

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CAMPUS DE MARECHAL CÂNDIDO RONDON

ELIO CONRADI JUNIOR

**DINÂMICA DE ATRAZINA E CLORPIRIFÓS EM LISÍMETRO CULTIVADO COM
MILHO (*Zea mays* L.).**

MARECHAL CÂNDIDO RONDON – PARANÁ

2021

ELIO CONRADI JUNIOR

**DINÂMICA DE ATRAZINA E CLORPIRIFÓS EM LISÍMETRO
CULTIVADO COM MILHO (*Zea mays* L.)**

Dissertação apresentada a Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, para obtenção do título de mestre em Agronomia.

Orientador: Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Jr.

Coorientadores: Dr. Vander Kaufmann

Dr. Daniel Schwantes

MARECHAL CÂNDIDO RONDON – PARANÁ

2021

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Conradi Junior, Elio
DINÂMICA DE ATRAZINA E CLORPIRIFÓS EM LISÍMETRO
CULTIVADO COM MILHO (Zea mays L.). / Elio Conradi Junior;
orientador(a), Affonso Celso Gonçalves Junior;
coorientador(a), Daniel Schwantes, coorientador(a)II,
Vander Kaufmann, 2021.
129 f.

Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste
do Paraná, Campus Marechal Cândido Rondon, Centro de
Ciências Agrárias, Graduação em AgronomiaPrograma de Pós-
Graduação em Agronomia, 2021.

1. Pesticidas. 2. Contaminação Ambiental. 3. Escoamento
superficial. 4. Percolação. I. Celso Gonçalves Junior,
Affonso . II. Schwantes, Daniel . III. Kaufmann, Vander.
IV. Título.

**unioeste**

Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Campus de Marechal Cândido Rondon - CNPJ 78680337/0003-46

Rua Pernambuco, 1777 - Centro - Cx. P. 91 - <http://www.unioeste.br>

Fone: (45) 3284-7878 - Fax: (45) 3284-7879 - CEP 85960-000

Marechal Cândido Rondon - PR.

**PARANÁ**

GOVERNO DO ESTADO

ELIO CONRADI JUNIORDinâmica de atrazina e clorpirifós em lisímetro cultivado com milho (*Zea mays* L.)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Agronomia, área de concentração Produção Vegetal, linha de pesquisa Sistemas de Produção Vegetal Sustentáveis, APROVADO pela seguinte banca examinadora:

Orientador - Affonso Celso Gonçalves Junior

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Marechal Cândido Rondon (UNIOESTE)

Samuel Nelson Melegari de Souza

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)

Alessandro Lucca Braccini

Universidade Estadual de Maringá (UEM)

Marechal Cândido Rondon, 26 de fevereiro de 2021

*A minha amada família,
“Dedico este trabalho a minha família,
Elio Conradi, Lucie Anne Conradi e Gustavo
Conradi, pelo companheirismo, incentivo e
apoio em todos os momentos”.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Elio e Lucie Anne e meu irmão Gustavo, por sempre me apoiarem e incentivarem em todas minhas escolhas sempre ajudando a atingir todos os meus objetivos. Gratidão por serem por serem exemplos e motivação em minha vida.

A minha companheira Cleo, pelo carinho, amor, atenção, apoio e companheirismo em todos os momentos compartilhados.

Ao meu orientador e amigo Dr. Affonso Celso Gonçalves Jr. pelo exemplo de organização, competência, pela amizade e parceria, sempre a disposição para conversas profissionais e pessoais.

Ao meu coorientador e amigo, Dr. Daniel Schwantes, pela amizade e parceria no Grupo de Estudos em Solos e Meio Ambiente e por sempre estar à disposição em auxiliar em todas as dúvidas e questionamentos. Ao meu coorientador e amigo Dr. Vander Kaufmann pela amizade e parceria e disposição em repassar seu conhecimento sempre estando à disposição.

A todos os amigos do Grupo de Estudos em Solos e Meio Ambiente – GESOMA, Toto, Emer, Ziemmer e Zenni por todos os auxílios, colaborações, amizade e parceria em todos os momentos a longo de vários anos de GESOMA.

À CAPES pela concessão das bolsas de estudos, que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho. Ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, campus Marechal Cândido Rondon e a todo o corpo docente que contribui para a minha formação ao longo do período do mestrado.

A todos aqueles que, de alguma maneira, contribuíram para minha formação. Finalmente, gratidão a Deus, que sempre esteve presente em todos os momentos abençoando cada passo.

*Se você quiser ser bem-sucedido,
precisa ter dedicação total,
buscar seu último limite e
dar o melhor de si.
(Ayrton Senna)*

RESUMO

CONRADI, Elio, Jr. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, abril de 2019. **Dinâmica de atrazina e clorpirifós em lisímetro cultivado com milho (*Zea mays* L.)**. Orientador: Dr. Affonso Celso Gonçalves Jr. Coorientadores: Dr. Daniel Schwantes e Dr. Vander Kaufmann.

A utilização de pesticidas é essencial na agricultura no contexto atual. Diversas moléculas são empregadas visando o controle de fatores adversos que podem comprometer a produção. O herbicida atrazina e o inseticida clorpirifós são importantes pesticidas utilizados na cultura do milho. Após a aplicação destas substâncias no meio ambiente, passam por interações dependentes dos fatores edafoclimáticos e propriedades inerentes a cada ingrediente ativo. O resultado destas combinações em determinadas situações pode comprometer a qualidade de águas superficiais e subterrâneas. Dessa forma, o presente projeto teve por objetivo avaliar o transporte de moléculas pesticidas, por meio de determinação do escoamento superficial e percolação das moléculas de atrazina e clorpirifós em um Latossolo Vermelho cultivado com milho, sendo utilizados lisímetros de sucção e de percolação. O estudo também tem o objetivo de avaliar a influência da precipitação simulada, em diferentes estádios fenológicos de milho safra e safrinha durante dois anos agrícolas (2019/2020) e a possibilidade de contaminação de águas superficiais e subterrâneas. Para isso, foi utilizado um lisímetro de percolação com uma amostra indeformada de solo (1m^3) e lisímetros de sucção foram utilizados para condução do estudo de campo, com o objetivo de avaliar o transporte de atrazina, por meio de determinação do escoamento superficial e percolação em Latossolo Vermelho cultivado com milho. O transporte de atrazina foi avaliado sob a influência da precipitação simulada (150 mm h^{-1}), 24 h e 48 h após a aplicação do pesticida, em diferentes estádios fenológicos de milho safra e safrinha durante dois anos agrícolas (2019/2020), sendo as determinações realizadas por Cromatografia Gasosa com detecção ECD (CG-ECD). De acordo com os resultados obtidos, verificou-se maior capacidade de sorção de atrazina em latossolo em menores temperaturas ($15\text{ }^{\circ}\text{C}$). Em escoamento superficial 24 h após aplicação de atrazina foram obtidas as maiores concentrações e maior frequência de detecções. Sua presença foi detectada em 26% do total de amostras, sendo que as maiores concentrações foram superiores ao permitido pela legislação. Em relação ao clorpirifós, os resultados sugerem que temperaturas acima de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ favorecem o processo de sorção do inseticida, enquanto em temperaturas inferiores a capacidade adsorptiva é reduzida. A sorção do inseticida neste tipo de solo ocorre principalmente em função da interação com a fração mineral, havendo pouca influência do teor de matéria orgânica. As maiores concentrações e o maior número de detecções ocorreram em amostras de escoamento superficial 24h após a aplicação do inseticida em milho safra. Sua presença foi detectada em 60% do total de amostras, sendo que as maiores concentrações foram superiores ao permitido pela legislação. Os resultados advertem sobre o risco de contaminação de águas superficiais por atrazina e clorpirifós, principalmente em eventos de precipitação intensa em um curto intervalo de tempo após a aplicação dos pesticidas.

Palavras chave: Contaminação. Triazinas. Organofosforados. Pesticidas.

ABSTRACT

CONRADI, E. Jr. **Atrazine and chlorpyrifos dynamics in lysimeter grow with maize (*Zea mays* L.)**. Marechal Cândido Rondon, 2021. Master thesis (Master in Agronomy) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

The use of pesticides is essential in agriculture in the current context. Several molecules are used to control adverse factors that can damage agricultural production. Atrazine is an important herbicide from the group of triazines widely used in weed control. Chlorpyrifos is an insecticide belonging to the group of organophosphates used to minimize the impact of insect pests both of which are used in corn growing. After the application of pesticides in the environment, these substances can undergo several interactions that will depend on combinations between edaphoclimatic factors and physical and chemical properties inherent to each compound being subject to process of transformation, retention and transport. The result of these combinations in certain situations can compromise the quality of the environmental compartments, including surface and underground water. Thus, the present work aims to evaluate the transport of pesticides molecules, by determining the surface runoff and percolation of the molecules of the herbicide atrazine and insecticide chlorpyrifos in a Oxisol growing with corn, using suction and percolation lysimeters. In addition, the study aims to evaluate the influence of simulated precipitation in different phenological stages of summer and winter maize during two agricultural years and the possibility of percolation and runoff of pesticides and contamination of surface and groundwater. For that, a percolation lysimeter was used with an undisturbed soil sample (1m³) and suction lysimeters were used to conduct the field study, with the objective of evaluating the transport of atrazine, by determining the runoff and percolation in Oxisol cultivated with corn. Atrazine transport was evaluated under the influence of simulated precipitation (150 mm h⁻¹), 24 h and 48 h after application of the pesticide, in different phenological stages of crop and off-season corn during two agricultural years (2019/2020), being the determinations performed by Gas Chromatography with ECD detection (GC-ECD). According to the results obtained, there was a greater sorption capacity of atrazine in oxisol at lower temperatures (15 °C). In runoff 24 h after application of atrazine, the highest concentrations and highest frequency of detections were obtained. Its presence was detected in 26% of the total samples, with the highest concentrations being higher than permitted by law. Regarding chlorpyrifos, the results suggest that temperatures above 25 °C favor the insecticide sorption process, while at lower temperatures the adsorptive capacity is reduced. The sorption of the insecticide in this type of soil occurs mainly due to the interaction with the mineral fraction, with little influence of the organic matter content. The highest concentrations and the highest number of detections occurred in runoff samples 24h after the application of the insecticide in crop corn. Its presence was detected in 60% of the total samples, and the highest concentrations were higher than allowed by the legislation. The results warn of the risk of contamination of surface waters by atrazine and chlorpyrifos, mainly in events of intense precipitation in a short period of time after the application of the pesticides.

Keywords: Contamination. Triazines. Organophosphates. Pesticides

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	1
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1 USO DE PESTICIDAS NA AGRICULTURA	2
2.2 CONTAMINAÇÃO DE COMPARTIMENTOS AMBIENTAIS.....	5
2.3 GRUPOS PESTICIDAS	8
2.4 PROPRIEDADES DAS MOLÉCULAS PESTICIDAS.....	12
2.5 FATORES EDAFOCLIMÁTICOS	14
2.6 DINÂMICA DE MOLÉCULAS NO AMBIENTE	18
2.7 USO DE MODELOS MATEMÁTICOS NA AVALIAÇÃO DA DINÂMICA DE PESTICIDAS	25
2.8 UTILIZAÇÃO DE LISÍMETROS EM ESTUDOS SOBRE A DINÂMICA DE PESTICIDAS	26
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	31
CAPÍTULO II – MOBILIDADE DE ATRAZINA EM LATOSSOLO CULTIVADO COM MILHO (<i>Zea mays</i> L.) SAFRA E SAFRINHA.....	47
RESUMO	47
ABSTRACT.....	48
1. INTRODUÇÃO	49
2. MATERIAL E MÉTODOS	51
2.1 ÁREA DE ESTUDO.....	51
2.2 APLICAÇÃO E AMOSTRAGEM.....	53
2.3 DADOS CLIMATOLÓGICOS EM MILHO SAFRA	56
2.4 DADOS CLIMATOLÓGICOS EM MILHO SAFRINHA	57
2.5 ANÁLISES LABORATORIAIS	58
2.6 ANÁLISE DOS DADOS.....	60
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
3.1 DADOS CLIMATOLÓGICOS EM MILHO SAFRA E SAFRINHA.....	61
3.2 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO	61
3.3 CAPACIDADE DE SORÇÃO DE ATRAZINA EM LATOSSOLO	62
3.4 TRANSPORTE DE ATRAZINA EM MILHO SAFRA	63
3.5 TRANSPORTE DE ATRAZINA EM MILHO SAFRINHA.....	69

3.6 ÍNDICE DE GUS E MODELO DE GOSS.....	74
3.7 ATRAZINA EM LISÍMETROS DE SUCÇÃO.....	74
3.8 PERSISTÊNCIA DE ATRAZINA EM MILHO SAFRA E SAFRINHA.....	74
4. CONCLUSÃO	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76
CAPÍTULO III – TRANSPORTE DE CLORPIRIFÓS EM MILHO (Zea mays L.) SAFRINHA E SAFRA CULTIVADO EM LATOSSOLO VERMELHO.....	84
RESUMO	84
ABSTRACT.....	85
1. INTRODUÇÃO	86
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	88
2.1 ÁREA DE ESTUDO.....	88
2.2 ESTUDO DE CAMPO	89
2.3 DADOS CLIMATOLÓGICOS EM MILHO SAFRA	92
2.4 DADOS CLIMATOLÓGICOS EM MILHO SAFRINHA	93
2.5 ANÁLISES LABORATORIAIS	94
2.6 ANÁLISE DOS DADOS.....	96
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	97
3.1 DADOS CLIMATOLÓGICOS EM MILHO SAFRA E SAFRINHA.....	97
3.2 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO	97
3.3 CAPACIDADE DE SORÇÃO DE CLORPIRIFÓS EM LATOSSOLO	98
3.4 TRANSPORTE DE CLORPIRIFÓS EM MILHO SAFRA.....	100
3.5 TRANSPORTE DE CLORPIRIFÓS EM MILHO SAFRINHA.....	104
3.6 ÍNDICE DE GUS E MODELO DE GOSS.....	108
3.7 CLORPIRIFÓS EM LISÍMETROS DE SUCÇÃO	109
3.8 PERSISTÊNCIA DE CLORPIRIFÓS EM MILHO SAFRA E SAFRINHA	109
4. CONCLUSÃO	112
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112
CAPÍTULO IV: CONSIDERAÇÕES FINAIS	119

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS

1. INTRODUÇÃO

A agricultura é essencial para a sobrevivência humana, garantindo o sustento da população mundial. Estima-se que em 2030 a população mundial seja de 8,5 bilhões de pessoas e 9,7 bilhões em 2050 (ONU, 2019). Frente a este crescimento, a agricultura deverá ter sua participação intensificada, visto a necessidade de produzir mais alimentos por área agricultável, devido a limitação de novas terras agrícolas (POPP et al., 2013). Devido a isto, acredita-se que o uso de tecnologias disponíveis no mercado agrícola deverá ser expandido, dentre elas o uso de pesticidas.

Os pesticidas são utilizados para o controle de pragas, plantas daninhas e patógenos que possuam potencial de comprometer o desenvolvimento de uma cultura causando danos econômicos. O emprego destes compostos para aumentar a produtividade das culturas é comum nos sistemas agrícolas atuais, considerando o aumento significativo proporcionado em algumas culturas (ZHANG et al., 2015).

Durante a aplicação destes produtos, estima-se que apenas 1 a 10% do pesticida atinja o alvo (ARIAS-ESTEVEZ et al., 2008), enquanto o restante atinge o solo e se dissipa no ambiente. Após a aplicação, os pesticidas podem contaminar águas superficiais, subterrâneas e solos, ocasionando a bioacumulação da molécula na cadeia alimentar (ZHAO et al., 2017), causando implicações na saúde humana e impactos ambientais. A persistência ao longo da cadeia alimentar é observada em estudos que detectaram resíduos de pesticidas em leite materno (MENCK et al., 2015; KLINČIĆ et al., 2014).

Devido aos pesticidas serem substâncias tóxicas para os organismos vivos em que atuam, sua toxicidade para seres humanos e outros animais é inevitável (MOSTAFALOU e ABDOLLAHI, 2017). A Organização Mundial da Saúde (OMS) estima que ocorram 220.000 mortes por ano e 3 milhões de casos de envenenamento por pesticidas (KAUR et al., 2019). Alguns estudos já relacionaram a exposição aos pesticidas a algumas doenças como câncer, distúrbios hormonais, asma, alergias e hipersensibilidade (VAN MAELE-FABRY et al., 2010).

No ambiente os pesticidas estão sujeitos a processos de degradação física, química e bioquímica. Devido à alta estabilidade e solubilidade em água das moléculas, os pesticidas tendem a persistir no ambiente, da mesma maneira que, as condições edafoclimáticas também contribuem para sua permanência nos ecossistemas (ODUKKATHIL e VASUDEVAN, 2013). Alguns estudos

detectaram a presença de pesticidas em águas superficiais, subterrâneas e em solos (STARNER e GOH, 2012; CHAZA et al., 2018; HAN et al., 2017).

Para avaliação da dinâmica ambiental de pesticidas, surgem como alternativa os lisímetros, os quais são ferramentas experimentais metodológicas empregadas em estudos na zona superficial do solo, para avaliar fluxos de água, matéria e o destino ambiental de produtos químicos (PUTZ et al., 2018). Estudos foram realizados utilizando lisímetros para avaliar a dinâmica de pesticidas no ambiente, analisando a possibilidade de contaminação de compartimentos ambientais (ZULUAGA et al., 2018; DORES et al., 2016; CAPRILE et al., 2017). A utilização desta ferramenta permite a melhor representação da condição que ocorre no campo, uma vez que leva em consideração fatores como a ocorrência de fluxos preferencias, algo não representado pela utilização de moldelos matemáticos (TANG et al., 2012; ZULUAGA et al., 2018).

Devido a preocupações ambientais e saúde pública, a dinâmica dos pesticidas no ambiente deve ser estudada afim de prever possíveis riscos e impactos, visto que, são compostos utilizados em grande escala. O objetivo deste estudo não é condenar o uso de pesticidas na agricultura, mas sim reunir informações acerca da dinâmica ambiental destas moléculas em área cultivada com milho safra e safrinha, bem como alertar para a possibilidade de contaminação ambiental.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 USO DE PESTICIDAS NA AGRICULTURA

A agricultura acompanha o ser humano ao longo da sua história. Trata-se de uma atividade fundamental, atualmente, tem a função de atender o crescimento populacional e demanda por alimentos (SADOWSKI e BAER-NAWROCKA, 2018). No entanto, este sistema de produção demanda uma grande quantidade de insumos, dentre eles fertilizantes e pesticidas.

A necessidade por tecnologias no desenvolvimento agrícola ao longo dos anos, trouxe uma série de benefícios para a produtividade e qualidade dos alimentos a nível mundial. Neste contexto, está inserida a utilização de pesticidas. Estes produtos são substâncias com capacidade de impedir o desenvolvimento de organismos não desejáveis, como insetos, plantas daninhas, bactérias, fungos, ácaros, entre outros (COLIN e CANN, 2011). Eram em sua maioria compostos inorgânicos e organometálicos, porém, entre os anos de 1950 e 1970. Com o início de estudos voltados a utilização de síntese orgânica, os compostos orgânicos passaram a ser mais utilizados, visto que apresentavam maior eficiência no controle de pragas, quando comparado com as substâncias antes utilizadas (SANTOS et al., 2007; COLIN e CANN, 2011).

A fim de se produzir alimentos em larga escala devido ao aumento populacional, no século XVIII, no final do século XIX e início do século XX, começaram a ser desenvolvidos pesticidas orgânicos e sintéticos com o objetivo de proteger os cultivos contra pragas diversas, como insetos, plantas daninhas, doenças e fungos (BORSOI et al., 2014). A partir das décadas de 1960-1970 em países agrícolas importantes como Brasil e os Estados Unidos os pesticidas passaram a ser amplamente utilizados (COSTA e PIRES, 2016).

Segundo a Sociedade Nacional de Agricultura (SNA, 2020) o setor agropecuario representa um dos setores mais lucrativos da economia. Deste modo, o setor demanda de alta produtividade pra suprir todas exigencias do mercado interno e externo, recorrendo assim a ao uso intensivo de agrotóxicos. A partir década de 60, de maneira geral os pesticidas começaram a ser utilizados em larga escala. Coincidentemente, no mesmo período, a média de produção de trigo, arroz e milho, as principais fontes de nutrição humana, mais que dobrou. Sem este recurso, a produção de alimentos seria reduzida e a o valor dos produtos agrícolas menos competitivos nos mercados globais (POPP et al., 2013).

De acordo com Lemos et al. (2017), a agricultura é um setor importante na economia de vários países. Brasil, Estados Unidos, Argentina e China se destacam como grandes produtores, portanto, exigem uma quantidade maior de pesticidas para atingir a produção esperada. O mercado global de pesticidas vem crescendo a cada ano, principalmente devido ao aumento da atividade agrícola global, acompanhado pelo aumento do consumo de pesticidas, usando o controle e a prevenção de danos nas lavouras, em 2019 movimentou quase US \$ 84,5 bilhões, com uma projeção de US \$ 130,7 bilhões até 2023 (EMPRESA DE PESQUISA DE NEGÓCIOS, 2020)

A Figura 1 mostra o aumento na quantidade de pesticidas usados no mundo entre 2000 e 2017, incluindo dados fornecidos pela Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação. Comparando os anos de 2000 e 2017, é possível observar um crescimento aproximado de 35%, correspondendo a um aumento de 1.070.450,86 toneladas de pesticidas utilizados no mundo (FAO, 2019).

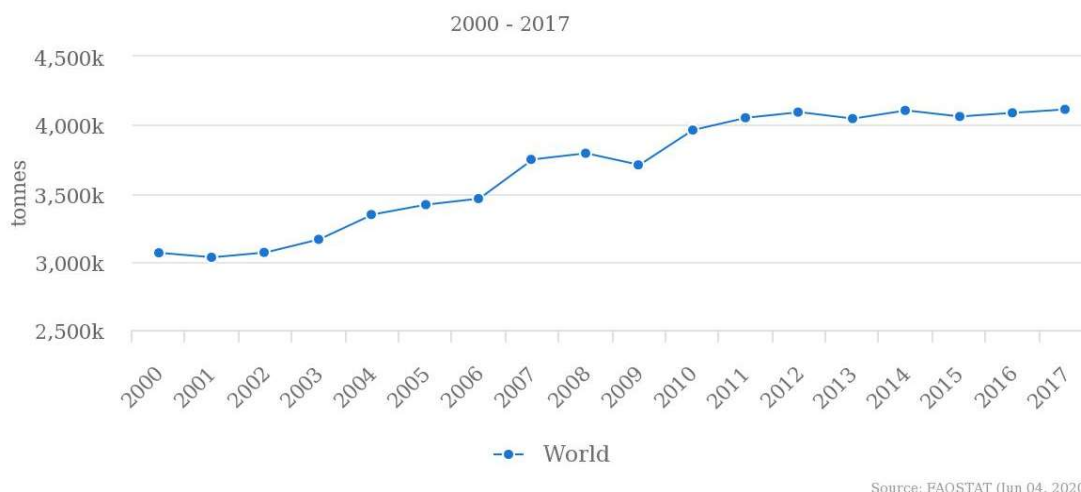


Figura 1 - Quantidade total de pesticidas consumidos no mundo entre 2000 e 2017. Fonte: FAO, 2019.

Moléculas pesticidas são aplicadas no campo com o objetivo de controlar pragas, entretanto, também podendo afetar a vida humana. O consumo de água de mananciais contaminados por pesticidas pode provocar o acúmulo nos organismos ao longo do tempo, podendo causar câncer, distúrbios nervosos e danos irreversíveis. Estes resíduos geralmente são oriundos de áreas agrícolas e são transportados por meio da cobertura vegetal e solo que podem ser lixiviados até compartimentos hídricos, trazendo riscos à saúde da população (VIANA *et al.*, 2015).

Para proteger a saúde e os ecossistemas de possíveis efeitos adversos decorrentes da exposição a pesticidas, é necessário considerar o potencial dessa substância em contaminar o meio ambiente, prejudicar a biodiversidade e colocar em risco os consumidores (LEWIS *et al.*, 2016).

Diante disso, alguns pesticidas apresentam restrição como é o caso da atrazina, em função de estudos comprovarem seu potencial de acumular-se como uma substância recalcitrante em águas subterrâneas e superficiais além de estar associado a uma alta taxa de toxicidade crônica. Devido ao risco que este pesticida apresenta, seu uso foi restringido em alguns países da União Europeia e Estados Unidos (SINGH *et al.*, 2018).

Nos Estados Unidos o clorpirifós também é outro pesticida que está proibido desde o ano de 2002 para uso doméstico (USEPA, 2006), devido ao risco que o pesticida oferece. Em alguns estados como a Califórnia, em maio de 2019 foi iniciado o processo de cancelamento dos produtos registrados com o princípio ativo, devido aos danos significativos às crianças, trabalhadores rurais e comunidades vulneráveis (CALEPA, 2019).

De acordo com Nascimento *et al.* (2019) na Europa, assim como no Brasil, o uso do glifosato está em discussão devido ao risco eminente de contaminação ambiental. Uma das

preocupações com o uso do glifosato é o fato de ser solúvel em água podendo ser conduzido facilmente ao ecossistema aquático, contaminando os recursos hídricos.

Dutra e Ferreira (2017) analisaram a associação entre o uso de agrotóxicos e as malformações congênitas em municípios com maior exposição aos agrotóxicos durante vinte anos. De acordo com o estudo, foi possível constatar que ocorreu uma taxa maior de malformação congênita para o município com maior uso de pesticida.

Contudo, é importante destacar que sem a utilização de pesticidas, a produção agrícola global poderia reduzir cerca de 35 a 40%, podendo comprometer a disponibilidade de alimentos para a população. Contudo, a aplicação dos pesticidas de forma correta, com a utilização das doses, método de aplicação, e intervalo de segurança recomendados, reduz a exposição à estas substâncias, reduzindo os impactos à saúde (SARWAR, 2015).

2.2 CONTAMINAÇÃO DE COMPARTIMENTOS AMBIENTAIS

Apesar da importância da atividade agrícola em diversos países, alguns fatores como o êxodo rural e avanço tecnológico, promoveram diversas transformações na agricultura. Com a menor disponibilidade de mão de obra, foi necessário o melhoramento de diversos segmentos deste setor, como a seleção de sementes, desenvolvimento da mecanização e o uso de pesticidas no controle de pragas (MATEO, 2016).

Embora detêm grande importância na agricultura atual, a utilização de pesticidas pode comprometer diferentes compartimentos ambientais, sendo que no presente estudo serão abordados aspectos relacionados principalmente a contaminação solo, águas e atmosfera.

A contaminação ambiental ocasionada por pesticidas pode prejudicar diferentes compartimentos ambientais, dentre eles o solo (KOPYTKO, 2017). O solo é considerado a camada superior da crosta terrestre, constituída por material orgânico, mineral, água, ar e organismos vivos (OLIVEIRA, 2010). Os pesticidas podem persistir ou não no solo, sendo que alguns grupos de pesticidas como os organoclorados apresentam maior capacidade de se manter presente no ambiente, devido a estabilidade estrutural da molécula e degradação lenta (ALVES et al., 2010).

Pinheiro et al. (2011) avaliou as concentrações de resíduos de pesticidas no perfil do solo na região da cidade de Ituporanga, Santa Catarina, Brasil. Coletas das amostras foram realizadas nas profundidades de 0 a 20, 40 a 60 e 80 a 100 cm, em três áreas. As moléculas utilizadas no estudo foram detectadas ao longo do perfil do solo, os pesticidas foram encontrados com maior frequência na camada superficial do solo.

Silva et al. (2019) estudou a contaminação do solo por resíduos de agrotóxicos. No estudo analisaram 317 amostras agrícolas do solo superficial de países selecionados que tenham a maior área agrícola e uso destas substâncias em terras aráveis e áreas de cultivo permanentes das regiões Norte, Sul, Leste europeu e na Europa Ocidental. No total de 76 pesticidas foram analisados, 43 resíduos foram detectados. Os resíduos de pesticidas estavam presentes em 83% dos solos agrícolas testados e 58% dos solos continham múltiplos resíduos.

Meng et al. (2012) investigou a distribuição e fontes de 21 ingredientes ativos em solos agrícolas em Wuhan, a maior cidade da China central. No total, 44 amostras de solo foram coletadas na região agrícola de Wuhan em junho de 2009. Os resultados mostraram os pesticidas em níveis que eram relativamente altos em comparação com algumas cidades da China e outros países.

Recursos hídricos como águas superficiais e subterrâneas também podem ser contaminados por agrotóxicos, portanto, a ocorrência dessas moléculas em compartimentos ambientais está se tornando frequente, conforme representado na Figura 2.

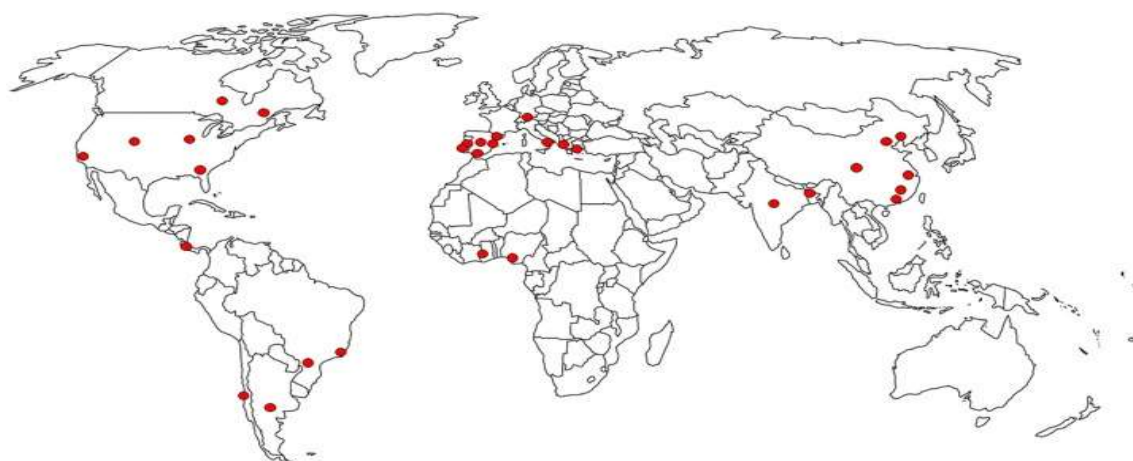


Figura 2 - Ocorrência de pesticidas em águas superficiais de 2012 a 2019 em todo o mundo. Fonte: Souza et al., (2020).

A água é essencial para a existência da vida na Terra, portanto é de extrema importância assegurar a qualidade da água para o uso em diferentes atividades, visto que, o planeta Terra em sua totalidade é coberto 70% por água, sendo 0,002% disponível para o consumo humano (ALRUMMAN et al., 2016). Devido a mobilidade dos pesticidas através da água e do ar, essas moléculas podem atingir locais distantes da aplicação, assim ampliando a área de contaminação. (DELLAMATRICE e MONTEIRO. 2014). Alguns pesticidas após interagir com a água podem ser transformados em moléculas mais tóxicas, assim afetando a sobrevivência de várias espécies que habitam os meios aquáticos (RIBEIRO et al., 2016).

Britto et al. (2012), realizaram a avaliação dos riscos de contaminação por herbicidas das águas subterrâneas e superficiais, foram definidos pontos de amostragem de água em duas estações de monitoramento, distribuídas ao longo da Sub-bacia hidrográfica do Rio Poxim, para identificar possíveis contaminantes. O estudo mostrou que os herbicidas utilizados resultaram em uma lista de 14 princípios ativos mais comumente utilizados formulados isoladamente ou em misturas, totalizando 34 marcas comerciais, distribuídos em 14 grupos químicos.

Canuto et al. (2010) investigaram a contaminação em águas superficiais e subterrâneas pelos pesticidas nas culturas desenvolvidas na Serra da Ibiapaba, município de Tianguá – CE. Foram utilizados os critérios de Goss e GUS para indicar compostos que apresentam risco potencial de contaminação das águas superficiais e subterrâneas na área de pesquisa.

Azevedo et al. (2016) avaliaram amostras de água e sedimento do Rio Piquiri que sofrem influência direta da aplicação de pesticidas das lavouras da região, localizado em uma região de alta produção de trigo, soja e milho, no Estado do Paraná, Brasil. Os resultados obtidos confirmaram a presença de resíduos das aplicações de herbicidas e fungicidas na água e sedimento do Rio Piquiri.

Devido a possibilidade da volatilização dos pesticidas e dispersão pelo vento, a atmosfera também pode ser facilmente contaminada (SOUZA et al., 2017). Os pesticidas atingem a atmosfera através da deriva ocasionada durante a aplicação ou pela erosão eólica em locais de aplicação. Através do ar podem ser transportadas as moléculas pesticidas como também seus produtos de degradação (TIRYAKI e TEMUR, C. 2010). Segundo Ferreira et al. (2014), a persistência dos pesticidas na atmosfera varia de acordo com o tamanho de cada molécula.

Srimurali et al. (2015) realizaram a amostragem passiva de ar urbano, suburbano, costeiro e agrícola durante o período de abril de 2009 a janeiro de 2010 em Tamil nadu, no sul da Índia para avaliar a distribuição e o destino dos resíduos dos pesticidas. Amostragem detectou pesticidas proibidos, como aldrin, heptaclor e dieldrin, revelando assim seu uso ilegal ou transporte de longo alcance de outras regiões.

Zhang et al. (2015) detectaram pesticidas no Ártico, embora não existam fontes diretas e seu potencial de transporte atmosférico. Dados sobre a deposição de pesticidas no Ártico são necessários para avaliar o impacto de seu uso e emissão global. As amostras foram coletadas nas camadas de um poço de neve amostrado na calota de gelo de Devon, Nunavut, Canadá. As concentrações dos pesticidas medidos nas amostras de neve variam amplamente entre as diferentes camadas anuais, às vezes em uma ordem de magnitude de um ano para o outro. Vale destacar que a utilização de pesticidas, no entanto não só se restringe à área rural. Em regiões de clima ameno

estas moléculas são frequentemente utilizadas no entorno das casas para o controle de pragas. Conforme ação do vento, água ou tráfego pode ocorrer a redistribuição da poeira contaminada por pesticidas. Em função de aproximadamente 90% da área urbana ser composta por superfícies impermeáveis, a poeira contaminada por pesticidas se torna uma fonte primária de contaminação de córregos urbanos (RICHARDS et al., 2016).

Sendo assim, o maior conhecimento acerca das interações de pesticidas no ambiente é um assunto pertinente, uma vez que a exposição à estas moléculas podem ocorrer de diferentes maneiras, e provocar inúmeros impactos aos diferentes organismos vivos.

2.3 GRUPOS PESTICIDAS

Os pesticidas são substância ou mistura de substâncias que tem o objetivo de prevenir, destruir, repelir ou mitigar pragas (JURADO et al., 2012). Os pesticidas incluem uma ampla gama de substâncias com muitas formulações químicas diferentes e geralmente são classificados por vários parâmetros.

A classificação típica de pesticidas está de acordo com a praga alvo (ou seja, herbicidas, inseticidas, fungicidas), sua persistência no ambiente ou sua estrutura química (REYNOSO et al., 2019). Esses produtos químicos são usados principalmente na agricultura com o objetivo de proteger a produtividade e qualidade do produto final em plantas de interesse econômico.

Os pesticidas agrícolas são normalmente aplicados diretamente nas plantas de cultivo ou nas árvores frutíferas, pulverizando-os em um líquido transportador (óleo ou água misturada com surfactantes). Sua aplicação pode ser realizada por meio de avião, helicóptero, máquinas terrestres ou simplesmente por equipamentos manuais. Alguns pesticidas são aplicados como grânulos diretamente no solo ou ainda, no tratamento de sementes para proteger plantas em crescimento (SÁNCHEZ-BAYO, 2011).

Os grupos de pesticidas que apresentam maior número de compostos são herbicidas, fungicidas e inseticidas, representando respectivamente 40%, 33% e 10% dos pesticidas utilizados no mundo (GLINSKI et al., 2018).

2.3.1 Herbicidas

Herbicidas são substâncias químicas usadas para matar ou controlar o crescimento de plantas indesejadas. Estas substâncias podem atuar de diferentes maneiras para atingir seu objetivo. Sua ação pode ser sobre a atividade fotossintética das plantas, síntese de pigmentos, divisão celular, formação de brotos ou brotações, crescimento radicular, formação de aminoácidos

resultando na inibição do crescimento da planta que se deseja controlar (HERRERA-HERRERA et al., 2016). O ideal é que o herbicida controle a erva indesejada, mantendo o alvo pouco prejudicado, favorecendo o desenvolvimento normal de as espécies de interesse.

