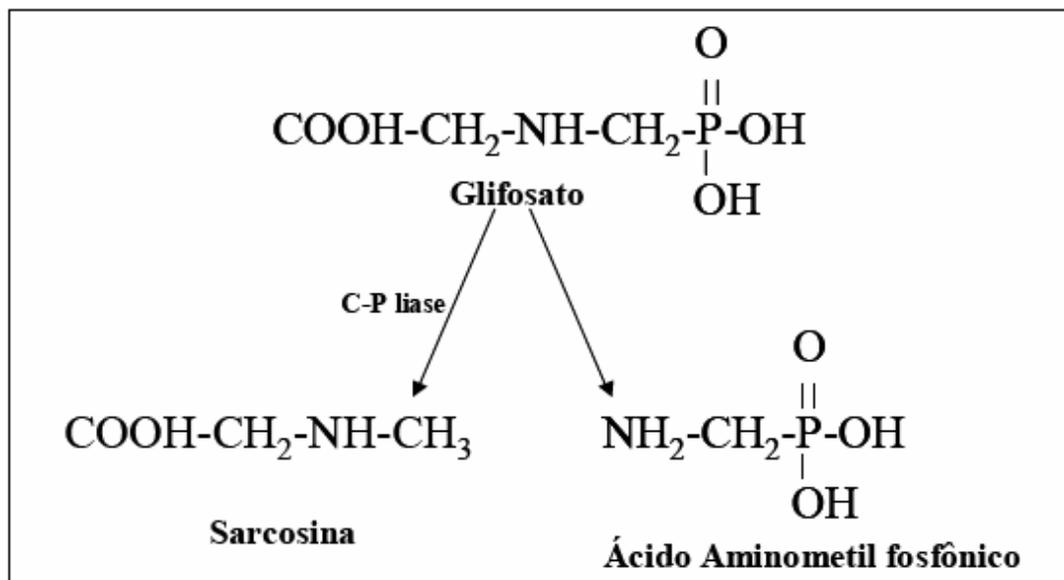


Figura 1 - Degradação do glifosato por bactérias do solo, com produção dos metabólitos ácido aminometilfosfônico (AMPA) e sarcosina.

Fonte: (DICK; QUINN, 1995).

Prata e Lavorenti (2000), em trabalho sobre comportamento de herbicidas no solo e influência da matéria orgânica sobre estes compostos, afirmaram que, quando a molécula de um herbicida chega ao solo ela pode sofrer os processos de degradação e sorção. Os resultados destes dois processos podem ser a absorção da molécula pelas plantas, a lixiviação da molécula para camadas subsuperficiais do solo ou a formação de resíduos-ligados.

Gevão, Semple e Jones (2000) afirmaram que uma proporção significativa das moléculas de pesticidas aplicada na agricultura permanece no solo como resíduo-ligado, sendo que a matéria orgânica é a principal fração responsável pela retenção destes resíduos. Além das frações húmicas altamente solúveis em água, os resíduos-ligados podem ser formados por frações húmicas não-solúveis, e desta forma acumularem-se na superfície do solo (BARRIUSO; HOUOT; SERRA-WITTING, 1997).

Galli e Montezuma (2005) observaram que a sorção do glifosato no solo ocorre em duas fases, sendo a primeira delas praticamente instantânea, em que ocorrem 90% do total aplicado e, a segunda é um pouco mais lenta. Esta última foi quantificada por Prata *et al.* (2004) em 10 minutos, aproximadamente, tanto no solo sob plantio direto como sob plantio

convencional. Os fatores que influenciam a persistência do glifosato estão relacionados com sua adsorção ao solo e à disponibilidade para a biodegradação (SOUZA *et al.*, 1999).

Segundo Amarante Jr *et al.* (2002), o glifosato tende a ser inativo em contato com o solo, com rápida adsorção a este. Sendo assim, as chances de lixiviação e contaminação de águas subterrâneas são mínimas. Apesar de o glifosato ser citado como pouco tóxico, há evidências de efeitos deletérios no meio ambiente, principalmente devido à resistência adquirida por algumas espécies de ervas, após o uso prolongado do herbicida.

Galli e Montezuma (2005) explicam que os mecanismos de adsorção do glifosato estão correlacionados com a capacidade dos solos em adsorver íons fosfato e também com as concentrações de determinados cátions como Zn, Mn, Cu, Fe, Al e Ca. Prata *et al.* (2005) observaram o comportamento do glifosato em Latossolo Vermelho argiloso e analisaram a mineralização e a formação de resíduo-ligado, a cinética de sorção e dessorção e a fitodisponibilidade no solo do glifosato para *Panicum maximum* var. mombaça. Obtiveram como resultados elevados coeficientes de sorção, o que impediu a sua dessorção e dificultou sua mineralização na solução do solo, visto que a molécula permaneceu como resíduo-ligado. Esse tipo de resíduo forma-se, principalmente, pela adição de matéria orgânica, sendo que os produtos da degradação ficam retidos pelas frações húmicas, tornando-se indisponíveis para a planta (KHAN; BEHKI, 1990).

Araújo (2002) afirma que o glifosato adsorve tanto argilas como a matéria orgânica do solo, sendo de difícil recuperação e extração em amostras ambientais. Da mesma maneira, Coutinho e Mazo (2005) citam que, quando o glifosato é aplicado diretamente no solo, apresenta baixa atividade devido à degradação microbiológica para produtos não fitotóxicos (CO_2 , PO_4^{-3} e NH_3) e à grande adsorção pelos constituintes do solo.

Luchini, Peres e Andre (2002) afirmam que a adsorção de compostos ao solo pode se dar por meios puramente físicos (forças de *Van der Waals*) ou pode ser química (ligações eletrostáticas e/ou pontes de hidrogênio). Os autores demonstraram que são ligações de intensidade intermediária que permitem que os compostos sejam liberados novamente. Também ocorrem ligações químicas fortes e frequentemente irreversíveis, gerando resíduos ligados, concordando com Piccolo, Celano e Conte (1996), que demonstraram que este é o principal mecanismo de ligação entre o glifosato e as substâncias húmicas.

Em relação à mobilidade do glifosato, Tucker (1977) estudou a absorção do glifosato pelas raízes de *citrus*, aplicando o produto em três diferentes momentos, no período de 18 meses, nas doses de 3,3; 6,6 e 13,5 $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ em vasos de 19 litros. Não observou qualquer sintoma de fitotoxicidade (folhas anormais ou redução no desenvolvimento das mudas).

Toni, Santana e Zaia (2006) concluíram que a adsorção do glifosato pode ocorrer devido à presença de matéria orgânica, óxidos de ferro e alumínio e devido às argilas, sendo a fração inorgânica a mais importante. Além disso, puderam constatar que, quando o

glifosato apresenta-se como resíduo-ligado, permanece no ambiente até sua completa mineralização e a dessorção do glifosato pelo fosfato nos solos depende da capacidade de troca de cátions (CTC), quantidade de argilas presentes, quantidade de fosfato e pH do solo.

Segundo Macêdo (2002), os resíduos de pesticidas podem passar por vários processos que afetam diversos compartimentos do ecossistema, como a evaporação de resíduos dos pesticidas da superfície da cultura ou do solo, que contaminaria a atmosfera do agroecossistema, além de contaminar o solo e águas superficiais ou subterrâneas.

Prata *et al.* (2000) mostraram que a adsorção do glifosato foi elevada em solos com diferentes características mineralógicas e teores variados de matéria orgânica. Ainda neste trabalho, os autores observaram alta taxa de retenção do glifosato, mesmo após a eliminação da matéria orgânica num solo com baixa capacidade de adsorção de fosfato.

Piccolo, Celano e Conte (1996) concluíram, sobre os mecanismos de sorção do glifosato, que a principal ligação entre o herbicida e as substâncias húmicas são as ligações de hidrogênio. Afirmaram também que a sorção pode variar de acordo com a estrutura macromolecular da matéria orgânica e que quanto menos carbono aromático maior a sorção, uma vez que quanto menor a rigidez estereoquímica da molécula húmica, mais fácil é a penetração do herbicida dos sítios reativos da matéria orgânica, facilitando a sorção do glifosato.

Em estudo realizado por Prata (2002), sobre a influência da matéria orgânica na sorção e dessorção do glifosato, concluiu-se que o glifosato foi extremamente sorvido ao solo, mesmo após a destruição da matéria orgânica, que a sorção está relacionada principalmente à fração mineral destes solos e que o glifosato permaneceu no solo como resíduo-ligado.

A interação das moléculas orgânicas dissolvidas com os metais presentes em solos tem elevada importância, considerando-se que a complexação de metais por estas moléculas pode aumentar a disponibilidade de nutrientes para as plantas (Fe^{+2}), diminuir a fitotoxicidade de outros (Al^{+3}) e aumentar a mobilidade de elementos tóxicos ao ambiente (metais pesados) (MEURER, 2000).

Na sorção do glifosato, ocorre competição entre fosfato inorgânico e o herbicida por sítios de adsorção no solo e em sedimentos, ligando-se ao solo por um mecanismo semelhante ao do fosfato inorgânico. Matéria orgânica, hidróxidos de ferro e alumínio e óxidos férricos são possíveis sítios de adsorção (COUTINHO; MAZO, 2005).

Morillo *et al.* (2000) observaram que a adsorção do glifosato em 3 diferentes tipos de solo não resulta da capacidade de troca catiônica ou conteúdo mineral dos solos, mas sim do conteúdo de óxidos de ferro, alumínio e matéria orgânica. Observaram também que a presença de cobre nas soluções aumentou a adsorção de glifosato devido à maior habilidade do complexo formado para se adsorver no solo quando comparada com a do glifosato livre. Notaram que, enquanto o cobre estava presente, o pH da solução diminuiu e

a adsorção aumentou, porque os valores de pH mais baixos conduzem à formação de “espécies” de glifosato com menos cargas negativas (carga líquida mais positiva), que são mais facilmente adsorvidas na superfície do solo, que tem predomínio de cargas negativas.

Meurer (2000) explica que a energia de ligação dos íons com os grupos funcionais dos argilominerais e dos óxidos é muito maior que a energia de ligação dos mesmos com os grupos funcionais da matéria orgânica. Assim, a matéria orgânica dissocia seus íons mais facilmente. Essa propriedade torna a matéria orgânica a principal fonte de cargas elétricas negativas nos solos das regiões tropicais e subtropicais, onde predominam minerais do tipo 1:1, como a caulinita.

O pH do solo também é um fator que influencia de forma diferenciada os pesticidas. Para pesticidas com propriedades ácidas, o pH é importante, pois determina a forma iônica predominante na solução do solo. Assim, quando o pH tende à neutralidade, a sorção diminui e fatores como o teor de matéria orgânica e textura podem se tornar relativamente mais importantes. Como o glifosato é um ácido orgânico, existe a tendência de se manter adsorvido aos colóides do solo (VIEIRA, 2005).

Nóbrega *et al.* (2005) observaram que o manejo do solo também influencia a interação com o pesticida. Em sua pesquisa com Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico (LVAd) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd) observaram que a redução na retenção do triadimenol pela calagem e fosfatagem no LVAd contribuiu para aumentar a matéria orgânica, o que poderia reduzir a retenção do triadimenol pelo solo.