O mecanismo de ação dos pesticidas em geral, se refere ao processo biológico específico sobre o qual o ingrediente ativo atua no alvo. Os herbicidas apresentam diferentes mecanismos de ação. Estes podem atuar como inibidores da fotossíntese de plantas daninhas (por exemplo: paraquat, atrazina) produzindo radicais livres e provocando a destruição da membrana, necrose e dessecação. Também podem atuar sobre a síntese de pigmentos, atuando sobre a atividade de enzimas que realizam a proteção quando da formação de radicais (por exemplo: acifluorfen, diflufenicano). Outros herbicidas podem provocar a inibição da formação de aminoácidos (por exemplo: glifosato, glufosinato) ou síntese de lipídeos (por exemplo: dalapon, sethoxydim) afetando negativamente os processos metabólicos da célula.

Alguns herbicidas possuem mecanismos de ação mais agressivos. Herbicidas como, alaclor e asulam atuam por meio do impedimento do processo de divisão celular, impedindo o processo de mitose. Outros ingredientes ativos como dicamba e 2,4 D agem como inibidores de crescimento, imitando hormônios vegetais formando tumores e impedindo mecanismos de absorção e translocação (HERRERA-HERRERA et al., 2016).

As interações ambientais dos herbicidas têm sido estudadas e o risco que esta classe de pesticidas pode representar continua sendo foco de estudos em diversas áreas. Alguns estudos têm o objetivo de avaliar o potencial de contaminação ambiental dos herbicidas. Queiroz et al. (2011) constaram possibilidade de transporte de glifosato por meio de lixiviação e escoamento superficial. Em outro estudo, Silva et al. (2019) por meio de estudos de sorção e dessorção, concluíram que os herbicidas Diuron, hexazinona, sulfometuron-metil apresentam alto risco de potencial de contaminação de águas subterrâneas e superficiais em diferentes classes de solo. A presença destas substâncias em diferentes compartimento ambientais pode resultar em diversos impactos. Dentre os principais herbicidas estudados estão os herbicidas a base de glifosato. Estudos reportam seus efeitos em diferentes organismos, dentre eles animais como anfíbios, peixes e mamíferos incluindo os humanos. Dentre os principais danos causados é importante destacar inibição enzimática, distúrbios endócrinos, danos do DNA, malformações e carcinomas (LAJMANOVICH et al., 2003; GLUSCZAK et al., 2006; SALBEGO et al., 2010; CATTANEO et al., 2011; MENÉDEZ-HELMAN et al., 2012; SANDRINI et al., 2013; ANNET et al., 2014; COSTA e NOMURA, 2016).

2.3.2 Fungicidas

Fungicidas podem ser definidos como substância com potencial de inibir ou destruir o crescimento de fungos e suas estruturas reprodutivas. Este grupo de pesticidas é utilizado com o objetivo de proteger frutos, sementes, tubérculos, e plantas contra o ataque de doenças fúngicas (GUPTA, 2017; ATMACA et al., 2018).

A forma de atuação destes pesticidas sobre o alvo, ou seja, seu mecanismo de ação varia de acordo com o tipo de fungicida. De acordo com Correia et al. (2016) podem atuar sobre os micro-organismos alvo danificando a membrana celular (exemplo: propiconazol, tebuconazol), e também sobre processos metabólicos, por exemplo impedindo processos de produção de energia e respiração (por exemplo: azoxistrobina, piraclostrobina), inativando a atividade enzimática (exemplo: ditiocarbamatos).

A exposição aos fungicidas, geralmente causa efeitos nocivos ao meio ambiente e a humanos e animais. Ademais, podem se manter no meio ambiente por um longo período (Komarek et al., 2010). Diante disso, estudos tem sido conduzidos com o objetivo de avaliar os efeitos de fungicidas e seu efeitos após inserção no ambiente. Em estudos desenvolvidos na Argentina, importante produtor agrícola, foi detectada a presença dos fungicidas tebuconazole (DE GERÓNIMO et al., 2014) e outros fungicidas como carbendazim e azoxistrobina (CORCORAN et al., 2019) também foram detectados em águas superficiais. De acordo com Souza et al. (2020) os fungicidas tebuconazole e carbendazim são os principais encontrados em águas superficiais. No entanto diversos estudos conduzidos em todo o mundo demonstram a presença de diferentes ingredientes ativos em compartimentos ambientais (PENG et al., 2018; CALDAS et al., 2018; CLIMENT et al., 2019).

Estudos têm sido realizados a fim de avaliar os efeitos dos fungicidas em diferentes seres vivos. De acordo com os resultados obtidos, fungicidas pertencentes ao grupo dos triazóis, apresentam sério efeitos sobre organismos, podendo induzir toxicidade e carcinogenicidade no fígado (HESTER et al., 2006; GOETZ e DIX, 2009). Além disso, de acordo com Poulsen et al. (2015) a categoria apresenta potencial desregulador endócrino, podendo ainda afetar a biossíntese de hormônios esteróides em mamíferos. Segundo Kjeldsen et al. (2013) a maioria dos fungicidas que atualmente ainda são utilizados apresentam potencial de desregulação endócrina. Além disso, de acordo com estudo realizado por Carneiro et al. (2020), foi verificado que o ingrediente ativo iprodione, pode causar danos às células intestinais de abelhas *Apis mellifera*, importante polinizadora de culturas agrícolas e florestais, reafirmando os diferentes danos que podem ser causados pela exposição aos fungicidas.

2.3.3 Inseticidas

Inseticidas são substâncias utilizadas com o objetivo para matar, repelir, atrair ou perturbar insetos e suas funções. Estas substâncias podem apresentar diferentes mecanismos de ação de acordo com o tipo de inseticida (BELZUNCES et al., 2012). Seu uso é variado, podendo ser utilizado inclusive no controle de vetores de doenças animais, no entanto será destacado seu uso na agricultura.

Similar aos demais grupos pesticidas, os inseticidas apresentam diferentes mecanismos de ação. Com exceção dos reguladores de crescimento de insetos (IGR) e inseticidas biológicos, de maneira geral os inseticidas sintéticos agem em diferentes funções do sistema nervoso dos insetos. Os principais grupos inseticidas consumidos no mercado global nas últimas duas décadas (neonicotinóides, organofosforados, carbamatos, fenil-pirazóis, piretróides) apresentam este tipo de mecanismo (JESCHKE e NAUEN, 2008; JESCHKE et al., 2011; CASIDA e DURKIN 2013).

Os neonicotinóides são inseticidas seletivos. Trata-se do grupo mais utilizado nos últimos anos e atuam como agonistas da acetilcolina, um neurotransmissor excitatório, competindo pelos receptores nicotínicos, sendo persistentes e não degradados pela enzima acetilcolinesterase. Isso promove a transmissão contínua e descontrolada de impulsos nervosos promovendo colapso do sistema nervoso e morte do alvo (exemplo: imidacloprid, thiametoxam) (SIMON-DELISO et al., 2015).

Já outros grupos como organofosforados e carbamatos são inseticidas de amplo espectro e agem diretamente sobre a atividade da enzima acetilcolinesterase (AChE) inibindo sua ação (FUKUTO, 1990). Desta maneira, a degradação da acetilcolina não ocorre, promovendo a morte do inseto por hiper excitação (CHEN, 2012) (exemplo: clorpirifós, carbaril).

Os inseticidas pertencentes ao grupo dos phenylpyrazole, atuam sobre o receptor GABA, sendo de amplo espectro. Seu mecanismo de ação ocorre por meio do bloqueio da passagem de íons de cloro através dos receptores GABA e dos canais de glutamato-cloro (GluCl). Sua ação promove a hiper excitação e morte do inseto (RAYMOND-DELPECH et al., 2005; JACOB et al., 2013; ĐOKIĆ et al., 2020) (exemplo: fipronil).

Os piretróides, são inseticidas de amplo espectro e seu mecanismo de ação atua sobre os canais de sódio. Sua ação aumenta o tempo de abertura dos canais, promovendo estímulo das células nervosas e paralisia do inseto, além disso, modifica a cinética dos canais de sódio sensíveis à voltagem, levando ao colapso de seu funcionamento normal e eventualmente causando a morte de insetos e outros invertebrados (SODERLUND, 2010) (exemplo: cipermetrina, deltametrina).

Estudos conduzidos nos últimos anos, demonstram o risco de contaminação ambiental por inseticidas em diferentes compartimentos ambientais. Furihata et al. (2019) em estudo conduzido no Japão em torno de áreas de arroz alagado, detectaram a presença de inseticidas, dentre eles fipronil, na água e sedimentos, estando normalmente em concentrações acima do limite permitido de acordo com a legislação. Zhang et al. (2019) constataram a presença de neonicotinóides em sedimentos e na água do rio Pearl -China, sendo os ingredientes ativos imidacloprido e thiametoxan os mais frequentemente detectados.

Os inseticidas constituem um grande número de classes químicas e exercem toxicidade em insetos e mamíferos não-alvos, inclusive seres humanos. Em função da sua toxicidade os inseticidas podem comprometer diferentes seres vivos. Estudos indicam que a utilização de inseticidas tem afetado diferentes ecossistemas. Alguns resultados, demonstram a presença de múltiplos pesticidas em abelhas (LAMBERT et al., 2013; PETTIS et al., 2013; HLADIK et al., 2016). De acordo com Castilho et al. (2019), em amostras de abelhas mortas foi detectado a presença de diversos pesticidas em diferentes concentrações, havendo relação entre mortes e frequência de contaminação em abelhas, sendo que na maioria dos casos o ingrediente ativo fipronil foi o pesticida mais detectado.

Em mamíferos os inseticidas também apresentam diversos efeitos nocivos. Estudos mostram que mamíferos fêmeas expostos a inseticidas pode levar à incapacidade reprodutiva em função de distúrbios na fisiologia ovariana (SHARMA et al., 2020). Além disso, inseticidas como os pertencentes ao grupo dos piretróides, podem ser bioacumulados e transferidos por meio do leite materno (CORCELLAS et al., 2012). De acordo com estudos in vitro, alguns inseticidas como os neonicotinóides também estão relacionados a outros problemas como a citotoxicidade, causando danos em células humanas (AL-SARAR et al., 2015; ZELJEZIC et al, 2016). Outros pesticidas, como os pertencentes aos grupos dos organofosforados, por exemplo: clorpirifós, estão relacionados a alterações e morte celular em células-tronco neurais humanas (SANDOVAL et al., 2019) e danos em leucócitos humanos provocando alterações como anormalidades cromossômicas e células apoptóticas (SERPA et al., 2019).

2.4 PROPRIEDADES DAS MOLÉCULAS PESTICIDAS

O destino dos pesticidas no ambiente é resultado da interação entre suas propriedades físicas e químicas e fatores ambientais. Cada molécula apresenta características singulares que podem influenciar sobre sua dinâmica. As principais características inerentes às moléculas são: Coeficiente de partição ar-água ou constante da Lei de Henry (KH); Coeficiente de partição

octanol-água (K_{ow}); Pressão de vapor (P_v); Coeficientes de partição no solo ou coeficientes de sorção (K_d , K_{oc}); Dissociação ácido/base (pK_a); Degradação no ambiente (meia-vida, $T_{1/2}$); Solubilidade em água (S_w).

O coeficiente de partição ar-água também conhecido como constante da Lei de Henry pode ser correlacionado com a pressão de vapor (P_v) do pesticida. As duas propriedades demonstram a tendência do pesticida volatilizar ou permanecer em fase líquida (LIPPI et al., 2014). Estas propriedades são influenciadas pelo peso molecular e solubilidade da molécula (OLIVEIRA e BRIGHENTI, 2011). Estas características, são particularidades importantes no que tange a dissipação atmosférica da molécula, visto que, os pesticidas com alta pressão de vapor tendem a volatilizar mais rápido, quando comparado aos de baixa pressão de vapor (TOMER e SANGHA, 2013).

A água no ambiente pode ser a via principal de dissipação de alguns pesticidas. A dissolução das moléculas do pesticida com a água é representada através da solubilidade em água (S_w), sendo uma propriedade importante. A polaridade das moléculas é um aspecto importante, uma vez que influencia na interação entre pesticida e água. Os pesticidas polares possuem alta solubilidade em água e por isso tendem a ser dissipados no ambiente através da lixiviação e do escoamento superficial (DECHENE et al., 2014), potencializando a contaminação de outros compartimentos ambientais. As moléculas de pesticidas apolares apresentam menor solubilidade em água, ocasionando maior sorção ao solo e diminuindo as perdas de pesticida por lixiviação, fator que causa sua persistência no ambiente (WANG e KELLER, 2009).

A sorção do pesticida ao solo está relacionada a dois parâmetros, o coeficiente de sorção (K_d) e o coeficiente de sorção a matéria orgânica do solo (K_{oc}). O K_d considera a concentração do pesticida em solução comparada a quantidade sorvida ao solo, porém é dependente do tipo de solo. Já o K_{oc} é o principal coeficiente usado para avaliação da retenção do pesticida no solo, a sua diferença é a normalização do K_d para o teor de carbono orgânico presente no solo, independentemente do tipo de solo. A inclinação do relevo correlacionada ao K_{oc} da molécula são parâmetros com maior interferência na concentração de pesticidas em corpos hídricos (Baan, 2020). Pesticidas que tendem a ficar sorvidos nos constituintes minerais do solo e a matéria orgânica possuem valores mais altos de K_{oc} . Valores menores de K_{oc} indicam a maior probabilidade de lixiviação do pesticida e maior potencial de dissipação no ambiente (NJORGE et al., 2016), de maneira geral, resultando em maior transporte da molécula junto ao escoamento superficial (JIN et al., 2016).

Outra propriedade de grande importância no que diz respeito ao risco de contaminação ambiental por pesticidas é o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), estando correlacionada com a solubilidade da molécula em água (S_w). O K_{ow} quantifica o quanto hidrofílico ($K_{ow} < 4$) ou hidrofóbico ($K_{ow} > 4$) é a molécula do pesticida, desta maneira estima-se a probabilidade do pesticida se dissolver em água e contaminar recursos hídricos. Quando o pesticida apresenta $K_{ow} > 4$, a molécula tende a se acumular devido a sua capacidade adsorviva a matéria orgânica, em contrapartida, valores de $K_{ow} < 4$ tendem a ter alta solubilidade em água e reduzido potencial de bioacumulação (JURADO et al., 2012).

Expressa através do pH, a constante de dissociação ácido-base (pK_a) é uma das propriedades empregadas para avaliar a dinâmica de pesticidas. O pK_a representa o pH no qual 50% do pesticida está dissociado. Solos com pH menores em comparação ao pH da molécula do pesticida, tendem a reter o pesticida em seus constituintes, enquanto solos com pH superiores reduzem a capacidade de sorção da molécula devido a dissociação do pesticida (MATTHEWS, 2016).

Uma das principais propriedades do pesticida para estimar sua persistência no ambiente é o tempo de meia vida ($T_{1/2}$). O $T_{1/2}$ refere-se à quantidade de tempo necessária para degradação de metade da concentração do pesticida (HANSON et al., 2015). As aplicações repetidas de pesticidas são uma prática comum que influenciam o tempo de meia-vida desses compostos no ambiente (POSE-JUAN et al., 2015). Após uma meia-vida a molécula se decompõe em 50% da sua concentração inicial, 25% do pesticida permanecerá após duas meia-vidas e quase 12% da concentração inicial em três meia-vidas da molécula, continuando até o volume restante ser quase zero (JACOBSEN et al., 2015). Pesticidas com $T_{1/2}$ menores tendem a não persistir no ambiente, outros como os organoclorados possuem maiores $T_{1/2}$ e são classificados como poluentes orgânicos persistentes (MATTHEWS, 2008). Geralmente, pesticidas com maiores $T_{1/2}$ possuem maior probabilidade de serem transportados e ocasionar uma contaminação ambiental.

2.5 FATORES EDAFOCLIMÁTICOS

A dinâmica das moléculas dos pesticidas no ambiente é influenciada não somente por fatores intrínsecos à cada molécula, mas também pelas características edafoclimáticas, que associadas podem alterar a rota de dissipação e a degradação de pesticidas. De acordo com Otalvaro e Brigante (2017), os fatores climáticos e o manejo do solo exercem influência na dinâmica dos pesticidas. O solo interfere na dinâmica dos pesticidas de acordo com sua classe textural, teor de matéria orgânica (MO), pH, umidade e temperatura. Já os fatores climáticos como

precipitação e temperatura, possuem influência direta e indireta sobre o uso de pesticidas e dinâmica destes compostos no ambiente (DELCOUR et al., 2015; NADAL et al., 2015).

A classe textural do solo e o teor de MO são propriedades do solo que interferem na sorção do pesticida ao longo do perfil do solo. Diferentes classes texturais e teores de MO, condicionam diferentes capacidades de sorção de um solo, ou seja, o processo de retenção no solo limita a dinâmica do pesticida no ambiente, e os fatores que influenciam esta retenção, também irão influenciar a dinâmica (PRATA e LAVORENTI, 2000), como por exemplo o teor de MO que o solo apresenta.

Alguns trabalhos identificaram os teores de matéria orgânica e a quantidade de argila na composição dos solos como principais atributos que influenciam positivamente a sorção do pesticida ao longo do perfil do solo. Silva et al. (2013) avaliaram a sorção do herbicida fomesafem em diferentes solos, observando a maior sorção em solos com maiores teores de MO e argila em seus constituintes minerais. Do mesmo modo, em estudo conduzido por Rigi et al. (2015), o pesticida metribuzin apresentou maior retenção em solos com maiores teores de MO. Tayeb et al. (2019) avaliaram a sorção do glufosinato de amônio em diferentes solos, a argila foi considerada o principal adsorvente do pesticida no solo, correlacionando o aumento da sorção com o aumento do teor de argila dos solos.

Não somente os pesticidas como seus metabólitos podem possuir uma correlação com estas características do solo. Em estudo realizado por Faria et al. (2019) avaliando a sorção do herbicida tembotriona e seus metabólitos em diferentes solos, foi observado a relação direta entre o pesticida e os metabólitos com o teor de MO e argila.

O pH do solo é outro atributo que interfere na degradação dos pesticidas, como também na sorção de pesticidas iônicos (CHAPLAIN et al., 2011; PAL et al., 2006). É importante que pH do solo esteja dentro de uma faixa ideal, que permita a sobrevivência dos microrganismos responsáveis pela degradação de compostos orgânicos, além de permitir a ação catalítica das enzimas degradantes das moléculas (GIANFREDA e RAO, 2010). Não é definido um valor exato de pH para maior taxa de degradação microbiana, visto que o pH é específico do microrganismo que irá degradar o pesticida, como também da enzima que atuará sobre a molécula.

Alguns trabalhos relatam a interferência do pH na sorção de pesticidas no solo e consequentemente na dissipação destas moléculas no ambiente. Andrade et al. (2010) avaliaram a sorção de ametryn em solos com diferentes valores de pH, observando menores valores de coeficiente de sorção com o aumento pH. Em estudo conduzido por Faria et al. (2019) avaliando a sorção da tembotriona em diferentes solos, foi verificado a relação inversa do pH do solo no

processo de sorção, corroborando assim com outros resultados apresentados em relação ao pH e a sorção do solo.

O manejo do solo adotado na área agrícola é outro fator que pode influenciar na dinâmica dos pesticidas no ambiente. Diferentes sistemas de manejo do solo apresentam teores distintos de matéria orgânica e consequentemente diferentes quantidades de cobertura do solo. Atualmente, o plantio direto é uma técnica conservacionista muito utilizada devido a indução no aumento do conteúdo de matéria orgânica no solo, visto seus efeitos benéficos para a produção agrícola. A maior quantidade de matéria orgânica na superfície do solo e ao longo do perfil do solo, ocasiona um aumento na retenção de pesticidas na camada superficial do solo (ALLETTO et al., 2011). Este aspecto é importante quando se trata da dissipação de pesticidas no ambiente, visto que de modo geral é reduzido o potencial de contaminação de águas subterrâneas, pois os pesticidas ficam preferencialmente sorvidos na MO presente na zona superficial do solo. Em contrapartida, é agravado o potencial de contaminação de águas superficiais através de transporte das moléculas dos pesticidas junto a sedimentos do solo, devido a possibilidade de estarem ligados a matéria orgânica da camada superficial.

A umidade e temperatura do solo são duas propriedades importantes no que tange a degradação e dinâmica de pesticidas no ambiente. A água atua como solvente para a difusão e o movimento de pesticidas, sendo essencial para a atividade microbiana (JAISWAL et al., 2016). A temperatura do solo afeta a dissipação das moléculas, atividade microbiana e enzimática no solo, influenciando a comportamento de pesticidas no ambiente (TRIPHATI et al., 2015). A influência e a interação da umidade e temperatura do solo na degradação microbiana de pesticidas foi comprovada (SEBAI et al., 2010; HACKENBERGER et al., 2018). A atividade e sobrevivência dos microrganismos presentes no solo pode ser favorecida ou não com a presença de água, determinando condições aeróbicas ou anaeróbicas do solo. Conforme estudos, alguns pesticidas apresentam maiores taxas de degradação microbiológica da molécula em condições aeróbicas, ou seja, na qual está presente o oxigênio, quando comparadas a ausência de O_2 que representam condições anaeróbicas (LI et al., 2015), que favorecem a degradação de outros pesticidas (MULLIGAN et al., 2016).

Em estudo realizado por Kanissery et al. (2015), o herbicida glifosato apresentou maiores taxas de degradação microbiana em condições aeróbicas, quando comparado ao ambiente anaeróbico. Mulligan et al. (2016) avaliaram a mineralização do clothianidin em arroz inundado e não inundado, observando maiores taxas de mineralização da molécula do pesticida em condições de ausência de O_2 . É necessário ressaltar que a degradação microbiana também depende da

presença de microrganismos que sejam capazes de mineralizar a molécula. Além disso, geralmente a mineralização de uma específica pode ocorrer tanto na ausência como na presença de O₂, porém um dos ambientes pode favorecer os microrganismos, assim acelerando a taxa de degradação da molécula do pesticida.

Bernilla (2010) avaliou o efeito da temperatura na degradação microbiana do herbicida 2,4-D, apresentando a influência da temperatura sobre a degradação biótica do pesticida. Marín-Benito et al. (2019) avaliaram a degradação de chlorotoluron e flufenacet em diferentes temperaturas com incremento de materiais orgânicos. A adição destes materiais aumentou o tempo de meia-vida da molécula no solo interferindo a degradação do pesticida. Foi verificado maior degradação dos pesticidas à 16° C quando à 6° C, devido ao aumento da biomassa microbiana e/ou maior atividade ocasionado pela temperatura mais elevada.

Não somente a atividade biológica do solo pode ser afetada pela temperatura, mas também a sorção de pesticidas é influenciada. Segundo Rani e Sud (2015), o aumento da temperatura diminui a sorção de triazophos em diferentes solos, assim quando presentes no ambiente e submetidos a temperaturas mais elevadas, possuem potencial de contaminar águas subterrâneas e superficiais.

A quantidade e intensidade de água precipitada pode alterar a dinâmica dos pesticidas no ambiente. Alguns autores consideram as condições climáticas, altura e intensidade das precipitações como principal causa do movimento de poluentes no solo (FERNANDES et al., 2013). As precipitações podem gerar escoamento superficial, um processo no qual os pesticidas são transportados dissolvidos na água ou em partículas do solo, em terrenos agrícolas inclinados (TANG et al., 2012). O processo no qual a água infiltrada no solo transporta os pesticidas ao longo do perfil é a lixiviação, sendo que estes processos podem provocar a contaminação de lençóis freáticos, águas superficiais e subterrâneas (HILLER et al., 2011).

A influência das precipitações na dinâmica dos pesticidas no solo já foi estudada por alguns autores. Silva et al. (2018) estudaram a lixiviação do carbofurano sob diferentes lâminas de precipitação (20, 60 e 100 mm), os resultados indicam a interferência da quantidade de água precipitada na lixiviação do pesticida. Mesmo com menores lâminas (20, 60 mm), o carbofurano foi detectado no lixiviado do solo, porém com a lâmina de 100 mm a lixiviação do pesticida foi maior, apresentando alto potencial de contaminação de águas subterrâneas. Em estudo conduzido por Guerra et al. (2016), foram avaliados os potenciais de lixiviação de herbicidas utilizados na cultura da cana-de-açúcar sob diferentes lâminas de precipitação, o experimento demonstrou a

influência da quantidade de água aplicada na mobilidade dos pesticidas e presença das moléculas no lixiviado, podendo contribuir para a contaminação de compartimentos hídricos.

É evidente que os fatores edafoclimáticos podem interferir sobre a dinâmica e moléculas de pesticidas no solo. Devido ao uso global dos pesticidas, essas moléculas são aplicadas em diferentes locais, ou seja, em distintas características edafoclimáticas, que podem interferir de modo característico sobre os processos de degradação e dissipação dos pesticidas. Portanto, é de suma importância a realização de estudos que visam avaliar a mobilidade dos pesticidas em diferentes características edafoclimáticas, prevendo possíveis impactos em águas superficiais, subterrâneas e solos.

2.6 DINÂMICA DE MOLÉCULAS NO AMBIENTE

Após realizar a aplicação do pesticida, a molécula pode apresentar diferentes destinos e sofrer vários processos de transformações no ambiente. O destino de um pesticida é resultado de interações complexas entre suas propriedades físicas e químicas, características do solo e condições ambientais, podendo sofrer alterações de ordem química, física e biológica (BEDMAR et al., 2017; USMAN et al., 2014) conforme apresentado na Figura 3. Estes resíduos podem ser absorvidos pelas plantas, atingir águas superficiais por meio do escoamento superficial e também lixiviar no perfil, podendo comprometer a qualidade de águas subterrâneas (USMAN et al., 2014). De acordo com Schreiber et al. (2018) estudos relatam que apenas 1% do total aplicado do produto atinge o alvo desejado, enquanto 45% atinge a cultura, 30% é perdido por deriva, 10% por processos de transporte (lixiviação, volatilização e escoamento), enquanto 15% atinge o solo, desse modo retratando a importância de estudos que visam avaliar a dinâmica destes compostos nos compartimentos ambientais, afim de prever o destino e o impacto ambiental de suas moléculas.

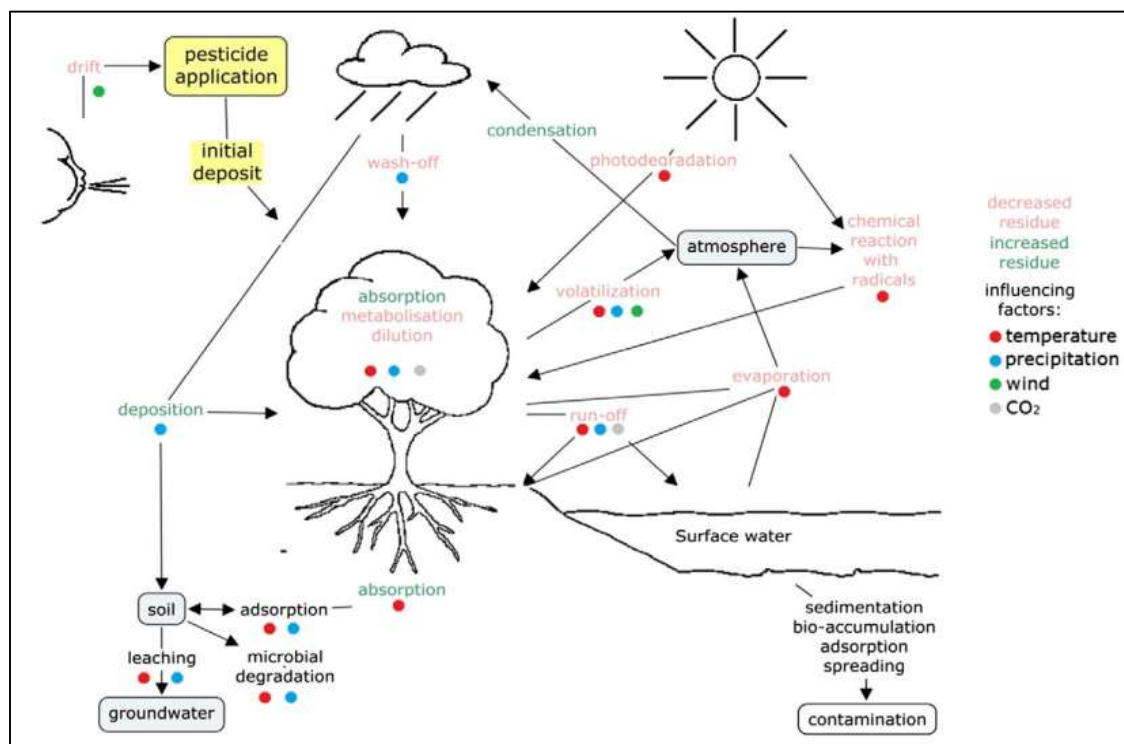


Figura 3 - Representação esquemática da interação entre os processos relacionados à dinâmica de pesticidas aplicados ao solo. Fonte: Delcour et al. (2015).

Após a aplicação dos pesticidas, as moléculas inseridas no ambiente estão sujeitas a processos de retenção, transporte e transformação.

2.6.1 Processo de retenção: Sorção-dessorção

O principal processo que afeta o destino e o transporte de pesticidas no solo e na água é a sorção da solução do solo para os sítios ativos das partículas do solo (CACERES-JENSEN et al, 2018 , CACERES-JENSEN et al., 2019). No contexto da aplicação de pesticidas em culturas agrícolas, este processo está relacionado ao potencial de um solo em reter um pesticida, sendo que o resultado dessa interação irá influenciar sua disponibilidade na solução do solo (OLIVEIRA JR. e REGITANO, 2009).

A sorção de pesticidas no solo desempenha um papel importante e é o principal processo que irá determinar seus impactos no meio ambiente. Os processos de sorção têm impactos consideráveis no ecossistema, influenciando a disponibilidade de poluentes orgânicos para plantas, degradação microbiana e limitando a mobilidade ambiental de pesticidas, além de reduzir sua concentração na solução do solo e influenciar sua taxa de degradação (LIU et al., 2010).

O conhecimento dos processos de dessorção de pesticidas no solo também é de grande importância. A dessorção é a liberação das moléculas do sorvente para o meio. Moléculas

pesticidas fracamente ligadas aos colóides do solo, podem ser deslocadas dos locais ativos para a solução do solo e tornar-se biodisponíveis (WU et al., 2011).

Diferentes características do solo e condições edafoclimáticas, além das propriedades físicas e químicas das próprias moléculas pesticidas estão intimamente relacionados aos processos de sorção-dessorção, conforme abordado nos tópicos [5,6].

2.6.2 Processo de transporte: Escoamento superficial

Após atingir o solo o pesticida ainda pode estar sujeito aos processos de transporte, sendo eles escoamento superficial, lixiviação, volatilização e absorção pelas plantas. O movimento dos pesticidas na superfície do solo, aderidos à partículas de solo ou solúvel na solução do solo na ocorrência de precipitações intensas, é chamado de escoamento superficial ou runoff (OLIVEIRA JR. e REGITANO, 2009). Este tipo de transporte pode ser considerado um dos principais responsáveis pela distribuição de moléculas pesticidas entre os diferentes compartimentos ambientais.

Alguns fatores são muito importantes no que se refere ao transporte de pesticidas por escoamento superficial. De acordo com Melland et al. (2016), o transporte de pesticidas em solução de escoamento pode ser tão importante quanto o transporte de partículas em suspensões para compostos com alto coeficiente de partição sedimento-água, como glifosato e AMPA. Além disso, fatores como a intensidade das precipitações e o tempo entre a aplicação e sua ocorrência são fatores de grande influência no movimento horizontal de pesticidas no solo (BOITHIAS et al., 2014; NORGAARD et al., 2014). O transporte de pesticidas por meio de escoamento superficial pode resultar na contaminação de águas superficiais.

2.6.3 Processo de transporte: Lixiviação

A destinação de moléculas pesticidas é dependente de uma série de fatores. A lixiviação de pesticidas, ou seja, o transporte de substâncias no perfil do solo pode ser uma rota de transporte no ambiente. De acordo com Pérez-Lucas et al. (2018), existem dois fluxos que estão relacionados à lixiviação de pesticidas, sendo: (1) fluxo preferencial, que está relacionado à água que se move de maneira rápida pelos espaços vazios, rachaduras e canais radiculares e (2) fluxo de matriz no qual o pesticida se move de maneira lenta, juntamente com a água por meio de pequenos poros, desta maneira havendo maior tempo de contato entre as partículas do solo e água.

Alguns aspectos estão intimamente relacionados com a lixiviação de pesticidas. Pesticidas de alta solubilidade em água são passíveis de lixiviação quando da ocorrência de

intensas precipitações e irrigação. A sorção-dessorção é um dos principais fatores relacionados ao potencial de lixiviação de um pesticida, uma vez que quanto maior sua capacidade de retenção, menor será sua disponibilidade na solução do solo (OLIVEIRA JR. e REGITANO, 2009).

A lixiviação é um processo que pode comprometer a qualidade de águas subterrâneas. Contudo, no que se refere a pesticidas de baixa persistência, ou seja, aqueles que são rapidamente degradados, o risco é reduzido. Além disso pesticidas com baixa solubilidade podem ter seu transporte no perfil do solo limitado.

2.6.4 Processo de transporte: Volatilização

Uma parcela do pesticida aplicado pode ser perdida por meio de volatilização. Trata-se de um processo pelo qual o pesticida presente na solução do solo, ou na superfície vegetal, passa para forma de vapor, podendo-se perder para a atmosfera.

Para analisar o potencial de volatilização de um pesticida, algumas características devem ser observadas, dentre elas, as propriedades físicas e químicas da molécula. Aspectos como: estrutura, peso molecular e, principalmente pressão de vapor. A pressão de vapor indica a tendência da substância química em se transformar na forma gasosa. Portanto, quanto maior a pressão de vapor, mais provável que um líquido seja vaporizado (OLIVEIRA JR. e REGITANO, 2009).

A volatilização dos pesticidas resulta em diferentes consequências que comprometem a qualidade da aplicação e o meio ambiente. Com a volatilização ocorre a diminuição da eficácia em relação ao controle dos organismos alvo. Por outro lado, os pesticidas volatilizados no ar podem causar danos em organismos não alvo (KAUR et al., 2019), como os seres humanos.

2.6.5 Processo de transporte: Absorção pelas plantas

A quantidade de pesticida absorvido pelas plantas é difícil de ser mensurada. De acordo com Sharma et al. (2019), dentre outros fatores, a absorção de pesticidas é influenciada principalmente pelo grau de solubilidade em água da molécula.

De acordo com estudo conduzido por Shaner, (1989), plantas cultivadas em vaso podem absorver de 1 a 10% do total do produto aplicado disponível dependendo da densidade de plantas, das espécies e do volume de solo. No campo, as plantas podem remover de 2 a 5 % do total do pesticida aplicado ao solo. Após a absorção o pesticida pode ser metabolizado pela planta ou acumulado (MWEVURA, 2000). No entanto, de acordo com Oliveira Jr e Regitano (2009) as plantas participam de maneira pouco significativa na remoção de pesticidas do solo.

2.6.6 Processo de transformação: Persistência

A persistência de pesticidas no ambiente está relacionada ao período ao qual estas substâncias permanecem nas mais diversas matrizes e compartimentos ambientais. São considerados resíduos de pesticidas, quaisquer substâncias resultantes da sua aplicação, incluindo além da própria molécula também seus metabólitos (OLIVEIRA JR. e REGITANO, 2009).

Alguns aspectos devem ser destacados no que se refere à persistência de pesticidas. Fatores como classe textural do solo (percentagem areia, silte, argila), teor de matéria orgânica além de característica físicas e químicas da molécula, como solubilidade, podem influenciar sobre sua persistência. Quando menor a solubilidade e estabilidade da estrutura do pesticida, mais será limitada sua degradação no solo por processos físico-químicos e menor disponibilidade para plantas e microrganismos. Além disso, pesticidas hidrofóbicos têm maior tendência em adsorver à superfície do solo ou matéria orgânica, ficando retido na estrutura micro porosa do solo. Desta maneira, tornam-se menos biodisponíveis e, portanto, não são passíveis de degradação microbiana (ODUKKATHIL e VASUDEVAN, 2013).

Embora pesticidas químicos orgânicos, como por exemplo os organoclorados, tenham sido eliminados e substituídos por outros mais biodegradáveis, resíduos de pesticidas antigos e atuais ainda afetam a qualidade de diferentes compartimentos ambientais (CARVALHO, 2017).

2.6.7 Processo de transformação: Fotodegradação

O pesticida após aplicado no campo, também está sujeito a outro processo de degradação abiótica, na qual ocorre a degradação da molécula através da radiação solar. A decomposição das moléculas pode ocorrer na superfície do solo, nas folhas das plantas e até mesmo no ar (GRAVILESCU, 2005). A degradação fotoquímica, como também é nomeada, ocorre em função da quebra das ligações químicas da molécula em decorrência da incidência de energia irradiante na forma de fótons (MCKEON and SEGNA, 1987).

Todos os pesticidas são suscetíveis a fotodegradação. No entanto alguns fatores interferem sobre o grau de fotodegradação. Dentre eles: intensidade de luz, tempo de exposição, propriedades do pesticida, características do local de aplicação e modo de aplicação, são exemplos.

A fotodegradação possibilita reduzir o tempo de vida de moléculas pesticidas no ambiente, podendo ocorrer de forma direta ou indireta. Na fotodegradação direta ocorre a absorção de fótons pela molécula, resultando na sua clivagem ou rearranjo formando um novo composto

estável (MILL, 1999). No entanto, esta forma é apenas importante para compostos que têm a capacidade de absorver luz no comprimento de onda (>290 nm) dentro do espectro solar.

Já a fotodegradação de forma indireta, acontece por meio de fotossensibilizadores. Estes têm a capacidade de absorver a luz e produzem uma série de espécies reativas que podem degradar a molécula pesticida. A matéria orgânica dissolvida, presente no solo é um exemplo de fotossensibilizador e resulta na fotodegradação de compostos suscetíveis a fotólise (RICHARD e CANONICA, 2005).

2.6.8 Processo de transformação: Degradação química

A degradação química é outro meio de degradação abiótica que a molécula do pesticida está sujeita no ambiente, sendo considerado de grande importância na dissipação de pesticidas no ambiente, podendo ocorrer com meio de diferentes reações, dentre elas: hidrólise, oxidação-redução e ionização, sendo, no entanto, a hidrólise a principal forma (GAVRILESCU, 2005).

A hidrólise em termos práticos é a quebra das ligações de uma molécula pesticida em função da reação com a água, sendo umas das principais formas de degradação química de pesticidas. Este processo pode ocorrer em diferentes centros reativos da molécula pesticida na presença de OH^- ou H_2O , que atuam como agentes nucleofílicos (SMITH et al., 1978). As reações hidrolíticas que ocorrem neste processo podem mudar a estrutura e as propriedades da molécula com a qual reage. Dependendo da reação, uma nova substância pode ser produzida, normalmente menos tóxica que a original (GAVRILESCU, 2005).

A molécula presente em meio aquoso está sujeita a diversas variáveis que influenciam a taxa de hidrólise, como a temperatura e o pH da solução. Os íons de hidrogênio ou hidróxidos, atuam como catalisadores durante a hidrólise, o que faz com que o processo seja extremamente dependente do pH do meio. Em estudo realizado por Hui et al. (2010) por exemplo, o inseticida clorpirifós apresentou maiores taxas de hidrólise à medida que o pH do meio aquoso aumentava, ao mesmo modo que, a temperatura também influencia o processo de degradação da molécula, ressaltando menor taxa de degradação hidrolítica da molécula do clorpirifós em condições ácidas e com temperaturas menores. Importante destacar que para algumas classes de pesticidas como as sulfoniluréias (herbicidas), o primeiro tipo de degradação pelo qual a molécula é naturalmente submetida é a hidrólise (OLIVEIRA JR. e REGITANO, 2009).

2.6.9 Processo de transformação: Biodegradação

A biodegradação é transformação biológica de um composto químico orgânico para outra forma por meio da atividade microbiológica. Trata-se de uma das principais fontes de degradação de pesticidas nos solos. Fungos bactérias, actinomicetos e outros microorganismos utilizam os pesticidas no seu processo metabólico, como fonte de carbono e energia sendo de grande importância na de degradação destes compostos (RICHARD e CANONICA, 2005; NAWAZ et al., 2011).

O processo de biodegradação pode ocorrer de diferentes maneiras e por diferentes tipos de microorganismos, sendo dependente das condições ambientais e tipo de pesticida (ODUKKATHIL e VASUDEVAN, 2013). Esta transformação pode envolver mudanças estruturais na molécula em função de processos de oxidação, redução ou perda de um grupo funcional. A transformação pode ser ainda mais complexa, envolvendo várias reações sequenciais, implicando a perda ou alteração da toxidez da molécula (OLIVEIRA JR. e REGITANO, 2009).

Normalmente, os microorganismos utilizam os pesticidas como fontes de nutrientes e, ou, energia. Contudo, eles também podem modificar a estrutura química do produto, sem obtenção de energia para o seu crescimento (ODUKKATHIL e VASUDEVAN, 2013).

A natureza da degradação varia de acordo com as espécies de microorganismos e a molécula a ser degradada. Os fungos geralmente biotransformam pesticidas introduzindo pequenas mudanças estruturais nos pesticidas, tornando-os não tóxicos e liberados no solo, onde são suscetíveis a biodegradação adicional por bactérias (GIANFREDA e RAO, 2004) sendo bastante eficientes na degradação de pesticidas como lindano, atrazina, diuron e outros (BENDING et al., 2002; HICKEY et al., 1994; KENNEDY et al., 1990). Enquanto bactérias demonstram possuir enzimas hidrolíticas, oxigenases, hidroxilases e isomerases capazes de quebrar diferentes moléculas pesticidas como: atrazina, clorpirifós, malation (KOLEKAR et al., 2013; MCCOY et al., 2012; YONAR et al., 2014).

Alguns fatores influenciam o processo de biodegradação. Dentre os principais, é importante destacar fatores edafoclimáticos, como teor de matéria orgânica, pH, temperatura, umidade e aeração do solo, sendo que a maior atividade microbiana é verificada em condições de solos quentes e úmidos e pH neutro (RICHARD e CANONICA, 2005).

No entanto, no ambiente do solo, em função de condições ambientais limitantes ou devido ao tipo de molécula, grande parte dos pesticidas sofre degradação parcial, o que gera a acumulação de metabólitos neste compartimento ambiental. Em determinadas situações, o produto da

degradação pode ser mais tóxico e menos solúvel que o composto original, o que pode implicar na redução da população microbiana do solo e reduzir a capacidade de degradação do pesticida (ODUKKATHIL e VASUDEVAN, 2013).

Os pesticidas apresentam ampla diversidade em sua composição química e estrutura. Alguns grupos como os organoclorados, estriazinas, carbamatos, organofosforados são difíceis de ser mineralizados por um microorganismo isolado. No entanto, muitas vezes consórcios com bactérias tornam-se necessários para a degradação completa (NITTI et al., 2013).

2.7 USO DE MODELOS MATEMÁTICOS NA AVALIAÇÃO DA DINÂMICA DE PESTICIDAS

A preocupação ambiental quanto a utilização de pesticidas, seu destino nos compartimentos ambientais e ao longo da cadeia trófica, além de incertezas quanto a dinâmica ambiental destes compostos, torna necessária a realização de estudos diversos afim de compreender a dinâmica de cada molécula no ambiente após sua aplicação.

Alguns índices e modelos teóricos podem ser aplicados na avaliação da mobilidade de pesticidas. Dentre eles estão o Índice de Ubiquidade das Águas Subterrâneas (GUS) (GUSTAFSON, 1989), Método de GOSS (GOSS, 1992), Índice de Lixiviação (LIX) (SPADOTTO, 2002), Índice de lixiviação (LIN) (GRAMATICA e DI GUARDO, 2002), Índice de Hornsby (HORNSBY, 1992), RF de Hamaker (Hamaker, 1975), RF de Briggs's (BRIGGS, 1981), Fator de Atenuação (AF) (RAO et al., 1985), Fator de Atenuação Revisado (AFR) (LI et al., 1998), Fator de Atenuação transformado em log (AFT) (LI et al., 1998), Índice de Potencial de Lixiviação (LPI) (MEEKS e DEAN, 1990), Índice LEACH (LASKOWSKI et al., 1982), Índice LEACH Modificado (M.LEACH) (PAPA et al., 2004), Índice Global de Lixiviação (GLI) (Papa et al., 2004), Índice de Potencial de Lixiviação de Pesticidas (PLP) (WARREN e WEBER, 1994), Índice de Potencial de Contaminação de Águas Subterrâneas (GWCP) (MCLAUGHLIN et al., 1994).

Os inúmeros modelos teóricos existentes diferem entre si muitas vezes por considerarem diferentes propriedades físicas e químicas das moléculas e características dos solos. Os modelos teóricos são criados ou modificados com a finalidade de se obter resultados mais precisos acerca da mobilidade dos pesticidas nos solos.

Dentre os principais modelos teóricos utilizados estão o Índice de Ubiquidade das Águas Subterrâneas (GUS) (GUSTAFSON, 1989) e o Método de GOSS (GOSS, 1992). O Índice de GUS avalia o potencial de contaminação de águas subterrâneas, estimando a possibilidade de lixiviação

dos pesticidas. O modelo teórico considera o tempo de meia-vida da molécula ($T_{1/2}$) e o coeficiente de sorção a matéria orgânica (K_{oc}) (GUSTAFSON, 1989). O Método de GOSS estima o potencial de contaminação de águas superficiais por pesticidas através do escoamento superficial, avaliando a possibilidade de transporte do pesticida em solução dissolvido em água ou adsorvido a sedimentos do solo. O modelo considera o tempo de meia-vida do pesticida ($T_{1/2}$), coeficiente de sorção a matéria orgânica (K_{oc}) e solubilidade em água (S_w). As características do solo como teor de matéria orgânica (MO), potencial de erosão e propriedades hidráulicas também são consideradas (Goss, 1992). A utilização destes dois modelos é frequente em estudos que visam avaliar o potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas (SOARES et al., 2017; ISMAEL e ROCHA, 2019; ILBOUDO et al., 2019).

Os estudos teóricos são importantes para a estimativa da mobilidade destes compostos no ambiente, sugerindo muitas vezes a necessidade de implantação de programas de monitoramento ambiental. Em contrapartida, trabalhos deste tipo consideram as características das moléculas e do solo sem possíveis interferências edafoclimáticas inesperadas.

2.8 UTILIZAÇÃO DE LISÍMETROS EM ESTUDOS SOBRE A DINÂMICA DE PESTICIDAS

Deste modo, estudos conduzidos no campo têm recebido atenção com ênfase na avaliação da dinâmica de pesticidas. Segundo Pérez-Lucas et al. (2018), os estudos que visam o monitoramento de águas subterrâneas e a dissipação de diferentes compostos, quando realizados em escala de campo, podem ser considerados métodos mais realistas para a avaliação do potencial de lixiviação de pesticidas.

Estudos que visam avaliar o transporte de solutos e a lixiviação de espécies químicas no solo, necessitam de métodos precisos e adequados, que proporcionem a mensuração da água de drenagem e a estimativa de água na zona superficial do solo (ABDULKAREEM et al., 2015). Neste contexto, estudos com lisímetros têm se tornado uma importante maneira de avaliar a dinâmica ambiental de pesticidas no campo.

O primeiro lisímetro que se tem registro foi construído nos Estados Unidos por Edward Lewis Sturtevant. Devido à necessidade de adequação de local e objetivo de estudo, novas formas; desenhos; tamanhos e tipos foram surgindo com o decorrer do tempo. Os lisímetros podem ser divididos em lisímetros de pesagem (mecânica, eletrônica, hidráulica e flutuação) e os lisímetros que não possuem pesagem, o qual também foi denominado de volumétricos (drenagem e compensação com lençol freático constante). Quatro grupos de lisímetros devem ser destacados:

Lisímetros de drenagem ou percolação, lisímetros de pesagem mecânica, lisímetros flutuantes e lisímetros hidráulicos (PÜTZ et al., 2018; MEISSNER et al., 2020).

Pütz et al. (2018) definem os lisímetros como ferramentas experimentais metodológicas, utilizados para estudos de fluxo de água e matéria na zona superficial do solo, como também o destino de produtos químicos. Segundo Meissner et al. (2020), os lisímetros são dispositivos utilizados para coletar água de drenagem para avaliação do balanço de massa e soluto, preenchendo a lacuna existente entre estudos de laboratório e escala de campo. A Soil Science Society of America define os lisímetros como dispositivos utilizados para a mensuração de perdas através de percolação e lixiviação do solo sob condições controladas (SSSA, 2020).

Deste modo, a utilização de lisímetros de drenagem ou percolação para avaliação da mobilidade de pesticidas no solo, de modo geral, representam fielmente as condições ambientais, estimando o impacto da poluição no solo e no ambiente aquático (SOŁTYSIĄK e RAKOCZY, 2019). Dentre os diversos tipos de lisímetros, os que possuem maior área superficial podem ser cultivados, possibilitando a avaliação da dinâmica de pesticidas sob condições naturais ou simuladas, obtendo facilmente a água percolada no perfil do solo (PÉREZ-LUCAS et al., 2018). O cultivo na área superficial do lisímetro propicia a simulação de uma de uma condição agrícola, o principal local de uso dos pesticidas.

Frequentes detecções de pesticidas em águas superficiais, subterrâneas e solos, têm despertado interesse de pesquisadores para a realização de estudos com o objetivo de avaliar a dinâmica ambiental destas moléculas utilizando diferentes meios de avaliação.

Guerra et al. (2016) utilizaram lisímetro de colunas preenchidas com solo para avaliar o potencial de lixiviação de herbicidas empregados na cultura da cana-de-açúcar. O experimento foi conduzido em casa de vegetação utilizando um Latossolo Vermelho de textura franco arenosa. As colunas foram preenchidas com solo e posteriormente foram aplicados os herbicidas. Foram realizadas simulações de precipitações com lâminas de 30 e 60 mm para possibilitar a percolação de água nas colunas visando a ocorrência de lixiviação dos pesticidas. De acordo com o estudo, as diferentes lâminas de precipitação influenciaram na lixiviação dos herbicidas. Os resultados obtidos foram comparados com alguns modelos teóricos, corroborando positivamente com os dados apresentados no experimento. Portanto, foi verificado que diferentes lâminas de água precipitadas possuem influência sob a dinâmica de pesticidas, podendo potencializar uma possível contaminação ambiental causada por estes compostos.

Mantovani (2007) avaliou a lixiviação do herbicida picloram em lisímetro de percolação cultivado com *Brachiaria decumbens* em um Latossolo Vermelho distroférico. Aplicações de

herbicida foram realizadas conforme as recomendações agrônômicas, representando uma situação de campo. As amostras de água foram obtidas conforme a presença de volume nos coletores, sendo posteriormente realizada a determinação da concentração de picloram. De acordo com os resultados, foi constatada a mobilidade de picloram até 30 cm no perfil do solo, não ocorrendo a presença do pesticida nas amostras obtidas abaixo desta profundidade indicando a baixa mobilidade vertical do pesticida no perfil do solo, sugerindo um baixo potencial de contaminação de águas subterrâneas. Os resultados obtidos a campo foram comparados com o modelo teórico MACRO quanto à mobilidade do pesticida no solo, sendo a estimativa do modelo semelhante aos resultados obtidos, porém de forma subestimada, assim evidenciando a diferença entre alguns estudos teóricos e experimentais.

Tabela 1. Concentrações de picloram em amostras de solução do solo. Adaptado de: Mantovani (2007).

Dias após a aplicação (DAA)	Profundidade de coleta (cm)	Resultado (mg Kg ⁻¹)
29	30	0,074
170	30	0,006
171	30	0,002
171	30	< LQ*
171	30	<LQ*
172	30	0,003
172	30	< LQ*
172	30	<LQ*

*Limite de quantificação (LQ) = 0,001 mg Kg⁻¹

Neto et al. (2012) utilizaram um lisímetro gravimétrico para avaliação do transporte do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) em um Latossolo Vermelho Amarelo. Inicialmente foi realizada a aplicação do herbicida e após 15, 38 e 46 h foram realizadas simulações de precipitações com diferentes intensidades. Inicialmente o solo da área de estudo foi mantido coberto com espécies gramíneas e durante as simulações de precipitações o solo foi revolvido afim de representar o manejo do solo para o cultivo. As concentrações de 2,4-D foram discutidas com base no balanço de massa. Foi verificada a dissipação ambiental de 29,9% da massa inicial aplicada, sendo grande parte dissipada na primeira simulação de chuva. Dentre a massa total aplicada do herbicida, 29,12% foram dissipados por infiltração e 0,87% por escoamento

superficial. Acredita-se que o restante do herbicida aplicado pode ter ficado retido no solo ou sido transformado, mesmo com o curto intervalo de tempo no qual decorreu o experimento. De maneira geral, foi verificada a influência das precipitações na mobilidade de 2,4-D no perfil do solo, verificando a presença do herbicida em amostras de água percolada e escoamento superficial, podendo ocasionar a contaminação de águas superficiais e subterrâneas.

Zuluaga et al. (2018) avaliaram o potencial de lixiviação de clorpirifós utilizando lisímetros de percolação. Foi detectado a presença do pesticida nas amostras obtidas durante o experimento, estando correlacionado com os elevados volumes de infiltração devido às precipitações e a saturação do solo. Observou-se que os fluxos de massa que tem como meio de transporte a água possuem grande potencial, quando se trata de fluxos preferenciais em declives de alta inclinação. Quando analisado o potencial de contaminação de águas subterrâneas, foi constatado que não possui risco devido a textura argilosa do solo e a inexistência de águas subterrâneas nos 100 cm da superfície do solo.

Em trabalho conduzido por Queiroz et al. (2011), foi avaliado o transporte de glifosato por escoamento superficial e por lixiviação, utilizando um lisímetro de percolação instalado em um Cambissolo Háplico Alumínico cultivado com milho em sistema de plantio convencional. Foram realizadas simulações de chuvas após as aplicações do pesticida. As concentrações de pesticidas na água proveniente do escoamento superficial foram maiores quando comparadas a água percolada no perfil do solo. Quando avaliado o transporte do pesticida em termos de carga de glifosato, na água lixiviada a quantidade transportada foi em torno de 9 vezes maior quando comparada ao escoamento superficial. Portanto, o herbicida pode apresentar possibilidade de degradação de águas subterrâneas.

Torrentó et al. (2015) avaliaram o transporte e o destino de quatro herbicidas em 12 lisímetros de pesagem em um Cambissolo cultivado com milho. Alguns herbicidas foram aplicados na superfície do solo e/ou injetados na profundidade de 40 cm. Os ingredientes ativos aplicados na superfície do solo foram atrazina, metolacoloro e acetocoloro. No perfil do solo foram injetados atrazina, metolacoloro, acetocoloro e cloridazon. As aplicações foram realizadas em diferentes estádios fenológicos da cultura, contando com taxas de irrigação controladas através de aspersores. Os resultados obtidos demonstram a percolação dos pesticidas no perfil do solo como fluxo preferencial de dissipação das moléculas. Nas amostras de água lixiviada foi detectado a presença de metabólitos, correlacionados com a diminuição da presença das moléculas dos pesticidas, sugerindo assim a ocorrência de processos de degradação que influenciam diretamente

a mobilidade de pesticidas no solo, e consequentemente interferem no potencial de contaminação ambiental destes compostos.

Em experimento conduzido por Schumann et al. (2016) foi avaliado o destino a longo prazo do herbicida cloridazon e seus metabólitos, utilizando um lisímetro monolítico de pesagem e um lisímetro gravimétrico. A mobilidade do herbicida foi estudada em um Cambissolo cultivado com milho. Durante o estudo foi realizada apenas uma aplicação do herbicida antes da emergência da cultura, conforme recomendações agronômicas. O experimento foi realizado sob condições climáticas naturais, sem a realização de simulações de precipitações. Foram realizadas avaliações das concentrações do cloridazon e seus metabólitos em água lixiviada, solo e tecido vegetal. Os resultados constataram a presença do herbicida e a degradação do herbicida em dois metabólitos, que foram detectados em água lixiviada, solo e planta. De modo geral, foi verificada a possível influência do volume de precipitação e lixiviado nas concentrações de cloridazon e seus metabólitos em solo e na água infiltrada no perfil do solo. Devido ao período de condução do experimento, as altas concentrações de cloridazon e seus metabólitos evidenciam a persistência e o potencial de contaminação ambiental destes compostos.

Schumann et al. (2016), comparou os dados obtidos no lisímetro monolítico com a estimativa de lixiviação expressa pelo modelo teórico de lixiviação de pesticidas PEARL. A diferença de design e configuração entre o lisímetro monolítico e gravimétrico ocasionaram diferenças significativas em relação as taxas de transformação, tempo de retenção no solo e acumulação nas plantas, por isso apenas um dos lisímetros foi escolhido para a comparação. Em relação ao transporte de massa dos metabólitos através da lixiviação foi verificada uma boa correlação, porém quando analisado a molécula do cloridazon não foi obtida uma correlação satisfatória, demonstrando a diferença entre resultados de estudos no campo e teóricos.

Conforme evidenciado, o uso de lisímetros em trabalhos que visam estudar a dinâmica dos pesticidas após a aplicação é uma alternativa quando se deseja avaliar principalmente o transporte de moléculas junto ao escoamento superficial e percolação no perfil do solo. No entanto é importante destacar que estudos devem ser conduzidos com diferentes moléculas e sob diferentes locais e condições edafoclimáticas, com o objetivo de estimar a possibilidade de risco de contaminação ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDULKAREEM, J. H.; ABDULKADIR, A.; ABDU, N. A review of different types of lysimeter used in solute transport studies. **International Journal of Plant & Soil Science**, v. 8, n. 3, p. 1-14, 2015.
- ALLETTO, L.; COQUET, Y.; BENOIT, P.; HEDDADJ, D.; BARRIUSO, E. **Tillage Management Effects on Pesticide Fate in Soils**. In: LICHTFOUSE, E.; HAMELIN, M.; NAVARRETE, M.; DEBAEKE, P. (Eds.), Sustainable Agriculture Volume 2. Springer, p. 787-831, 2011.
- ALRUMMAN, S. A.; EL-KOTT, A. F.; KESHK, S. M. A. S. Water Pollution: Source & Treatment. **American Journal of Environmental Engineering**, v. 6, n. 3, p. 88-98, 2016.
- AL-SARAR, A. S.; ABOBAKR, Y.; BAYOUMI, A. E.; HUSSEIN, H. I. Cytotoxic and genotoxic effects of abamectin, chlorfenapyr, and imidacloprid on CHO K1 cells. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 21, p. 17041-17052, 2015.
- ALVES, M. I. R.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; OLIVEIRA, L. G.; FURTADO, S. T. F. Avaliação da Contaminação por Pesticidas Organoclorados em Recursos Hídricos do Estado de Goiás. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 15, n. 1, p. 67-74, 2010.
- ANDRADE, S. R. B.; SILVA, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; LIMA, C. F.; D'ANTONINO, L. Ametryn sorption and desorption in Red-Yellow Latosol and Red-Yellow Ultisol with different pH values. **Planta Daninha**, v. 28, n. 1, p. 177-184, 2010.
- ANNETT, R.; HABIBI, H. R.; HONTELA, A. Impact of glyphosate and glyphosate-based herbicides on the freshwater environment. **Journal of Applied Toxicology**, v. 34, n. 5, p. 458-479, 2014.
- ARIAS-ESTÉVEZ, M.; LÓPEZ-PERIAGO, E.; MARTÍNEZ-CARBALLO, E.; SIMAL-GANDÁRA, J.; MEJUTO, J.; GARCÍA-RÍO, L. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 123, n. 4, p. 247-260, 2008.
- ATMACA, N.; ARIKAN, S.; ESSIZ, D.; KALENDER, H.; SIMSEK, O.; BILMEN, F. S.; KABAKCI, R. Effects of mancozeb, metalaxyl and tebuconazole on steroid production by bovine luteal cells in vitro. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 59, p. 114-118, 2018.
- AZEVEDO, J. C. R.; MOURA, E. R. R.; SANTOS, M. M. Determinação de pesticidas na água e sedimento do rio piquiri. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, v. 9, n. 3, p. 651-671, 2016.
- BAAN, L. Sensitivity analysis of the aquatic pesticide fate models in SYNOPS and their parametrization for Switzerland. **Science of the Total Environment**, v. 715, p. 136881, 2020.
- BEDMAR, F.; GIANELLI, V. R.; HÉRNAN PABLO, A.; VIGLIANCHINO, L. E. Riesgo de contaminación del agua subterránea con plaguicidas en la cuenca del arroyo El Cardalito, Argentina. **Revista de Investigaciones Agropecuarias**, v. 41, n. 1, p. 70-82, 2015.

BELZUNCES, L. P.; TCHAMITCHIAN, S.; BRUNET, J. L. Neural effects of insecticides in the honey bee. **Apidologie**, v. 43, n. 3, p. 348-370, 2012.

BENDING, G. D.; FRILLOUX, M.; WALKER, A. Degradation of contrasting pesticides by white rot fungi and its relationship with ligninolytic potential. **FEMS Microbiology Letters**, v. 212, n. 1, p. 59-63, 2002.

BERNILLA, B. S. S. **Efecto de la temperatura sobre la degradación del herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético por un consorcio de actinomicetales de suelos agrícolas de moche, Trujillo - Perú**. Trujillo, 2010. 87p. Tese (Doutorado) Universidad Nacional de Trujillo. 2010.

BOITHIAS, L.; SAUVAGE, S.; SRINIVASAN, R.; LECCIA, O.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. Application date as a controlling factor of pesticide transfers to surface water during runoff events. **Catena**, v. 119, p. 97-103, 2014.

BORSOI, A.; SANTOS, P. R. R.; TAFFAREL, L. E.; GONÇALVES JR., A. C. Agrotóxicos: histórico, atualidades e meio ambiente. **Acta Iguazu**, v. 3, n. 1, p. 86-100, 2014.

BRIGGS, G. G. Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 29, n. 5, p. 1050-1059, 1981.

BRITTO, F. B.; VASCO, A. N.; PEREIRA, A. P. S.; MÉLLO JR., A. V.; NOGUEIRA, L. C. Herbicidas no alto Rio Poxim, Sergipe e os riscos de contaminação dos recursos hídricos. **Revista Ciência Agronômica**, v. 43, n. 2, p. 390-398, 2012.

CACERES-JENSEN, L.; RODRÍGUEZ-BECERRA, J.; ESCUDEY, M. **Impact of Physical/Chemical Properties of Volcanic Ash Derived Soils on Mechanisms Involved during Sorption of Ionisable and Non-Ionisable Herbicides**. In: EDEBALI, S. (Ed.), *Advanced Sorption Process Applications*. IntechOpen, p. 1-22, 2018.

CACERES-JENSEN, L.; RODRÍGUEZ-BEZERRA, J.; SIERRA-ROSALES, P.; ESCUDEY, M.; VALDEBENITO, J.; NEIRA-ALBORNOZ, A.; DOMINGUEZ-VERA, V.; VILLAGRA, C. A. Electrochemical method to study the environmental behavior of Glyphosate on volcanic soils: Proposal of adsorption-desorption and transport mechanisms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 379, p. 120746, 2019.

CALDAS, S. S.; ARIAS, J. L. O.; ROMBALDI, C.; MELLO, L. L.; CERQUEIRA, M. B. R.; MARTINS, A. F.; PRIMEL, E. G. Occurrence of pesticides and PPCPs in surface and drinking water in southern Brazil: data on 4-year monitoring. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 1, p. 71-80, 2019.

CALEPA. CALIFORNIA ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **California Acts to Prohibit Chlorpyrifos Pesticide**. 2019. Disponível em: <<https://calepa.ca.gov/2019/05/08/california-acts-to-prohibit-chlorpyrifos-pesticide/>>. Acesso em 21 Fev 2020.

CANUTO, T. G.; GAMA, A. F.; BARRETO, F. M. S.; NETO, M. F. A. Estimativa do risco potencial de contaminação por pesticidas de águas superficiais e subterrâneas do município de Tianguá-CE, com aplicação do método de GOSS e índice de GUS. **Águas Subterrâneas**, 2010.

CAPRILE, A. C.; APARICIO, V. C.; PORTELA, S. I.; SASAL, M. C.; ANDRIULO, A. E. Drenaje y transporte vertical de herbicidas en dos molisoles de la pampa ondulada Argentina. **Ciencia del Suelo**, v. 35, n. 1, p. 147-159, 2017.

CARNEIRO, L. S.; MARTÍNEZ, L. C.; GONÇALVES, W. G.; SANTANA, L. M.; SERRÃO, J. E. The fungicide iprodione affects midgut cells of non-target honey bee *Apis mellifera* workers. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 189, p. 109991, 2020.

CARVALHO, F. P. Pesticides, environment, and food safety. **Food and Energy Security**, v. 6, n. 2, p. 48-60, 2017.

CASIDA, J. E.; DURKIN, K. A. Neuroactive insecticides: targets, selectivity, resistance, and secondary effects. **Annual Review of Entomology**, v. 58, p. 99-117, 2013.

CATTANEO, R.; CLASEN, B.; LORO, V. L.; MENEZES, C. C.; PRETTO, A.; BALDISSEROTTO, B.; SANTI, A.; AVILA, L. A. Toxicological responses of *Cyprinus carpio* exposed to a commercial formulation containing glyphosate. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 87, n. 6, p. 597-602, 2011.

CHAPLAIN, V.; MAMY, L.; VIEUBLÉ-GONOD, L.; MOUGIN, C.; BENOIT, O.; BARRIUSO, E.; NÉLIEU, S. **Fate of Pesticides in Soils: Toward an Integrated Approach of Influential Factors**. In: STOYTCHIEVA, M. (Ed.), *Pesticides in the Modern World - Risks and Benefits*. InTech, p. 535-560, 2011.

CHAZA, C.; SOPHEAK, N.; MARIAM, H.; DAVID, D.; BAGHDAD, O.; MOOMEN, B. Assessment of pesticide contamination in Akkar groundwater, northern Lebanon. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 15, p. 14302-14312, 2018.

CHEN, Y. Organophosphate-induced brain damage: mechanisms, neuropsychiatric and neurological consequences, and potential therapeutic strategies. **Neurotoxicology**, v. 33, n. 3, p. 391-400, 2012.

CLIMENT, M. J.; HERRERO-HERNÁNDEZ, E.; SÁNCHEZ-MARTÍN, M. J.; RODRÍGUEZ-CRUZ, M. S.; PEDREROS, P.; URRUTIA, R. Residues of pesticides and some metabolites in dissolved and particulate phase in surface stream water of Cachapoal River basin, central Chile. **Environmental Pollution**, v. 251, p. 90-101, 2019.

CORCELLAS, C.; FEO, M. L.; TORRES, J. P.; MALM, O.; OCAMPO-DUQUE, W.; ELJARRAT, E.; BARCELÓ, D. Pyrethroids in human breast milk: occurrence and nursing daily intake estimation. **Environment International**, v. 47, p. 17-22, 2012.

CORCORAN, S.; METCALFE, C. D.; SULTANA, T.; AMÉ, M. A.; MENONE, M. L. Pesticides in surface waters in argentina monitored using polar organic chemical integrative samplers. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 104, n. 1, p. 21-26, 2020.

CORREIA, M.; RODRIGUES, M.; PAÍGA, P.; DELERUE-MATOS, C. **Fungicides**. In: CABALLERO, B.; FINGLAS, P. M.; TOLDRA, F. (Eds.), *Encyclopedia of Food and Health*. Academic Press, p. 169-176, 2016.

- COSTA, L. F.; PIRES, G. L. P. Análise histórica sobre a agricultura e o advento do uso de agrotóxicos no Brasil. In: ETIC 2016 – ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2016, Presidente Prudente. **Artigos**. Presidente Prudente: Toledo Prudente Centro Universitário, 2016. p. 1-17.
- COSTA, R. N.; NOMURA, F. Measuring the impacts of Roundup Original® on fluctuating asymmetry and mortality in a Neotropical tadpole. **Hydrobiologia**, v. 765, n. 1, p. 85-96, 2016.
- DE GERÓNIMO, E.; APARICIO, V. C.; BÁRBARO, S.; PORTOCARRERO, R.; JAIME, S.; COSTA, J. L. Presence of pesticides in surface water from four sub-basins in Argentina. **Chemosphere**, v. 107, p. 423-431, 2014.
- DECHENE, A.; ROSENDAHL, I.; LAABS, V.; AMELUNG, W. Sorption of polar herbicides and herbicide metabolites by biochar-amended soil. **Chemosphere**, v. 109, p. 180-186, 2014.
- DELCOUR, I.; SPANOGHE, P.; UYTTENDAELE, M. Literature review: Impact of climate change on pesticide use. **Food Research International**, v. 68, p. 7-15, 2015.
- DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, R. T. R. Main aspects of the pollution in Brazilian rivers by pesticides. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, n. 12, p. 1296-1301, 2014.
- ĐOKIĆ, M.; SEDAK, M.; BILANDŽIĆ, N. Insekticid fipronil u proizvodima od peradi u Europskoj uniji. **Veterinarska stanica**, v. 51, n. 2, p. 165-174, 2020.
- DORES, E. F. G. C.; SPADOTTO, C. A.; WEBER, O. L. S.; VILLA, R. D.; VECCHIATO, A. B.; PINTO, A. A. Environmental behavior of chlorpyrifos and endosulfan in a tropical soil in central Brazil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 64, n. 20, p. 3942-3948, 2016.
- DUTRA, L. S.; FERREIRA, A. P. Associação entre malformações congênitas e a utilização de agrotóxicos em monoculturas no Paraná, Brasil. **Saúde em Debate**, v. 41, p. 241-253, 2017.
- FAO. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF UNITED NATIONS. **Pesticides Use**. 2019. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/RP/visualize>>. Acesso em 4 Jun 2020.
- FARIA, A. T.; FIALHO, C. A.; SOUZA, M. F.; FREITAS, N. M.; SILVA, A. A. Sorption and desorption of tembotrione and its metabolite AE 1417268 in soils with different attributes. **Planta Daninha**, v. 37, 2019.
- FERNANDES, R. P.; SILVA, R. W. C.; SALEMI, L. F.; ANDRADE, T. M. B.; MORAES, J. M. Geração de escoamento superficial em uma microbacia com cobertura de cana-de-açúcar e floresta ripária. **Revista Ambiente & Água**, v. 8, n. 3, p. 178-190, 2013.
- FERREIRA, J. V. R.; PECKLE, B. A.; SILVA, A. S.; GOMES, A. S.; SANTANA, V. M.; DIREITO, I. C. N. Pesticidas aplicados na lavoura e o risco à saúde pública: uma revisão da literatura. **Cadernos UniFOA**, v. 9, n. 24, p. 87-103, 2014.
- FUKUTO, T. R. Mechanism of action of organophosphorus and carbamate insecticides. **Environmental Health Perspectives**, v. 87, p. 245-254, 1990.

FURIHATA, S.; KASAI, A.; HIDAKA, K.; IKEGAMI, M.; OHNISHI, H.; GOKA, K. Ecological risks of insecticide contamination in water and sediment around off-farm irrigated rice paddy fields. **Environmental Pollution**, v. 251, p. 628-638, 2019.

GAVRILESCU, M. Fate of pesticides in the environment and its bioremediation. **Engineering in Life Sciences**, v. 5, n. 6, p. 497-526, 2005.

GIANFREDA, L.; RAO, M. A. **The Influence of Pesticides on Soil Enzymes**. In: SHUKLA, G.; VARMA, A. (Eds.), *Soil Enzymology*. Springer, p. 293-312, 2010.

GLINSKI, D. A.; PURUCKER, S.T.; VAN METER, R. J.; BLACK, M. C.; HENDERSON, W. M. Analysis of pesticides in surface water, stemflow, and throughfall in an agricultural area in South Georgia, USA. **Chemosphere**, v. 209, p. 496-507, 2018.

GLUSCZAK, L.; MIRON, D. S.; CRESTANI, FONSECA, M. B.; PEDRON, F. A.; DUARTE, M. F.; VIEIRA, V. L. P. Effect of glyphosate herbicide on acetylcholinesterase activity and metabolic and hematological parameters in piava (*Leporinus obtusidens*). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 65, n. 2, p. 237-241, 2006.

GOETZ, A. K.; DIX, D. J. Toxicogenomic effects common to triazole antifungals and conserved between rats and humans. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 238, n. 1, p. 80-89, 2009.

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

GRAMATICA, P.; DI GUARDO, A. Screening of pesticides for environmental partitioning tendency. **Chemosphere**, v. 47, n. 9, p. 947-956, 2002.

GUERRA, N.; OLIVEIRA JR., R. S.; CONSTANTIN, J.; NETO, A. M. O.; GEMELLI, T. M. C. J.; GUERRA, A. Potencial de lixiviação de herbicidas utilizados na cultura da cana-de-açúcar. **Campo Digital**, v. 11, n. 1, 2016.