Vieira (2005) afirma que as formulações atuais vêm buscando maior solubilidade, o que aumentaria sua eficiência, com um menor tempo de permanência. Isso lhes confere um maior risco de contaminação e devem ser realizados trabalhos para verificar esta possível contaminação.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos estabelece limite de $700 \mu\text{g.L}^{-1}$ de glifosato em água potável, como limite considerado saudável (USEPA, 2008). Entretanto, a Comunidade Econômica Européia (CEE) estabelece como “concentração máxima admissível” para pesticidas em água potável, como substâncias individuais, o limite de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$, desde que a concentração total de pesticidas não ultrapasse $0,5 \mu\text{g/L}$ (AMARANTE JR *et al.*, 2002). No Brasil a ANVISA estabelece como limite máximo $500 \mu\text{g.L}^{-1}$ para água potável. A Resolução nº 357/2005, de 17 de março de 2005, do Conselho nacional do Meio Ambiente, estabeleceu um limite máximo de glifosato em águas superficiais de $65 \mu\text{g.L}^{-1}$ para classes 1 ou 2 e de $180 \mu\text{g.L}^{-1}$ para águas classe 3 (CONAMA, 2008).

2.2 ÁGUA RESIDUÁRIA DA SUINOCULTURA (ARS)

O plantel de suínos no Brasil foi avaliado em 36,5 milhões de cabeças e é responsável por 358 milhões de dólares, movimento financeiro anual, de acordo com Gartner e Gama (2005). Estes autores afirmaram também que a suinocultura é responsável pela renda de 2,7 milhões de brasileiros. Miele e Waquil (2007) relatam que o país é responsável por 2,9% do total de carne suína produzida no mundo, é o 4º maior produtor e o 6º maior consumidor (2,2%). O estado do Paraná é responsável pelo abate de 5,1 milhões de cabeças de suínos por ano (EMBRAPA, 2007).

Corrêa e Corrêa (2003) relataram que após a adoção do sistema de criação conhecido como confinamento, para a produção em larga escala de suínos, a geração e disposição dos dejetos animais, ou seja, da água residuária da suinocultura (ARS) tornou-se preocupante. Atualmente a suinocultura é considerada pelos órgãos ambientais como uma fonte poluidora do meio ambiente, justamente pela elevada produção de resíduos. Por esta razão, muita atenção passou a ser dada às necessidades do desenvolvimento tecnológico, tendo em vista à disposição dos resíduos gerados por animais, de forma a causar o mínimo impacto sobre o meio ambiente (MATOS *et al.*, 1997).

A alta concentração de matéria orgânica e nutrientes nas ARS, quando não são corretamente manejados e tratados, pode causar grandes impactos sobre a biota do solo e sobre a água. A produção e disposição destes dejetos em áreas onde não se tem uma demanda por nutrientes suficientes têm causado a lixiviação e percolação de dejetos, apresentando em determinadas regiões altos índices de contaminação de recursos hídricos e do solo (KUNZ; HIGARASHI; OLIVEIRA, 2005).

Brandão *et al.* (2000) afirmaram que, como consequência do aumento da produção suinícola, houve o aumento do volume de dejetos produzidos por unidade de área, o que gerou problemas de manejo, armazenamento, distribuição, tratamento ou disposição no solo, conseqüentemente, houve aumento nos custos operacionais da atividade.

Matos *et al.* (1997) citaram que o uso incorreto dos dejetos suínos pode também trazer efeitos deletérios ao solo, como por exemplo, o entupimento dos macroporos, causando o selamento superficial, o que dificulta a infiltração da água e a troca de gases entre a atmosfera e o solo. Além disso, podem ocorrer salinização e poluição do solo e plantas com metais pesados e a contaminação do homem e dos animais por agentes patogênicos provenientes dos dejetos.

Seganfredo (2005) demonstrou, em trabalho no qual usou como referência uma bacia hidrográfica representativa das regiões suinícolas do Sul do Brasil, que, em função do número de animais por empreendimento e estrutura fundiária, a quantidade de dejetos é incompatível com a disponibilidade de terras aptas para o seu uso como fertilizante. Por

outro lado, foi demonstrado pelo mesmo autor que a diminuição dos excedentes de nutrientes nas rações poderá promover diminuições significativas nas quantidades de nutrientes excretados. Com isso, tanto o tratamento quanto a reciclagem na forma de fertilizante do solo será mais fácil.

Ayers e Westcot (1987) citaram que a agricultura é a atividade que demanda maior quantidade de água e pode tolerar águas de qualidade mais baixa que a indústria e o uso doméstico. Portanto, é na agricultura que podem ser encontradas as soluções dos problemas relacionados com os efluentes gerados em agroindústrias, como exemplo a suinocultura.

Barros, Siqueira e Moreira (2005) afirmaram que a forma de disposição e depuração de esgotos de animais sobre o solo tem sido apontada como alternativa barata e viável e tem por objetivo a redução dos custos de tratamento, reaproveitamento de nutrientes e melhoria das características físicas e químicas do solo.

A disposição de águas residuárias de animais no solo é muito utilizada no mundo, principalmente nos Estados Unidos e na Europa, tanto como técnica de tratamento por escoamento superficial quanto na fertilização de solos cultivados (FREITAS *et al.*, 2004). Konzen *et al.* (1997) verificaram que uma tonelada de adubo químico (fórmula 9-33-12 + ureia) equivale entre 55 e 60 t de águas residuárias, em relação à adubação recomendada para milho.

Oliveira *et al.* (2000) estudando a influência da aplicação de água residuária da suinocultura na capacidade de infiltração no solo, concluíram que o efluente provocou redução na capacidade de infiltração, devido ao aumento da concentração dos sólidos totais. Concluíram também que a concentração de sólidos totais desse efluente foi mais importante na redução da capacidade de infiltração do solo que os níveis de adsorção de sódio e de salinidade.

Para Izzo, Navari-Izzo e Quartacci (1991), atenção especial deve ser dada à quantidade de sais contidos nessas águas residuais, uma vez que aplicações sucessivas podem favorecer o processo de salinização. Além disso, o estresse salino constitui um dos mais sérios fatores limitantes do crescimento e produção das culturas, induzindo modificações morfológicas, estruturais e metabólicas nas plantas superiores.

A utilização de biodigestores é uma alternativa tecnológica para o gerenciamento dos dejetos de suínos, pois ela permite a agregação de valor ao resíduo mediante a utilização do biogás produzido em sistemas de geração de energia e calor (PERDOMO; OLIVEIRA; KUNZ *et al.*, 2003). Kuntz *et al.* (2004) salientaram que o biofertilizante (efluente) gerado no biodigestor não pode ser descartado diretamente nos corpos d'água, pois ainda apresenta alto potencial poluidor, dessa forma pode ser disposto no solo, desde que analisadas suas características físico-químicas para que não ocorra contaminação.

A ARS pode servir também como forma de repor umidade e de inocular micro-organismos em sistemas de bioestabilização (SUSZEK *et al.*, 2005).

Caovilla *et al.* (2005) verificaram a lixiviação de nutrientes provenientes de coluna de solo de área irrigada com água residuária da suinocultura e concluíram que a mobilidade mais significativa na coluna foi a do nitrato, seguida pelos sais totais e pelo potássio.

Matos, Febrer e Silva (2000) estudaram as características químicas de um composto orgânico com casca de frutos de cafeeiro e águas residuárias da suinocultura. Concluíram que a água residuária foi de fundamental importância como meio de fermentação junto às cascas do cafeeiro e que ao final do período de composição, o material orgânico produzido apresentou grande valor como fertilizante agrícola.

A matéria orgânica utilizada no solo afeta diretamente às suas características biológicas, pois atua como fonte de carbono, energia e nutrientes aos micro-organismos quimioheterotróficos e, pela mineralização do nitrogênio e do enxofre orgânico, atua como fonte de energia para os micro-organismos quimioautotróficos (SANTOS, 2008).

2.3 DEGRADAÇÃO DO GLIFOSATO NO SOLO

De acordo com Ueta *et al.* (1999), os sistemas biológicos têm a habilidade de crescer e se multiplicar, dependendo das suas características e das condições impostas pelo ambiente. Os autores relataram que o processo de modernização da agricultura, nos anos 1960, introduziu o emprego de variedades mais produtivas e dependentes de adubos químicos, uso intensivo de herbicidas, bactericidas, fungicidas, acaricidas, parasiticidas, inseticidas, a fim de aumentar os índices de produtividade, o que trouxe consequências adversas ao homem, pois estes agentes são nocivos ao homem e ao meio ambiente.

Para Costa *et al.* (2006), esta modernização deu origem a uma série de estudos sobre a diminuição ou mesmo a substituição de fertilizantes minerais, promovendo uma menor degradação do ecossistema e otimização dos recursos naturais. Os autores salientam ainda que qualquer material orgânico pode ser submetido à decomposição e tornar-se um fertilizante orgânico.

O mercado mundial de agroquímicos movimenta atualmente cerca de US\$ 30 bilhões e, aproximadamente, US\$ 50 bilhões em fertilizantes. O Brasil é o 5º maior consumidor de pesticidas, movimentando recursos da ordem de US\$ 2,5 bilhões e calcula-se que somente cerca de 0,1% atinge o alvo específico, enquanto os restantes 99,9% da aplicação têm potencial para se mover em diferentes compartimentos ambientais tais como o solo e as águas superficiais e subterrâneas (UETA *et al.*, 1999).

Lavorenti (1996) afirmou que a biodegradação de pesticidas ocorre em função da produção de enzimas por micro-organismos degradadores de pesticidas, as quais participam de uma série de reações, como: oxidação, redução, hidrólise, desalquilação, descarboxilação, hidroxilação, metilação, desalcoilação, etc.

Os processos de degradação biológica podem ocorrer em função de uma ou várias comunidades de micro-organismos do solo. Estes podem tanto utilizar os pesticidas como substratos (energia) ou a ação microbiana pode modificar a estrutura química do produto, sem fornecimento de energia para o crescimento (MONTEIRO, 1996). A microbiota presente no solo leva à destoxicação dos pesticidas aplicados e desta forma evita ou reduz o acúmulo destes produtos no solo, na água e nos alimentos (SIQUEIRA *et al.*, 1988).

A atividade microbiana é reconhecida como um dos fatores mais importantes na eliminação de produtos químicos no ambiente e se torna maior quando se acrescenta material vegetal ao solo (BOLLAG; LIU, 1990). Prata e Lavorenti (2000) ressaltaram que a adição de materiais orgânicos oxidados ou estabilizados ao solo, promove um aumento de sítios sortivos do solo, o que contribui com a maior sorção e formação de resíduos ligados de herbicidas.

Um estudo realizado pela USEPA (1995) concluiu que mais de 95% dos processos de biorremediação são empregados para descontaminação de solos e águas subterrâneas, e que a América do Norte é o maior mercado mundial na área de remediações, responsável por 35 a 40% do mercado.

Segundo Ueta *et al.*, (1999), um dos campos promissores da biotecnologia direciona-se para a biorremediação de sítios contaminados, empregando-se micro-organismos selecionados. Os autores também relatam que a biorremediação tem por objetivo inocular no solo micro-organismos com capacidade de metabolizar os resíduos tóxicos presentes no ambiente e que a técnica vem sendo desenvolvida com o objetivo de explorar a diversidade genética e microbiana para a transformação de contaminantes em produtos menos tóxicos que podem ser mineralizados.

Para Jacques *et al.* (2007), a biorremediação do solo pode ser limitada por vários fatores, entre eles, as condições do solo adequadas à atividade e à sobrevivência dos micro-organismos, umidade, temperatura, pH e concentrações de carbono no solo. Após o levantamento dos dados acima, os autores sugeriram cuidados na aplicação de nutrientes, para não resultar em aumentos dos custos e em prejuízos ao processo de biorremediação.