GUPTA, P. K. **Herbicides and Fungicides**. In: GUPTA, R. C. (Eds.), *Reproductive and Developmental Toxicology*. Academic Press, p. 657-679, 2017.

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

HACKENBERGER, D. K.; PALIJAN, G.; LONČARIĆ, Ž.; GLAVAŠ, O. J.; HACKENBERGER, B. K. Influence of soil temperature and moisture on biochemical biomarkers in earthworm and microbial activity after exposure to propiconazole and chlorantraniliprole. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 148, p. 480-489, 2018.

HAMAKER, J. W. **The Interpretation of Soil Leaching Experiments**. In: HAQUE, R.; FREED, V. H. (Eds.), *Environmental Dynamics of Pesticides*. Springer, p. 115-133, 1975.

HAN, Y.; MO, R.; YUAN, X.; ZHONG, D.; TANG, F.; YE, C.; LIU, Y. Pesticide residues in nut-planted soils of China and their relationship between nut/soil. **Chemosphere**, v. 180, p. 42-47, 2017.

HANSON, B. **Pesticide Half-life Fact Sheet**. Disponível em: <<http://npic.orst.edu/factsheets/half-life.html>>. Acesso em 19 Mai 2020.

HERRERRA-HERRERRA, A. V.; ASENSIO-RAMOS, M.; HERNÁNDEZ-BORGES, J.; RODRÍGUEZ-DELGADO, M. Á. **Pesticides and Herbicides: Types, Uses, and Determination of Herbicides**. In: CABALLERO, B.; FINGLAS, P. M.; TOLDRÁ, F. (Eds.), *Encyclopedia of Food and Health*. Academic Press, p. 326-332, 2016.

HESTER, S. D.; WOLF, D. C.; NESNOW, S.; THAI, S. Transcriptional profiles in liver from rats treated with tumorigenic and non-tumorigenic triazole conazole fungicides: propiconazole, triadimefon, and myclobutanil. **Toxicologic Pathology**, v. 34, n. 7, p. 879-894, 2006.

HICKEY, W. J.; FUSTER, D. J.; LAMAR, R. T. Transformation of atrazine in soil by *Phanerochaete chrysosporium*. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 26, n. 12, p. 1665-1671, 1994.

HLADIK, M. L.; VANDEVER, M.; SMALLING, K. L. Exposure of native bees foraging in an agricultural landscape to current-use pesticides. **Science of the Total Environment**, v. 542, p. 469-477, 2016.

HORNSBY, A. G. Site-specific pesticide recommendations: the final step in environmental impact prevention. **Weed Technology**, p. 736-742, 1992.

HUI, T. J.; ARIFFIN, M. M.; TAHIR, N. M. Hydrolysis of chlorpyrifos in aqueous solutions at different temperatures and pH. **The Malaysian Journal of Analytical Sciences**, v. 14, p. 50-54, 2010.

ILBOUDO, S.; SORGHU, S. F.; SAVADOGO, P. W.; OUEDRAOGO, G. G.; KINI, F. B.; OUEDRAOGO, S. Farmer Practices and Risk of Water Contamination by Pesticides Used in Vegetable Cropping in Ouagadougou, Burkina Faso. *International Journal of Environmental Monitoring and Analysis*, v. 7, n. 6, p. 128-136, 2019.

ISMAEL, L. L.; ROCHA, E. M. R. Estimativa de contaminação de águas subterrâneas e superficiais por agrotóxicos em área sucroalcooleira, Santa Rita/PB, Brasil. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 24, p. 4665-4676, 2019.

JACOB, C. R. O.; SOARES, H. M.; CARVALHO, S. M.; NOCELLI, R. C. F.; MALASPINA, O. Acute toxicity of fipronil to the stingless bee *Scaptotrigona postica* Latreille. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 90, n. 1, p. 69-72, 2012.

JACOBSEN, R. E.; FANTKE, P.; TRAPP, S. Analysing half-lives for pesticide dissipation in plants. **SAR and QSAR in Environmental Research**, v. 26, n. 4, p. 325-342, 2015.

JAISWAL, D. K.; VERMA, J. P.; YADAV, J. **Microbe Induced Degradation of Pesticides in Agricultural Soils**. In: SINGH, S. N. (Ed.), *Microbe-Induced Degradation of Pesticides*. Springer Cham, p. 167-189, 2016.

JESCHKE, P.; NAUEN, P.; SCHINDLER, M.; ELBERT, A. Overview of the status and global strategy for neonicotinoids. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 7, p. 2897-2908, 2011.

JESCHKE, P.; NAUEN, R. Neonicotinoids—from zero to hero in insecticide chemistry. **Pest Management Science: formerly Pesticide Science**, v. 64, n. 11, p. 1084-1098, 2008.

JIN, S.; CHOI, D.; YOON, K.; CHOI, W.; SHIM, J. Estimation of runoff ratios of pesticide residue from paddy fields using the RICEWQ model. **Irrigation and Drainage**, v. 65, p. 121-130, 2016.

JURADO, A.; VÁSQUEZ-SUÑÉ, E.; CARRERA, J.; ALDA, M. L.; PUJADES, E.; BARCELÓ, D. Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: a review of sources, recent occurrence and fate in a European context. **Science of The Total Environment**, v. 440, p. 82-94, 2012.

KANISSERY, R. G.; WELSH, A.; SIMS, G. K. Effect of Soil Aeration and Phosphate Addition on the Microbial Bioavailability of Carbon-14-Glyphosate. **Journal of Environmental Quality**, v. 44, n. 1, p. 137-144, 2015.

KAUR, R.; MAVI, G. K.; RAGHAV, S.; KHAN, I. Pesticides classification and its impact on environment. **International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences**, v. 8, n. 3, p. 1889-1897, 2019.

KENNEDY, D. W.; AUST, S. D.; BUMPUS, J. A. Comparative biodegradation of alkyl halide insecticides by the white rot fungus, *Phanerochaete chrysosporium* (BKM-F-1767). **Applied and Environmental Microbiology**, v. 56, n. 8, p. 2347-2353, 1990.

KJELDSSEN, L. S.; GHISARI, M.; BONEFELD- JØRGENSEN, E. C. Currently used pesticides and their mixtures affect the function of sex hormone receptors and aromatase enzyme activity. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 272, n. 2, p. 453-464, 2013.

KLINČIĆ, D.; ROMANIĆ, S. H.; SARIĆ, M. M.; GRZUNOV, J.; DUKIĆ, B. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in human milk samples from two regions in Croatia. **Environmental toxicology and pharmacology**, v. 37, n. 2, p. 543-552, 2014.

KOLEKAR, P. D.; PHUGARE, S. S.; JADHAV, J. P. Biodegradation of atrazine by *Rhodococcus* sp. BCH2 to N-isopropylammelide with subsequent assessment of toxicity of biodegraded metabolites. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 3, p. 2334-2345, 2014.

KOMÁREK, M.; ČADKOVÁ, E.; CHRASTNÝ, V.; BORDAS, F.; BOLLINGER, J. Contamination of vineyard soils with fungicides: a review of environmental and toxicological aspects. **Environment International**, v. 36, n. 1, p. 138-151, 2010.

KOPYTO, M.; CORREA-TORRES, S. N.; ESTÉVEZ-GÓMEZ, M. J. Biodegradación estimulada de los suelos contaminados con pesticidas organoclorados. **Revista de Investigación Agraria y Ambiental**, v. 8, n. 1, p. 119-130, 2017.

LAJMANOVICH, R.; LORENZATTI, E.; MAITRE, M. I.; ENRIQUE, S.; PELTZER, P. Comparative acute toxicity of the commercial herbicides glyphosate to neotropical tadpoles *Scinax nasicus* (Anura: Hylidae). **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 12, n. 4, p. 364-367, 2003.

LAMBERT, O.; PIROUX, M.; PUYO, S.; THORIN, C.; L'HOSTIS, M.; WIEST, L.; BULETÉ, A.; DELBAC, F.; POULIQUEN, H. Widespread occurrence of chemical residues in beehive

matrices from apiaries located in different landscapes of Western France. **PloS One**, v. 8, n. 6, p. e67007, 2013.

LASKOWSKI, D. A.; GORING, C. A. I.; MCCALL, P. J.; SWANN, R. L. **Terrestrial Environment**. In: CONWAY, R. A. (Ed.), *Environmental Risk Analysis for Chemicals*. Van Nostrand Reinhold Company, p. 198-240, 1982.

LEMOS, M. L. F.; GUIMARÃES, D. D.; MAIA, G. B. S.; AMARAL, G. F. Agregação de valor na cadeia da soja. **Agroindústria, BNDES Setorial**, v. 167, p. 167 - 217, 2017.

LEWIS, K. A.; TZILIVAKIS, J.; WARNER, D. J.; GREEN, A. An international database for pesticide risk assessments and management. **Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal**, v. 22, n. 4, p. 1050-1064, 2016.

LI, S.; LIU, X.; CHEN, C.; DONG, F.; XU, J.; ZHENG, Y. Degradation of fluxapyroxad in soils and water/sediment systems under aerobic or anaerobic conditions. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 95, n. 1, p. 45-50, 2015.

LI, Z. C.; YOST, R. S.; GREEN, R. E. Incorporating uncertainty in a chemical leaching assessment. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 29, n. 4, p. 285-299, 1998.

LIPPI, A. M. F.; ANDRADE, D. G.; BOVO, J.; NOGUEIRA, L.; PINTO, M. M. Características físico-químicas e toxicológicas do Clomazona. **Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade**, v. 7, n. 1, p. 24-39, 2014.

LIU, Y.; XU, Z.; WU, X.; GUI, W.; ZHU, G. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1-3, p. 462-468, 2010.

MAELE-FABRY, G.; LANTIN, A.; HOET, P.; LISON, D. Childhood leukaemia and parental occupational exposure to pesticides: a systematic review and meta-analysis. **Cancer Causes & Control**, v. 21, n. 6, p. 787-809, 2010.

MANTOVANI, E. C. **Modelagem de lixiviação do herbicida picloram através de lisímetro de drenagem sob vegetação de *Brachiaria decumbens***. Campinas, 2007. 141p. Tese (Doutorado) Universidade Estadual de Campinas. 2007.

MARÍN-BENITO, J. M.; CARPIO, M. J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, M. J.; RODRÍGUEZ-CRUZ, M. S. Previous degradation study of two herbicides to simulate their fate in a sandy loam soil: effect of the temperature and the organic amendments. **Science of The Total Environment**, v. 653, p. 1301-1310, 2019.

MATEO, B. S. Aspectos ético-jurídicos de la utilización de pesticidas. **Ius et Scientia**, v. 3, n. 1, p. 26-36, 2017.

MATTHEWS, G. **Pesticide Application Methods**, 3. ed. London: Wiley Blackwell, 2000.

MATTHEWS, G. **Pesticides: Health, Safety and the Environment**, 2. ed. Chichester: Wiley Blackwell, 2016.

MCCOY, M. R.; YANG, Z.; FU, X.; AHN, K. C.; GEE, S. J.; BOM, D. C.; ZHONG, P.; CHANG, D.; HAMMOCK, B. D. Monitoring of total type II pyrethroid pesticides in citrus oils and water by converting to a common product 3-phenoxybenzoic acid. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 20, p. 5065-5070, 2012.

MCKEON, T. J.; SEGNA, J. J. **Selection Criteria for Mathematical Models Used in Exposure Assessments: Surface Water Models**. 1987. Disponível em: <<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/30001GJB.PDF?Dockey=30001GJB.PDF>>. Acesso em 25 Mai 2020.

MCLAUGHLIN, R. A.; WEBER, J. B.; WARREN, R. L. Soil Facts: Protecting groundwater in North Carolina, a pesticide and soil ranking system. **College of Agricultural and Life Sciences, North Carolina State University, North Carolina Cooperative Extensive Service**, 1994.

MEEKS, Y. J.; DEAN, J. D. Evaluating ground-water vulnerability to pesticides. **Journal of Water Resources Planning and Management**, v. 116, n. 5, p. 693-707, 1990.

MEISSNER, R.; RUPP, H.; HASELOW, L. **Use of lysimeters for monitoring soil water balance parameters and nutrient leaching**. In: PRASAD, M. N. V.; PIETRZYKOWSKI, M. (Eds.), *Climate Change and Soil Interactions*. Elsevier, p. 171-205, 2020.

MELLAND, A. R.; SILBURN, D. M.; MCHUGH, A. D.; FILLOLS, E.; ROJAS-PONCE, S.; BAILLIE, C.; LEWIS, S. Spot spraying reduces herbicide concentrations in runoff. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 64, n. 20, p. 4009-4020, 2016.

MENCK, V. F.; COSSELLA, K. G.; OLIVEIRA, J. M. Resíduos de agrotóxicos no leite humano e seus impactos na saúde materno-infantil: resultados de estudos brasileiros. **Segurança Alimentar e Nutricional**, v. 22, n. 1, p. 608-617, 2015.

MENÉNDEZ-HELMAN, R. J.; FERREYROA, G. V.; AFONSO, M. S.; SALIBIÁN, A. Glyphosate as an acetylcholinesterase inhibitor in *Cnesterodon decemmaculatus*. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 88, n. 1, p. 6-9, 2012.

MENG, J.; WANG, T.; WANG, P.; GIESY, J. P.; LU, Y. Perfluorinated compounds and organochlorine pesticides in soils around Huaihe River: a heavily contaminated watershed in Central China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 6, p. 3965-3974, 2013.

MILL, T. Predicting photoreaction rates in surface waters. **Chemosphere**, v. 38, n. 6, p. 1379-1390, 1999.

MOSTAFALOU, S.; ABDOLLAHI, M. Pesticides: an update of human exposure and toxicity. **Archives of Toxicology**, v. 91, n. 2, p. 549-599, 2017.

MULLIGAN, R. A.; TOMCO, P. L.; HOWARD, M. W.; SCHEMPP, T. T.; STEWART, D. J.; STACEY, P. M.; BALL, D. B.; TJEEDERMA, R. S. Aerobic versus anaerobic microbial degradation of clothianidin under simulated california rice field conditions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 64, n. 38, p. 7059-7067, 2016.

MWEVURA, H. **Study on the levels of organochlorine pesticide residues from selected aquatic bodies of Tanzania**. Dissertação (Mestrado) University of Dar es Salaam. 2000.

NADAL, M.; MARQUÈS, M.; MARI, M.; DOMINGO, J. L. Climate change and environmental concentrations of POPs: A review. **Environmental Research**, v. 143, p. 177-185, 2015.

NASCIMENTO, D. Z.; MARQUES, G. M.; TREVISOL, D. J. The challenge for regulatory agencies around the world in the use of glyphosate. **Saúde e Sociedade**, v. 28, n. 4, p. 297-298, 2019.

NAWAZ, K.; HUSSAIN, K.; CHOUDARY, N.; MAJEED, A.; ILYAS, U.; GHANI, A.; LIN, F.; ALI, K.; AFGHAN, S.; RAZA, G.; LASHARI, M. I. Eco-friendly role of biodegradation against agricultural pesticides hazards. **African Journal of Microbiology Research**, v. 5, n. 3, p. 177-183, 2011.

NETO, D. M.; FROEHNER, S.; MACHADO, K. S. Avaliação do transporte do ácido 2, 4-diclorofenoxiacético através de um lisímetro. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1809-1813, 2012.

NJOROGE, S. M.; MUNYAO, T. M.; OSANO, O. Modeling Relationship between Organic Carbon Partition Coefficient and Pesticides Solubility of Pesticides used along the Shore of Lake Naivasha, Kenya. **American Journal of Environmental Engineering**, v. 6, n. 2, p. 33-37, 2016.

NORGAARD, T.; MOLDRUP, P.; FERRÉ, T. P. A.; OLSEN, P.; ROSENBOM, A. E.; DE JONGE, L. W. Leaching of glyphosate and aminomethylphosphonic acid from an agricultural field over a twelve-year period. **Vadose Zone Journal**, v. 13, n. 10, p. 1-18, 2014.

ODUKKATHIL, G.; VASUDEVAN, N. Toxicity and bioremediation of pesticides in agricultural soil. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 12, n. 4, p. 421-444, 2013.

OLIVEIRA JR., R. S.; REGITANO, J. B. **Dinâmica de pesticidas no solo**. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. (Eds.), *Química e Mineralogia do solo*. SBCS, p. 187-284, 2009.

OLIVEIRA, D. L. Solos uma questão de sustentabilidade. **Gestão e Tecnologia**, v. 2, n. 3, p. 30-42, 2010.

OLIVEIRA, M. F.; BRIGHENTI, A. M. **Comportamento dos Herbicidas no Ambiente**. In: OLIVEIRA JR., R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. (Eds.), *Biologia e manejo de plantas daninhas*. Omnipax, p. 263-304, 2011.

ONU. UNITED NATIONS ORGANIZATION, DEPARTAMENT OF ECONOMIC AND SOCIAL AFFAIR, POPULATIONS DIVISION. **World Population Prospects 2019: Highlights**. 2019. Disponível em: <https://population.un.org/wpp/Publications/Files/WPP2019_10KeyFindings.pdf>. Acesso em 12 Mai 2020.

OTALVARO, J. O.; BRIGANTE, M. Interaction of pesticides with natural and synthetic solids. Evaluation in dynamic and equilibrium conditions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 7, p. 6707-6719, 2018.

PAL, R.; CHAKRABARTI, K.; CHOWDURY, A. Degradation and effects of pesticides on soil microbiological parameters-a review. **International Journal of Agricultural Research**, v. 5, n. 8, p. 625-643, 2010.

PAPA, E.; CASTIGLIONI, S.; GRAMATICA, P.; NIKOLAYENKO, V.; KAYUMOV, V.; CALAMARI, D. Screening the leaching tendency of pesticides applied in the Amu Darya Basin (Uzbekistan). **Water Research**, v. 38, n. 16, p. 3485-3494, 2004.

PENG, Y.; FANG, W.; KRAUSS, M.; BRACK, W.; WANG, Z.; LI, F.; ZHNG, X. Screening hundreds of emerging organic pollutants (EOPs) in surface water from the Yangtze River Delta (YRD): occurrence, distribution, ecological risk. **Environmental Pollution**, v. 241, p. 484-493, 2018.

PÉREZ-LUCAS, G.; VELA, N. AATIK, A.; NAVARRO, S. **Environmental Risk of Groundwater Pollution by Pesticide Leaching through the Soil Profile**. In: LARRAMENDY, M.; SOLONESKI, S. (Eds.), *Pesticides - Use and Misuse and Their Impact in the Environment*. IntechOpen, p. 1-27, 2018.

PETTIS, J. S.; LICHTENBERG, E. M.; ANDREE, M.; STITZINGER, J.; ROSE, R.; VAN ENGELSDORP, D. Crop pollination exposes honey bees to pesticides which alters their susceptibility to the gut pathogen *Nosema ceranae*. **PloS One**, v. 8, n. 7, p. e70182, 2013.

PINHEIRO, A.; MORAES, J. C. S.; SILVA, M. R. Pesticidas no perfil de solos em áreas de plantação de cebolas em Ituporanga, SC. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 5, p. 533-538, 2011.

POPP, J.; PETÖ, K.; NAGY, J. Pesticide productivity and food security. A review. **Agronomy for sustainable development**, v. 33, n. 1, p. 243-255, 2013.

POSE-JUAN, E.; SÁNCHEZ-MARTÍN, M. J.; ANDRADES, S.; RODRÍGUEZ-CRUZ, M. S.; HERRERRO-HERNÁNDEZ, E. Pesticide residues in vineyard soils from Spain: Spatial and temporal distributions. **Science of the Total Environment**, v. 514, p. 351-358, 2015.

POULSEN, R.; LUONG, X.; HANSEN, M.; STYRISHAVE, B.; HAYES, T. Tebuconazole disrupts steroidogenesis in *Xenopus laevis*. **Aquatic Toxicology**, v. 168, p. 28-37, 2015.

PRATA, F.; LAVORENTI, A. Comportamento de herbicidas no solo: influência da matéria orgânica. **Revista Biociências**, v. 6, n. 2, 2000.

PÜTZ, T.; FANK, J.; FLURY, M. Lysimeters in vadose zone research. **Vadose Zone Journal**, v. 17, n. 1, p. 1-4, 2018.

QUEIROZ, G. M. P.; SILVA, M. R.; BIANCO, J. F.; PINHEIRO, A.; KAUFMANN, V. Transporte de glifosato pelo escoamento superficial e por lixiviação em um solo agrícola. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 190-195, 2011.

RANI, S.; SUD, D. Effect of temperature on adsorption-desorption behaviour of triazophos in Indian soils. **Plant, Soil and Environment**, v. 61, n. 1, p. 36-42, 2015.

RAO, P. S. C.; HORNSBY, A. G.; JESUP, R. E. Indices for ranking the potential for pesticide contamination of groundwater. **Proceedings Soil and Crop Science Society of Florida**, v. 44, p. 1-8, 1985.

RAYMOND-DELPECH, V.; MATSUDA, K.; SATTELLE, B. M.; RAUH, J. J.; SATTELLE, D. B. Ion channels: molecular targets of neuroactive insecticides. **Invertebrate Neuroscience**, v. 5, n. 3-4, p. 119-133, 2005.

REYNOSO, E. C.; TORRES, E.; BETTAZZI, F.; PALCHETTI, I. Trends and perspectives in immunosensors for determination of currently-used pesticides: the case of glyphosate, organophosphates, and neonicotinoids. **Biosensors**, v. 9, n. 1, p. 20, 2019.

RIBEIRO, D. S.; PEREIRA, T. S. O agrotóxico nosso de cada dia. **Revista de Ciências da Saúde**, v. 28, p. 14-26, 2016.

RICHARD, C.; CANONICA, S. **Aquatic Phototransformation of Organic Contaminants Induced by Coloured Dissolved Natural Organic Matter**. In: BOULE, P.; BAHNEMANN, D. W.; ROBERTSON, P. K. J. (Eds.), *Environmental Photochemistry Part II*. Springer, p. 299-323, 2005.

RICHARDS, J.; REIF, R.; LUO, Y.; GAN, J. Distribution of pesticides in dust particles in urban environments. **Environmental Pollution**, v. 214, p. 290-298, 2016.

RIGI, M. R.; FARAHBAKHS, M.; REZAEI, K. Adsorption and desorption behavior of herbicide metribuzin in different soils of Iran. **Journal of Agricultural Science and Technology**, v. 17, n. 3, p. 777-787, 2015.

SADOWSKI, A.; BAER-NAWROCKA, A. Food and environmental function in world agriculture—Interdependence or competition?. **Land Use Policy**, v. 71, p. 578-583, 2018.

SALBEGO, J.; PRETTO, A.; GIODA, C. R.; MENEZES, C. C.; LAZZARI, R.; NETO, J. R.; BALDISSEROTTO, B.; LORO, V. L. Herbicide formulation with glyphosate affects growth, acetylcholinesterase activity, and metabolic and hematological parameters in piava (*Leporinus obtusidens*). **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 58, n. 3, p. 740-745, 2010.

SÁNCHEZ-BAYO, F. **Impacts of Agricultural Pesticides on Terrestrial Ecosystems**. In: SÁNCHEZ-BAYO, F.; VAN DEN BRINK, P. J.; MANN, R. M. (Eds.), *Ecological Impacts of Toxic Chemicals*. Bentham Science Publishers Ltd, p. 63-87, 2011.

SANDOVAL, L.; ROSCA, A.; ONIGA, A.; ZAMBRANO, A.; RAMOS, J. J.; GONZÁLEZ, M. C.; LISTE, I.; MOTAS, M. Effects of chlorpyrifos on cell death and cellular phenotypic specification of human neural stem cells. **Science of The Total Environment**, v. 683, p. 445-454, 2019.

SANDRINI, J. Z.; ROLA, R. C.; LOPES, F. M.; BUFFON, H. F.; FREITAS, M. M.; MARTINS, C. M. G.; ROSA, C. E. Effects of glyphosate on cholinesterase activity of the mussel *Perna perna* and the fish *Danio rerio* and *Jenynsia multidentata*: in vitro studies. **Aquatic Toxicology**, v. 130, p. 171-173, 2013.

SARWAR, M. The Dangers of Pesticides Associated with Public Health and Preventing of the Risks. **International Journal of Bioinformatics and Biomedical Engineering**, v. 1, n. 2, p. 130-136, 2015.

SCHREIBER, F.; SCHERNER, A.; ANDRES, A.; CONCENÇO, G.; CEOLIN, W. C.; MARTINS, M. B. Experimental methods to evaluate herbicides behavior in soil. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 17, n. 1, p. 71-85, 2018.

SCHUHMANN, A.; GANS, O.; WEISS, S.; FANK, J.; KLAMMLER, G.; HABERHAUER, G.; GERZABEK, M. H. A long-term lysimeter experiment to investigate the environmental dispersion of the herbicide chloridazon and its metabolites—comparison of lysimeter types. **Journal of Soils and Sediments**, v. 16, n. 3, p. 1032-1045, 2016.

SEBAI, T.; DEVERS, M.; LAGACHERIE, B.; ROUARD, N.; SOULAS, G.; MARTIN-LAURENT, F. Diuron mineralisation in a Mediterranean vineyard soil: impact of moisture content and temperature. **Pest Management Science**, v. 66, n. 9, p. 988-995, 2010.

SERPA, E. A.; SCHIMITT, E. G.; ZURAVSKI, L.; MACHADO, M. M.; OLIVEIRA, L. F. S. Chlorpyrifos induces genotoxic effects in human leukocytes in vitro at low concentrations. **Acta Scientiarum. Health Sciences**, v. 41, p. e44291-e44291, 2019.

SHANER, D. L. **Factors affecting soil and foliar bioavailability of the imidazolinone herbicides**, 1. ed. Princeton: American Cynamid Company, 1989.

SHARMA, A.; KUMAR, V.; THUKRAL, A. K.; BHARDWAJ. Responses of plants to pesticide toxicity: An overview. **Planta Daninha**, v. 37, 2019.

SHARMA, R. K.; SINGH, P.; SETIA, A.; SHARMA, A. K. Insecticides and ovarian functions. **Environmental and Molecular Mutagenesis**, v. 61, n. 3, p. 369-392, 2020.

SILVA, C. F.; BERNARDES, J. T.; GOULART, A. C.; GOULART, S. M. Estudo da lixiviação do carbofurano em diferentes perfis de coluna de latossolo vermelho. **Acta Brasiliensis**, v. 2, n. 3, p. 96-99, 2018.

SILVA, G. R.; D'ANTONINO, L.; FAUSTINO, L. A.; SILVA, A. A.; FERREIRA, F. A.; TEIXEIRA, C. C. Sorção do fomesafen em solos brasileiros. **Planta Daninha**, v. 31, n. 4, p. 971-977, 2013.

SILVA, T. S.; SOUZA, M. F.; TEÓFILO, T. M. S.; SANTOS, M. S.; PORTO, M. A. F.; SOUZA, C. M. M.; SANTOS, J. B.; SILVA, D. V. Use of neural networks to estimate the sorption and desorption coefficients of herbicides: A case study of diuron, hexazinone, and sulfometuron-methyl in Brazil. **Chemosphere**, v. 236, p. 124333, 2019.

SILVA, V.; MOL, H. G. J.; ZOMER, P.; TIENSTRA, M.; RITSEMA, C. J.; GEISSEN, V. Pesticide residues in European agricultural soils—A hidden reality unfolded. **Science of the Total Environment**, v. 653, p. 1532-1545, 2019.

SIMON-DELSON, N.; AMARAL-ROGERS, V.; BELZUNCES, L. P.; BONMATIN, J. M.; CHAGNON, M.; DOWNS, C.; FURLAN, L.; GIBBONS, D. W.; GIORIO, C.; GIROLAMI, GOULSON, D.; KREUTZWEISER, D. P.; KRUPKE, C. H.; LIESS, M.; LONG, E.; MCFIELD, M.; MINEAU, P.; MITCHELL, E. A. D.; MIRRISEY, C. A.; NOOME, D. A.; PISA, L.; SETTELE, J.; STARK, J. D.; TAPPARO, A.; VAN DYCK, H.; VAN PRAAGH, J.; VAN DER SLUIJIS, J. P.; WHITEHORN, P. R.; WIEMERS, M. Systemic insecticides (neonicotinoids and

fipronil): trends, uses, mode of action and metabolites. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 1, p. 5-34, 2015.

SINGH, S.; KUMAR, V.; CHAUHAN, A.; DATTA, S.; WANI, A. B.; SINGH, N.; SINGH, J. Toxicity, degradation and analysis of the herbicide atrazine. **Environmental Chemistry Letters**, v. 16, n. 1, p. 211-237, 2018.

SMITH, J. H.; MABEY, W. R.; BOHONOS, N.; HOLT, B. R.; LEE, S. S.; CHOU, T. W.; BOMBERGER, D. C.; MILL, T. **Environmental Pathways of Selected Chemicals in Freshwater Systems: Part II - Laboratory Studies**. 1978. Disponível em: <<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/91013MZC.PDF?Dockey=91013MZC.PDF>>. Acesso em 25 Mai 2020.

SNA. SOCIEDADE NACIONAL DE AGRICULTURA. USDA aumenta safra de soja do Brasil para 125 milhões de toneladas e reduz estoques finais dos Estados Unidos. 2020. Disponível em: <<https://www.sna.agr.br/usda-aumenta-safra-de-soja-do-brasil-para-125-milhoes-de-toneladas-e-reduz-estoques-finais-dos-eua/>>. Acesso em 20 Fev 2020.

SOARES, D. F.; FARIA, A. M.; ROSA, A. H. Análise de risco de contaminação de águas subterrâneas por resíduos de agrotóxicos no município de Campo Novo do Parecis (MT), Brasil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n. 2, p. 277-284, 2017.

SODERLUND, D. M. **Toxicology and Mode of Action of Pyrethroid Insecticides**. In: KRIEGER, R. (Ed.), Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology. Academic Press, p. 1665-1686, 2010.

SOŁTYSIAK, M.; RAKOCZY, M. An overview of the experimental research use of lysimeters. **Environmental & Socio-economic Studies**, v. 7, n. 2, p. 49-56, 2019.

SOUZA, G. S.; COSTA, L. C. A.; MACIEL, A. C.; REIS, F. D. V.; PAMPLONA, Y. A. P. Presence of pesticides in atmosphere and risk to human health: a discussion for the Environmental Surveillance. **Ciencia & Saúde Coletiva**, v. 22, p. 3269-3280, 2017.

SOUZA, R. M.; SEIBERT, D.; QUESADA, H. B.; BASSETTI, F. J.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; BERGAMASCO, R. Occurrence, impacts and general aspects of pesticides in surface water: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 135, p. 22-37, 2020.

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

SRIMURALI, S.; GOVINDARAJ, S.; KUMAR, S. K.; RAJENDRAN, R. B. Distribution of organochlorine pesticides in atmospheric air of Tamilnadu, southern India. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, n. 6, p. 1957-1964, 2015.

SSSA. SOIL SCIENCE SOCIETY OF AMERICA. **Glossary of Soil Science Terms**. 2020. Disponível em: <<https://www.soils.org/publications/soils-glossary#>>. Acesso em 25 Mai 2020.

STARNER, K.; GOH, K. S. Detections of the neonicotinoid insecticide imidacloprid in surface waters of three agricultural regions of California, USA, 2010–2011. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 88, n. 3, p. 316-321, 2012.

TANG, X.; ZHU, B.; KATOU, H. A review of rapid transport of pesticides from sloping farmland to surface waters: Processes and mitigation strategies. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, n. 3, p. 351-361, 2012.

TAYEB, M. A.; ISMAIL, B.S.; MARDIANA-JANSAR, K. he Effect of Glufosinate Ammonium in Three Different Textured Soil Types under Malaysian Tropical Environment. **Sains Malaysiana**, v. 48, n. 12, p. 2605-2612, 2019.

THE BUSINESS RESEARCH COMPANY. **Pesticides Global Market Opportunities And Strategies**. Disponível em: <<https://www.thebusinessresearchcompany.com/report/pesticides-market>>. Acesso em 4 Jun 2020.

TIRYAKI, O.; TEMUR, C. T he fate of pesticide in the environment. **Journal of Biological and Environmental Sciences**, v. 4, n. 10, p. 29-38, 2010.

TOMER, V.; SANGHA, J. K. Vegetable processing at household level: Effective tool against pesticide residue exposure. **Journal Of Environmental Science, Toxicology And Food Technology**, v. 6, n. 2, p. 43-53, 2013.

TORRENTÓ, C.; BAKKOUR, R.; RYABENKO, E.; PONSIN, PRASUHN, V.; HOFSTETTER, T. B.; ELSNER, M.; HUNKELER, D. Fate of four herbicides in an irrigated field cropped with corn: lysimeter experiments. **Procedia Earth and Planetary Science**, v. 13, p. 158-161, 2015.

TRIPHATI, V.; ABHLASH, P. C.; SINGH, H. B.; SINGH, N.; PATRA, D. D. Effect of temperature variation on lindane dissipation and microbial activity in soil. **Ecological Engineering**, v. 79, p. 54-59, 2015.

USEPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Finalization of Interim Reregistration Eligibility Decisions (IREDs) and Interim Tolerance Reassessment and Risk Management Decisions (TREDs) for the Organophosphate Pesticides, and Completion of the Tolerance Reassessment and Reregistration Eligibility Process for the Organophosphate Pesticides**. 2006. Disponível em: <https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/reregistration/tred_PC-105901_1-Oct-00.pdf>. Acesso em 23 Feb 2020.

USMAN, M.; TASCONE, O.; FAURE, P.; HANNA, K. Chemical oxidation of hexachlorocyclohexanes (HCHs) in contaminated soils. **Science of The Total Environment**, v. 476, p. 434-439, 2014.

VIANA, P. C. G.; FOWLER, R. B.; ZAPPIA, V. R. S.; MEDEIROS, M. L. M. B. Poluição das águas internas do Paraná por agrotóxicos. **Terra Livre**, n. 2, 2015.

WANG, P.; KELLER, A. A. Sorption and desorption of atrazine and diuron onto water dispersible soil primary size fractions. **Water Research**, v. 43, n. 5, p. 1448-1456, 2009.

WARREN, R. L.; WEBER, J. B. Evaluating pesticide movement in North Carolina soils. **Soil Science Society North Carolina Proceedings**, v. 37, p. 23-35, 1994.

WU, C.; ZHANG, S.; NIE, G.; ZHANG, Z.; WANG, J. Adsorption and desorption of herbicide monosulfuron-ester in Chinese soils. **Journal of Environmental Sciences**, v. 23, n. 9, p. 1524-1532, 2011.

YONAR, S. M.; URAL, M. S.; SILICI, S.; YONAR, M. E. Malathion-induced changes in the haematological profile, the immune response, and the oxidative/antioxidant status of *Cyprinus carpio carpio*: Protective role of propolis. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 102, p. 202-209, 2014.

ŽELJEŽIĆ, D.; MLADINIĆ, M.; ŽUNEC, S.; VRDOLJAK, A. L.; KAŠUBA, V.; TARIBA, B.; ŽIVKOVIĆ, T.; MARJANOVIĆ, A. M.; PAVIČIĆ, I.; MILIĆ, M.; ROZGAJ, R.; KOPJAR, N. cytotoxic, genotoxic and biochemical markers of insecticide toxicity evaluated in human peripheral blood lymphocytes and an HepG2 cell line. **Food and Chemical Toxicology**, v. 96, p. 90-106, 2016.

ZHANG, C.; GUANMING, S.; SHEN, J.; HU, R. Productivity effect and overuse of pesticide in crop production in China. **Journal of Integrative Agriculture**, v. 14, n. 9, p. 1903-1910, 2015.

ZHANG, C.; TIAN, D.; YI, X.; ZHANG, T.; RUAN, J.; WU, R.; CHEN, C.; HUANG, M.; YING, G. Occurrence, distribution and seasonal variation of five neonicotinoid insecticides in surface water and sediment of the Pearl Rivers, South China. **Chemosphere**, v. 217, p. 437-446, 2019.

ZHANG, X.; MEYER, T.; MUIR, D. C. G.; TEIXEIRA, C.; WANG, X.; WANIA, F. Atmospheric deposition of current use pesticides in the Arctic: Snow core records from the Devon Island Ice Cap, Nunavut, Canada. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 15, n. 12, p. 2304-2311, 2013.

ZHAO, X.; CUI, H.; WANG, Y.; SUN, C.; CUI, B.; ZENG, Z. Development strategies and prospects of nano-based smart pesticide formulation. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 66, n. 26, p. 6504-6512, 2017.

ZULUAGA, S. C.; CONTRERAS, C. D. R.; RAMÍREZ, J. C. T.; NARVÁEZ, J. F.; CÓRDOBA, C. A. L.; PÉREZ, F. J. M. Potencial de lixiviación del Clorpirifos en un Entisol colombiano. **Revista Escuela de Ingeniería de Antioquia**, v. 15, n. 29, p. 47-58, 2018.

CAPÍTULO II – MOBILIDADE DE ATRAZINA EM LATOSSOLO CULTIVADO COM MILHO (*Zea mays* L.) SAFRA E SAFRINHA

RESUMO

Estudos sobre as interações de pesticidas utilizados na agricultura em diferentes culturas, condições ambientais e tipos de solo são importantes para avaliação dos problemas ambientais originados em função da aplicação desses compostos. Um lisímetro de percolação com uma amostra indeformada de solo (1m^3) e lisímetros de sucção foram utilizados para condução do estudo de campo, com o objetivo de avaliar o transporte de atrazina, por meio de determinação do escoamento superficial e percolação em Latossolo Vermelho cultivado com milho. O transporte de atrazina foi avaliado sob a influência da precipitação simulada (150 mm h^{-1}), 24 h e 48 h após a aplicação do pesticida, em diferentes estádios fenológicos de milho safra e safrinha durante dois anos agrícolas (2019/2020), sendo as determinações realizadas por Cromatografia Gasosa com detecção ECD (CG-ECD). Os resultados permitem inferir que a maior capacidade de sorção de atrazina em latossolo ocorre em menores temperaturas (15°C). Sua presença foi detectada em 26% do total de amostras, sendo que as maiores concentrações foram superiores ao permitido pela legislação ($0,1\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$). Nas amostras de escoamento superficial das simulações de chuva realizadas 24 h após aplicação de atrazina foram obtidas as maiores concentrações e maior frequência de detecções. Os resultados alertam para a possibilidade de transporte de elevadas concentrações do pesticida principalmente sob condições de precipitação intensa em um curto intervalo de tempo após a aplicação do herbicida em condição de plantio convencional, podendo comprometer a qualidade de águas superficiais.

Palavras-chave: percolação; lixiviação; dinâmica de pesticidas; triazinas.

ABSTRACT

Studies on the interactions of pesticides used in agriculture in different cultures, environmental conditions and soil types are important for assessing environmental problems arising from the application of these compounds. A percolation lysimeter of undisturbed soil sample (1m³) and suction lysimeters were used to conduct the field study, with the objective of evaluating the transport of atrazine, by determining the runoff and percolation in an Oxisol cultivated with corn. Atrazine mobility under the influence of simulated precipitation (150 mm h⁻¹), 24 h and 48 h after application of the pesticide, was evaluated at different phenological stages of summer and winter maize for two agricultural years, and the determinations were performed by GC -ECD. The results allow us to infer that the greater capacity for atrazine sorption in an oxisol occurs at lower temperatures (15°C). Its presence was detected in 26% of the total samples, and the highest concentrations were higher than allowed by the legislation (0.1 µg L⁻¹). In the runoff samples of the rain simulations carried out 24 h after the application of atrazine, the highest concentrations and the highest frequency of detections were obtained. The results warn of the possibility of transporting high concentrations of the pesticide mainly under conditions of intense precipitation in a short period of time after application of the herbicide under conventional planting conditions.

Keywords: percolation; leaching; pesticide dynamics; triazines.

1. INTRODUÇÃO

A utilização de pesticidas na agricultura causa preocupação em função dos seus impactos ambientais e efeitos aos organismos vivos. A atrazina é um herbicida amplamente utilizado no controle de ervas daninhas. No entanto seu uso especialmente quando realizado fora das recomendações técnicas pode comprometer a qualidade de diversos compartimentos ambientais, sendo relatada a detecção de atrazina e seus metabólitos em precipitações, solo, águas subterrâneas (POTTER e COFFIN, 2017; SALAZAR-LEDESMA et al., 2018), além de ser o herbicida mais frequentemente detectado em águas superficiais (SOUZA et al., 2020).

Os herbicidas são os pesticidas mais utilizados no mundo. Eles representam 40% dos pesticidas consumidos, seguidos pelos fungicidas com 33%, inseticidas com 10% e outros com 17% (GLINSKI et al., 2018). A atrazina (*6-cloro-N2-etil-N4-isopropil-1,3,5-triazina-2,3-diamina*) atua de maneira sistêmica, sendo seletivo, classificado como pré e pós emergente. Trata-se de uma molécula utilizada desde os anos 1950 no controle de ervas daninhas, principalmente nas culturas do milho (*Zea mays* L.), sorgo (*Sorghum spp*) e cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) (LEBARON et al., 2008). Seu mecanismo de ação atua inibindo a fotossíntese em plantas suscetíveis, uma vez que o composto se liga à plastoquinona b e promove a obstrução da transferência de energia de excitação de moléculas da clorofila para o centro de reação do fotossistema II (USEPA, 2006; SILVA et al., 2013).

A exposição ao herbicida pode provocar danos a organismos vivos. Em estudo conduzido com peixes *Oryzias latipes*, foram estudadas três gerações, sendo a primeira exposta a elevadas concentrações, a segunda a baixas concentrações e a terceira sem exposição a atrazina. De acordo com os resultados do estudo, foi constatada a redução de fertilidade e fertilização mesmo na geração que não foi exposta ao pesticida, ressaltando os efeitos hereditários da exposição (CLEARY et al., 2019). Em seres humanos os efeitos da atrazina ainda não são bem conhecidos (SOUZA et al., 2020), contudo, estudos revelam que existem correlações entre a exposição ao pesticida e a incidência de câncer (FREEMAN et al., 2011), interferências no processo de gestação além de complicações no sistema endócrino de fetos (BOSSI et al., 2013) e decréscimo e mortalidade no sêmen de agricultores expostos ao herbicida (SWAN et al., 2003).

Em função de seu potencial de contaminação ambiental e efeito tóxico em indivíduos não alvo, seu uso tem sido restringido ou proibido em alguns lugares do mundo. Seu uso foi banido na União Europeia desde 2003 (MONTIEL-LEÓN et al., 2019). Contudo tanto a atrazina como seus metabólitos ainda são detectados em recursos hídricos (PROIA et al., 2013; PALMA et al., 2014; RIZZI et al., 2019). Em outros países agrícolas como Estados Unidos, Brasil e Argentina o seu

uso ainda é permitido. Estudos conduzidos nestes locais relatam a detecção de atrazina em águas superficiais e subterrâneas (DE GERÓNIMO et al., 2014; AZEVEDO et al., 2016; BATTAGLIN et al., 2016), reafirmando o potencial de contaminação ambiental desta molécula.

Algumas características da própria molécula corroboram para que a atrazina seja um dos principais pesticidas detectados em recursos hídricos. Dentre outros fatores, este fenômeno deve-se a aplicação massiva, alta mobilidade no solo, meia-vida longa e alta persistência sob condições redutoras (SOLOMON et al. 2013). De acordo com Souza et al. (2020) a atrazina apresenta estrutura molecular simétrica, forte hidrofobicidade e baixa solubilidade, o que a torna persistente em solução aquosa.

A dinâmica de moléculas pesticidas é influenciada por diversos fatores após ser inserido no ambiente e seu destino é resultado da interação entre as propriedades físicas e químicas das moléculas e fatores edafoclimáticos. Após a aplicação os pesticidas estão sujeitos a alterações de ordem química, física e biológica (USMAN et al., 2014; BEDMAR et al., 2017). No ambiente estas substâncias podem ser absorvidas pelas plantas, atingir águas superficiais por meio do escoamento superficial e também lixiviar no perfil do solo, podendo comprometer a qualidade de águas subterrâneas (USMAN et al., 2014). Além disso, podem ser submetidas a processos de degradação química e ou biológica, podendo formar novos compostos, nomeados metabólitos, que por vezes podem apresentar maior toxicidade que o composto original (ODUKKATHIL e VASUDEVAN, 2013). Além disso, os pesticidas ainda podem permanecer adsorvidos às partículas do solo.

Os processos aos quais a molécula pesticida será submetida após sua introdução no ambiente, é dependente de algumas condições. Características inerentes às próprias moléculas podem exercer influência sobre a dissipação, mobilidade e transformações. Dentre elas: coeficiente de sorção (K_d); coeficiente de sorção a matéria orgânica do solo (K_{oc}); solubilidade em água (S_w); coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}). No entanto, fatores relacionados ao clima e manejo de solo, também exercem influência na dinâmica dos pesticidas (OTALVARO e BRIGANTE, 2017). Características do solo como: sua classe textural, teor de matéria orgânica (MO), pH, umidade e temperatura, além de fatores climáticos como precipitação e temperatura, possuem influência direta e indireta sobre o uso de pesticidas e dinâmica destes compostos no ambiente (DELCOUR et al., 2015; NADAL et al., 2015).

Diante disso, trabalhos com a utilização de lisímetros têm sido realizados com o objetivo de avaliar as interações de moléculas pesticidas e a possibilidade de contaminação de diferentes compartimentos ambientais. Torrentó et al. (2015) avaliaram o transporte e o destino dos

herbicidas atrazina, metolacoloro, acetocloro e cloridazon em lisímetros de pesagem em Cambissolo cultivado com milho. Em outro trabalho Schuhmann et al. (2016) estudaram a mobilidade do herbicida cloridazon e seus metabólitos, utilizando lisímetro monolítico de pesagem e lisímetro gravimétrico em Cambissolo cultivado com milho.

No Brasil a atrazina vem sendo utilizada com objetivo de controlar a presença de plantas daninhas na cultura do milho, além de ser considerado importante herbicida e de baixo custo, o que faz com que seja aplicado em uma extensa área (ACKERMAN et al., 2014; SOUZA et al., 2020). Além disso, o país é atualmente um dos maiores produtores e exportadores de milho, o que torna seu uso extensivo no território brasileiro, sendo a atrazina o quarto ingrediente ativo mais utilizado no Brasil e o primeiro mais utilizado na cultura do milho entre os anos de 2012 e 2015 (PIGNATI et al., 2017). Portanto, frente a diversidade de combinações as quais os pesticidas estão submetidos após inseridos no ambiente, verifica-se a necessidade de avaliar no campo a dinâmica e o destino da atrazina, além dos possíveis riscos de contaminação ambiental.

Desta maneira, o presente trabalho teve por objetivo (i) avaliar a mobilidade de atrazina após aplicações sucessivas e simulações de precipitações intensas na cultura do milho cultivado em Latossolo (ii) determinar a capacidade de sorção de atrazina em latossolo com e sem matéria orgânica (iii) avaliar a possível influência do período de cultivo safrinha na mobilidade do herbicida em escoamento superficial e água percolada.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 ÁREA DE ESTUDO

O estudo de campo foi desenvolvido utilizando-se lisímetro de percolação na cidade de Marechal Cândido Rondon – PR, sob as coordenadas geográficas: latitude 24.558086 S e longitude 54.045745 W e altitude de 471 m em Latossolo Vermelho eutrófico. Dados referentes às condições ambientais do período estudado foram obtidos da estação meteorológica de observação de superfície automática de Marechal Cândido Rondon, sob as coordenadas geográficas: latitude 24.53303° S e longitude: 54.019248° W e altitude: 392 metros (Figura 1).



Figura 1 - Localização da área de estudo, Marechal Cândido Rondon, Paraná, Brasil. Fonte: O autor, 2020.

O lisímetro, de material acrílico de 8 mm de espessura e de 1 m² de base, contém uma amostra de solo indeformada de 1 m³. A amostra é isolada lateralmente e no fundo, não permitindo trocas com o solo que lhe deu origem.

Na parede de jusante do lisímetro, próximo da superfície do solo, existem 2 furos que, conectados através de flanges, coletam o escoamento superficial e, um furo próximo à base (1 m de profundidade) que coleta o escoamento de lixiviação, conforme ilustrado na Figura 1.

Lisímetros de sucção foram instalados nas profundidades de (20, 30, 40, 50 e 60 cm) na área externa à do lisímetro de percolação. Sobre os lisímetros, foi instalado simulador de chuva, o qual permitiu o controle da intensidade da precipitação.

A fim de avaliar as características granulométricas e químicas do solo, foi realizada a amostragem composta, sendo executada de forma aleatória com utilização de trado holandês, nas profundidades de 0-20 cm e 20-40 cm. Também foi realizada caracterização do solo no que se refere a densidade e porosidade total (TEIXEIRA et al., 2017). O uso de corretivos agrícolas e fertilizantes foi realizado de acordo com a composição granulométrica e química do solo com expectativa de produtividade máxima da cultura de acordo com Manual de adubação e calagem do estado do Paraná (SBCS, 2017).

A área de estudo foi cultivada com a cultura do milho, híbrido simples NS 50 PRO2, material precoce, grão duro. As sementes foram distribuídas na profundidade de 3-5 cm, adotando espaçamento entre linhas de 50 cm, sendo semeadas três sementes por metro, visando obter a

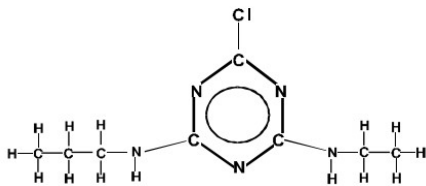
população de 65.000 plantas ha⁻¹, sendo adotado o sistema de semeadura direta em sistema de cultivo convencional. O manejo de eventuais pragas e doenças foi realizado de acordo com as recomendações agrônômicas para a cultura. O controle de plantas daninhas quando necessário foi realizado por meio de capina manual.

O estudo foi conduzido ao longo de dois anos agrícolas (2019/2020), com a condução de quatro safras em condições de campo com utilização de lisímetros.

2.2 APLICAÇÃO E AMOSTRAGEM

Após a emergência da cultura foram realizadas aplicações do produto comercial *Siptroil*® solução concentrada (SC), que possui concentração de (40% m/v) do ingrediente ativo (atrazina) (Tabela 1). A dose utilizada foi de 5,0 L ha⁻¹ do produto comercial, conforme recomendação de uso para a cultura.

Tabela 1 - Caracterização da molécula: Identificação, e características físicas e químicas da atrazina.

Identificação	
Nome comum	Atrazina ou atrazine ^[b]
Classe Química	Triazina ^[b]
Nomes Químicos IUPAC	6-cloro- N 2-etil- N 4-isopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamina ^[b]
Fórmula molecular	C ₈ H ₁₄ ClN ₅ ^[b]
Massa molecular relativa	215,68 ^b
Nomes comerciais	<i>Siptroil</i> ® ^[a] , <i>Blast</i> ® ^[a] , <i>Coyote</i> ® ^[a] , <i>Calaris</i> ® ^[a] , <i>Aclamado BR</i> ® ^[a] , <i>Farmozine</i> ® ^[a] , <i>Genius WG</i> ® ^[a] , <i>Facero SC</i> ® ^[a] , <i>Herbzina</i> ® ^[a] , <i>Posmil</i> ® ^[a] , <i>Proof</i> ® ^[a] , <i>Most</i> ® ^[a] , <i>Paicer WG</i> ® ^[a] , etc.
Estrutura	
	
Propriedades físicas e químicas	
Pressão de vapor	3,9 X 10 ⁻⁵ Pa a 20 °C ^[b]
Ponto de fusão	175,8 °C ^[b]
Solubilidade (água)	0,0035 g L ⁻¹ a 25 °C ^[b]
Coefficiente de partição octanol-água a pH 7, 20 °C (log K _{ow})	Log: 2,7 ^[b]
Constante da lei de Henry a 25°	1,50x10 ⁻⁰⁴ Pa m ⁻³ mol ⁻¹ ^[b]
Coefficiente de sorção do solo (K _{oc})	100 ^[b]
Tempo de meia vida (DT ₅₀) solo	75 dias ^[b]
Tempo de meia vida (DT ₅₀) à hidrólise	86 dias ^[b]

Testes de identificação	CLAE e CG ^[c]
GUS ^[1]	Alto
GOSS Água ^[2]	Alto
GOSS Sedimentos ^[3]	Médio

Onde: CLae: Cromatografia líquida de alta eficiência. CG: Cromatografia gasosa. Classificação quanto ao Índice de GUS^[1]; Metodologia Goss devido a dissolução em água^[2]; Metodologia Goss associado ao sedimento^[3]. Fonte: MAPA (2016) ^[a]; IUPAC (2018) ^[b]; Lopes et al. (2011) ^[c]; ANVISA (2016) ^[d].

Aplicações semanais de atrazina foram realizadas até o estágio fenológico do milho V7, cerca de 40 dias após a emergência (DAE) que coincide com o Período Crítico de Prevenção à Interferência (PCPI) do milho, ou seja, período no qual a cultura de interesse econômico não pode sofrer qualquer interferência de plantas daninhas.

Foram realizadas simulações de chuva 24 h e 48 h após a aplicação do pesticida, totalizando 24 simulações por estudo, totalizando 96. Estas chuvas correspondem a eventos pluviométricos de intensidade elevada (150 mm h^{-1}), cuja frequência de ocorrência é baixa, de acordo com os dados meteorológicos do local de estudo, sendo, no entanto, importante em estudos de cunho ambiental. Cada simulação de chuva teve a duração de 60 min (Tabela 2).

Tabela 2 - Aplicações de pesticida e amostragens de escoamento superficial e percolado.

DAE	Aplicações	Simulações de chuva*	
7	1ª Aplicação	24 h após	48 h após
14	2ª Aplicação	24 h após	48 h após
21	3ª Aplicação	24 h após	48 h após
28	4ª Aplicação	24 h após	48 h após
35	5ª Aplicação	24 h após	48 h após
42	6ª Aplicação	24 h após	48 h após
Última semana	Sem aplicação	24 h após	-

*Simulações de chuva com duração de 60 min e amostragens em intervalos de 5 minutos.

As amostras de escoamento superficial e percolado foram coletadas em intervalos de 5 min totalizando 960. Estas foram armazenadas em frascos de polietileno, acondicionados em caixas de isolamento térmico e transportadas ao laboratório, onde foram imediatamente analisadas, conforme descrito por Queiroz et al. (2011) e Pinheiro et al. (2013) (Figura 2 e Figura 4).



Figura 2 - Fluxograma da amostragem de escoamento superficial e percolado realizada durante a condução das quatro safras de milho.

Para a realização dos ensaios de simulação foi usado simulador de chuva semelhante ao descrito por Meyer e Harmon (1979). O simulador foi instalado a 2,00 m acima do solo (Figura 2). Sua alimentação foi realizada através de uma bomba submersa, com pressão constante. A água utilizada na simulação de chuva foi proveniente de fonte de água potável situada nas proximidades do local da simulação. Com a intenção de simular chuvas com características próximas das chuvas naturais, além da altura, foi usado bico aspersor do tipo *Veejet* 80-100, com o qual foi obtida precipitação média de 150 mm h^{-1} . A pressão usada durante as simulações foi monitorada e controlada através de manômetro. Mesmo com todos os cuidados adotados, a cada nova simulação, foi realizada a calibração do simulador. A calibração da intensidade das chuvas foi realizada com o auxílio de uma caixa de zinco de $1,21 \text{ m}^2$ de área superficial de coleta e 0,10 m de altura (Figura 3).



Figura 3 - Tubulação instalada no lisímetro de percolação para amostragem de escoamento superficial e percolado (a) e simulador de chuva utilizado no presente estudo (b). Fonte: O Autor, 2020.

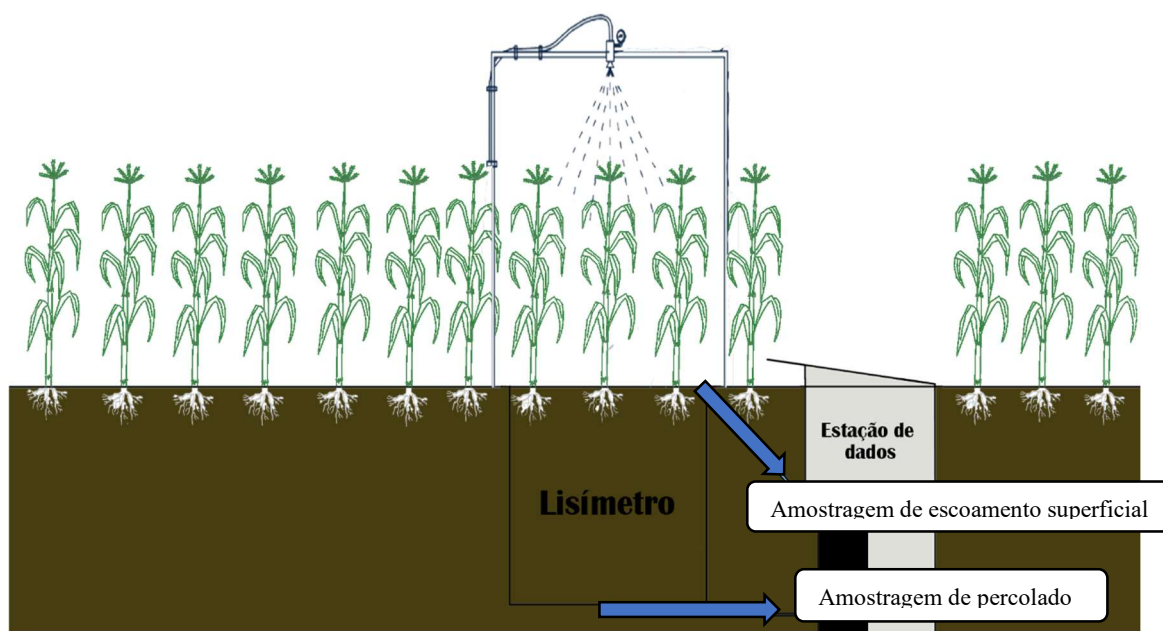


Figura 4 - Representação do lisímetro de drenagem instalado na área de estudo e ponto de amostragem de escoamento superficial e percolado.

2.3 DADOS CLIMATOLÓGICOS EM MILHO SAFRA

As condições climáticas são fatores importantes no que se refere ao estudo do destino de moléculas pesticidas. Os dados climatológicos obtidos nos dois estudos realizados para avaliação de dinâmica de atrazina em milho safra são apresentados nas Figuras 5 e 6.

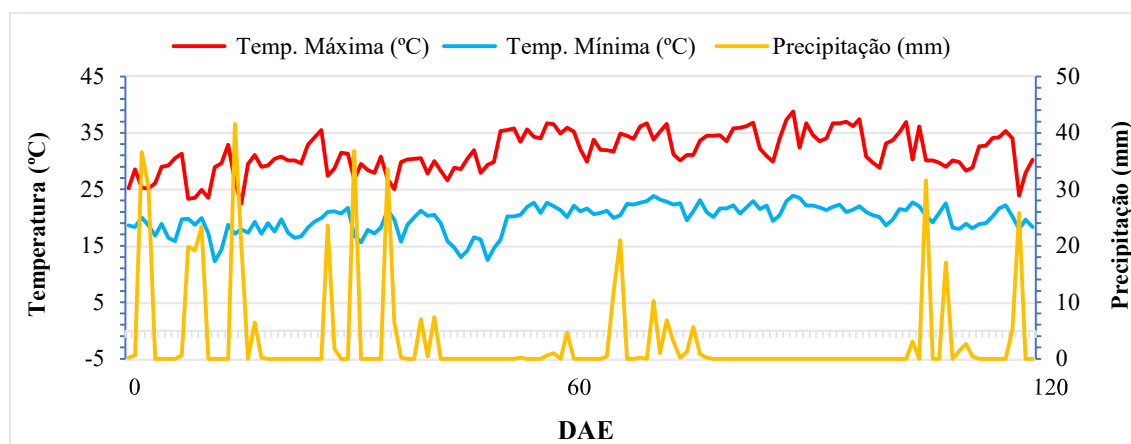


Figura 5 - Dados climatológicos obtidos no período de condução do primeiro estudo. Fonte: INMET (2020).

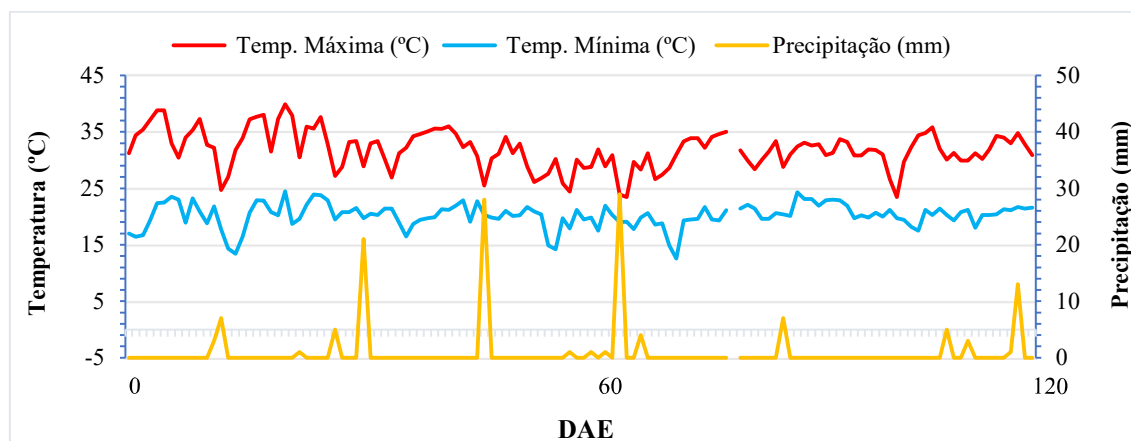


Figura 6 - Dados climatológicos obtidos no período de condução do segundo estudo. Fonte: INMET (2020).

2.4 DADOS CLIMATOLÓGICOS EM MILHO SAFRINHA

Os dados climáticos referentes aos dois estudos em milho safrinha são apresentados nas Figuras 7 e 8.

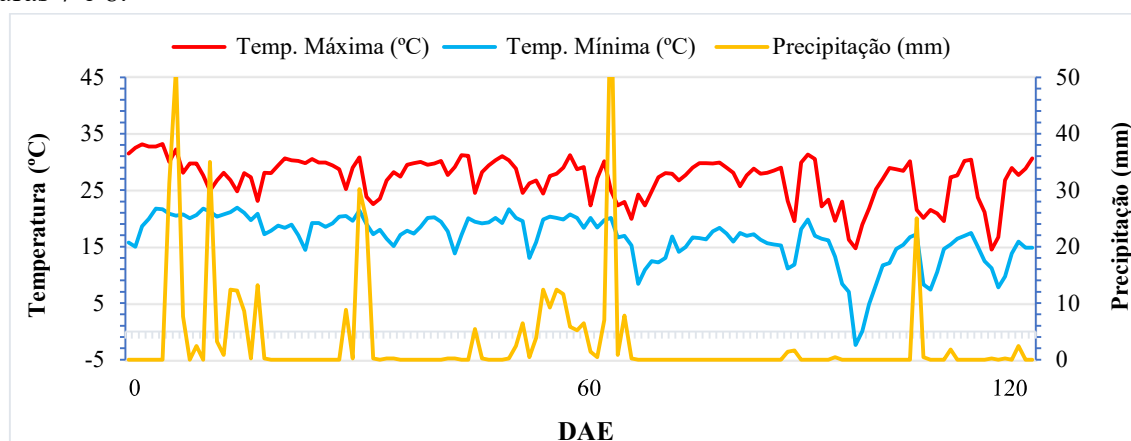


Figura 7 - Dados climatológicos obtidos no período de condução do primeiro estudo em milho safrinha. Fonte: INMET (2020).

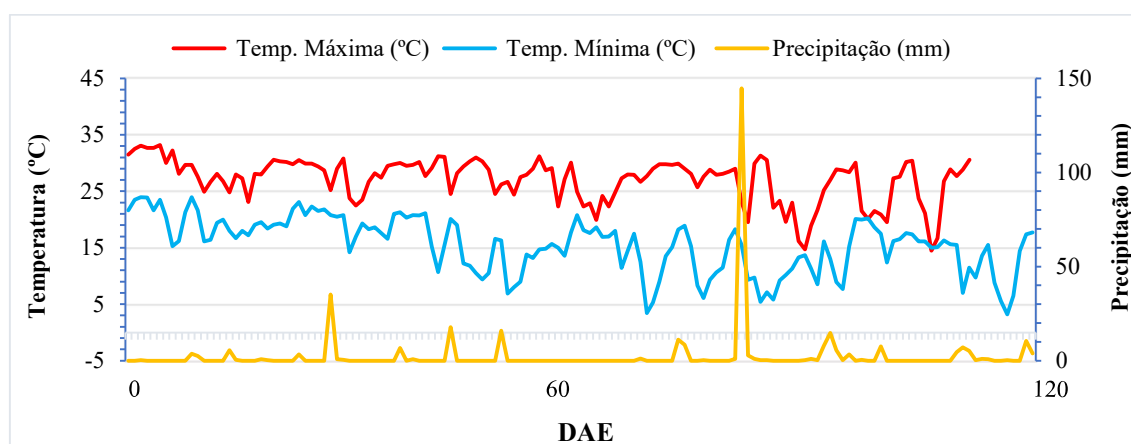


Figura 8 - Dados climatológicos obtidos no período de condução do segundo estudo em milho safrinha. Fonte: INMET (2020).

2.5 ANÁLISES LABORATORIAIS

2.5.1 Caracterização do solo

As amostras de solo foram caracterizadas por meio de análises químicas e físicas no Laboratório de Química Ambiental e Instrumental (Tabelas 3, 4 e 5). A análise granulométrica das amostras de solo para classificação textural foi realizada com utilização do método da pipeta (CLAESSEN, 1997). A análise química dos atributos de fertilidade do solo foi realizada de acordo com o manual de análise química do solo recomendado para o estado do Paraná (PAVAN et al., 1992). A densidade do solo foi obtida por meio do método do cilindro volumétrico (TEIXEIRA et al., 2017).

Tabela 3 - Indicadores de fertilidade do solo estudado.

Amostra	P mg dm ⁻³	MO g dm ⁻³	pH CaCl ₂ 0,01 mol L ⁻¹	H + Al	Al ³⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SB	CTC	V	Al
												%
0-20 cm	32,24	17,09	5,77	2,57	0,00	0,72	4,22	1,15	6,09	8,66	70,32	0,00
20-40 cm	19,08	13,33	5,41	3,82	0,00	1,85	5,49	1,07	8,41	12,33	68,77	0,00

Limites de quantificação (LQ): K = 0,01; Ca = 0,005; Mg = 0,005.

Tabela 4 - Teores de metais essenciais e tóxicos do solo estudado.

Amostra	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cr
0-20 cm	10,90	12,20	130,00	36,20	<LQ	24,00	<LQ
20-40 cm	12,10	10,00	102,22	41,10	<LQ	20,00	<LQ

Limites de quantificação (LQ): Cu = 0,005; Fe = 0,01; Mn = 0,01; Zn = 0,005; Cd = 0,005; Pb = 0,01; Cr = 0,01.

Tabela 5 - Atributos físicos do solo.

Amostras	Argila	Silte	Areia	Densidade
0-20 cm	477,00	314,08	208,92	1,50
20-40 cm	535,00	417,00	47,52	

2.5.2 Capacidade de sorção de atrazina em Latossolo

Afim de avaliar o potencial de retenção entre atrazina e o solo da área de estudo, foram realizados estudos de sorção com dois tratamentos. Amostras de latossolo em sua forma natural com teor de matéria orgânica de 17,09 g dm⁻³ e amostras calcinadas sem matéria orgânica.

As amostras de solo foram previamente secas em estufa com circulação forçada de ar a 105 °C por 48 h, sendo em seguida realizada padronização das partículas. Após isso, as amostras

foram calcinadas sendo aquecidas a 500 °C por 5 horas em uma mufla para obtenção do tratamento sem matéria orgânica.

Para realização dos estudos de equilíbrio e termodinâmica foram preparadas soluções nas concentrações de (0,2,5,10,15,20, 25 mg L⁻¹) e sendo os estudos conduzidos em diferentes temperaturas (15, 20, 25, 30, 35 °C).

Amostras de 10 g de solo de cada tratamento foram pesadas em erlenmeyers sendo adicionado em seguida a solução contaminante no volume de 50 mL e realizada agitação por duas horas em agitador *Dubnoff* (YU et al., 2020). Posteriormente as amostras foram centrifugadas, filtradas e realizada extração líquido-líquido na fração de 1,5 mL de éter metil terciário butílico (MTBE) para 15 mL de água amostrada + 3 % de NaCl (efeito *salting out*), com agitação em agitador Vibrax VXR IKA® a 1.000 rpm por duas horas, com posterior determinação por CG-ECD para determinação da concentração de atrazina na solução, seguindo a metodologia proposta pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – EPA 8141 (USEPA, 2007).

Os dados obtidos nos estudos de equilíbrio foram linearizados por meio dos modelos matemáticos lineares de Langmuir e Freundlich (LANGMUIR, 1918; FREUNDLICH, 1906). Para obtenção dos resultados de termodinâmica, os dados foram analisados de acordo com o método proposta por Lima et al., (2019).

2.5.3 Condições cromatográficas

As condições cromatográficas utilizadas para determinação das concentrações de atrazina por cromatografia gasosa com detector por captura de elétrons (CG-ECD) foram: coluna capilar TR-5MS (5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano com 30 m de comprimento × 0,25 mm de diâmetro interno × 0,25 µm de espessura de filme).

As condições de análise cromatográfica foram: temperatura do injetor *splitless* de 250 °C, temperatura inicial do forno de 120 °C com rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ até 200 °C e temperatura do detector a 300 °C, vazão do gás de arraste (N₂) a 30,0 mL min⁻¹ e divisão de fluxo (*splitless*) de 2:5 em um tempo de corrida de 20 min (USEPA, 2007).

2.4.4 Análises cromatográficas em águas

As amostras de escoamento superficial e percolado passaram por extração líquido-líquido na fração de 1,5 mL de éter metil terciário butílico (MTBE) para 15 mL de água amostrada + 3 % de NaCl (efeito *salting out*), com agitação em agitador Vibrax VXR IKA® a 1.000 rpm por duas horas, com posterior determinação das concentrações de pesticida por CG-ECD, com amostrador

automático, seguindo a metodologia proposta pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – EPA 8141 (USEPA, 2007).

2.5.4 Efeito da matriz

Nas análises cromatográficas realizadas é importante o conhecimento do efeito que a matriz pode causar na determinação do analito em questão.

Desta forma, foi realizada amostragem de volumes de escoamento superficial e percolado antes do início das aplicações do pesticida. Foi amostrado uma alíquota de 15 mL do líquido e acomodado em tubos de ensaio, acrescentando 1,5 mL de MTBE, realizando a extração líquido-líquido (10:1).

O sobrenadante de MTBE foi amostrado e foi realizada sua determinação em CG-ECD, visando verificar os volumes de escoamento superficial e percolado, sendo não detectada a presença de atrazina, conforme os cromatogramas apresentados nas Figuras 9 e 10, respectivamente.

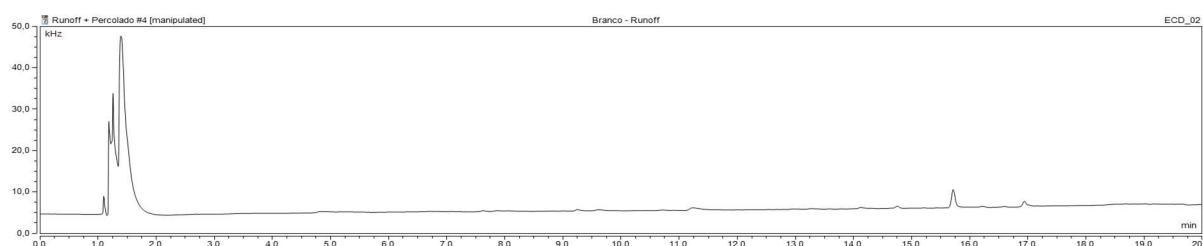


Figura 9 - Cromatograma do efeito da matriz para volumes em escoamento superficial.

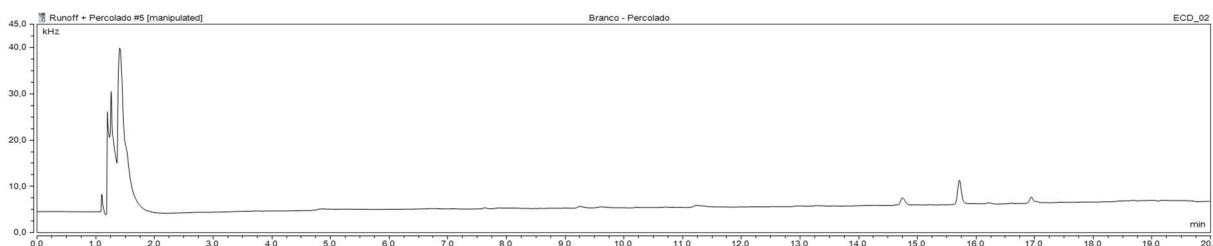


Figura 10 - Cromatograma do efeito da matriz para volumes em percolado.