Souza e Coneglian (2007) estudaram a biodegradação do glifosato em solo de cultivo de cana-de-açúcar e constataram que os micro-organismos encontrados no solo estudado estavam adaptados à presença do herbicida e com capacidade de degradá-lo. Eberbach (1998) observou, em estudo sobre a biodegradação do glifosato, que o tempo de permanência depende do solo, variando de 6 a 9 dias para a parte não-adsorvida e de 222 a 835 para a parte adsorvida ao solo.

Souza *et al.* (1999) afirmaram que, dentre os processos biológicos, a degradação microbiana constitui o processo de maior importância na determinação da permanência dos herbicidas no solo. Estes autores estudaram também a biodegradação de glifosato e de imazapir em dois solos com diferentes texturas e submetidos a diferentes doses dos herbicidas e concluíram que a respiração microbiana aumentou na presença dos herbicidas e que a microbiota foi capaz de utilizar os herbicidas como fontes de carbono para seu crescimento.

3 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Laboratório de Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos da UNIOESTE, *campus de Cascavel/PR*, em duas etapas: na primeira, foram realizados ensaios de lixiviação utilizando-se colunas de acrílico contendo solo que foi contaminado com glifosato e água residuária da suinocultura; na segunda, o percolado destas colunas foi analisado em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), para que fossem obtidas as curvas de eluição do herbicida.

3.1 1ª ETAPA

As colunas empregadas são formadas de acrílico com 5,5 cm de diâmetro interno e 30 cm de comprimento. Também foi utilizada uma bomba peristáltica, para manter o fluxo constante e com pressão mínima, de acordo com as Figuras 2, 3 e 4, sendo que a última figura representa a estrutura do ensaio de lixiviação.



Figura 2 - Coluna utilizada no experimento - vista lateral.



Figura 3 - Esquema da estrutura do ensaio de lixiviação.

O solo utilizado nas colunas é classificado como Latossolo Vermelho distroférrico de textura argilosa, com cobertura de pastagem (EMBRAPA, 1999). Foram utilizados somente os 20 cm superficiais. Primeiramente, o solo foi seco ao ar e peneirado em peneira de 2 mm. Em seguida, realizou-se a caracterização física e química do solo, de acordo com métodos empregados pela EMBRAPA (1997) antes e após o experimento. Os dados referentes ao solo antes do experimento são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Características físicas, químicas e granulométricas do solo antes do experimento

(continua)

PARÂMETRO	UNIDADE	VALOR
Cálcio	Cmol _c . dm ⁻³	4,16
Magnésio	Cmol _c . dm ⁻³	1,31
Potássio	Cmol _c . dm ⁻³	1,03
Alumínio	Cmol _c . dm ⁻³	0,00
H+ Alumínio	Cmol _c . dm ⁻³	4,61
Soma de Bases	Cmol _c . dm ⁻³	6,50
CTC	Cmol _c . dm ⁻³	11,11
Carbono	g.dm ⁻³	13,26
Matéria Orgânica	g.dm ⁻³	22,81
Sat. Alumínio	%	0,00
Sat. Bases	%	58,51
Areia	%	15,00
Silte	%	25,00
Argila	%	60,00

(conclusão)

Fósforo	mg. dm ⁻³	1,65
Ferro	mg. dm ⁻³	27,89
Manganês	mg. dm ⁻³	27,85
Cobre	mg. dm ⁻³	11,81
Zinco	mg. dm ⁻³	2,40
pH CaCl ₂	-	5,70
Densidade aparente	g. cm ⁻³	1,06
Densidade de partículas	g. cm ⁻³	1,97
Porosidade	cm ⁻³ . cm ⁻³	0,47
Volume de poros	mL	331,11

Para o experimento, coletou-se água residuária da suinocultura (ARS) em lagoa de estabilização de uma pocilga, que faz parte de um sistema de tratamento e recebe efluente de biodigestor. Para sua caracterização foram determinados os seguintes parâmetros: pH (método potenciométrico); DQO (espectrofotometria); carbono orgânico (digestão); zinco, cobre, nitrogênio, fósforo, potássio (espectrofotometria de absorção atômica); sólidos totais, fixos, voláteis e sedimentáveis (gravimetria), de acordo com metodologia de APHA, AWWA & WEF (1998). Os dados da ARS são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Características físico-químicas da água residuária da suinocultura

PARÂMETRO	UNIDADE	VALOR
Sólidos totais	mg. L ⁻¹	2649,50
Sólidos fixos	mg. L ⁻¹	1573,00
Sólidos voláteis	mg. L ⁻¹	1076,50
DBO	mg. L ⁻¹	1333,30
DQO	mg. L ⁻¹	2500,00
pH	-	7,60

Foram considerados 4 tratamentos:

- T1 = Solo estéril + ARS;
- T2 = Solo não estéril + AD;
- T3 = Solo não estéril + ARS;
- T4 = Solo estéril + AD.

Em que:

- ARS = água residuária da suinocultura;
- AD = água destilada.

Os tratamentos foram montados desta forma para verificar a existência de interação entre micro-organismos, matéria orgânica e o herbicida e analisar as possíveis diferenças de comportamento entre os tratamentos.

Para a montagem das colunas de solo, as amostras foram sendo colocadas aos poucos, em pequenas camadas, até preencher toda a coluna. Após o preenchimento foi adicionado 5 mL de glifosato (480 g e.a. ha⁻¹) e por fim 300 mL de ARS ou AD, dependendo do tratamento.

O glifosato foi adicionado antes da incubação para que possíveis efeitos dos micro-organismos sobre o herbicida sejam identificados. As colunas foram montadas, uma em cada dia, e incubadas por 7 dias, em estufa BOD a 23 °C. Estas condições possibilitam o desenvolvimento de micro-organismos adaptados ao meio. Após a incubação foi realizado o ensaio de lixiviação.

Objetivando expulsar o ar contido nos microporos de solo, realizou-se o umedecimento das colunas de solo por capilaridade, a partir da base de cada coluna, com solução de 0,01 mol L⁻¹ de CaCl₂ com a finalidade de evitar eventual desestabilização estrutural do solo (CORRÊA *et al.*, 1999).

Saturadas as colunas e comprovada a condição de fluxo desejada, com o auxílio da bomba peristáltica, iniciou-se o ensaio de lixiviação. O fluxo estabelecido foi de 5 mL.min⁻¹ e o tempo de lixiviação de 4 horas e 40 minutos, o que representa 4 vezes o volume de poros. O total de água potável tratada utilizada foi de 1,4 L, sendo que foram coletadas 70 amostras de cada tratamento, cada uma destas contendo 20 mL.

O monitoramento do percolado por meio das colunas teve início com a primeira gota lixiviada em sua extremidade inferior, sendo o tempo de coleta estimado pelo fluxo estabelecido. As amostras foram coletadas por um coletor de frações, em frascos com numeração sequenciada e acondicionadas em congelador para posterior quantificação por CLAE.

3.2 2ª ETAPA

A metodologia utilizada no ensaio cromatográfico foi a de Morlier e Tomkins (1997). As análises da CLAE foram efetuadas em equipamento¹ Shimadzu modelo CBM 20A, contendo bomba injetora manual LC 20AT e fase móvel com fluxo 2,3 mL.min⁻¹. O injetor apresenta capacidade de 20 µL. Utilizou-se também o detector ultravioleta SPD 20A, no comprimento de onda de 195 nanômetros. A coluna utilizada foi de troca aniônica, COLUMN SAX 1, Supelco.

Preparou-se a fase móvel em balão volumétrico dissolvendo-se 0,8437 g de fosfato monobásico de potássio (SPECTRUM) em 960 mL de água destilada filtrada. Em seguida foram adicionados 40 mL de metanol (TEDIA). Utilizando-se um peagâmetro, ajustou-se o pH em torno de 2,1 com ácido fosfórico (SPECTRUM) 85%.

1. As citações neste trabalho de marcas e modelo de produtos e equipamentos não constituem recomendação comercial por parte do autor, somente a correta descrição dos dados da pesquisa.

As soluções padrão 0,2, 0,4 e 0,6% de glifosato foram preparadas em balão volumétrico pesando-se 0,23, 0,46 e 0,70 µL de glifosato, diluídas em 100 mL da fase móvel.

Os cálculos foram determinados utilizando-se a análise de regressão, conforme a Equação 2:

$$Pg = mx + b \quad (2)$$

Em que:

- Pg = área do pico de glifosato na solução de glifosato padrão;
- m = declive da linha de regressão;
- x = concentração de glifosato na solução de glifosato padrão (%);
- b = intercepto da linha de regressão.

O cálculo da concentração de glifosato (%), na formulação de pesticidas, foi obtido conforme definido pela Equação 3:

$$Glifosato(\%) = \frac{(Ps - b) \times V}{m \times W} \quad (3)$$

Em que:

- Ps = área do pico do glifosato da amostra teste;
- V = volume utilizado para diluir a amostra, mL;
- W = peso da amostra teste.

Para avaliação da metodologia, seguiram-se as recomendações da AOAC (2003), observando-se a linearidade. A linearidade do método foi determinada pela análise em triplicata de misturas padrão em três diferentes concentrações, construindo-se a curva analítica e calculando-se o coeficiente de regressão linear (R^2) pelo método dos mínimos quadrados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CROMATOGRAFIA

Utilizando-se os padrões de glifosato nas concentrações 0,2; 0,4 e 0,6%, foi construída uma curva de calibração, por análise de regressão. A partir de então foi possível calcular os dados de concentração do glifosato, quando este se mostrou presente (Figuras 4 e 5).

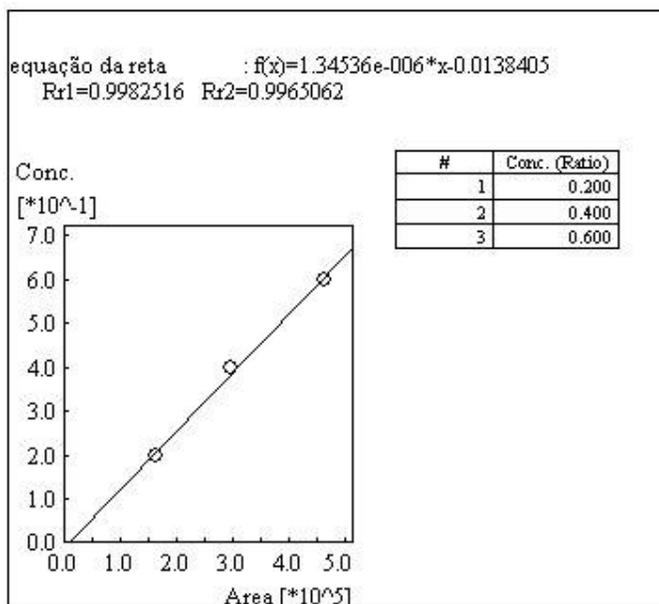


Figura 4 - Curva de calibração do glifosato.

Os coeficientes de regressão linear obtidos pelo método dos mínimos quadrados foram maiores que 0,9965. Os valores estão de acordo com o proposto para validação de metodologias analíticas, segundo a ANVISA que estabelece valor mínimo de 0,98.