2.6 ANÁLISE DOS DADOS

Os dados, após tabulados, serão submetidos ao teste normalidade Shapiro-Wilk e de homogeneidade Bartlett, utilizando-se o programa estatístico Sisvar (FERREIRA, 2014). Por meio do programa Statistica (version 7.0; Statsoft) foram construídos gráficos de superfície de resposta a fim de ilustrar a dinâmica das moléculas avaliadas. Com o objetivo de comparar os resultados obtidos no estudo de campo com índices teóricos, foi realizada avaliação do potencial de lixiviação destas substâncias para águas subterrâneas empregando o índice GUS (*Groundwater Ubiquity*

Score) (GUSTAFSON, 1989) e para avaliação do potencial de transporte de pesticidas associado a sedimentos ou dissolvido em água para águas superficiais ou subterrâneas, foi utilizado o método GOSS (GOSS, 1992). Em função dos dados não apresentarem normalidade foi realizada análise descritiva com auxílio de gráficos de superfície de resposta.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 DADOS CLIMATOLÓGICOS EM MILHO SAFRA E SAFRINHA

De acordo com os dados apresentados nas Figuras 5,6,7,8, vale destacar a ocorrência de elevadas temperaturas máximas e mínimas em ambos os estudos em milho safra (20-35° C). Contudo, em milho safrinha foram observadas temperaturas mais amenas (15-30° C). Temperaturas mais elevadas estão correlacionadas a maiores taxas de volatilização do pesticida. De acordo com Tiryaki e Temur (2010), quanto maior a temperatura, maior será a volatilização da substância. Além disso, também influenciam em processos de sorção e difusão entre o pesticida e o solo (STEFFENS et al., 2013).

Outro aspecto relevante, é a diferença observada no volume de precipitação natural no período de condução dos estudos. Em milho safra foi observado maior volume de precipitação no primeiro estudo quando comparado ao segundo, sendo que o mesmo se repete em milho safrinha. A variação observada em relação ao volume precipitado interfere sobre o teor de umidade de solo, podendo influenciar em processos de transformação e retenção, como a biodegradação e a sorção do pesticida (STEFFENS et al., 2013; JAISWAL et al., 2016). No que se refere a biodegradação, vale destacar que fatores climáticos, como temperatura e precipitação, estando normalmente associado a maior atividade microbiana em condições de calor e umidade do solo (RICHARD e CANONICA, 2005).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

De acordo com os resultados analíticos apresentados nas Tabelas 3, 4 e 5 é possível inferir sobre algumas características do solo que são importantes em relação a mobilidade de pesticidas no solo. Na camada de 0-20 cm o solo apresenta textura argilosa, pH muito alto e teor de matéria orgânica médio (SBCS, 2017).

No que se refere à camada de 20-40 cm, foi verificada elevada porcentagem de argila, o que caracteriza o solo como de textura argilosa. Em relação aos atributos químicos, o solo apresenta pH alto e teor de matéria orgânica baixo (SBCS, 2017).

Os resultados obtidos nas suas camadas são bastante similares em relação aos atributos físicos e químicos. Por se tratar de um Latossolo esta característica é esperada, uma vez que uma de suas características é o fato de ser solo profundo com características bastante homogêneas ao longo do perfil do solo, principalmente em relação à característica granulométrica (SANTOS et al., 2013).

3.3 CAPACIDADE DE SORÇÃO DE ATRAZINA EM LATOSSOLO

Os dados dos estudos de equilíbrio e termodinâmica foram linearizados por meio dos modelos matemáticos lineares de Langmuir e Freundlich. De acordo com o melhor ajuste obtido para Freundlich (Figura 11), pode se inferir que a sorção de atrazina ocorre possivelmente em multicamadas. Além disso, a diminuição da sorção de acordo com o aumento da temperatura pode indicar ocorrência de um processo exotérmico, em função de valores de $\Delta H^\circ < 0$. Os reduzidos valores de entropia ($\Delta S^\circ = -48,215 \text{ KJ mol}^{-1}$) podem sugerir processo de sorção reversível, enquanto ΔG° valores < 0 sugerem que o processo de sorção ocorre de maneira espontânea (Tabela 6), semelhante ao observado por Jing et al., (2020) em três solos chineses.

Tabela 6 - Resumo da estimativa dos parâmetros termodinâmicos para sorção de atrazina em latossolo (com teor de matéria orgânica natural de $17,09 \text{ g dm}^{-3}$).

Média ΔG° (kJ mol^{-1})	ΔS° ($\text{KJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)	ΔH° (kJ mol^{-1})	R^2
$-14,116 \pm 0.279$	-48,215	-14,765	0,8747

De acordo com os resultados das linearizações apresentados na Figura 11, observa-se o aumento da capacidade de sorção pelo latossolo em condições de menores temperaturas (25°C), sendo que com o aumento da temperatura, ocorre redução da capacidade de retenção de atrazina pelo solo, semelhante ao observado por Yu et al., (2020) em estudo conduzido em dois tipos de solos chineses. Tal constatação corrobora com os dados obtidos nos estudos de campo, uma vez que as maiores concentrações do pesticida foram detectadas nos estudos conduzidos em milho safra (Tabelas 7 e 8) em condição de temperaturas mais elevadas quando comparadas às condições de milho safrinha (Figuras 5,6,5 e 7) sugerindo redução da retenção da atrazina pelo solo e maior possibilidade de transporte em escoamento superficial e percolação.

Para as amostras de solo calcinadas, sem matéria orgânica, não foi possível a obtenção de nenhuma isoterma (Langmuir e Freundlich) em função da ruim correlação e da reduzida capacidade de sorção. Isso é um forte indicativo de que a interação entre o herbicida e matéria orgânica do solo podem desempenhar papel importante na retenção deste pesticida.

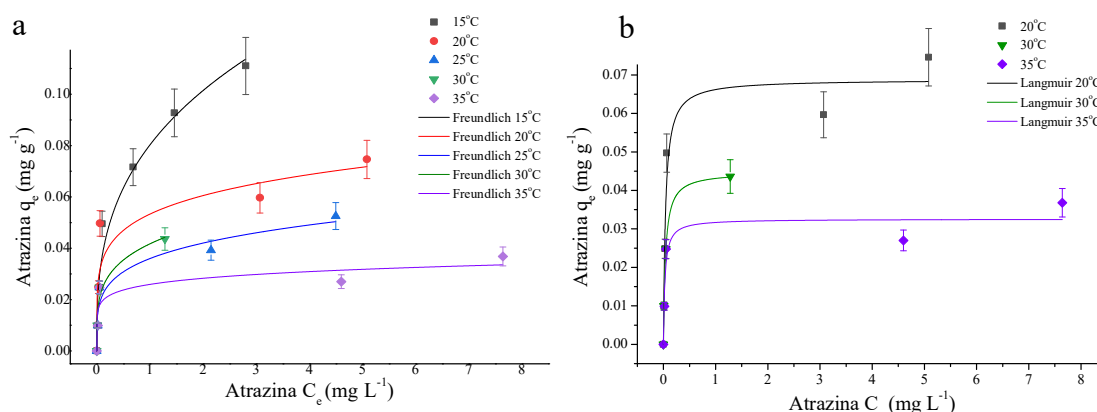


Figura 11 - Isotermas de sorção de atrazina de acordo com as equações não lineares de Freundlich (a) e Langmuir (b) para latossolo (com teor de matéria orgânica natural de 17,09 g dm⁻³).

3.4 TRANSPORTE DE ATRAZINA EM MILHO SAFRA

As Figura 12 e 13 apresentam gráficos de superfície de resposta com o objetivo de ilustrar as concentrações de atrazina obtidas em 480 amostras de escoamento superficial e percolado durante as simulações de chuva e durante o desenvolvimento da cultura nos dois estudos conduzidos em milho safra.

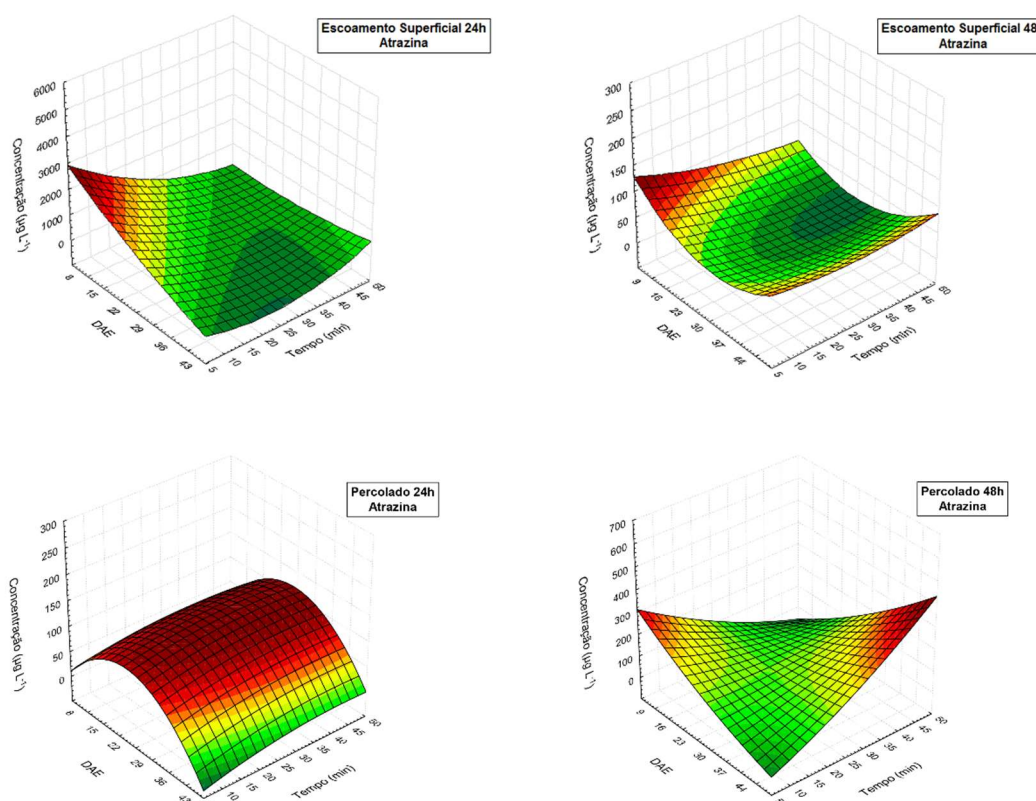


Figura 12 - Concentrações de atrazina em volumes de escoamento superficial e percolado obtidos em lisímetro de percolação no cultivo de milho com simulação de chuva (150 mm h⁻¹) em

diferentes tempos de amostragem e diferentes estádios fenológicos da cultura (DAE) do primeiro estudo. (LQ: 1,497 $\mu\text{g L}^{-1}$). Fonte: O Autor, 2020.

Tabela 7 - Presença de atrazina em amostras do primeiro estudo em milho safra.

	Escoamento Superficial 24 h	Escoamento Superficial 48 h	Percolado 24 h	Percolado 48 h	Geral
Concentração Média ($\mu\text{g L}^{-1}$)	432,42	42,59	74,95	123,16	168,28
Frequência de detecções (%)	100%	100%	100%	100%	100%
Máxima Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	5647,18	272,73	273,90	578,47	1693,07

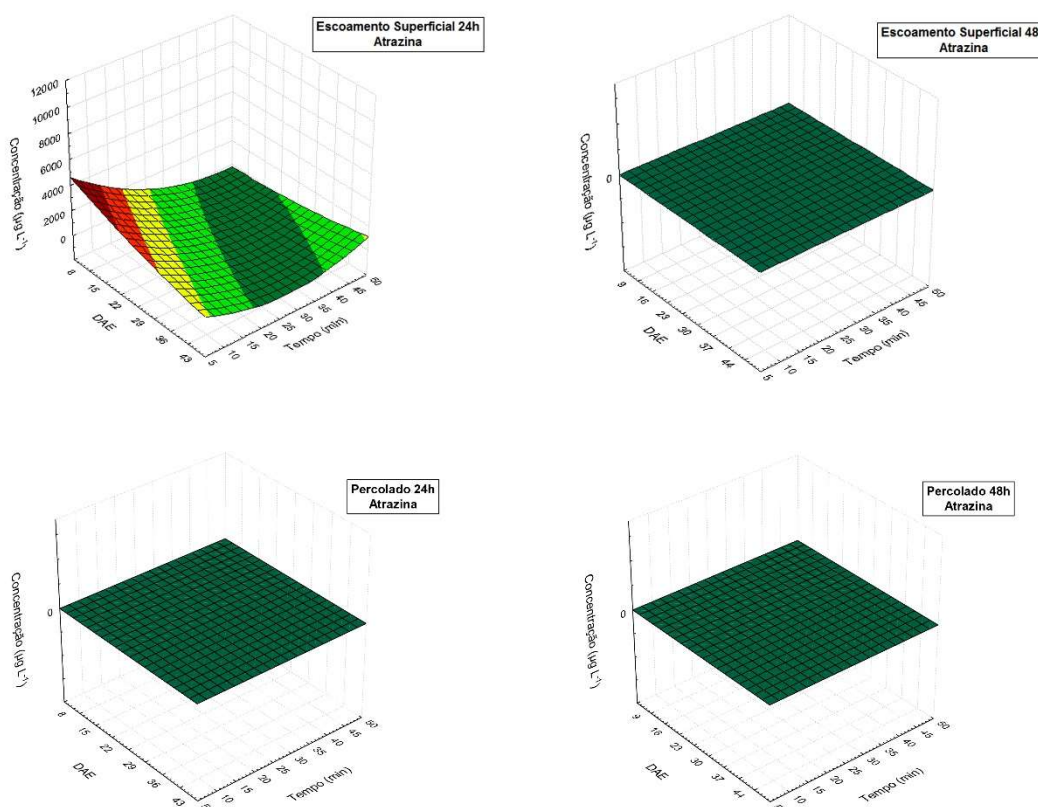


Figura 13 - Concentrações de atrazina em volumes de escoamento superficial e percolado obtidos em lisímetro de percolação no cultivo de milho com simulação de chuva (150 mm h^{-1}) em diferentes tempos de amostragem e diferentes estádios fenológicos da cultura (DAE) do segundo estudo. (LQ: 1,497 $\mu\text{g L}^{-1}$). Fonte: O Autor, 2020.

Tabela 8 - Presença de atrazina em amostras do segundo estudo em milho safra.

	Escoamento Superficial 24 h	Escoamento Superficial 48 h	Percolado 24 h	Percolado 48 h	Geral
Concentração Média ($\mu\text{g L}^{-1}$)	127,49	0,00	0,00	0,00	31,87
Frequência de detecções (%)	5%	0%	0%	0%	1%
Máxima Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	5097,90	0,00	0,00	0,00	1274,48

No primeiro estudo em milho safra, foi detectada a presença de atrazina em escoamento superficial e percolado 24 e 48 h após as aplicações do herbicida.

No que se refere a presença de atrazina em escoamento superficial (24 h e 48 h) foi constatada a redução das concentrações ao decorrer das amostragens (5-60 min) e também de

acordo com os DAE, o que pode estar associado ao fechamento entrelinhas em função do desenvolvimento e crescimento das plantas de milho (Figura 12), o que reduz a área de solo exposta ao pesticida durante a aplicação e também reduz a intensidade com que a precipitação atinge o solo.

Os resultados analíticos das amostras de percolado (24 h e 48 h) após a aplicação do herbicida, demonstram que não há uniformidade nas concentrações de atrazina encontradas nos diferentes tempos de coleta. No entanto é válido ressaltar, que mesmo com o desenvolvimento da cultura elevadas concentrações da atrazina são encontradas em amostras de percolado.

A maior concentração de atrazina foi encontrada em escoamento superficial 24 h após a aplicação do pesticida. O valor obtido é de aproximadamente $5649 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo cerca de 2824 X superior ao valor máximo permitido (VMP) pela Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde que é de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ (Brasil, 2017), sendo o mesmo valor estabelecido pelo CONAMA na resolução nº 357. O valor detectado também é superior aos limites máximos estabelecidos para detecção de atrazina em água potável de $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$ nos EUA e $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ na União Europeia (EUROPEAN COMMISSION, 1998; BETHSASS e COLANGELO, 2006; USEPA, 2020).

Vale ressaltar que a dinâmica de pesticidas no ambiente é resultado das combinações ambientais e propriedades físicas e químicas da molécula. A atrazina apresenta, peso molecular de $215,68 \text{ g mol}^{-1}$, alta solubilidade na água a 20°C (35 mg L^{-1}), $\log K_{oc}$ (100), é uma base muito fraca por apresentar baixa constante de dissociação ($\text{pK}_a=1,7$) e $\log K_{ow}$ (2,75) (BARANOWSKA et al., 2008; IUPAC, 2018).

A presença de atrazina em águas superficiais e subterrâneas pode estar relacionada ao índice de K_{ow} e K_{oc} que a molécula apresenta, uma vez que estas propriedades, estão diretamente relacionados à dinâmica da molécula no ambiente.

O K_{ow} conhecido também como coeficiente de partição octanol-água, representa a lipofilicidade da molécula, com índice 2,75 para o pesticida em questão, sugerindo alto potencial de lixiviação (CARMO et al., 2013) o que corrobora com a constatação de concentrações do pesticida em amostras de escoamento superficial e percolado.

O K_{oc} estima a tendência de partição do pesticida na fase líquida para a matéria orgânica do solo (PEDROSO e NETO, 2018), indicando assim a tendência de sorção do herbicida pelo carbono orgânico presente no solo (OLIVEIRA e BRIGHENTI, 2011). Ambas propriedades apresentam relevante importância, visto que os valores de sorção estão diretamente relacionados

com a retenção da molécula no solo, o que possibilita inferir sobre sua destinação no meio ambiente (OLIVEIRA e BRIGHENTI, 2011).

Vale ressaltar que a interação do pesticida com o solo, depende da solubilidade em água e características dos sedimentos, como a quantidade de matéria orgânica, quantidade de argila e pH (DELLAMATRICE e MONTEIRO, 2014). No entanto, apesar do solo do local de estudo apresentar elevados teores de argila e matéria orgânica, em função das características da molécula (alta solubilidade, baixo K_{ow} e K_{oc}) ou seja, pouca interação com a fração orgânica e mineral do solo, sua mobilidade junto a água percolada e escoada superficialmente é esperada, o que corrobora com os resultados apresentados na Figura 12, na qual podem ser observadas as maiores concentrações de atrazina transportadas nos tempo iniciais de simulação e 24 h após a aplicação do herbicida.

Os resultados encontrados são semelhantes aos observados em outros estudos. De acordo com estudo conduzido por Dorés et al. (2008), as triazinas possuem potencial de contaminação de águas subterrâneas e superficiais devido a sua alta solubilidade, persistência no ambiente e baixa sorção ao solo. Em estudo realizado por Schmidt et al. (2015) foram avaliados a sorção e dessorção de tiametoxam e atrazina em diferentes sistemas de manejo, empregando o experimento em um solo classificado em Latossolo Vermelho distroférrico de textura argilosa, o qual predomina argila em seus constituintes. Os resultados obtidos retratam que o solo apresentou baixa retenção em relação a atrazina, como também não houve influência no processo de sorção pelos diferentes teores de carbono orgânico nos diversos manejos adotados, o que facilita o transporte de atrazina apesar dos teores elevados de argila e matéria orgânica (Tabela 3 e 5).

Em outro estudo conduzido por Lima et al. (2020), com o objetivo de avaliar os efeitos da calagem e fosfatagem na sorção e mobilidade de atrazina em percolação e escoamento superficial resultados semelhantes foram constatados. De maneira geral maiores concentrações do herbicida foram detectadas em escoamento superficial e principalmente nos primeiros dias após a aplicação do pesticida. No percolado foi detectada a presença de atrazina, no entanto em baixas concentrações.

A ocorrência de menores perdas por lixiviação podem estar relacionadas a maiores perdas de atrazina por meio de escoamento superficial. Mendes et al. (2019) obtiveram resultado semelhante ao avaliar o transporte da molécula em solo agrícola de textura argilosa em condições laboratoriais, não sendo detectada em água percolada abaixo de 30 cm. No entanto, foi constatada a presença de atrazina principalmente na camada de solo de (0-10 cm), o que sugere pouca mobilidade vertical do herbicida, porém maior risco de transporte via escoamento superficial.



Figura 14 - Desenvolvimento da cultura do milho de acordo com o momento das simulações de chuva realizadas (8 e 9, 15 e 16, 22 e 23, 29 e 30, 36 e 37, 43 e 44 DAE). Fonte: O Autor, 2020.

No segundo estudo em milho safra, foi detectada a presença de atrazina somente em escoamento superficial 24 h após as aplicações do herbicida. Nos demais eventos de simulação não sendo detectado o pesticida.

No que se refere a presença de atrazina em escoamento superficial 24 h após aplicação, verifica-se a redução das concentrações ao decorrer das amostragens (5-60 min) e também de acordo com os DAE, o que pode estar associado ao fechamento entrelinhas em função do desenvolvimento e crescimento das plantas de milho (Figura 14), que reduz a área de solo exposta ao pesticida durante a aplicação e também reduz a intensidade com que a precipitação atinge o solo, semelhante ao observado no primeiro estudo.

Quanto aos resultados obtidos para escoamento superficial 48 h e percolado (24 h e 48 h) após a aplicação, foi verificada a ausência do herbicida nas amostras analisadas.

A máxima concentração encontrada foi de $5097 \mu\text{g L}^{-1}$ em escoamento superficial 24 h após aplicação. Este resultado corrobora com o primeiro estudo realizado no qual a máxima concentração de atrazina é $5647 \mu\text{g L}^{-1}$.

Conforme previamente mencionado, a atrazina apresenta a característica de normalmente ficar aderida às primeiras camadas do solo (0-30 cm). Isso pode corroborar para que as maiores concentrações sejam detectadas principalmente em escoamento superficial 24 h após a aplicação e não sejam detectadas em 48 h, uma vez que apresentam pouca interação com a fração mineral e orgânica do solo. O valor detectado nas amostras iniciais e nos primeiros DAE sugerem efeito cumulativo do estudo anterior.

No entanto, cabe destacar que apesar da pouca interação entre o atrazina e o solo, parte do pesticida aplicado fica retido, principalmente por se tratar de solo de textura argilosa. De acordo com outros estudos, a atrazina apresenta pouca mobilidade vertical no solo, sendo normalmente detectada em amostras de solo entre (0-30 cm), o que favorece a atuação de microrganismos (Paula et al., 2016; SALAZAR-LEDESMA et al., 2018; MENDES et al., 2019).

De acordo com Udiković-Kolić et al. (2012) a degradação biológica é considerada a principal transformação da atrazina. A aplicação repetida de pesticidas em um mesmo local pode promover a seleção de microrganismos que tenham a capacidade de utilizar estas moléculas como substrato de crescimento, resultando em aumento significativo das taxas de degradação destas substâncias (RHINE et al., 2003; UDIKOVIĆ-KOLIĆ et al., 2011; SINGH e SINGH, 2016). Tal fenômeno corrobora com os dados observados, uma vez que no segundo estudo de maneira geral, foi constatada redução da detecção de atrazina, quando comparado ao primeiro estudo, o que sugere a seletividade de microrganismos após sucessivas aplicações de pesticida e a biodegradação de atrazina.

Fungos, bactérias, actinomicetos e outros microrganismos usam pesticidas em seus processos metabólicos como fontes de carbono e energia (NAWAZ et al., 2010). No entanto algumas bactérias degradadoras de atrazina são bem conhecidas, sendo que uma delas é a *Pseudomonas* sp. cepa ADP, que tem potencial de decompor a atrazina e transformá-la em NH_3 e CO_2 por meio da atuação de enzimas (SIRIPATTANAKUL et al., 2009; UDIKOVIĆ-KOLIĆ et al., 2012), sendo muito frequente no solo de culturas agrícolas em estados brasileiros (BRAZ et al., 2018). Outra cepa bem caracterizada, cuja rota metabólica é diferente de *Pseudomonas* sp. cepa ADP é a *Arthrobacter aurescens* TC-1. Esta é capaz de metabolizar a atrazina em ácido cianúrico por meio de uma via degradante que ocorre por meio de enzimas (UDIKOVIĆ-KOLIĆ et al., 2012).

Fernandes et al. (2020) conduziram estudo em Latossolo Vermelho brasileiro com o objetivo de verificar a influência na aplicação de atrazina sobre a comunidade microbiana do solo. Os estudos revelaram a capacidade da microbiota desta classe de solos em se adaptar rapidamente após exposição inicial do herbicida, além de aumentar a abundância de genes responsáveis pela biodegradação de atrazina, o que corrobora com os dados apresentados no presente estudo, uma vez que é observada redução na frequência de detecção do pesticida no segundo estudo.

Hang et al. (2010) realizaram estudos com lisímetros em dois tipos de solo argentinos com o objetivo de avaliar a mobilidade da atrazina e a possibilidade de contaminação de aquíferos. De acordo com o estudo, o transporte de atrazina diminui de acordo com o tempo após sua

aplicação, sendo que as maiores concentrações em água de percolação foram detectadas nos primeiro 30 dias após a aplicação do pesticida. Portanto, o período crítico relacionado a possibilidade de contaminação de aquíferos, pode estar associado a eventos de precipitação próximos ao momento de aplicação de atrazina. Os resultados obtidos corroboram com os resultados apresentados nas Figuras 12 e 13 do presente estudo, no que se refere à mobilidade de atrazina em milho safra.

A maior concentração de atrazina em milho safra foi detectada em escoamento superficial 24 h após a aplicação do pesticida. O valor obtido é de aproximadamente $5647 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo cerca de 3000 X superior ao valor máximo permitido (VMP) pela Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde que é de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ (Brasil, 2017), sendo o mesmo valor estabelecido pelo CONAMA na resolução nº 357. O valor detectado também é superior aos limites máximos estabelecidos para detecção de atrazina em água potável de $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$ nos EUA e $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ na União Europeia (EUROPEAN COMMISSION, 1998; BETHSASS e COLANGELO, 2006; USEPA, 2020). No entanto, a concentração média obtida em todas as amostras foi de

3.5 TRANSPORTE DE ATRAZINA EM MILHO SAFRINHA

As Figuras 15 e 16 apresentam gráficos de superfície de resposta com o objetivo de ilustrar as concentrações de atrazina obtidas em 480 amostras de escoamento superficial e percolado durante as simulações de chuva e durante o desenvolvimento da cultura nos dois estudos conduzidos em milho safrinha.

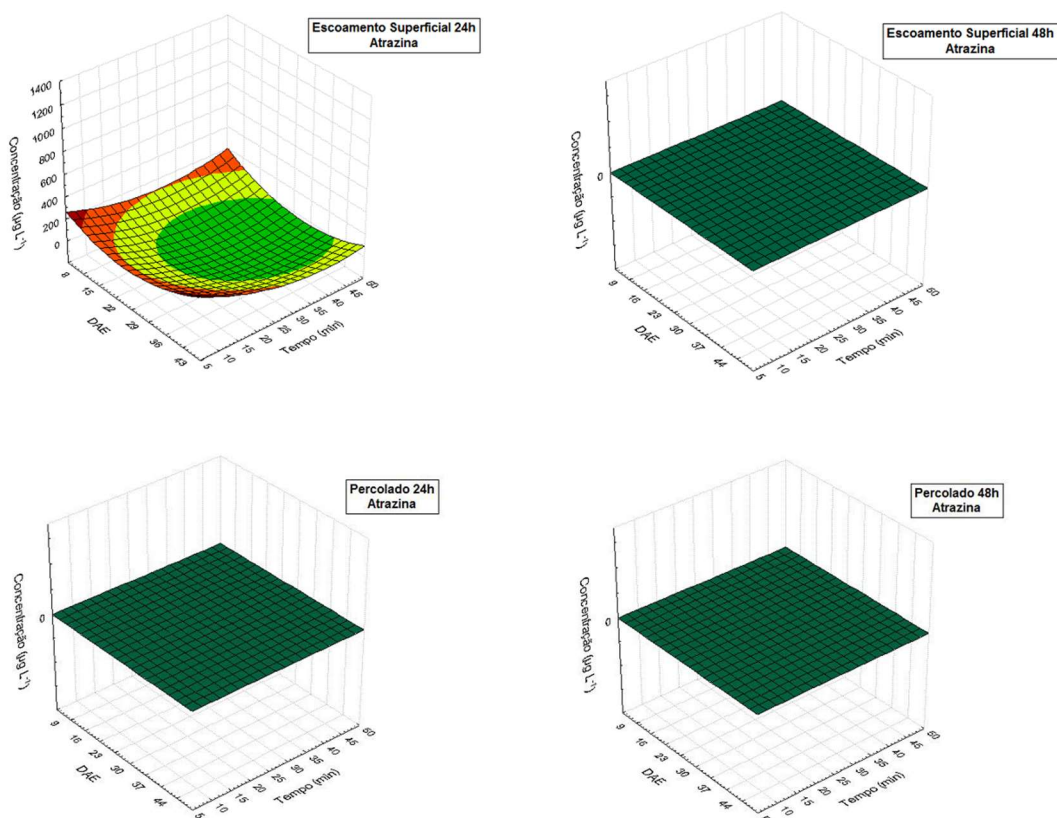


Figura 15 - Concentrações de atrazina em volumes de escoamento superficial e percolado obtidos em lisímetro de percolação no cultivo de milho com simulação de chuva (150 mm h^{-1}) em diferentes tempos de amostragem e diferentes estádios fenológicos da cultura (DAE) do primeiro estudo. (LQ: $1,497 \text{ µg L}^{-1}$). Fonte: O Autor, 2020.

Tabela 9 - Presença de atrazina em amostras do primeiro estudo em milho safrinha.

	Escoamento Superficial 24 h	Escoamento Superficial 48 h	Percolado 24 h	Percolado 48 h	Geral
Concentração Média (µg L^{-1})	19,10	0,00	0,00	0,00	4,77
Frequência de detecções (%)	12%	0%	0%	0%	3%
Máxima Concentração (µg L^{-1})	422,40	0,00	0,00	0,00	105,60

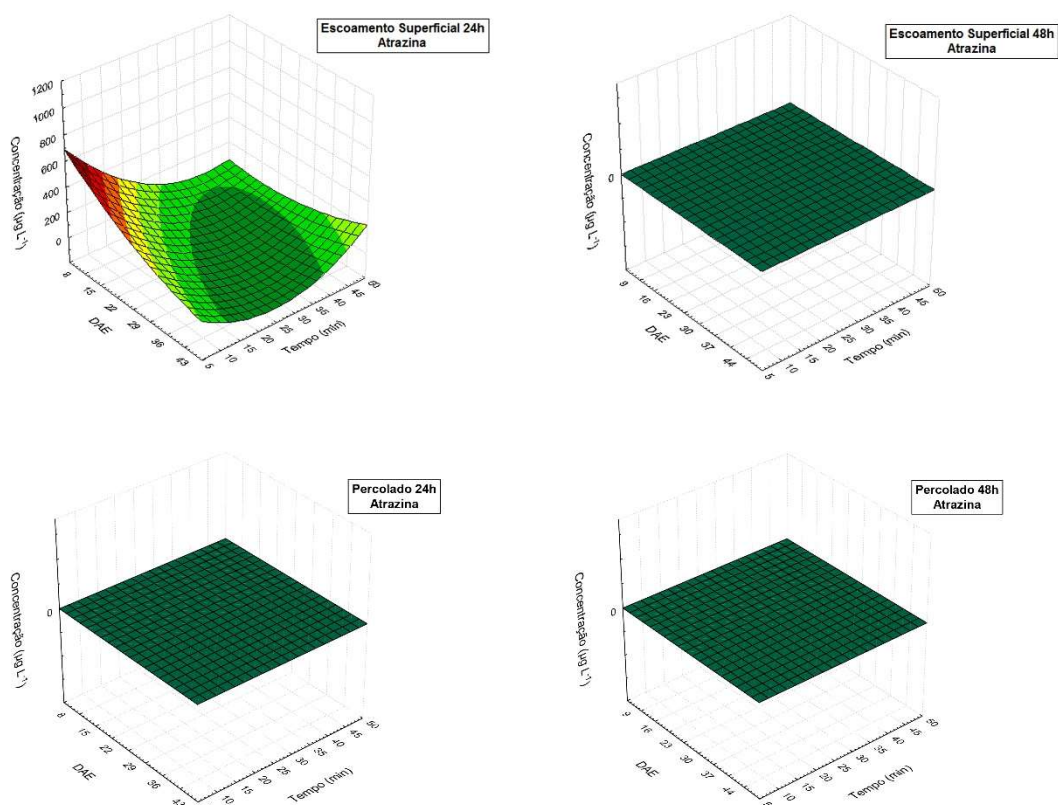


Figura 16 - Concentrações de atrazina em volumes de escoamento superficial e percolado obtidos em lisímetro de percolação no cultivo de milho com simulação de chuva (150 mm h^{-1}) em diferentes tempos de amostragem e diferentes estádios fenológicos da cultura (DAE) do segundo estudo. (LQ: $1,497 \text{ µg L}^{-1}$). Fonte: O Autor, 2020.

Tabela 10 - Presença de atrazina em amostras do segundo estudo em milho safrinha.

	Escoamento Superficial 24 h	Escoamento Superficial 48 h	Percolado 24 h	Percolado 48 h	Geral
Concentração Média (µg L^{-1})	68,42	0,00	0,00	0,00	17,11
Frequência de detecções (%)	12%	0%	0%	0%	3%
Máxima Concentração (µg L^{-1})	1053,98	0,00	0,00	0,00	263,50

No primeiro estudo em milho safrinha, foi detectada a presença de atrazina somente em escoamento superficial 24 h. No que se refere a presença de atrazina em escoamento superficial (24 h) foi constatada a detecção de maiores concentrações nos tempos iniciais de amostragem nos primeiros DAE e aos 43 e 44 DAE da cultura. Nas amostras de escoamento superficial 48 h percolado (24 h e 48 h) após a aplicação do herbicida, não foi verificada detecção de atrazina.

A maior concentração de atrazina foi encontrada em escoamento superficial 24 h após a aplicação do pesticida. O valor obtido é de aproximadamente 422 µg L^{-1} , sendo cerca de 211 X superior ao valor máximo permitido (VMP) pela Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde que é de 2 µg L^{-1} (Brasil, 2017), sendo o mesmo valor estabelecido pelo CONAMA na resolução nº 357. O valor detectado também é superior aos limites máximos

estabelecidos para detecção de atrazina em água potável de $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$ nos EUA e $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ na União Europeia (European COMMISSION, 1998; Bethsass e Colangelo, 2006; USEPA, 2020). No entanto, cabe ressaltar que a frequência de detecções foi de apenas 3%, sendo que a maioria das amostras apresentou valores inferiores ao limite de quantificação ($1,497 \mu\text{g L}^{-1}$).

Conforme apresentado na Figura 16, o maior número de detecções e as maiores concentrações foram observadas em escoamento superficial nas simulações de chuva 24 h após aplicação do pesticida (Tabela 10). Este fato pode ser explicado pela pouca interação entre a molécula e fração mineral e orgânica do solo, o que faz com que a atrazina seja prontamente transportada sob condições de precipitação intensa.

No segundo estudo em milho safrinha, foi detectada a presença de atrazina somente em escoamento superficial 24 h pós as aplicações do herbicida. Nas demais amostras (escoamento superficial 48 h percolado 24 h e 48 h) não foi verificada detecção de atrazina, apresentando valores inferiores ao limite de quantificação ($1,497 \mu\text{g L}^{-1}$).

No entanto é possível que alguma quantidade de atrazina tenha sido transportada, porém em função do limite de detecção do processo analítico ela não pode não ter sido detectada nessas amostras.

O valor máximo detectado foi de $1054 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo 527 X superior ao valor máximo permitido (VMP) pela Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde que é de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ (Brasil, 2017), sendo o mesmo valor estabelecido pelo CONAMA na resolução nº 357, sendo também superior aos limites máximos estabelecidos para detecção de atrazina em água potável de $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$ nos EUA (USEPA, 2020). No entanto, cabe ressaltar que a frequência de detecções foi de apenas 3%, sendo que a maioria das amostras apresentou valores inferiores ao limite de quantificação ($1,497 \mu\text{g L}^{-1}$).

Após a aplicação do pesticida no campo, sua dinâmica é dependente de diversos fatores e está sujeito a processos de retenção, transporte e transformação. No que se refere aos processos de transformação, a molécula pode ser convertida em metabólitos em função da degradação química, fotodegradação e biodegradação.

No entanto, o principal tipo de transformação de atrazina é a biodegradação (UDIKOVIĆ-KOLIĆ et al., 2012; SINGH e SINGH, 2016). De maneira distinta aos processos de degradação química e fotólise, a biodegradação pode apresentar potencial aumento na capacidade de degradação. Isso se deve ao fato de que aplicações sucessivas de atrazina em um mesmo local promove a seleção e aumento da população de microrganismos degradadores (RHINE et al., 2003; UDIKOVIĆ-KOLIĆ et al., 2011; SINGH e SINGH, 2016). Tal informação corrobora com os

dados obtidos no segundo estudo em milho safrinha (quarto estudo conduzido no mesmo local), sendo constada a ausência do pesticida, conforme ilustrado na Figura 16.

Estudos relatam que a atividade microbiana apresenta aumento na faixa de temperatura de (20-30°C), sendo a 30°C a temperatura ideal, enquanto temperaturas acima dos 30 °C a degradação de atrazina é reduzida (DEBASMITA e RAJASIMMAN, 2013). Segundo Yang et al. (2018) em temperatura inferior a 10 °C ou superiores a 40 °C é verificado mínimo desenvolvimento dos microrganismos. Os gráficos apresentados nas Figuras 7 e 8 demonstram que as temperaturas máximas e mínimas no período avaliado em ambos estudos em milho safrinha encontraram-se entre (15-30 °C), o que pode haver favorecido a ação microbiana.

Portanto, o menor número de detecções e concentrações reduzidas de atrazina encontradas nas amostras de escoamento superficial e percolado em milho safrinha pode estar relacionada ao favorecimento das condições climáticas para atuação da degradação biológica. Além disso, há a possibilidade de seleção de microrganismos e aumento da capacidade de degradação em função das aplicações sucessivas do pesticida na área de estudo, conforme relatado na bibliografia (RHINE et al., 2003; UDIKOVIĆ-KOLIĆ et al., 2011; SINGH e SINGH, 2016).

A ausência de detecções de atrazina em escoamento superficial e percolado também pode estar relacionada à sua absorção e acúmulo pelas plantas de milho. Em estudo realizado por Li et al. (2012), foi verificado o acúmulo do pesticida nas plantas expostas ao pesticida, sendo constatado que o acúmulo do pesticida ocorreu principalmente nas raízes das plantas. Além disso, parte do herbicida também é retido, absorvido e metabolizado pela parte aérea da planta, apresentando reduzidas concentrações em tecido vegetal cerca de 30 dias após sua aplicação (MONTGOMERY e FREED, 1961; MUDHOO e GARG, 2011). Em espécies tolerantes como o milho, após a absorção do herbicida, a atrazina pode ser detoxificada por meio de hidroxilação enzimática ou não enzimática (LIN et al., 2008). Importante destacar que a constatação de valores superiores ao VMP pela legislação pode estar relacionada às condições experimentais extremas adotadas no presente estudo.

De maneira geral, o transporte da molécula em cultivo de milho ocorreu principalmente por escoamento superficial nas simulações de chuva realizadas 24 h após a aplicação de atrazina, o que pode contribuir para a contaminação de águas superficiais. Outros estudos conduzidos nesta região e também em diferentes locais do Brasil e do mundo corroboram com esta informação, uma vez que a presença de atrazina é comumente detectada em escoamento superficial e também em amostras de águas superficiais (CHICATI et al., 2012; AQUINO et al., 2013; SOUZA et al., 2020).

3.6 ÍNDICE DE GUS E MODELO DE GOSS

O uso de índices também é uma ferramenta para se estimar, por exemplo, o potencial de transporte de pesticidas por lixiviação e escoamento superficial. O uso de parâmetros, índices e modelos auxiliam no direcionamento de trabalhos de campo e análises laboratoriais. Na Tabela 1, são apresentados os resultados no que se refere ao índice de Gus, que sugere alta mobilidade em águas subterrâneas e o modelo Goss, que indica alta possibilidade de transporte da molécula junto a água, e média no que diz respeito ao transporte associado a sedimentos em águas superficiais.

Os resultados obtidos neste estudo corroboram com a tendência estimada pelo índice de Gus e modelo Goss. De maneira simplificada ao analisar os resultados analíticos das quatro safras conduzidas, nota-se que foi detectada a presença de atrazina tanto em escoamento superficial quanto percolado, principalmente na condição de precipitação intensa pouco tempo após a aplicação do herbicida. O maior número de detecções pode ser observado em escoamento superficial, o que demonstra que a molécula pode ser facilmente transportada em águas ou moderadamente transportada quando associada aos sedimentos, conforme prevê o modelo de Goss (Tabela 1).

3.7 ATRAZINA EM LISÍMETROS DE SUCÇÃO

Na área da condução do trabalho, foram instalados lisímetros de sucção nas profundidades de 20, 30, 40, 50 e 60 cm. Em nenhum dos estudos foi constatada a detecção de atrazina nos volumes de água amostrados nestas profundidades.

A ausência do pesticida nestas profundidades pode estar relacionada as interações de suas propriedades físicas e químicas com as características edáficas, bem como com a limitação do método de detecção. Os resultados do estudo corroboram com o que foi previamente mencionado, uma vez que o pesticida é transportado principalmente por escoamento superficial ou é rapidamente lixiviado em profundidade >1m, sendo semelhante ao observado por outros autores em estudos sob distintas condições experimentais (SALAZAR-LEDESMA et al., 2018; MENDES et al., 2019).

3.8 PERSISTÊNCIA DE ATRAZINA EM MILHO SAFRA E SAFRINHA

Ao final do desenvolvimento da cultura foi realizada simulação de chuva afim de avaliar a eventual persistência de moléculas de atrazina e a possibilidade de contaminação de águas superficiais e subterrâneas.

A persistência de pesticidas no meio ambiente está relacionada ao período durante o qual essas substâncias permanecem nas mais diversas matrizes e compartimentos ambientais. São considerados resíduos de pesticidas qualquer substância resultante de sua aplicação, incluindo metabólitos e a própria molécula (OLIVEIRA Jr. e REGITANO, 2009).

Nas Tabela 11, são apresentados os valores obtidos para escoamento superficial e percolado nos dois estudos realizados em milho safra e safrinha, respectivamente.

Tabela 11 - Persistência atrazina em escoamento superficial e percolado nos estudos realizados após 120 DAE e 80 dias após a última aplicação em milho safrinha e safra.

Tempo de amostragem (min)	1ª Estudo		2ª Estudo	
	E.Superficial	Percolado	E.Superficial	Percolado
5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
10	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
15	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
20	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
25	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
30	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
35	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
40	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
45	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
50	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
55	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
60	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

Limites de quantificação (LQ): 1,497 $\mu\text{g L}^{-1}$

Em ambos os estudos em milho safra e safrinha e nos diferentes tempos de amostragem não foi detectada a presença de atrazina aos 120 DAE da cultura e 80 dias após a última aplicação, sendo os valores inferiores ao limite de quantificação (1,497 $\mu\text{g L}^{-1}$). Este resultado é esperado uma vez que o tempo de meia de vida da atrazina é de aproximadamente 75 dias (Tabela 1). No entanto, vale ressaltar que é possível que alguma quantidade de atrazina tenha sido transportada, porém em função do limite de detecção do processo analítico pode não ter sido detectada nessas amostras

Outros estudos realizados apresentam resultados semelhantes. Salazar-Ledesma et al. (2018) detectaram a presença de atrazina em água de percolação até dois meses após sua aplicação. Paula et al. (2016) constataram significativa redução da concentração de atrazina em água percolada de acordo com o tempo após a aplicação. Além disso, foi detectada a presença da molécula até 40 dias após a aplicação do produto comercial, não sendo mais detectada após esse

período. Hang et al. (2010) também observaram as maiores concentrações de atrazina foram lixiviadas no período de até 30 dias após sua aplicação.

Segundo Paula et al. (2016), ao avaliar a lixiviação e persistência de atrazina em Latossolo Vermelho Amarelo, a molécula apresenta potencial risco de contaminação de águas subterrâneas. No entanto principalmente no que se refere a curto prazo de tempo, devido ao fato de a molécula apresenta baixa persistência.

4. CONCLUSÃO

Os resultados alertam para a possibilidade de transporte de elevadas concentrações do pesticida principalmente sob condições de precipitação intensa em um curto intervalo de tempo após a aplicação, uma vez que nas condições estudadas, o transporte da molécula ocorreu principalmente por escoamento superficial nas simulações de chuva realizadas 24 h após a aplicação de atrazina. Estes dados ressaltam a importância da implementação de técnicas de conservação do solo, como o sistema de plantio direto que poderia corroborar para redução da possibilidade de contaminação de águas superficiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACKERMAN, F.; WHITED, M.; KNIGHT, P. Would banning atrazine benefit farmers?. **International Journal of Occupational and Environmental Health**, v. 20, n. 1, p. 61-70, 2014.

ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Atrazina**. 2016. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2779098/CONSULTA+PÚBLICA+N+177+GGTO+X.pdf/119bbb8e-5285-4035-ac69-4c8c40892138>>. Acesso em 29 Set 2019.

AQUINO, RF.; LIMA, JMD.; MAGALHÃES, CADS.; SILVA, BM.; CARVALHO, RFD.; GUILHERME, LRG. Atrazina em área de cultivo de milho e sua relação com a posição da paisagem. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 37, p. 389-396, 2013.

AZEVEDO, J. C. R.; MOURA, E. R. R.; SANTOS, M. M. Determinação de Pesticidas na Água e Sedimento do Rio Piquiri. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, v. 9, n. 3, p. 651-671, 2016.

BARANOWSKA, I.; BARCHANSKA, H.; ABUKNESHA, R. A.; PRICE, R. G.; STALMACH, A. ELISA and HPLC methods for atrazine and simazine determination in trophic chains samples. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 70, n. 2, p. 341-348, 2008.

BATTAGLIN, W. A.; BRADLEY, P. M.; IWANOWICZ, L.; JOURNEY, C. A.; WALSH, H. L.; BLAZER, V. S. Pharmaceuticals, hormones, pesticides, and other bioactive contaminants in water,

sediment, and tissue from Rocky Mountain National Park, 2012–2013. **Science of The Total Environment**, v. 643, p. 651-673, 2018.

BEDMAR, F.; GIANELLI, V. R.; HERNAN PABLO, A.; VIGLIANCHINO, L. E. Riesgo de contaminación del agua subterránea con plaguicidas en la cuenca del arroyo El Cardalito, Argentina. **Revista de Investigaciones Agropecuarias**, v. 41, n. 1, p. 70-82, 2015.

BETHSASS, J.; COLANGELO, A. European Union Bans Atrazine, While the United States Negotiates Continued Use. **International Journal of Occupational and Environmental Health**, v. 12, n. 3, p. 260-267, 2006.

BOSSI, R.; VINGGAARD, A. M.; TAXVIG, C.; BOBERG, J.; BONEFELD-JØRGENSEN. Levels of Pesticides and Their Metabolites in Wistar Rat Amniotic Fluids and Maternal Urine upon Gestational Exposure. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 10, n. 6, p. 2271-2281, 2013.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria de Consolidação Nº5, de 28 de Setembro de 2017.** 2017. Disponível em: <
<https://portalarquivos2.saude.gov.br/images/pdf/2018/marco/29/PRC-5-Portaria-de-Consolida---o-n---5--de-28-de-setembro-de-2017.pdf>>. Acesso em 28 Out 2020.

BRAZ, V. S.; FURLAN, J. P. R.; PASSAGLIA, J.; FALCÃO, J. P., STEHLING, E. G. Genotypic diversity and presence of β -lactamase encoding genes in *Pseudomonas aeruginosa* isolated from Brazilian soils. **Applied Soil Ecology**, v. 129, p. 94-97, 2018.

CARMO, D. A.; CARMO, A. P. B.; PIRES, J. M. B.; OLIVEIRA, J. L. M. Environmental behavior and toxicity of herbicides atrazine and simazine. **Revista Ambiente & Água**, v. 8, n. 1, p. 133-143, 2013.

CHICATI, M. L.; NANNI, M. R.; CÉZAR, E. Chemical contamination of water in irrigated rice on Paraná State, Brazil. **Semina, Ciências Agrárias**, v. 33, p. 1455-1462, 2012.

CLAESSEN, M. E. C. **Manual de Métodos de Análise de Solo**, 2. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 1997.

CLEARY, J. A.; TILLITT, D. E.; VOM SAAL, F. S.; NICKS, D. K.; CLAUNCH, R. A.; BHANDARI, R. K. Atrazine induced transgenerational reproductive effects in medaka (*Oryzias latipes*). **Environmental Pollution**, v. 251, p. 639-650, 2019.

DE GERÓNIMO, E.; APARICIO, V. C.; BÁRBARO, S.; PORTOCARRERO, R.; JAIME, S.; COSTA, J. L. Presence of pesticides in surface water from four sub-basins in Argentina. **Chemosphere**, v. 107, p. 423-431, 2014.

DEBASMITA, N.; RAJASIMMAN, M. Optimization and kinetics studies on biodegradation of atrazine using mixed microorganisms. **Alexandria Engineering Journal**, v. 52, n. 3, p. 499-505, 2013.

DELCOUR, I.; SPANOGHE, P.; UYTENDAELE, M. Literature review: Impact of climate change on pesticide use. **Food Research International**, v. 68, p. 7-15, 2015.

DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, R. T. R. Main aspects of the pollution in Brazilian rivers by pesticides. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, n. 12, p. 1296-1301, 2014.

DORES, E. F. G. C.; CARBO, L.; RIBEIRO, M. L.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Pesticide Levels in Ground and Surface Waters of Primavera do Leste Region, Mato Grosso, Brazil. **Journal of Chromatographic Science**, v. 46, n. 7, p. 585-590, 2008.

EUROPEAN COMISSION. **Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the Quality of Water Intended for Human Consumption**. 1998. Disponível em: < <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:31998L0083>>. Acesso em 2 Mar 2020.

FERNANDES, A. F. T.; WANG, P.; STALEY, C.; MORETTO, J. A. S.; ALTARUGIO, L. M.; CAMPANHARO, S. C.; STEHLING, E. G.; SADOWSKY, M. J. Impact of Atrazine Exposure on the Microbial Community Structure in a Brazilian Tropical Latosol Soil. **Microbes and Environments**, v. 32, n. 2, p. 1-7, 2020.

FERREIRA, D. F. Sisvar: a computer statistical analysis system. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 35, n. 6, p. 1039-1042, 2011.

FREEMAN, L. E. B.; RUSIECKI, J. A.; HOPPIN, J. A.; LUBIN, J. H.; KOUTROS, S.; ANDREOTTI, G.; ZAHM, S. H.; HINES, C. J.; COBLE, J. B.; BARONE-ADESI, F.; SLOAN, J.; SANDLER, D. P.; BLAIR, A.; ALAVANJA, M. C. R. Atrazine and Cancer Incidence Among Pesticide Applicators in the Agricultural Health Study (1994–2007). **Environmental health perspectives**, v. 119, n. 9, p. 1253-1259, 2011.

FREUNDLICH, H.M.F. Over the adsorption in solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385 – 471, 1906.

GLINSKI, D. A.; PURUCKER, S.T.; VAN METER, R. J.; BLACK, M. C.; HENDERSON, W. M. Analysis of pesticides in surface water, stemflow, and throughfall in an agricultural area in South Georgia, USA. **Chemosphere**, v. 209, p. 496-507, 2018.

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

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

HANG, S.; ANDRIULO, A.; SASAL, C.; NASSETTA, M. M.; PORTELA, S.; CANÃS, A. I. Integral study of atrazine behavior in field lysimeters in Argentinean humid pampas soils. **Chilean Journal of Agricultural Research**, v.70, n. 1, p.104-112, 2010.

INMET. INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA. **Dados Meteorológicos: Tabela de dados das estações. Estação: Marechal Cândido Rondon**. 2020. Disponível em: < <https://tempo.inmet.gov.br/TabelaEstacoes/A820>>. Acesso em 15 Jun 2020.

JAISWAL, D. K.; VERMA, J. P.; YADAV, J. **Microbe Induced Degradation of Pesticides in Agricultural Soils**. In: SINGH, S. N. (Ed.), *Microbe-Induced Degradation of Pesticides*. Springer Cham, p. 167-189, 2016.

JING, S.; LAN, M. X.; WEN, W.; JING, Z.; HAO, Z.; JUN, W. Y. Adsorption characteristics of atrazine on different soils in the presence of Cd (II). **Adsorption Science & Technology**, v. 38, n. 7-8, p. 225-239, 2020.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LEBARON, H. M.; MCFARLAND, J. E.; BURNSIDE, O. C. **The Triazine Herbicides: A Milestone in the Development of Weed Control Technology**. In: LEBARON, H. M.; MCFARLAND, J. E.; BURNSIDE, O. C. (Eds.), *The Triazine Herbicides: 50 years Revolutionizing Agriculture*. Elsevier, p. 1-12, 2008.

LI, X.; WU, T.; HUANG, H.; ZHANG, S. Atrazine accumulation and toxic responses in maize *Zea mays*. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, n. 2, p. 203-208, 2012.

LIMA, E.C., HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A., MORENO-PIRAJÁN, J.C., ANASTOPOULOS, I. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal Molecular Liquids**, v. 273, p. 425-434, 2019.

LIMA, J. M.; AQUINO, R. F.; MAGALHÃES, C. A. S.; GONÇALVES, R. H.; NÓBREGA, J. C. A.; MELLO, C. R. Efeito de calcário e fosfato na sorção, lixiviação e transporte de atrazina por erosão em solo. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 44, p. e022919, 2020.

LIN, C. H.; LERCH, R. N.; GARRETT, H. E.; GEORGE, M. F. Bioremediation of Atrazine-Contaminated Soil by Forage Grasses: Transformation, Uptake, and Detoxification. **Journal of Environmental Quality**, v. 37, n. 1, p. 196-206, 2008.

LOPES, M. N. T.; NETTO, P. T.; LOURENCETTI, C.; MARCHI, M. R. R.; RIBEIRO, M. L. Validação e aplicação de método para análise de pesticidas em água para consumo humano de Dourados (MS) por CLAE/UV e CG/DTE. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 21, p. 103-116, 2011.

MAPA. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários (AGROFIT)**. 2016. Disponível em: <http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em 29 Abr 2019.

MENDES, K. F.; SHIROMA, A. T.; PIMPINATO, R. F.; REIS, M. R.; TORNISIELO, V. L. Transport of Atrazine Via Leaching in Agricultural Soil with Mineral Oil Addition. **Planta Daninha**, v. 37, p. e019210756, 2019.

MEYER, L. D.; HARMON, W. C. Multiple-intensity rainfall simulator for erosion research on row sideslopes. **Transactions of the ASAE**, v. 22, n. 1, p. 100-103, 1979.

MONTGOMERY, M.; FREED, V. H. The uptake, translocation and metabolism of simazine and atrazine by corn plants. **Weeds**, v. 9, n. 2, p. 231-237, 1961.

MONTIEL-LEÓN, J. M.; MUNOZ, G.; DUY, S. V.; VAUDREUIL, M.; GOEURY, K.; GUILLEMETTE, F.; AMYOT, M.; SAUVÉ, S. Widespread occurrence and spatial distribution of glyphosate, atrazine, and neonicotinoids pesticides in the St. Lawrence and tributary rivers. **Environmental Pollution**, v. 250, p. 29-39, 2019.

MUDHOO, A.; GARG, V. K. Sorption, transport and transformation of atrazine in soils, minerals and composts: a review. **Pedosphere**, v. 21, n. 1, p. 11-25, 2011.

NADAL, M.; MARQUÈS, M.; MARI, M.; DOMINGO, J. L. Climate change and environmental concentrations of POPs: A review. **Environmental Research**, v. 143, p. 177-185, 2015.

NAWAZ, K.; HUSSAIN, K.; CHOUDARY, N.; MAJEED, A.; ILYAS, U.; GHANI, A.; LIN, F.; ALI, K.; AFGHAN, S.; RAZA, G.; LASHARI, M. I. Eco-friendly role of biodegradation against agricultural pesticides hazards. **African Journal of Microbiology Research**, v. 5, n. 3, p. 177-183, 2011.

ODUKKATHIL, G.; VASUDEVAN, N. Toxicity and bioremediation of pesticides in agricultural soil. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 12, n. 4, p. 421-444, 2013.

OLIVEIRA JR., R. S.; REGITANO, J. B. **Dinâmica de pesticidas no solo**. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. (Eds.), Química e Mineralogia do solo. SBCS, p. 187-284, 2009.

OLIVEIRA, M. F.; BRIGHENTI, A. M. **Comportamento dos Herbicidas no Ambiente**. In: OLIVEIRA JR., R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. (Eds.), Biologia e manejo de plantas daninhas. Omnipax, p. 263-304, 2011.

OTALVARO, J. O.; BRIGANTE, M. Interaction of pesticides with natural and synthetic solids. Evaluation in dynamic and equilibrium conditions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 7, p. 6707-6719, 2018.

PALMA, P.; KÖCK-SCHULMEYER, M.; ALVARENGA, P.; LEDO, L.; BARBOSA, I.R.; ALDA, M. L.; BARCELÓ, D. Risk assessment of pesticides detected in surface water of the Alqueva reservoir (Guadiana basin, southern of Portugal). **Science of The Total Environment**, v. 488, p. 208-219, 2014.

PAULA, R. T.; ABREU, A. B. G.; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A.; SILVA, A. A. Leaching and persistence of ametryn and atrazine in red-yellow latosol. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 51, n. 2, p. 90-95, 2016.

PAVAN, M. A. **Manual de análise química de solo e controle de qualidade**, 1. ed. Londrina: IAPAR, 1992.

PEDROSO, R.; NETO, R. A. **Como o Koc, o Pka e o Kow influenciam na dinâmica de herbicidas no solo?**. 2018. Disponível em: < <https://phytusclub.com/materiais-didaticos/como-o-koc-o-pka-e-o-kow-influenciam-na-dinamica-de-herbicidas-no-solo/>>. Acesso em 11 Fev 2019.

PIGNATI, W. A.; LIMA, F. A. N. S.; LARA, S. S.; CORREA, M. L. M.; BARBOSA, J. R.; LEÃO, L. H. C.; PIGNATTI, M.G. Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 22, p. 3281-3293, 2017.

PINHEIRO, A.; KAUFMANN, V.; SCHNEIDERS, D.; GOTARDO, R. Transport of sediments, carbon and nutrients in areas of reforestation and grassland based on simulated rainfall. **Revista Ambiente & Água**, v. 8, n. 2, p. 109-123, 2013.

POTTER, T. L.; COFFIN, A. W. Assessing pesticide wet deposition risk within a small agricultural watershed in the Southeastern Coastal Plain (USA). **Science of The Total Environment**, v. 580, p. 158-167, 2017.

QUEIROZ, G. M. P.; SILVA, M. R.; BIANCO, J. F.; PINHEIRO, A.; KAUFMANN, V. Transporte de glifosato pelo escoamento superficial e por lixiviação em um solo agrícola. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 190-195, 2011.

RESCH, G.; HELD, A.; FABER, T.; PANZER, C.; TORO, F.; HAAS, R. Potentials and prospects for renewable energies at global scale. **Energy Policy**, v. 36, n. 11, p. 4048-4056, 2008.

RHINE, E. D.; FUHRMANN, J. J.; RADOSEVICH, M. Microbial community responses to atrazine exposure and nutrient availability: linking degradation capacity to community structure. **Microbial Ecology**, v. 46, n. 2, p. 145-160, 2003.

RICHARD, C.; CANONICA, S. **Aquatic Phototransformation of Organic Contaminants Induced by Coloured Dissolved Natural Organic Matter**. In: BOULE, P.; BAHNEMANN, D. W.; ROBERTSON, P. K. J. (Eds.), *Environmental Photochemistry Part II*. Springer, p. 299-323, 2005.

RIZZI, C.; FINIZO, A.; MAGGI, V.; VILLA, S. Spatial-temporal analysis and risk characterisation of pesticides in Alpine glacial streams. **Environmental Pollution**, v. 248, p. 659-666, 2019.

SALAZAR-LEDESMA, M.; PRADO, B.; ZAMORA, O.; SIEBE, C. Mobility of atrazine in soils of a wastewater irrigated maize field. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 255, p. 73-83, 2018.

SANTOS, H.G.; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C.; OLIVEIRA, V. A.; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A.; CUNHA, T. J. F.; OLIVEIRA, J. B. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**, 3. ed. Brasília: Embrapa, 2013.

SBCS. SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO. **Manual de adubação e calagem para o estado do Paraná**, 1. ed. Curitiba, SBCS/NEPAR, 2017.

SCHIMIDT, T. D.; SALTON, J. C.; SCORZA JR., R. P. Sorption and desorption of thiamethoxam and atrazine in soil under different management systems. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 6, p. 613-619, 2015.

SCHUHMANN, A.; GANS, O.; WEISS, S.; FANK, J.; KLAMMLER, G.; HABERHAUER, G.; GERZABEK, M. H. A long-term lysimeter experiment to investigate the environmental dispersion of the herbicide chloridazon and its metabolites—comparison of lysimeter types. **Journal of Soils and Sediments**, v. 16, n. 3, p. 1032-1045, 2016.

SILVA, I. P. D.; SILVA JR.; J. F.; PUTTI, F.F.; LATORRE, D. O.; SCHIMIDT, A. P.; LUDWIG, R. Herbicidas inibidores do fotossistema II–parte I/photosystem II inhibitor herbicides-part I. **Revista Brasileira de Engenharia de Biosistemas**, v. 7, n. 1, p. 1-11, 2013.

SINGH, B.; SINGH, K. Microbial degradation of herbicides. **Critical Reviews in Microbiology**, v. 42, n. 2, p. 245-261, 2016.

SIRIPATTANAKUL, S.; WIROJANAGUD, W.; MCEVOY, J.; LIMPIYAKORN, T.; KHAN, E. Atrazine degradation by stable mixed cultures enriched from agricultural soil and their characterization. **Journal of Applied Microbiology**, v. 106, n. 3, p. 986-992, 2009.

SOLOMON, K. R.; BAKER, D. B.; RICHARDS, R. P.; DIXON, K. R.; KLAINÉ, S. J.; LA POINT, T. W.; KENDALL, R. J.; WEISSKOPF, C. P.; GIDDINGS, J. M.; GIESY, J. P.; HALL JR., L. W.; WILLIAMS, W. M. Ecological risk assessment of atrazine in North American surface waters. **Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal**, v. 15, n. 1, p. 31-76, 1996.

SOUZA, R. M.; SEIBERT, D.; QUESADA, H. B.; BASSETTI, F. J.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; BERGAMASCO, R. Occurrence, impacts and general aspects of pesticides in surface water: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 135, p. 22-37, 2020.

STEFFENS, K.; LARSBO, M.; MOEYS, J.; JARVIS, N.; LEWAN, E. Predicting pesticide leaching under climate change: Importance of model structure and parameter uncertainty. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 172, p. 24-34, 2013.

SWAN, S. H.; KRUSE, R. L.; LIU, F.; BARR, D. B.; DROBNIS, E. Z.; REDMON, J. B.; WANG, C.; BRAZIL, C.; OVERSTREET, J. W.; STUDY FOR FUTURE FAMILIES RESEARCH GROUP. Semen quality in relation to biomarkers of pesticide exposure. **Environmental Health Perspectives**, v. 111, n. 12, p. 1478-1484, 2003.

TEIXEIRA, P.C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. **Manual de Métodos de Análise de Solo**, 3. ed. Brasília: Embrapa, 2017.

TIRYAKI, O.; TEMUR, C. The fate of pesticide in the environment. **Journal of Biological and Environmental Sciences**, v. 4, n. 10, p. 29-38, 2010.

TORRENTÓ, C.; BAKKOUR, R.; RYABENKO, E.; PONSIN, PRASUHN, V.; HOFSTETTER, T. B.; ELSNER, M.; HUNKELER, D. Fate of four herbicides in an irrigated field cropped with corn: lysimeter experiments. **Procedia Earth and Planetary Science**, v. 13, p. 158-161, 2015.

UDIKOVIĆ-KOLIĆ, N.; DEVERS- LAMRANI, M.; PETRIĆ, I.; HRŠAK, D.; MARTIN-LAURENT, F. Evidence for taxonomic and functional drift of an atrazine-degrading culture in response to high atrazine input. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 90, n. 4, p. 1547-1554, 2011.

UDIKOVIĆ-KOLIĆ, N.; SCOTT, C.; MARTIN-LAURENT, F. Evolution of atrazine-degrading capabilities in the environment. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 96, n. 5, p. 1175-1189, 2012.

USEPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Decision Documents for Atrazine**. 2006. Disponível em: <https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/reregistration/red_PC-080803_1-Apr-06.pdf>. Acesso em 11 Jul 2020.

USEPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 8141B**. 2007. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/8141b.pdf>>. Acesso em 5 Mar 2018.

USEPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Pesticides**. 2020. Disponível em: <<http://www.epa.gov/pesticides/about/index.htm>>. Acesso em 7 Out 2020.

USMAN, M.; TASCONE, O.; FAURE, P.; HANNA, K. Chemical oxidation of hexachlorocyclohexanes (HCHs) in contaminated soils. **Science of The Total Environment**, v. 476, p. 434-439, 2014.

YANG, X.; WEI, H.; ZHU, C.; GENG, B. Biodegradation of atrazine by the novel *Citricoccus* sp. strain TT3. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 147, p. 144-150, 2018.

YU, H.; LIU, Y.; SHU, X.; FANG, H.; SUN, PAN, Y.; MA, L. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of atrazine in soils of the water fluctuation zone in the Three-Gorges Reservoir. **Environmental Sciences Europe**, v. 32, n. 1, p. 1-10, 2020.

CAPÍTULO III – TRANSPORTE DE CLORPIRIFÓS EM MILHO (*Zea mays* L.) SAFRA E SAFRINHA CULTIVADO EM LATOSSOLO VERMELHO

RESUMO

A dinâmica ambiental de pesticidas após sua aplicação é resultado da interação entre propriedades físicas e químicas da molécula e fatores edafoclimáticos. Para isso, foram utilizados lisímetro de percolação com uma amostra indeformada de solo (1m³) e lisímetros de sucção foram utilizados para condução do estudo de campo, com o objetivo de avaliar o transporte de clorpirifós, por meio de determinação do pesticida em amostras de escoamento superficial e percolação em um Latossolo Vermelho cultivado com milho. A mobilidade da clorpirifós foi avaliada sob a influência da precipitação simulada (150 mm h⁻¹), 24h e 48h após a aplicação do pesticida, em diferentes estádios fenológicos de milho cultivado no período de safra e safrinha durante dois anos agrícolas (2019/2020), sendo as determinações realizadas por Cromatografia Gasosa com detecção ECD (CG-ECD). Os resultados permitem inferir que temperaturas acima de 25 °C favorecem o processo de sorção de clorpirifós, enquanto em temperaturas inferiores a capacidade adsortiva é reduzida. A sorção do inseticida neste tipo de solo ocorre principalmente em função da interação com a fração mineral, havendo pouca influência do teor de matéria orgânica. As maiores concentrações e o maior número de detecções ocorreram em amostras de escoamento superficial nas simulações de chuva realizadas 24h após a aplicação do inseticida. Sua presença foi detectada em 60% do total de amostras, sendo que as maiores concentrações foram superiores ao permitido pela legislação. Além disso, os resultados advertem sobre o risco de contaminação de águas superficiais principalmente em eventos de precipitação intensa em um curto intervalo de tempo após a aplicação de clorpirifós em condição de plantio convencional.

Palavras-chave: inseticida; lisímetros; mobilidade de pesticidas; contaminação.

ABSTRACT

The environmental dynamics of pesticides after their application is the result of the interaction between physical and chemical properties of the molecule and edaphoclimatic factors. For that, percolation lysimeter with an undisturbed soil sample (1m³) was used and suction lysimeters were used to conduct the field study, with the objective of evaluating the transport of chlorpyrifos, by determining the pesticide in runoff samples. and percolation in an Oxisol grown with corn. The mobility of chlorpyrifos was evaluated under the influence of simulated precipitation (150 mm h⁻¹), 24h and 48h after the application of the pesticide, in different phenological stages of corn cultivated in the summer and winter period for two agricultural years, the determinations being performed by GC-ECD. The results allow us to infer that temperatures above 25 °C favor the chlorpyrifos sorption process, while at lower temperatures the adsorptive capacity is reduced. The sorption of the insecticide in this type of soil occurs mainly due to the interaction with the mineral fraction, with little influence of the organic matter content. The highest concentrations and the largest number of detections occurred in runoff samples in the rain simulations carried out 24 hours after the application of the insecticide. Its presence was detected in 60% of the total samples, and the highest concentrations were higher than allowed by the legislation. In addition, the results warn of the risk of contamination of surface water mainly in events of intense precipitation in a short time after the application of chlorpyrifos under conventional planting conditions.

Keywords: insecticide; pesticide mobility; contamination; organophosphate

1. INTRODUÇÃO

O uso de pesticidas é uma prática fundamental no manejo agrícola. Desde os anos de 1950 têm sido de grande importância na proteção de plantas auxiliando no aumento da produtividade e segurança alimentar (ZHANG et al., 2015). O uso mais seguro e sustentável de pesticidas na agricultura, assim como seus impactos no ambiente ganharam importância em todo o mundo nos últimos anos (MÖHRING et al., 2018; MACHADO et al., 2019; AGOSTINI et al., 2020). O clorpirifós (*O,O*-dietil *O*-3,5,6-trichloropiridin-2-yl fosforotioato) é um inseticida pertencente ao grupo dos organofosforados, sendo utilizado no cultivo de milho (*Zea mays* L.). Estudos têm sido conduzidos com o objetivo de avaliar a dinâmica desta molécula em campo e laboratório, no entanto poucos trabalhos abordaram sua dinâmica ao longo de diferentes anos agrícolas e com uso de lisímetros.

O milho é um dos mais importantes cereais cultivados e consumidos no mundo, sendo utilizado na alimentação humana e animal, e como matéria-prima para diversos complexos agroindustriais, evidenciando sua importância socioeconômica (CASTRO et al., 2009; ROLIM et al., 2019). Na agricultura brasileira é um dos principais cereais cultivado e ocupa uma área de cerca de 18 milhões de hectares (CONAB, 2020) o que torna o Brasil o segundo maior exportador de milho do mundo, comercializando a quantidade de 29,5 milhões de toneladas no período comercial 2019/2020 (FAO, 2020).

Em função de práticas agrícolas, a presença de pesticidas tem sido detectada em diferentes compartimentos ambientais em todo o mundo (VRYZAS et al., 2012; CARAZO-ROJAS et al., 2018). Com a intensificação da agricultura, em 2008 o Brasil ultrapassou os Estados Unidos da América e tornou-se o maior mercado consumidor de agrotóxicos do mundo, posição que é mantida até hoje. O emprego destas substâncias trouxe inúmeros ganhos e benefícios a humanidade, tais como aumento da produtividade e sanidade das culturas. No entanto, existem evidências que o uso de agrotóxicos pode comprometer a qualidade de diferentes compartimentos ambientais, podendo representar risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas e solo (QUEIROZ et al., 2011; PINHEIRO et al., 2011).

De maneira geral, a dinâmica das moléculas de pesticidas no ambiente após sua aplicação é dependente da combinação de características das substâncias e fatores edafoclimáticos. Propriedades físicas e químicas, como solubilidade na água, potencial de retenção no solo e degradação são propriedades da própria molécula que influenciam sua destinação (KEESSTRA et al., 2012). Condições ambientais como: temperatura, umidade, aeração, mineralogia da fração argila, biomassa e atividade microbiana, além do tipo de cobertura vegetal também exercem

influência (OLIVEIRA, 2010; OLIVEIRA e BRIGHENTI, 2011). Juntos estes fatores influenciam processos como: retenção, transporte e transformação, o que torna a mobilidade e destinação de pesticidas no ambiente complexa, exigindo a condução de estudos de campo em diferentes condições.

Grande parte do milho cultivado no Brasil é produzido em Latossolos, visto que esta é a classe de solos com maior incidência no país, ocupando juntamente com os argissolos (ACRISOLS WRB, 1998) cerca de 58% do território (SANTOS et al., 2018). São caracterizados por serem solos intemperizados e apresentam argilas com predominância de óxidos de ferro, alumínio e de baixa atividade (baixa CTC), fortemente ácidos e baixa saturação de bases. Possuem boas condições físicas para o uso agrícola, associadas a boa permeabilidade por serem solos bem estruturados e muito porosos (SANTOS et al., 2018).