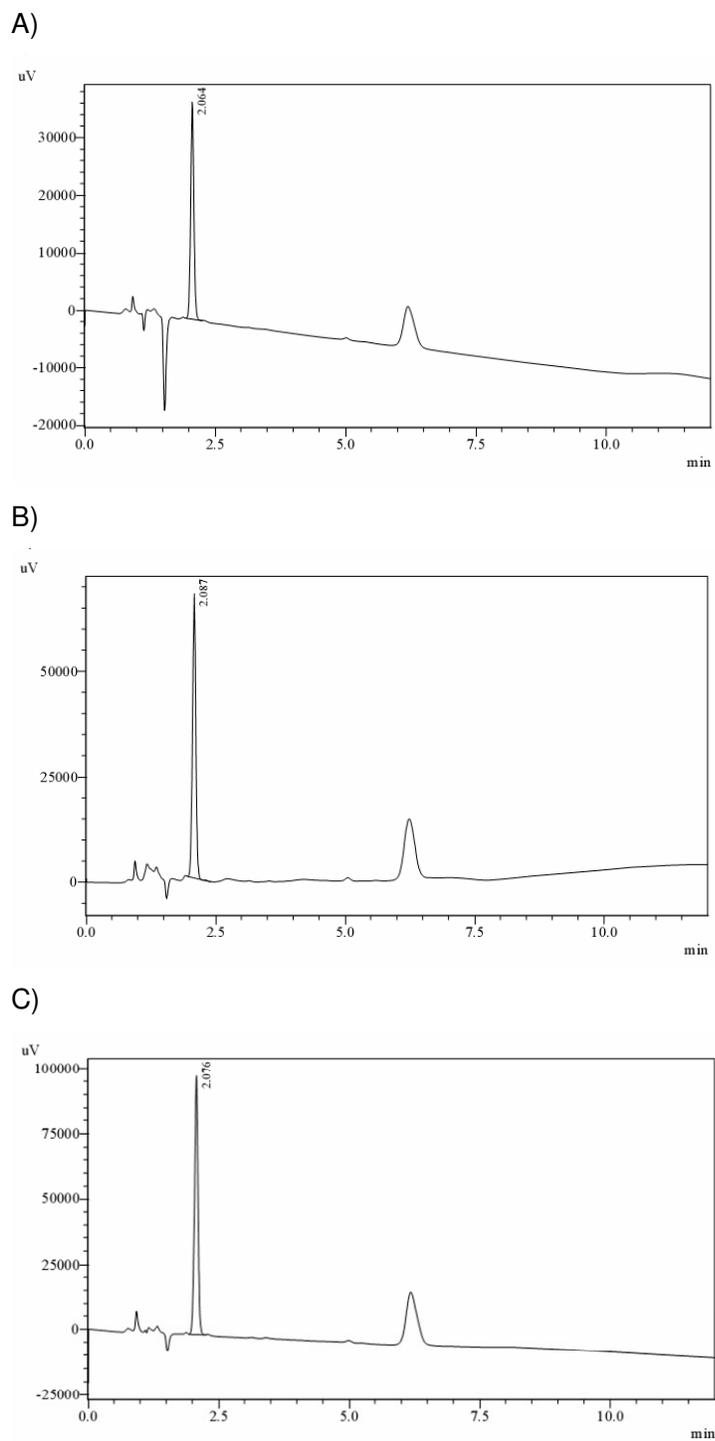


Figura 5 - Cromatogramas: A) 0,2 % glifosato; B) 0,4 % glifosato; C) 0,6 % glifosato.

Para a avaliação dos resultados foram utilizadas a 1^a, 33^a e 69^a amostras, para representar o início, meio e fim do ensaio de lixiviação. Percebeu-se a ausência de glifosato nas amostras do ensaio de lixiviação, como pode ser observado das Figuras 7 a 10.

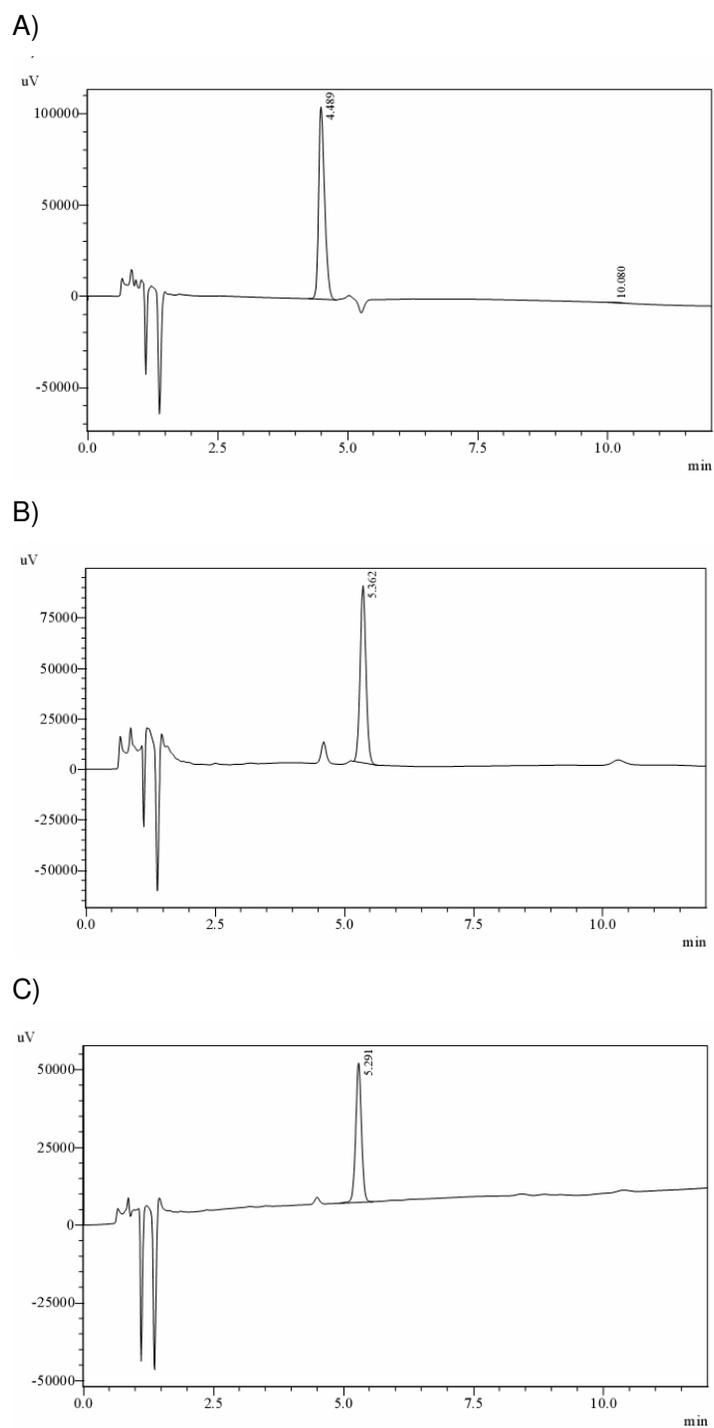


Figura 6 - Cromatogramas do tratamento 1: A) 1^a amostra; B) 33^a amostra; C) 69^a amostra.

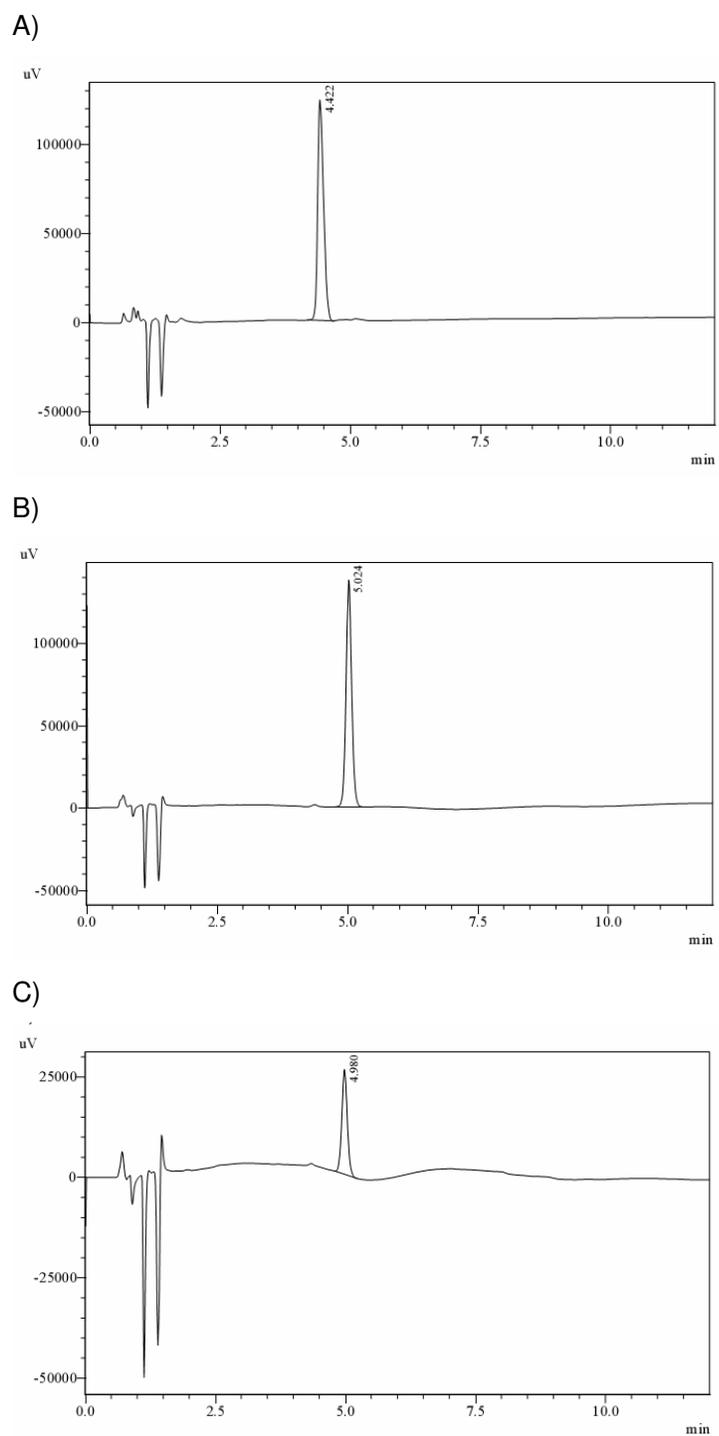


Figura 7 - Cromatogramas do tratamento 2: A) 1^a amostra; B) 33^a amostra; C) 69^a amostra.

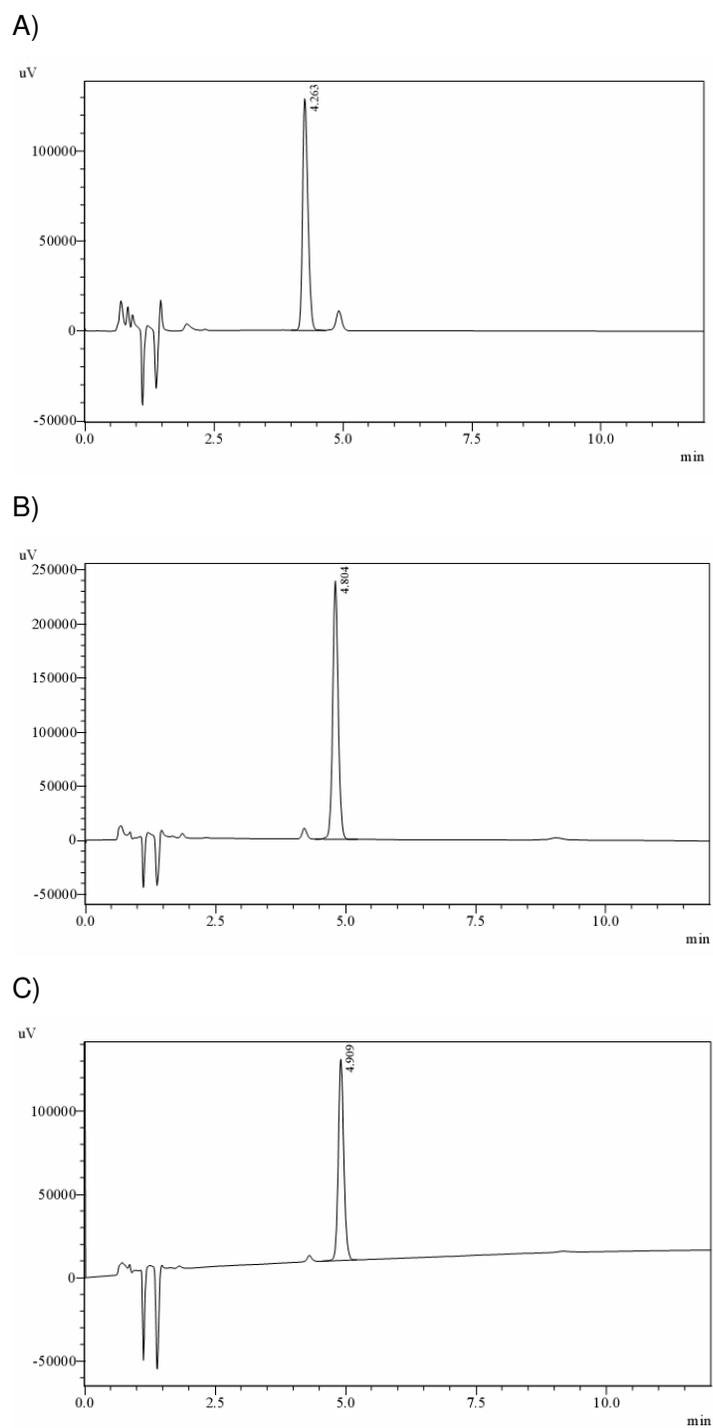


Figura 8 - Cromatogramas do tratamento 3: A) 1^a amostra; B) 33^a amostra; C) 69^a amostra.

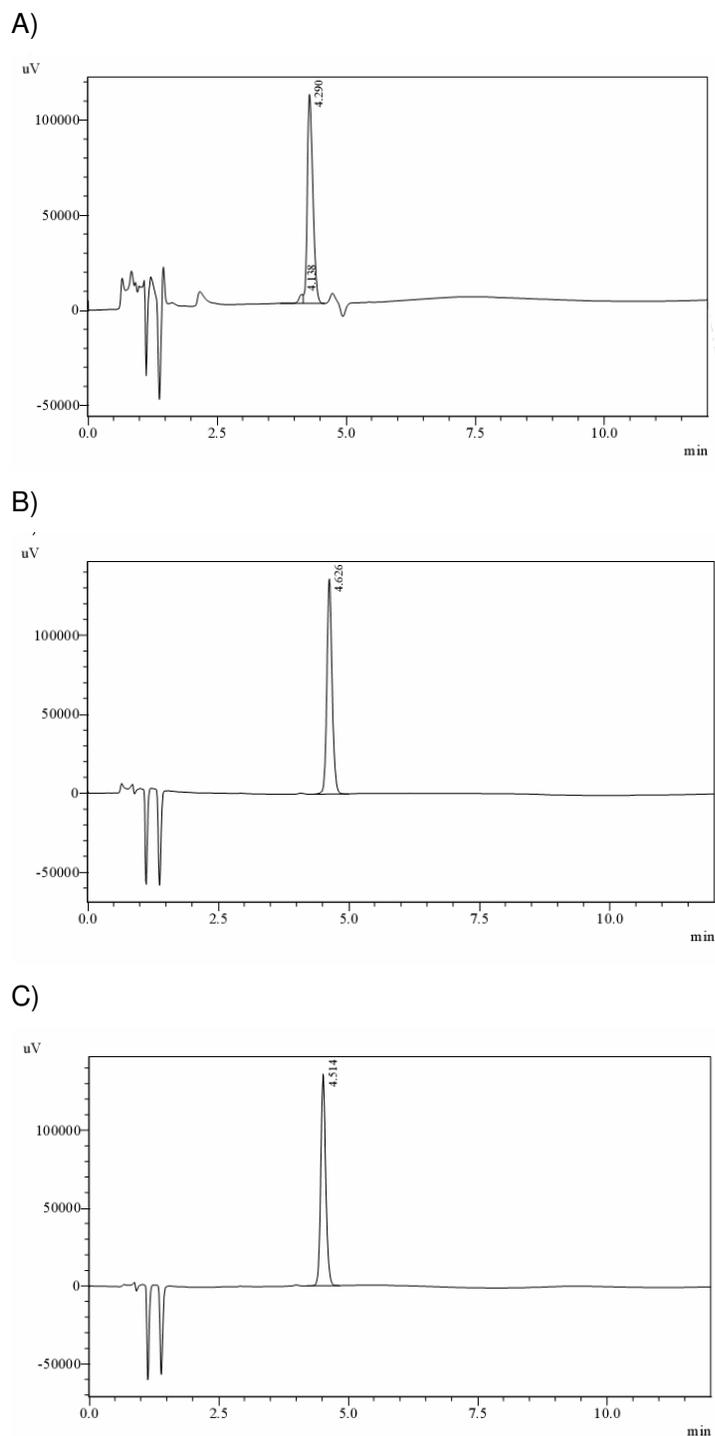


Figura 9 - Cromatogramas do tratamento 4: A) 1^a amostra; B) 33^a amostra; C) 69^a amostra.

Detectou-se nas primeiras amostras de cada tratamento que há um pico em torno de 4 minutos, que se refere à solução de CaCl_2 , utilizada para saturar as colunas antes de cada ensaio de lixiviação. Supõe-se que seja o cloreto, pois este pico está presente apenas

no início do ensaio de lixiviação e decresce no decorrer do tempo (Figura. 9). A partir da segunda amostra representada nos tratamentos percebeu-se um único pico, próximo aos 5 minutos. Em todas as outras amostras este pico continua presente, até o término do ensaio de lixiviação. Como foi utilizada água potável tratada no ensaio, esta também foi analisada na CLAE. Na Figura 12, observa-se que o pico está próximo ao encontrado nas amostras lixiviadas, o que sugere que seja um íon presente na água utilizada.

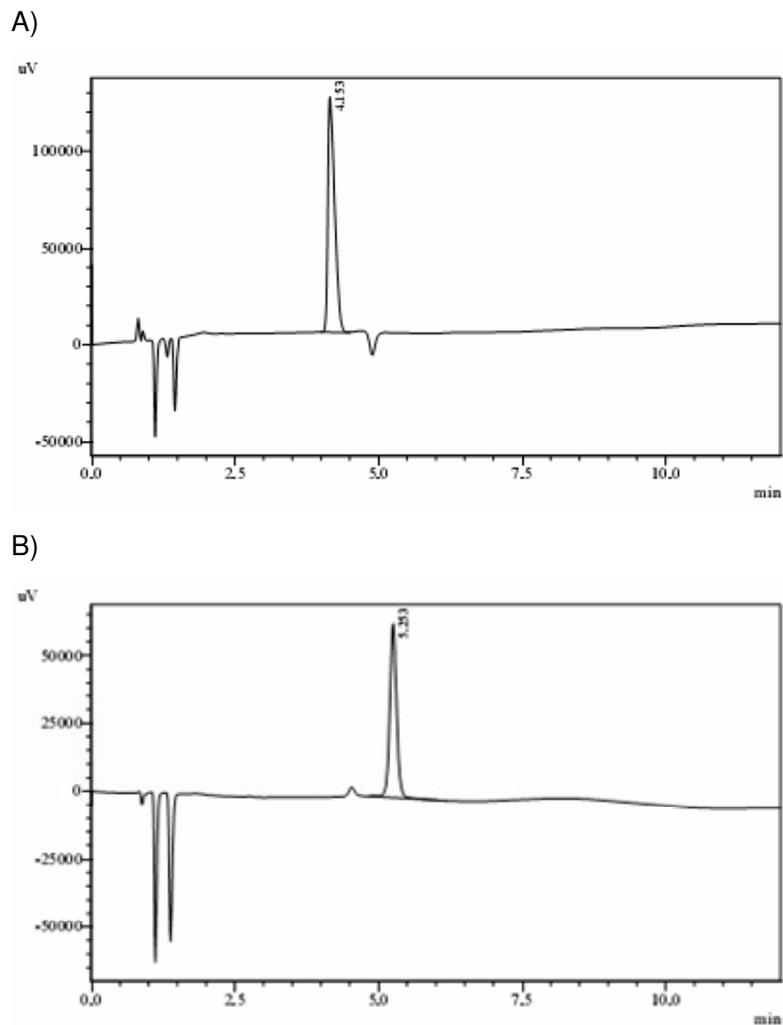


Figura 10 - Cromatogramas: A) CaCl₂; B) Água potável tratada.

A ausência de glifosato provavelmente ocorreu, pois este tem a capacidade de ficar adsorvido na matriz coloidal do solo ou apresenta comportamento de resíduo-ligado. Os dados obtidos concordam com o trabalho de Souza (1998) que avaliou a lixiviação de glifosato (1,44 kg ha⁻¹) aplicado em superfície das colunas de solo avaliada a 1, 5, 10, 15 e 30 cm e com diâmetro aproximado de 10 cm em dois tipos de solo (franco arenoso e argiloso). Souza também não observou qualquer deficiência no desenvolvimento das

plantas, e que o glifosato sofreu forte retenção na matriz coloidal do solo, responsável pela inativação do produto.

Os dados do presente trabalho podem ser comparados com os obtidos por Araújo *et al.* (2003), que trabalharam com a biodegradação do glifosato em dois solos diferentes e verificaram que a adsorção do herbicida às partículas de solo dificultava a sua degradação destes micro-organismos. Esta mineralização mais lenta pode ser um fator importante, pois o glifosato adsorvido permanece inativo até sua total degradação. Isto também significa indisponibilidade para absorção radicular da molécula das plantas. Amarante Jr *et al.* (2002) cita que o glifosato é prejudicial para micro-organismos do solo. Este pode ser outro indicativo que o herbicida tenha ficado adsorvido, pois os micro-organismos podem ter sido prejudicados pela concentração de glifosato utilizada ou pela falta de um tempo de adaptação destes ao meio contaminado.

Vieira (2005) observou que os óxidos de ferro e alumínio interferem na sorção de pesticidas ao solo, que os hidróxidos de ferro sorvem mais herbicida que os hidróxidos de alumínio e que estes se encontram presentes em grande quantidade nos solos brasileiros, principalmente em latossolos, que é o caso do solo utilizado neste experimento.

Outra explicação para a adsorção do glifosato no solo pode ser a possibilidade do grupo fosfonato [R-PO(OH)₂] do composto ter a habilidade de formar complexos fortes com metais. Todos os processos de adsorção, fotodegradação e biodegradação dos fosfonatos são modificados pela presença de íons metálicos, devido à formação de complexos solúveis e não-solúveis (COUTINHO; MAZO, 2005).

Prata *et al.* (2001) verificaram a extensão do efeito de níveis crescentes de fósforo no solo na sorção e dessorção do glifosato em solos com diferentes atributos mineralógicos. Os solos utilizados foram: Nitossolo Vermelho eutroférico, Latossolo Amarelo ácrico e Gleissolo. Os resultados obtidos detectaram a competição do glifosato com o fósforo pelos sítios de sorção específicos no solo, mas esta competição somente é importante quando os níveis de fósforo ultrapassam 1000 mg .dm⁻³. Ainda em relação ao fósforo, Liu, McLean e Sookdeo (1991) detectaram que muitos micro-organismos utilizam a molécula de glifosato como fonte deste nutriente, quando ele não é encontrado no meio. Como no solo utilizado neste experimento existia um nível considerável de fósforo, há a possibilidade de os micro-organismos não terem degradado o glifosato inicialmente.

Cassamassimo (2005) avaliou a dissipação e mobilidade dos herbicidas oxifluorfen e glifosato em um solo manejado no sistema de cultivo mínimo e florestado com *Eucalyptus grandis*. Obteve como resultados que a meia-vida do glifosato sem serapilheira foi de 10 dias e no solo sob serapilheira 47 dias. Sua lixiviação no solo sob serapilheira foi 36% menor do que no solo sem serapilheira. Isto sugere que, quando adicionada matéria orgânica no solo, o herbicida apresenta menores riscos de contaminação e isto é importante para que não ocorra contaminação de águas subterrâneas.

Detecta-se também, neste trabalho, pela análise dos cromatogramas que os tratamentos comportaram-se de forma semelhante, não diferindo em relação à adição de ARS. Isto pode ser explicado pelo fato de que a matéria orgânica exerce papel secundário na sorção do glifosato, concordando com Prata *et al.* (2000), para quem o glifosato apresenta maior afinidade com os óxidos de Fe e Al. Neste caso, deve-se considerar também a baixa quantidade de água residuária aplicada. Em outro trabalho, os mesmos autores observaram que a adsorção foi extremamente elevada em solos com diferentes atributos mineralógicos e teores contrastantes de matéria orgânica. O mesmo experimento determinou que a retenção de glifosato continuou alta, mesmo após a eliminação da matéria orgânica num solo com baixa capacidade de adsorção de fosfato. Este fato é uma evidência de que a molécula apresenta vários mecanismos de ligação, podendo ligar-se a fração oxídica do solo como ser adsorvida eletrostaticamente aos minerais de argila e à matéria orgânica ou mesmo pela formação de pontes de hidrogênio com a própria matéria orgânica do solo (PRATA *et al.*, 2004).

Segundo Prata e Lavorenti (2000), quando qualquer material orgânico é adicionado ao solo em que foi aplicado algum tipo de herbicida, este material pode influenciar de duas maneiras no comportamento da molécula: aumentando a sorção do herbicida, indisponibilizando-o ou ativando a microbiota do solo, promovendo um aumento de sua degradação, concordando com Bollag e Liu (1990) que afirmam que a atividade microbiana é maior quando são adicionados materiais vegetais além de nutrientes. Assim, a transformação microbiológica poderia estar ocorrendo pelo processo de co-metabolismo, em que a molécula é degradada sem que sejam aproveitados o carbono e a energia, oriundos da sua degradação, pelos micro-organismos.

Fay e Silva (2004) concluíram que a matéria orgânica interfere em todos os processos sortivos que possam ocorrer com os herbicidas no solo. Sua presença aumenta a solubilidade de vários pesticidas devido à partição destes na matéria orgânica.

Em relação à meia-vida, não foi possível detectar a presença do metabólito AMPA nas amostras analisadas. Galli e Montezuma (2005) demonstram que em Argissolo Vermelho-amarelo a meia-vida do glifosato foi de 8 a 9 dias e que o mesmo se observou em Latossolo argissolo, concordando com Araújo *et al.* (2003)

Devido à grande quantidade de água utilizada no ensaio de lixiviação, a molécula de glifosato pode ter sido modificada pela adição de cátions, pois o glifosato apresenta cargas negativas, atraindo cargas positivas, substituição de íons hidrogênio ou união de hidroxilas formando água. Desta forma, não seria possível a identificação na cromatografia, uma vez que quando uma molécula perde um único elemento torna-se diferenciada, perdendo suas funções e potencial poluidor.

Vieira (2005) cita que a ligação carbono-fósforo é quimicamente estável, porém os micro-organismos presentes no solo possuem habilidade enzimática de clivar a ligação e

liberar o fosfato inorgânico. Cita também que a sorção herbicida-matéria orgânica é mais estável do que aquela resultante da ligação com componentes minerais do solo. Esta afirmação indica que o solo estudado apresenta uma menor tendência geral de lixiviação de herbicidas, uma vez que apresenta alto teor de matéria orgânica. E isto é importante, pois, dessa forma, existe menor risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas.

As camadas superficiais do solo geralmente possuem maior teor de carbono orgânico e quantidade de micro-organismos quando comparadas às camadas inferiores. Pode-se concluir desta forma que há uma tendência dos pesticidas se movimentarem através das camadas superficiais mais rápido e a degradação apresentar uma taxa decrescente de acordo com o aumento da profundidade (GALLI; MONTEZUMA, 2005).

Vieira (2005) conclui que a adsorção também é influenciada pela alta concentração de óxidos de ferro, matéria orgânica e capacidade de troca de cátions (CTC), concordando com Meurer (2000) que cita que em solos desenvolvidos em condições tropicais e subtropicais, predominam argilominerais 1:1 (caulinita) e ocorrem elevados teores de óxidos de ferro e alumínio, o que resulta em baixa (CTC). Vieira (2005) afirma também que a alta concentração de argila contribui para uma maior retenção de pesticidas no solo, o que está de acordo com os resultados obtidos neste trabalho, uma vez que o solo apresenta 60% de argila.

O teor de umidade está diretamente ligado à degradação de pesticidas no solo, pois influencia a proliferação dos micro-organismos e de suas atividades, o que, por sua vez, interfere na adsorção de pesticidas. O aumento da umidade do solo acarreta diminuição na aeração do solo, propiciando um aumento da população de micro-organismos anaeróbios que no processo de degradação dos pesticidas podem levar a uma inversão na ordem de persistência destes (pesticidas organoclorados, que em condições aeróbias teriam maior persistência quando comparados com os organofosforados, passam a ser menos persistentes) (FAY; SILVA, 2005).

Coutinho e Mazo (2005) afirmam que a adsorção do glifosato em solos contendo teores elevados de matéria orgânica e argila ocorre muito mais rapidamente que a degradação microbiológica, sendo que a perda da atividade herbicida é devida principalmente à formação de complexos metálicos. Esses autores explicam que os complexos de glifosato-cobre são muito estudados, devido à importância do íon cobre para plantas e animais. Além disso, esse íon se liga a proteínas, formando metaloproteínas e, também, porque a sua concentração vem aumentando gradativamente com o uso de fungicidas, fertilizantes e descarte inadequado de esgotos. A presença de cobre no solo utilizado leva a crer que possa ter ocorrido a formação de complexos, dificultando a lixiviação do herbicida.

Adicionalmente à complexação de metais por substâncias húmicas, a diminuição da toxidez de elementos tóxicos e o aumento da disponibilidade de micro-organismos são muito

influenciados pela presença de ácidos orgânicos de baixo peso molecular na solução do solo. Em relação aos micro-organismos, a formação de complexos com compostos orgânicos reduz a possibilidade da precipitação como óxidos do solo. Dessa forma, a complexação (quelação) de Zn e Cu por ácidos orgânicos de baixo peso molecular aumenta a sua disponibilidade, pois o quelato torna-se uma forma de depósito de elementos (SANTOS, 2008).

4.2 ANÁLISE DO SOLO

Os resultados obtidos pela análise do solo são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Análise do solo dos tratamentos após o experimento

PARÂMETRO	TRATAMENTO			
	T1	T2	T3	T4
Cálcio (Cmol _c . dm ⁻³)	4,83	5,15	4,63	4,41
Magnésio (Cmol _c . dm ⁻³)	1,27	1,30	1,15	1,07
Potássio (Cmol _c . dm ⁻³)	1,12	0,84	0,96	0,72
Alumínio (Cmol _c . dm ⁻³)	0,00	0,00	0,00	0,00
H+ Alumínio (Cmol _c . dm ⁻³)	2,95	4,61	3,18	3,97
Soma de Bases (Cmol _c . dm ⁻³)	7,22	7,29	6,74	6,20
CTC (Cmol _c . dm ⁻³)	10,17	11,90	9,92	10,17
Carbono (g. dm ⁻³)	14,82	15,47	14,82	13,26
Matéria Orgânica (g. dm ⁻³)	25,49	26,61	25,49	22,81
Sat. Alumínio (%)	0,00	0,00	0,00	0,00
Sat. Bases (%)	70,99	61,26	67,94	60,96
Ferro (mg. dm ⁻³)	98,11	77,85	97,84	88,95
Manganês (mg. dm ⁻³)	257,00	151,73	185,15	246,76
Cobre (mg. dm ⁻³)	17,17	16,40	17,26	16,81
Zinco (mg. dm ⁻³)	4,62	3,64	4,15	3,35
Fósforo (mg. dm ⁻³)	9,29	4,89	7,04	4,46
pH CaCl ₂	6,30	5,50	6,20	5,80

De acordo com os dados da Tabela 3, pode-se verificar que não houve retenção de cátions, observando-se as análises inicial e final do solo, principalmente para os teores de potássio, que é um elemento com grande mobilidade em colunas do solo. Este fato pode ser explicado pela característica principal do solo utilizado no experimento, que é a grande quantidade de argila presente na sua composição. Argilas 1:1 têm como característica baixa capacidade de retenção de cátions, o que indica grande possibilidade de lixiviação de nutrientes ou elementos tóxicos para águas subterrâneas, o que está de acordo com a afirmação de Silva (2008), que em solos tropicais e subtropicais a manutenção ou o aumento dos teores de matéria orgânica é fundamental na retenção dos nutrientes e na diminuição de sua lixiviação.

Outra questão importante refere-se à quantidade de água potável tratada utilizada no ensaio de lixiviação em relação à água residuária. Utilizou-se, aproximadamente, 5 vezes mais água tratada (1400 mL) que ARS 300 (mL). Todo esse volume tem potencial de lixiviar os nutrientes, uma vez que a quantidade de matéria orgânica não era muito representativa, e a sua principal função é manter adsorvidos os nutrientes nos colóides de solo ou mesmo nos próprios compostos orgânicos.

Em relação à matéria orgânica, percebe-se um aumento da análise inicial para a final. Este fato se deve aos micro-organismos presentes tanto no solo quando na água residuária da suinocultura que, ao morrerem ou liberarem materiais citoplasmáticos, contribuíram com o aumento de materiais orgânicos e minerais componentes do seu metabolismo. O solo utilizado também já apresentava uma boa quantidade de nutrientes e matéria orgânica, pois era coberto por pastagens. Assim, percebe-se que a influência da ARS foi prejudicada.

Siqueira *et al.* (1988) explicam que muitos produtos químicos usados na agricultura podem causar impacto, sobre a população de micro-organismos do solo. Na maioria dos casos a microbiota se recupera rapidamente, podendo inclusive retornar a níveis superiores ao original. Isto pode ser explicado da seguinte maneira: o material celular dos micro-organismos mortos torna-se substrato prontamente disponível para os sobreviventes ou invasores que, por não sofrerem competição, proliferam rapidamente. Os resíduos do pesticida aplicado podem servir como fonte de carbono, energia e nutrientes orgânicos para os sobreviventes e o produto aplicado, geralmente, promove modificações físicas, químicas e físico-químicas no solo, favorecendo a proliferação microbiológica.

De acordo com os dados obtidos neste trabalho, pode-se concordar com Amarante *et al.* Jr (2002) e Galli e Montezuma (2005) que afirmam que o glifosato representa reduzido impacto ambiental, degradado por micro-organismos tanto no solo quanto na água, no solo é fortemente retido como resíduo-ligado, adsorvido; na água é altamente solúvel, sendo a volatilidade e evaporação insignificantes. Os autores acima afirma também que o glifosato apresenta propriedades muitas características e estas dificultam seu monitoramento em amostras ambientais, embora em amostras biológicas e vegetais sua extração tenha sido realizada com maior facilidade.

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que:

1. A água residuária da suinocultura, na quantidade utilizada neste trabalho, não influenciou a dinâmica do herbicida glifosato em Latossolo Vermelho Distroférico.
2. O herbicida glifosato não apresenta mobilidade suficiente para contaminar águas subterrâneas, no tipo de solo estudado, desde que o perfil de solo seja de 30 cm ou mais.

6 SUGESTÕES PARA NOVAS PESQUISAS

Uma sugestão para trabalhos futuros é realizar este mesmo experimento, utilizando diferentes profundidades de solo para realizar os testes de lixiviação, por exemplo, colunas de 10, 15, 20, 25, 30, 35 cm e, ainda, variar as concentrações de água residuária. Desta forma poderia ser realizado um monitoramento mais detalhado do deslocamento do glifosato e a sua influência nos mecanismos de sorção e degradação.

A análise do glifosato por meio do espectro de massa não foi delineada como objetivo desta pesquisa, mas também pode vir a ser um trabalho futuro importante.

Enfim, não se sabe muito sobre o deslocamento miscível do glifosato em colunas de solo com adição de materiais orgânicos, o que não só justifica este trabalho como, pelos resultados obtidos, revela o enorme campo de trabalho que existe para explicar o que ocorre nos diversos ambientes com os inúmeros pesticidas aplicados.

REFERÊNCIAS

AMARANTE JR, O. P.; SANTOS, T. R.; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L. Glifosato: propriedades, usos, toxicidade e legislação. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 589-593, 2002.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION – AWWA; WATER ENVIRONMENT FEDERATION - WEF. **Standart methods for examination of water and wastewater**. 20th ed. Washington, US: APHA, AWWA, WEF, 1998. 1325 p.

ANAMI, M. H.; SAMPAIO, S. C.; SUSZEK, M.; DAMASCENO, S.; QUEIROZ, M. M. F. Deslocamento miscível de nitrato e fosfato proveniente de água residuária da suinocultura em colunas de solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 12, p. 75-80, 2008.

ANAMI, M. H.; SAMPAIO, S. C.; SUSZEK, M.; FRIGO, E. P. Lixiviação de nitrato e fosfato proveniente de água residuária da suinocultura tratada em sistema de lagoas. **Irriga**, Botucatu, v. 12, p. 192-201, 2007.

ANDRIOLI, A. A. O Roundup, o câncer e o crime do “colarinho verde”. **Revista Espaço Acadêmico**, Maringá - PR, n. 51, ago. 2005. ISSN 1519.6186. Disponível em: <http://www.espacoacademico.com.br/051/51andrioli.htm>. Acesso em: 15 de janeiro de 2009.

ARAÚJO, A. S. F. **Biodegradação, extração e análise de glifosato em dois tipos de solos**. 2002. 72 f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

ARAÚJO, A. S. F.; MONTEIRO, R. T. R.; ABAKERLI, R. B.; SOUZA, L. S. Biodegradação de glifosato em dois solos brasileiros. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p. 123-129, jan./dez. 2003.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. - A. O. A. C. **Official methods of analysis of AOAC international**, 17th ed. Arlington: Association of Official Analytical Chemists:, 2003. Apêndice E.

AYERS, R. S.; WESTCOT, D. W. **La calidad del agua en la agricultura**. Roma: FAO, 1987. 174 p.

BARRIUSO, E.; HOUOT, S.; SERRA-WITTING, C. Influence of compost addition to soil in the behavior of herbicides. **Pesticide Science**, London, v. 49, p. 65-75, 1997.

BARROS, I. C. T.; SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S. Avaliação agronômica de um biofóssido industrial para a cultura do milho. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 40, p. 261-269, mar. 2005.

BAUMGARTNER, D.; SAMPAIO, S. C. ; SILVA, T. R.; BOAS, M. A. V. Reúso de águas residuárias da piscicultura e da suinocultura na irrigação da cultura da alface. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 27, p. 152-163, 2007.

BOLLAG, J. M.; LIU, S. Y. Biological transformation process of pesticides. In: CHENG, H. H. (Ed.) *Pesticides in the soil environment: process, impacts and modeling*. Madison: **Soil Science Society of America**, 1990. p. 169-211.

BÖRJESSON, E.; TORTESSON, L. New methods for determination of glyphosate and (aminomethyl) phosphonic acid in water in soil. **Journal of Chromatography**, Amsterdam, v. 88, p. 207-216, 2000.

BOSCO, T. C.; IOST, C.; SILVA, L. N.; CARNELOSSI, C. F.; EBERT, D. C.; SCHREINER, J. S.; SAMPAIO, S. C. Utilização de água residuária de suinocultura em propriedade agrícola estudo de caso. **Irriga**, Botucatu, v. 13, p. 139-144, 2008.

BRANDÃO, V. S.; MATOS, A. T.; MARTINEZ, M. A.; FONTES, M. P. P. Tratamento de águas residuárias da suinocultura utilizando-se filtros orgânicos. **R. Bras. Eng Agríc. Ambiental**, Campina Grande, v. 4, n. 3, p. 327-333, 2000.

BURNS, A. J. Liquid Chromatographic Determination of Glyphosate Technical and Its Formulation: Collaborative Study. **Journal of Association Official Analytical Chemists**, Luling, LA, USA, v. 66, n. 5, p. 1214-1219, 1983.

CAOVILLA, F. A. F.; SAMPAIO, S. C.; PEREIRA, J. O.; BOAS, M. A. V.; FIGUEIREDO, A. C. Lixiviação de nutrientes provenientes de águas residuárias em colunas de solo cultivado com soja. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 9, p. 283-287, 2005. (Suplemento).

CASSAMASSINO, R. E. **Dissipação e mobilidade dos herbicidas glifosato e oxifluorfen em um solo manejado no sistema de cultivo mínimo e florestado com *Eucalyptus Grandis***. 2005. 63 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB. **Soja - Brasil**: Série histórica de área plantada. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/download/safra/SojaSerieHist.xls>. Acesso em: 05 abr. 2008.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução nº 357**, 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/conama>>. Acesso em: 12 jul. 2008.

CORBERA, M.; HIDALGO, M.; SALVADÓ, V.; WIECZOREK, P. P. Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in natural water using the capillary electrophoresis combined with enrichment step. **Analytica Chimica Acta**, Opole, v. 540, p. 3-7, 2005.

CORRÊA, L. B.; CORRÊA, E. K. Estudo das fontes poluidoras em uma granja produtora de suínos: uma perspectiva de educação ambiental – estudo de caso. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE VETERINÁRIOS ESPECIALIZADOS EM SUÍNOS, 11, 2003, Goiânia. **Anais...** Concórdia: EMBRAPA Suínos e Aves, 2003. p. 447-448.

CORRÊA, M. M.; LIMA, L. A.; MARTINEZ, M. A.; RIGITANO, R. L. O.; SAMPAIO, S. C. Deslocamento miscível de sulfone de aldicarbe em colunas de solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 23, n. 2, p. 217-221, 1999.

COSTA, N. E.; RIBEIRO, M. C. C.; LIMA, J. S. S.; CARDOSO, A. A.; OLIVEIRA, G. L. Utilização de biofertilizante na alface para o sistema hidropônico floating. **Revista Verde**, Mossoró, v. 1, p. 41-7, jun./dez. 2006.

COUTINHO C. F. B.; MAZO, L. H. Complexos metálicos com o herbicida glifosato: revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 6, p. 1038-1045, 2005.

DALLEGRAVE, E.; MANTESE, F.; COELHO, R.; PEREIRA, J. DALSENTER, P.; LANGELOH, A. The teratogenic potential of the herbicide glyphosate-Roundup in Wistar rats. **Toxicology Letters**, Oxford, v. 142, n. 1, p. 45-52, 30 abr. 2003.

DICK, R. E.; QUINN, J. P. Glyphosate-degrading isolates from environmental samples: occurrence and pathways of degradation. **Applied Microbiology Biotechnology**, Berlin, v. 43, n. 3 p. 545-550, 1995.

EBERBACH, P. L. Applying non-steady-state compartmental analysis to investigate the simultaneous degradation of soluble and sorbed glyphosate (N-phosphonomethyl) glycine in four soils. **Pesticide Science**, Chichester, v. 52, p. 229-40, 1998.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA, CNPS, 1997. 221 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Levantamento sistemático da produção e abate de suínos**. 2006. Disponível em: <<http://www.cnpsa.embrapa.br/?ids=So6f90o4t>>. Acesso em: 29 mai. 2007.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Tecnologias de Produção de Soja**. Região Central do Brasil - 2005. Disponível em: <<http://www.cnpsa.embrapa.br/>>. Acesso em: 19 de março de 2005.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Brasília, 1999. 412 p.

FAY, E. F.; SILVA, C. M. S. Comportamento e destino de agrotóxicos no ambiente solo-água. In: SILVA, C. M. S.; FAY, E. F. **Agrotóxicos e ambiente**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Embrapa meio Ambiente, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 1. ed. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2004. p. 108-143.

FORLANI, G.; MANGIACALLI, A.; NIELSEN, E.; SUARDI, C.M. Degradation of the phosphonate herbicide glyphosate in soil: evidence for a possible involvement of unculturable microorganism. **Soil Biology e Biochemistry**, Prague, v. 31, p. 991-997, 1999.

FREITAS, W. S.; OLIVEIRA, R. A.; PINTO, F. A.; CECON, P. R.; GALVÃO, J. C.C. Efeito da aplicação de águas residuárias da suinocultura sobre a produção de milho para silagem. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, Campina Grande, v. 8, n. 1, p. 120-125, 2004.

GALLI, A. J. B.; MONTEZUMA, M. C. **Alguns aspectos da utilização do herbicida glifosato na agricultura**. São Paulo: Acadcom. 67 p. 2005.

GARTNER, R.; GAMA, M. L. S. Avaliação multicriterial de impactos ambientais da suinocultura no Distrito Federal: um estudo de caso. **Organ. Rurais Agroind.**, Lavras, v. 7, n. 2, p. 148-161, 2005.

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

GIESY, J. P.; DOBSON, S.; SOLOMON, K. R. Ecotoxicological risk assesmentfor Roundup herbicide. **Environ. Contam. Toxicol.**, New York, v. 167, p. 35-120, 2000.

INOUE, M. H.; OLIVEIRA JR, R. S.; REGITANO, J. B.; TORMENA, C. A.; TORNISIELO, V. L.; CONSTANTIN, J. Critérios para avaliação de lixiviação dos herbicidas comercializados no estado do Paraná. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 21, n. 2, p. 313-323, 2003.

IZZO, R. NAVARI-IZZO, F. QUARTACCI, F. Growth and mineral absorption in maize seedlings as affected by increasing NaCl concentrations. **Journal of Plant Nutrition**. New York, v. 14, p. 687-99, 1991.

JACQUES, R. J. S.; BENTO, F. M.; ANTONIOLLI, Z. I.; CAMARGO, F. A. O. Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos - Revisão bibliográfica. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 37, n. 4, p. 1192-1201, jul./ago. 2007.

KACZEWER, J. Toxicología del glifosato: riesgos para la salud humana. **La Producción Orgánica Argentina**. Buenos Aires, n. 60, p. 553-561, 2002.

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

KIM, M.; STRIPEIKIS, J.; IÑON, F.; TUDINO, M. A Simplified to the determination of N-nitroso glyphosate in technical glyphosate using HPLC with post-derivatization and colorimetric detection. **Talanta**, Buenos Aires, v. 72, p. 1054-1058, 2007.

KONZEN, E. A.; PEREIRA FILHO, I. A.; BAHIA FILHO, A. F. C.; PEREIRA, F. A. **Manejo do esterco líquido de suínos e sua utilização na adubação de milho**. Sete Lagoas: EMBRAPA_CNPMS, 1997. 31 p. (Circular Técnica, 25).

KRUSE, N.D.; TREZZI, M. M. ; VIDAL, R.A. Herbicidas inibidores da EPSPS: revisão de literatura. **Revista Brasileira de Herbicidas**, Brasília, v. 1, n. 2, p. 139-146, 2000.

KUNZ, A.; HIGARASHI, M. M.; OLIVEIRA, P. A. Tecnologias de manejo e tratamento de dejetos suínos estudadas no Brasil. **Ciência e Tecnologia**, Brasília/DF, v. 22, n. 3, p. 651-665, set./dez., 2005.

KUNZ, A.; OLIVEIRA, P. A.; HIGARASHI, M. M.; SANGOI, V. **Recomendações técnicas para uso de esterqueiras para a armazenagem de dejetos de suínos**. Concórdia - SC: Embrapa Suínos e Aves, n. 361, p.1-4, 2004. (Comunicado Técnico).

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

LIU, C. M.; McLEAN, P.A.; SOOKDEO, C. C. Degradation of the herbicide glyphosate by members of the family Rhizobiaceae. **Applied Environmental Microbiology**, Washington, v. 57, p. 1799-1804, 1991.

LUCHINI, L. C.; PERES, T. B.; ANDRE, A. M. M. Monitoring of pesticide residues in a cotton crop soil. **Journal of Environmental Science and Health**. New York, v. 35, p. 51-59, 2002.

MACÊDO, J. A. B. **Introdução à química ambiental**. Química, meio Ambiente e sociedade. 1. ed. Juiz de Fora, CRQ-MG, 487 p., 2002.

MAIA, J. D. G. **Cultivo da videira niágara rosada em regiões tropicais do Brasil**. EMBRAPA Uva e Vinho. Sistema de Produção, 5. Bento Gonçalves, nov. 2003. ISSN 1678-8761.

MATOS, A. T. Contaminação de mananciais de água com resíduos de atividades agropecuárias. In: ENCONTRO DE PRESERVAÇÃO DE MANANCIAIS DA ZONA DA MATA MINEIRA, 1, Viçosa, 2001. **Anais...** Viçosa: UFV, 2001. v. 1, p. 66-69.

MATOS, A. T.; FEBRER, M. C. A.; SILVA, F. V. Características químicas de composto orgânico produzido com casca de frutos de cafeeiro e águas residuárias da suinocultura. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, 1, 2000. Poços de Caldas, MG. **Anais...** Brasília, DF: EMBRAPA Café; Minasplan, 2000. 2 v. p. 975-978.

MATOS, A. T.; SEDIYAMA, M. A. N.; FREITAS, S. P.; VIDIGAL, S. M.; GARCIA, N. C. P. Características químicas e microbiológicas do solo influenciadas pela aplicação de dejetos suínos. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 44, n. 254, p. 399-410, 1997.

MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: Gênese, 2000, 174 p.

MIELE, M.; WAQUIL, P. D. Cadeia produtiva da carne suína no Brasil. **Revista da Política Agrícola**, Brasília, v. xvi, p. 75-84, jan./fev./mar. 2007.

MONTEIRO, R. T. R. Biodegradação de herbicidas. In: WORKSHOP SOBRE BIODEGRADAÇÃO. Campinas, 1996. **Anais...** Jaguariúna: EMBRAPA CNPMA, 1996. p. 120-128.

MORILLO, E.; UNDABEYTIA, T.; MAQUEDA, C.; RAMOS, A. Glyphosate adsorption in soils on different characteristics: Influence of copper addition. **Chemosphere**, Inglaterra, v. 40, issue 1, p. 103-107, jan. 2000.

MORLIER, L. W.; TOMKINS, D. F. Liquid chromatographic determination of glyphosate in water-soluble granular formulations: Collaborative study. **Journal of AOAC International**, v. 80, n. 3, p. 464-68, 1997.

NÓBREGA, J. C. A.; LIMA, J. M.; GUERREIRO, M. C.; RIGITANO, R. L. O.; MORENO, S. A. C. Retenção do fungicida triadimenol em latossolos em razão da calagem e fosfatagem. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 40, n° 5, p. 503-511, 2005.

OLIVEIRA, R. A.; CAMPELO, P. L. G.; MATOS, A. T.; MARTINEZ, M> A.; CECON, P. R. Influência da aplicação de águas residuárias de suinocultura na capacidade de infiltração de um solo podzólico vermelho-amarelo. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, Campina Grande, v. 4, n. 2, p. 263-67, 2000.

PERDOMO, C. C.; OLIVEIRA, P. A. V. O.; KUNZ, A. **Sistema de tratamento de dejetos de suínos**: inventário tecnológico. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2003. 83 p. (Documentos, 85).

PICCOLO, A.; CELANO, G.; CONTE P. Adsorption of glyphosate by humic substances. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Washington, v.44, p. 2442-2446, 1996.

PRATA, F. **Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível de atrazina**. 2002. 149 f. Tese (Doutorado em Solo e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

PRATA, F.; LAVORENTI A.; REGITANO, J. B.; TORNISIELO, V. L. Degradação e sorção de ametrina em dois solos com aplicação de vinhaça. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, p. 975-981, 2001.

PRATA, F.; LAVORENTI, A. Comportamento de herbicidas no solo: influência da matéria orgânica. **Revista Biociências**, Taubaté, v. 6, n. 2, p. 17-22, jul./dez. 2000.

PRATA, F.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J. B.; CARDINALI, V. C. B.; TORNISIELO, V. L.; PELISSARI, A. Glyphosate behavior in a rhodic oisol under no-till and conventional agricultural systems. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, p. 61-69, 2005.

PRATA, F.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J. B.; CARDINALI, V. C. B.; TORNISIELO, V. L.; PELISSARI, A. Comportamento do glifosato em latossolo vermelho sob plantio direto e convencional. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 24. 2004. São Pedro. **Anais...** São Pedro: Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, 2004. p. 293-300, 3 p.

PRATA, F.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J. B.; TORNISIELO, V. L. Influência da matéria orgânica na sorção e dessorção do glifosato em solos com diferentes atributos mineralógicos. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, Viçosa, v. 24, p. 947-951, 2000.

QUINN, J. P.; PEDEM, J. M. M.; DICK, R. E. Glyphosate tolerance and utilization by the microflora of soils treated with the herbicide. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, Berlin, v, 29, p. 511-516, 1988.

RUEPPEL, M. L.; BRIGHTWELL, B. B.; SCHAEFER, J. Metabolism and degradation of glyphosate in soil and water. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Washington, v. 25, p. 517-528, 1977.

SANTOS, A. G. **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. 2. ed. Rev. e atual. Porto Alegre: Metrópole, 2008. 654 p.

SANTOS, V. M. R.; DONNICI, C. L.; DaCOSTA J. B. N.; CAIXEIRO, J. M. R. Compostos organofosforados pentavalentes: histórico, métodos sintéticos de preparação e aplicações como inseticidas e agentes antitumorais. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n.1, p. 159-170, jan-fev, 2007.

SANTOS, A.; FLORES, M. Effects of glyphosate on nitrogen fixation of free-living heterotrophic bacteria. **Letters in Applied Microbiology**, Oxford, v. 20, p. 349-352, 1995.

SECRETARIA DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO DO PARANÁ - SEAB. **Produção de soja do Paraná será a maior da história**. Disponível em: <http://www.agronline.com.br/agronoticias/noticia.php?id=813>. Acesso em: 28 mai. 2008a.

SECRETARIA DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO DO PARANÁ - SEAB. **Transgênico domina 48% da área de soja do Paraná** Disponível em: <http://www.agronline.com.br/agronoticias/noticia.php?id=3007>. Acesso em: 28 mai. 2008b.

SEGANFREDO, M. A. **Dejetos suínos: hora da reavaliação**. Embrapa - Suínos e Aves, Concórdia/SC. Disponível em: www.cnpesa.embrapa.br/sgc/sgc_artigos/artigos_z7p92u8l.pdf. Acesso em: 19 out. 2005.

SIQUEIRA, J. O.; FRANCO, A. A. **Biotechnologia do solo: Fundamentos e perspectivas**. Brasília: MEC, ABEAS; Lavras: ESAL, FAEPE, 1988, 236 p.

SOUZA, A. P. C.; CONEGLIAN, M. R. **Biodegradação do glifosato em solo de cultivo de cana de açúcar**. Resumo Projeto de Iniciação Científica. Campinas: Centro Superior de Educação Tecnológica – CESET, UNICAMP, 2007.

SOUZA, A. P. **Movimento e degradação do glyphosate e do Imazapyr em solos com diferentes texturas e composição química**. 1998. 95 f. Tese (Doutorado em Fitotecnia-Produção Vegetal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG, 1998.

SOUZA, A. P.; FERREIRA, F. A.; SILVA, A. A.; CARDOSO, A. A.; RUIZ, H. A. Respiração microbiana do solo sob doses de glyphosate e de imazapyr. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 17, p. 387-398, 1999.

SUSZEK, M.; SAMPAIO, S. C.; MALLMANN, L. S.; SILVESTRO, M. G. Aspectos físicos e químicos de vermicompostos produzidos a partir de esterco bovino e compostos de resíduos verdes urbanos. **Engenharia na Agricultura**, Viçosa, v. 15, p. 39-44, 2007.

SUSZEK, M.; SAMPAIO, S. C.; SANTOS, R. F.; NUNES, O. L. G S.; MALLMANN, L. S. Uso de água residuária da suinocultura na bioestabilização de resíduos verdes urbanos. **Rev. Bras. de Eng Agríc. e Ambiental**, Campina Grande, v. 9 p. 176-180, 2005. (Suplemento).

TONI, L. R. M.; SANTANA, H.; ZAIA, D. A. M. Adsorção de glifosato sobre solos e minerais. Londrina, **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 829-833, 2006.

TUCKER, D. P. H. Glyphosate injury symptom expression in citrus. **HortScience**, Alexandria, v. 12, n. 5, p. 498-500, 1977.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Ground Water & Drinking Water** Disponível em: <<http://www.epa.gov/safewater/dwh/c-soc/glyphosa.html>> Acesso em: 17 nov. 2008.

U. S. Environmental PROTECTION AGENCY - USEPA. J. R. Simplot Ex-situ Bioremediation Technology for Treatment of Dinoseb - Contaminated Soils – **Innovative Technology Evaluation Report**. EPA/540/R-94/508, Sept., 1995.

UETA, J.; CERDEIRA, A. L.; PEREIRA, N. L.; SHUHAMA, I. K. Biodegradação de herbicidas e bioremediação. **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, Brasília, v. 2, n. 10, p. 10-13, 1999.

VIEIRA, E. M. **Avaliação da contaminação do solo e das águas superficiais e subterrâneas por pesticidas em uma micro-bacia do Rio Paraíba do Sul**. 2005. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campo dos Goytacases, 2005.