Com o objetivo de avaliar a mobilidade de clorpirifós em Latossolo agrícola cultivado com milho, o uso de lisímetros pode ser considerado uma importante ferramenta. De acordo com GLÍNSKI et al., 2011, os lisímetros possibilitam a investigação acerca destas moléculas e o risco de contaminação dos diferentes compartimentos ambientais. Estudos têm sido realizados com o objetivo de entender a dinâmica de diferentes contaminantes, dentre eles, moléculas pesticidas e seus metabólitos. A utilização de lisímetros para esta finalidade não é recente, no entanto continua sendo utilizada ao longo dos anos. Bergstrom, 1990 utilizou lisímetros para estimar a lixiviação de pesticidas em solos agrícolas; Renaud et al. 2004 realizaram estudo em lisímetro com o objetivo de avaliar a lixiviação de resíduos de pesticidas; Queiroz et al. 2011 avaliaram o transporte de glifosato em escoamento superficial e percolação; Schuhmann et al. 2019 estudaram a degradação e lixiviação de bentazona, terbutilazina e S-metacoloro e alguns de seus metabólitos; Kolupaeva et al. 2019 avaliaram o risco de lixiviação de pesticidas para águas subterrâneas com base em resultados experimentais de um estudo de campo conduzido em lisímetro.

Em decorrência da extensa área cultivada e produção intensiva, a demanda por insumos agrícolas é grande. O clorpirifós foi o segundo princípio ativo mais utilizado no Brasil e o terceiro mais utilizado na cultura do milho entre os anos de 2012 e 2015 (PIGNATI et al., 2017). O inseticida apresenta mecanismo de ação toxicológico semelhante aos demais pesticidas pertencentes ao grupo dos organofosforados, atuando sobre o sistema nervoso, provocando a interrupção dos impulsos nervosos e consequente morte do organismo (RAGNARSDOTTIR, 2000; MANAHAN, 2002), podendo causar diversos danos a diferentes seres vivos incluindo os seres humanos (LI et al., 2019).

Desta maneira, o presente estudo teve por objetivo (i) avaliar a mobilidade de clorpirifós após aplicações sucessivas e simulações de precipitações intensas na cultura do milho cultivado em Latossolo (ii) determinar a capacidade de sorção de clorpirifós em latossolo com e sem matéria orgânica (iii) avaliar a possível influência do período de cultivo safrinha, safrinha na mobilidade do inseticida em escoamento superficial e água percolada.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 ÁREA DE ESTUDO

O estudo de campo foi desenvolvido utilizando-se um lisímetro de percolação instalado na área experimental pertencente à Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus Marechal Cândido Rondon – PR, sob as coordenadas geográficas: latitude 24.558086 S e longitude 54.045745 W e altitude de 471 m em Latossolo Vermelho. Dados referentes às condições ambientais do período estudado foram obtidos da estação meteorológica de observação de superfície automática de Marechal Cândido Rondon, sob as coordenadas geográficas: latitude 24.53303° S e longitude: 54.019248° W e altitude: 392 metros.

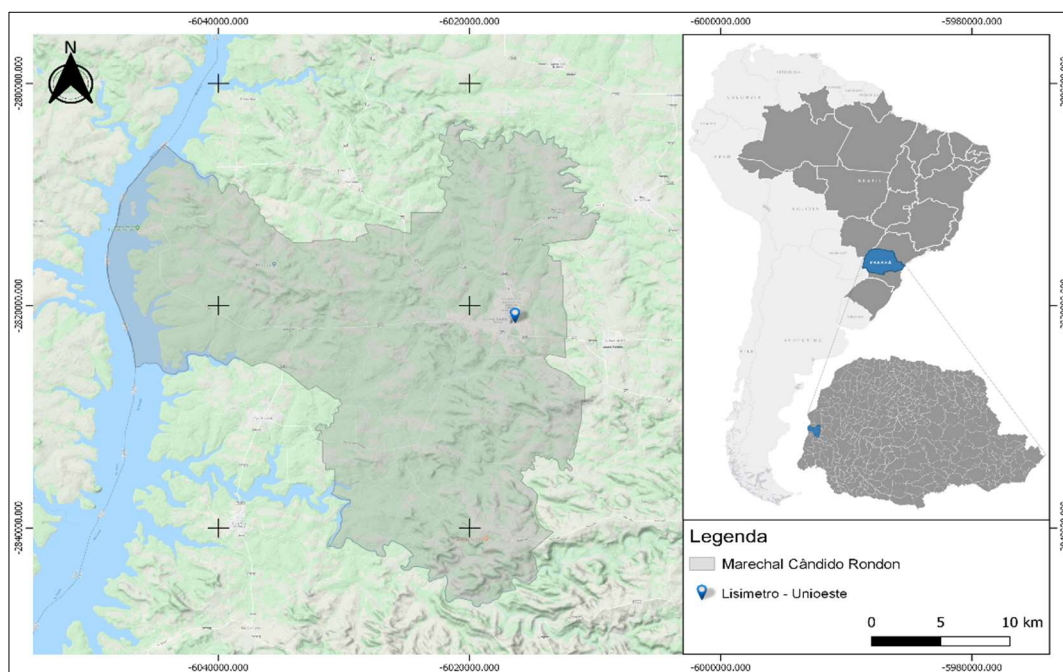


Figura 1 - Localização da área de estudo, Marechal Cândido Rondon, Paraná, Brasil.

O lisímetro, de material acrílico de 8 mm de espessura e de 1 m² de base, contém uma amostra de solo indeformada de 1 m³. A amostra é isolada lateralmente e no fundo, não permitindo trocas com o solo que lhe deu origem.

Na parede de jusante do lisímetro, próximo da superfície do solo, existem 2 furos que, conectados através de flanges, coletam o escoamento superficial e, um furo próximo à base (1 m de profundidade) coleta o escoamento de lixiviação.

Lisímetros de sucção foram instalados em diferentes profundidades (20, 30, 40, 50 e 60 cm) na área externa à do lisímetro de percolação. Sobre os lisímetros, foi instalado um simulador de chuva, o qual permitiu o controle da intensidade da precipitação.

A fim de avaliar as características granulométricas e químicas do solo, foi realizada a amostragem composta, sendo executada em zigue-zague com utilização de trado holandês, nas profundidades de (0-20 cm) e (20-40 cm). Também foi realizada caracterização do solo no que se refere a densidade e porosidade total (TEIXEIRA et al., 2017). O uso de corretivos agrícolas e fertilizantes foi realizado de acordo com a composição física e química do solo com expectativa de produtividade máxima da cultura de acordo com Manual de adubação e calagem do estado do Paraná (SBCS, 2017).

A área de estudo foi cultivada com a cultura do milho, híbrido simples NS 50 PRO2, material precoce, grão duro. As sementes foram distribuídas na profundidade de 3-5 cm adotando espaçamento entre linhas de 50 cm, sendo semeadas três sementes por metro, com o objetivo de obter 65.000 plantas ha⁻¹, sendo adotado o sistema de semeadura convencional. O manejo de eventuais pragas e doenças foi realizado de acordo com as recomendações agrônômicas para a cultura. O controle de plantas daninhas quando necessário foi realizado por meio de capina manual.

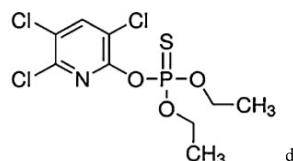
2.2 ESTUDO DE CAMPO

Após a emergência da cultura foram realizadas aplicações do produto comercial *Lorsban*®, que possui concentração de (48% m/v) do ingrediente ativo (clorpirifós). A dose utilizada foi de 1,0 L ha⁻¹ do produto comercial, conforme recomendação de uso para a cultura.

Tabela 1 - Caracterização da molécula: Identificação, e características físicas e químicas do clorpirifós.

Identificação	
Nome comum	Clorpirifós ^[b]
Classe Química	Organofosforados ^[b]
Nomes Químicos IUPAC	O,O-diethyl O-3,5,6-trichloro-2-pyridyl phosphorothioate ^[b]
Fórmula molecular	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS ^[b]
Nomes comerciais	<i>Lorsban</i> ® ^[a] , <i>Catcher 480 EC</i> , <i>Capataz</i> , <i>Clorpirifós Nortox EC</i> , <i>Clorpirifós Fersol 480 EC</i> , <i>Ciclone 48 EC</i> , etc.

Estrutura



Propriedades físicas e químicas	
Pressão de vapor	2,5 Pa a 25 °C ^[b]
Ponto de fusão	42 °C ^[b]
Solubilidade (água)	2 g L ⁻¹ a 25 °C ^[b]
Coefficiente de partição octanol-água a pH 7, 20 °C (log K _{ow})	Log: 4.96 ^[b]
Constante da lei de Henry a 25°	0,48 Pa m ⁻³ mol ⁻¹ ^[b]
Coefficiente de sorção do solo (K _{oc})	8498 mL/g ^[b]
Tempo de meia vida (DT ₅₀) solo	1,3 – 120 dias ^[b]
Tempo de meia vida (DT ₅₀) à hidrólise	5-51 dias ^[b]
Testes de identificação	CLAE e CG ^[c]
GUS ^[1]	Baixo
GOSS Água ^[2]	Alto
GOSS Sedimentos ^[3]	Alto

Onde: Clae: Cromatografia líquida de alta eficiência. CG: Cromatografia gasosa. Classificação quanto ao Índice de GUS^[1]; Metodologia Goss devido a dissolução em água^[2]; Metodologia Goss associado ao sedimento^[3]. Fonte: MAPA (2016) ^[a]; IUPAC (2018) ^[b]; Lopes et al. (2011) ^[c]; ANVISA (2016) ^[d].

Aplicações semanais de clorpirifós foram realizadas até o estágio fenológico do milho V7, cerca de 40 dias após a emergência (DAE) período mais crítico da cultura em relação ao ataque de pragas e consequente maior número de aplicações de inseticida.

Foram realizadas simulações de chuva 24 h e 48 h após a aplicação do pesticida, totalizando 24 simulações por estudo, totalizando 96. Estas chuvas correspondem a eventos pluviométricos de intensidade elevada (150 mm h⁻¹), cuja frequência de ocorrência é baixa, de acordo com os dados meteorológicos do local de estudo, sendo, no entanto, importante em estudos de cunho ambiental. Cada simulação de chuva teve a duração de 60 min (Tabela 2).

Tabela 2 - Aplicações de pesticida e amostragens de escoamento superficial e percolado.

DAE	Aplicações	Simulações de chuva*	
7	1ª Aplicação	24 h após	48 h após
14	2ª Aplicação	24 h após	48 h após
21	3ª Aplicação	24 h após	48 h após
28	4ª Aplicação	24 h após	48 h após
35	5ª Aplicação	24 h após	48 h após

42 Última semana	6ª Aplicação Sem aplicação	24 h após 24 h após	48 h após -
---------------------	-------------------------------	------------------------	----------------

**Simulações de chuva com duração de 60 min e amostragens em intervalos de 5 minutos.*

As amostras de escoamento superficial e percolado foram coletadas em intervalos de 5 min totalizando 960. Estas foram armazenadas em frascos de polietileno, acondicionados em caixas de isolamento térmico e transportadas ao laboratório, onde foram imediatamente analisadas, conforme descrito por Queiroz et al. (2011) e Pinheiro et al. (2013) (Figura 2 e Figura 4).

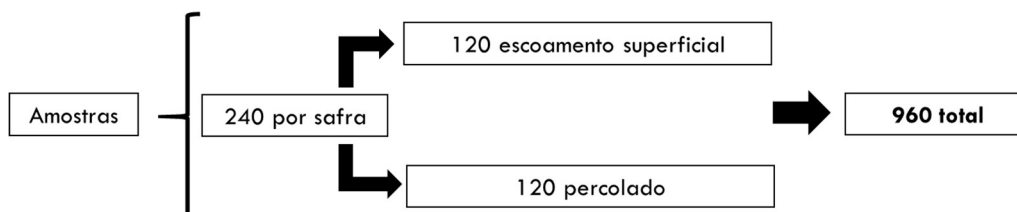


Figura 2 - Fluxograma da amostragem de escoamento superficial e percolado realizada durante a condução das quatro safras de milho.

Para a realização dos ensaios de simulação foi usado um simulador de chuva semelhante ao descrito por Meyer e Harmon (1979). O simulador foi instalado a 2,00 m acima do solo. Sua alimentação foi realizada através de uma bomba submersa, com pressão constante. A água utilizada na simulação de chuva foi proveniente de fonte de água potável situada nas proximidades do local da simulação. Com a intenção de simular chuvas com características próximas das chuvas naturais, além da altura, foi usado um bico aspersor do tipo *Veejet* 80-100, com o qual foi obtida precipitação média de 150 mm h⁻¹. A pressão usada durante as simulações foi monitorada e controlada através de um manômetro. Mesmo com todos os cuidados adotados, a cada nova simulação, foi realizada a calibração do simulador. A calibração da intensidade das chuvas foi realizada com o auxílio de uma caixa de zinco de 1,21 m² de área superficial de coleta e 0,10 m de altura (Figura 3).



Figura 3 - Lisímetros instalados na área (a) e simulador de chuva utilizado na realização do estudo (b). Fonte: O autor, 2020.

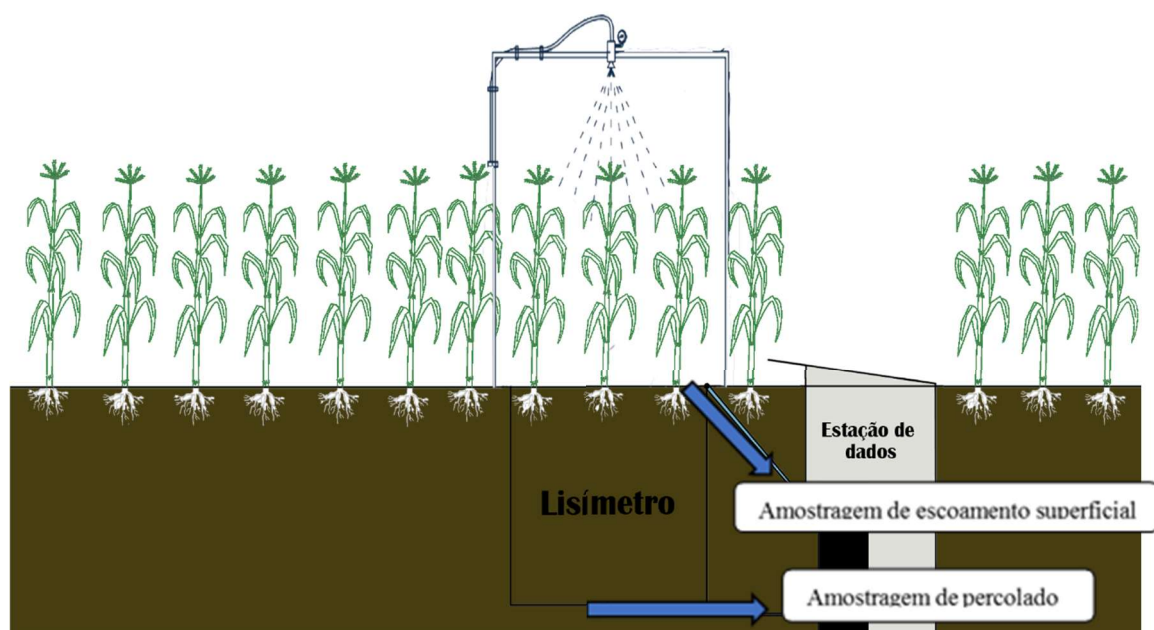


Figura 4 - Representação do lisímetro de drenagem instalado na área de estudo e ponto de amostragem de escoamento superficial e percolado.

2.3 DADOS CLIMATOLÓGICOS EM MILHO SAFRA

As condições climáticas são fatores importantes no que se refere ao estudo do destino de moléculas pesticidas. Os dados climatológicos obtidos nos dois estudos realizados para avaliação de dinâmica de clorpirifós em milho safra são apresentados nas Figuras 5 e 6.

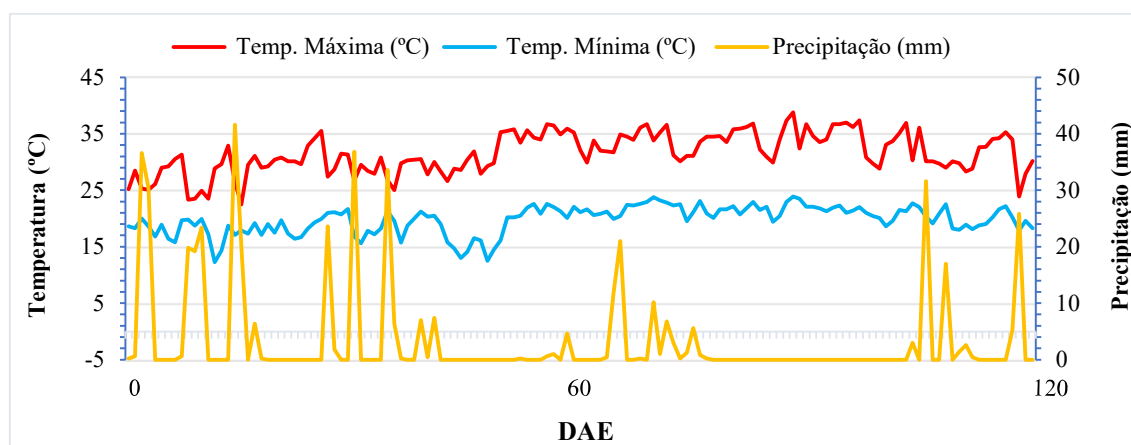


Figura 5 - Dados climatológicos obtidos no período de condução do primeiro estudo. Fonte: INMET (2020).

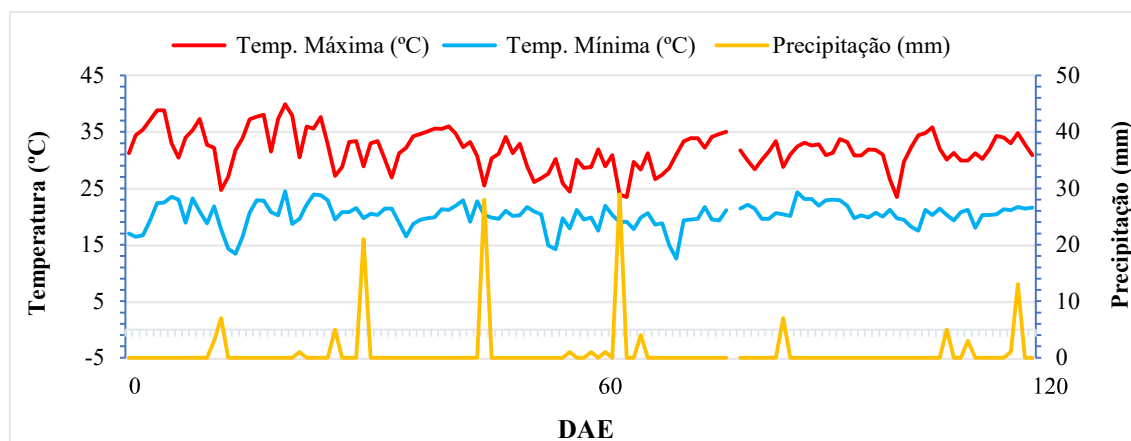


Figura 6 - Dados climatológicos obtidos no período de condução do segundo estudo. Fonte: INMET (2020).

2.4 DADOS CLIMATOLÓGICOS EM MILHO SAFRINHA

Os dados climáticos referentes aos dois estudos em milho safrinha são apresentados nas Figuras 7 e 8.

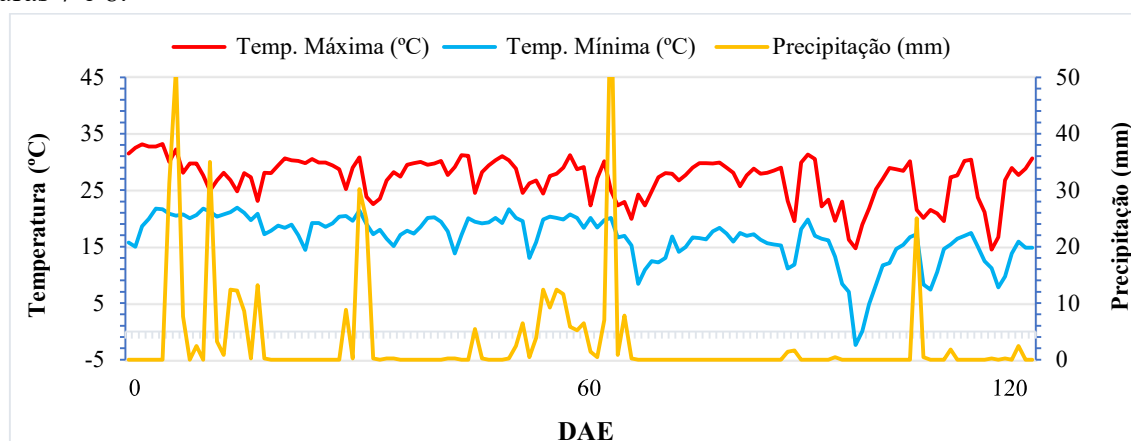


Figura 7 - Dados climatológicos obtidos no período de condução do primeiro estudo em milho safrinha. Fonte: INMET (2020).

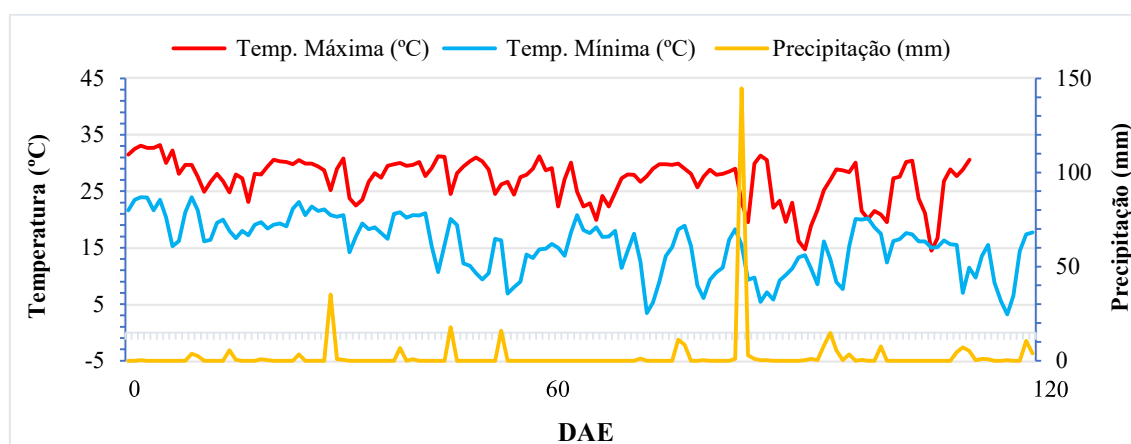


Figura 8 - Dados climatológicos obtidos no período de condução do segundo estudo em milho safrinha. Fonte: INMET (2020).

2.5 ANÁLISES LABORATORIAIS

2.5.1 Caracterização do solo

As amostras de solo foram caracterizadas por meio de análises químicas e físicas no Laboratório de Química Ambiental e Instrumental. A análise granulométrica das amostras de solo para classificação textural foi realizada com utilização do método da pipeta (CLAESSEN, 1997). A análise química dos atributos de fertilidade do solo foi realizada de acordo com o manual de análise química do solo recomendado para o estado do Paraná (PAVAN et al., 1992). A densidade do solo foi obtida por meio do método do cilindro volumétrico (TEIXEIRA et al., 2017).

Tabela 3 - Indicadores de fertilidade do solo estudado.

Amostra	P mg dm ⁻³	MO g dm ⁻³	pH CaCl ₂ 0,01 mol L ⁻¹	H + Al	Al ³⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SB	CTC	V	Al
												%
0-20 cm	32,24	17,09	5,77	2,57	0,00	0,72	4,22	1,15	6,09	8,66	70,32	0,00
20-40 cm	19,08	13,33	5,41	3,82	0,00	1,85	5,49	1,07	8,41	12,33	68,77	0,00

Limites de quantificação (LQ): K = 0,01; Ca = 0,005; Mg = 0,005.

Tabela 4 - Teores de metais essenciais e tóxicos do solo estudado.

Amostra	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cr
0-20 cm	10,90	12,20	130,00	36,20	<LQ	24,00	<LQ
20-40 cm	12,10	10,00	102,22	41,10	<LQ	20,00	<LQ

Limites de quantificação (LQ): Cu = 0,005; Fe = 0,01; Mn = 0,01; Zn = 0,005; Cd = 0,005; Pb = 0,01; Cr = 0,01.

Tabela 5 - Atributos físicos do solo.

Amostras	Argila	Silte	Areia	Densidade
0-20 cm	477,00	314,08	208,92	1,50
20-40 cm	535,00	417,00	47,52	—

2.5.2 Capacidade de sorção de clorpirifós em Latossolo

Afim de avaliar o potencial de retenção entre clorpirifós e o solo da área de estudo, foram realizados estudos de sorção com dois tratamentos. Amostras de latossolo em sua forma natural com teor de matéria orgânica de 17,09 g dm⁻³ e amostras calcinadas sem matéria orgânica.

As amostras de solo foram previamente secas em estufa com circulação forçada de ar a 105 °C por 48 h, sendo em seguida realizada padronização das partículas. Após isso, as amostras

foram calcinadas sendo aquecidas a 500 °C por 5 horas em uma mufla para obtenção do tratamento sem matéria orgânica.

Para realização dos estudos de equilíbrio e termodinâmica foram preparadas soluções a partir do produto comercial nas concentrações de (0,2,5,10,15,20, 25 mg L⁻¹) do ingrediente ativo e sendo os estudos conduzidos em diferentes temperaturas (15, 20, 25, 30, 35 °C).

Amostras de 10 g de solo de cada tratamento foram pesadas em erlenmeyers sendo adicionado em seguida a solução contaminante no volume de 50 mL e realizada agitação por duas horas em agitador *Dubnoff* (YU et al., 2020). Posteriormente as amostras foram centrifugadas, filtradas e realizada extração líquido-líquido na fração de 1,5 mL de éter metil terciário butílico (MTBE) para 15 mL de água amostrada + 3 % de NaCl (efeito *salting out*), com agitação em agitador Vibrax VXR IKA® a 1.000 rpm por duas horas, com posterior determinação por CG-ECD para determinação da concentração de clorpirifós na solução, seguindo a metodologia proposta pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – EPA 8141 (USEPA, 2007).

Os dados obtidos nos estudos de equilíbrio foram linearizados por meio dos modelos matemáticos lineares de Langmuir e Freundlich (LANGMUIR, 1918; FREUNDLICH, 1906). Para obtenção dos resultados de termodinâmica, os dados foram analisados de acordo com o método proposta por Lima et al., (2019).

2.5.3 Condições cromatográficas

As condições cromatográficas utilizadas para determinação das concentrações de clorpirifós por CG-ECD foram: coluna capilar TR-5MS (5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano com 30 m de comprimento × 0,25 mm de diâmetro interno × 0,25 µm de espessura de filme).

As condições de análise cromatográfica foram: temperatura do injetor *splitless* de 250°C, temperatura inicial do forno de 120 °C com rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ até 200°C e temperatura do detector a 300 °C, vazão do gás de arraste (N₂) a 30,0 mL min⁻¹ e divisão de fluxo (*splitless*) de 2:5 em um tempo de corrida de 20 min.

2.5.4 Análises cromatográficas em águas

As amostras de escoamento superficial e percolado passaram por extração líquido-líquido na fração de 1,5 mL de éter metil terciário butílico (MTBE) para 15 mL de água amostrada + 3 % de NaCl (efeito *salting out*), com agitação em agitador Vibrax VXR IKA® a 1.000 rpm por duas horas, com posterior determinação das concentrações de pesticida por cromatografia gasosa com

detector de elétrons (CG-ECD), com amostrador automático, seguindo metodologia proposta pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – EPA 8141 (USEPA, 2007).

2.5.5 Efeito da matriz

Nas análises cromatográficas realizadas é de grande importância o conhecimento do efeito que a matriz pode causar na determinação do analito em questão.

Desta forma, foi realizada amostragem de volumes de escoamento superficial e percolado antes do início das aplicações do pesticida. Foi amostrado uma alíquota de 15 mL do líquido e acomodado em tubos de ensaio, acrescentando 1,5 mL de MTBE, realizando a extração líquido-líquido (10:1).

O sobrenadante de MTBE foi amostrado e foi realizada sua determinação em CG-ECD, visando verificar os volumes de escoamento superficial e percolado, sendo não detectada a presença de clorpirifós, conforme os cromatogramas apresentados nas Figuras 9 e 10, respectivamente.

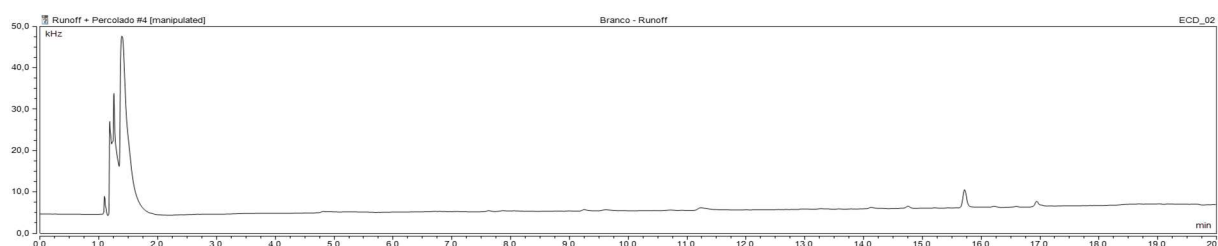


Figura 9 - Cromatograma do efeito da matriz para volumes em escoamento superficial.

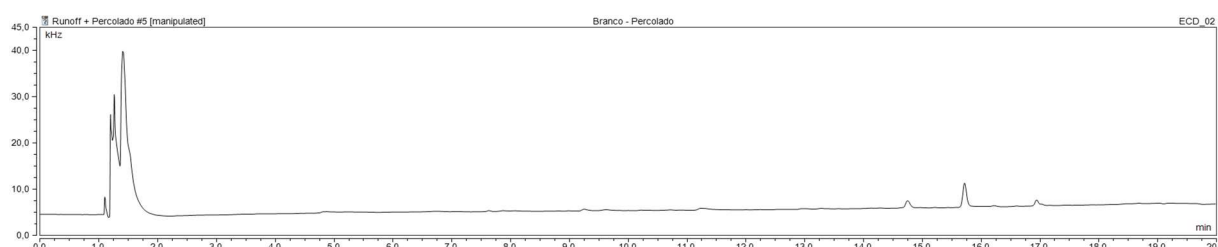


Figura 10 - Cromatograma do efeito da matriz para volumes em percolado.

2.6 ANÁLISE DOS DADOS

Os dados, após tabulados, serão submetidos ao teste normalidade Shapiro-Wilk e de homogeneidade Bartlett, utilizando-se o programa estatístico Sisvar (FERREIRA, 2014). Por meio do programa Statistica (version 7.0; Statsoft) foram construídos gráficos de superfície de resposta a fim de ilustrar a dinâmica das moléculas avaliadas. Com o objetivo de comparar os resultados obtidos no estudo de campo com índices teóricos, foi realizada avaliação do potencial de lixiviação destas substâncias para águas subterrâneas empregando o índice GUS (*Groundwater Ubiquity Score*) (GUSTAFSON, 1989) e para avaliação do potencial de transporte de pesticidas associado

a sedimentos ou dissolvido em água para águas superficiais ou subterrâneas, foi utilizado o método GOSS (GOSS, 1992). Em função dos dados não apresentarem normalidade foi realizada análise descritiva com auxílio de gráficos de superfície de resposta.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 DADOS CLIMATOLÓGICOS EM MILHO SAFRA E SAFRINHA

De acordo com os dados apresentados nas Figuras 5,6,7,8, vale destacar a ocorrência de elevadas temperaturas máximas e mínimas em ambos os estudos em milho safra (20-35° C). Contudo, em milho safrinha foram observadas temperaturas mais amenas (15-30° C). Temperaturas mais elevadas estão correlacionadas a maiores taxas de volatilização do pesticida. De acordo com Tiryaki e Temur (2010), quanto maior a temperatura, maior será a volatilização da substância. Além disso, também influenciam em processos de sorção e difusão entre o pesticida e o solo (STEFFENS et al., 2013).

Outro aspecto relevante, é a diferença observada no volume de precipitação natural no período de condução dos estudos. Em milho safra foi observado maior volume de precipitação no primeiro estudo quando comparado ao segundo, sendo que o mesmo se repete em milho safrinha. A variação observada em relação ao volume precipitado interfere sobre o teor de umidade de solo, podendo influenciar em processos de transformação e retenção, como a biodegradação e a sorção do pesticida (STEFFENS et al., 2013; JAISWAL et al., 2016). No que se refere a biodegradação, vale destacar que fatores climáticos, como temperatura e precipitação, estando normalmente associado a maior atividade microbiana em condições de calor e umidade do solo (RICHARD e CANONICA, 2005).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

De acordo com os resultados analíticos apresentados nas Tabelas 3, 4 e 5 é possível inferir sobre algumas características do solo que são importantes em relação a mobilidade de pesticidas no solo. Na camada de 0-20 cm o solo apresenta textura argilosa, pH muito alto e teor de matéria orgânica médio (SBCS, 2017).

No que se refere à camada de 20-40 cm, foi verificada elevada porcentagem de argila, o que caracteriza o solo como de textura argilosa. Em relação aos atributos químicos, o solo apresenta pH alto e teor de matéria orgânica baixo (SBCS, 2017).

Os resultados obtidos nas suas camadas são bastante similares em relação aos atributos físicos e químicos. Por se tratar de um Latossolo esta característica é esperada, uma vez que uma

de suas características é o fato de ser solo profundo com características bastante homogêneas ao longo do perfil do solo, principalmente em relação à característica granulométrica (SANTOS et al., 2013).

3.3 CAPACIDADE DE SORÇÃO DE CLORPIRIFÓS EM LATOSSOLO

Os dados dos estudos de equilíbrio e termodinâmica foram linearizados por meio dos modelos matemáticos lineares de Langmuir e Freundlich. Os melhores ajustes para a sorção de clorpirifós em Latossolos com e sem matéria orgânica natural foram obtidos por Freundlich. Assim, a sorção do inseticida aparentemente ocorre em multicamadas para ambas as condições experimentais. A matéria orgânica parece ter um papel determinante na termodinâmica de sorção, pois o aumento das taxas de sorção parece ser uma consequência do aumento da temperatura, que resulta em um processo endotérmico quando a matéria orgânica do solo está presente, e exotérmico na sua ausência, como também apresentado na Tabela 6, pelos valores de ΔH° . Os valores de entropia positiva para os tratamentos com e sem matéria orgânica ($\Delta S^\circ = 227,247$ e $50,563$ KJ mol⁻¹) podem sugerir processo de sorção não reversível, enquanto os valores de $\Delta G^\circ < 0$ (para ambos os tratamentos avaliados) sugerem processo de sorção espontânea (Tabela 6).

Tabela 6 - Resumo da estimativa dos parâmetros termodinâmicos para sorção de clorpirifós em latossolo (tratamento com e sem conteúdo de matéria orgânica natural).

Tratamento com conteúdo de matéria orgânica natural (17.09 g dm ⁻³)			
Média ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (KJ K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	R ²
-21,865 ± 1.557	22,247	18,036	0,884
Tratamento sem conteúdo de matéria orgânica natural (solo calcinado por 5h a 550°C)			
-22,081 ± 1.360	50,563	-3,227	0,5039

De acordo com os resultados das linearizações apresentados na Figura 11, é possível verificar que a capacidade de sorção (Q_{eq}) de clorpirifós pelo solo é pouco influenciada pelo teor de matéria orgânica. Os gráficos demonstram que nas amostras sem matéria orgânica os valores de Q_{eq} são superiores aos valores de Q_{eq} em amostras com conteúdo de matéria orgânica natural do solo, o que sugere que a sorção do inseticida neste tipo de solo ocorre principalmente em função da interação com a fração mineral do solo, havendo pouca influência do teor de matéria orgânica. Isso ocorre principalmente em função do elevado coeficiente de sorção do solo (K_{oc}) de 8498 mL/g (Tabela 1).

A matéria orgânica do solo é considerada um dos principais elementos na sorção de pesticidas orgânicos, no entanto a quantidade e tipo de argila também são de grande influência (VAGI et al., 2010). Segundo Gebremariam et al (2012) quando os solos apresentam baixos níveis

de matéria orgânica (Tabela 3 e 5), a sorção do clorpirifós ocorre preferencialmente pela fração argilosa dos solos.

Garcia et al., (1992) em estudo realizado em solos de Almeria (Espanha) não obtiveram correlação significativa entre a sorção de clorpirifós e o teor de matéria orgânica, porém boa correlação entre a sorção do inseticida e o teor de argila.

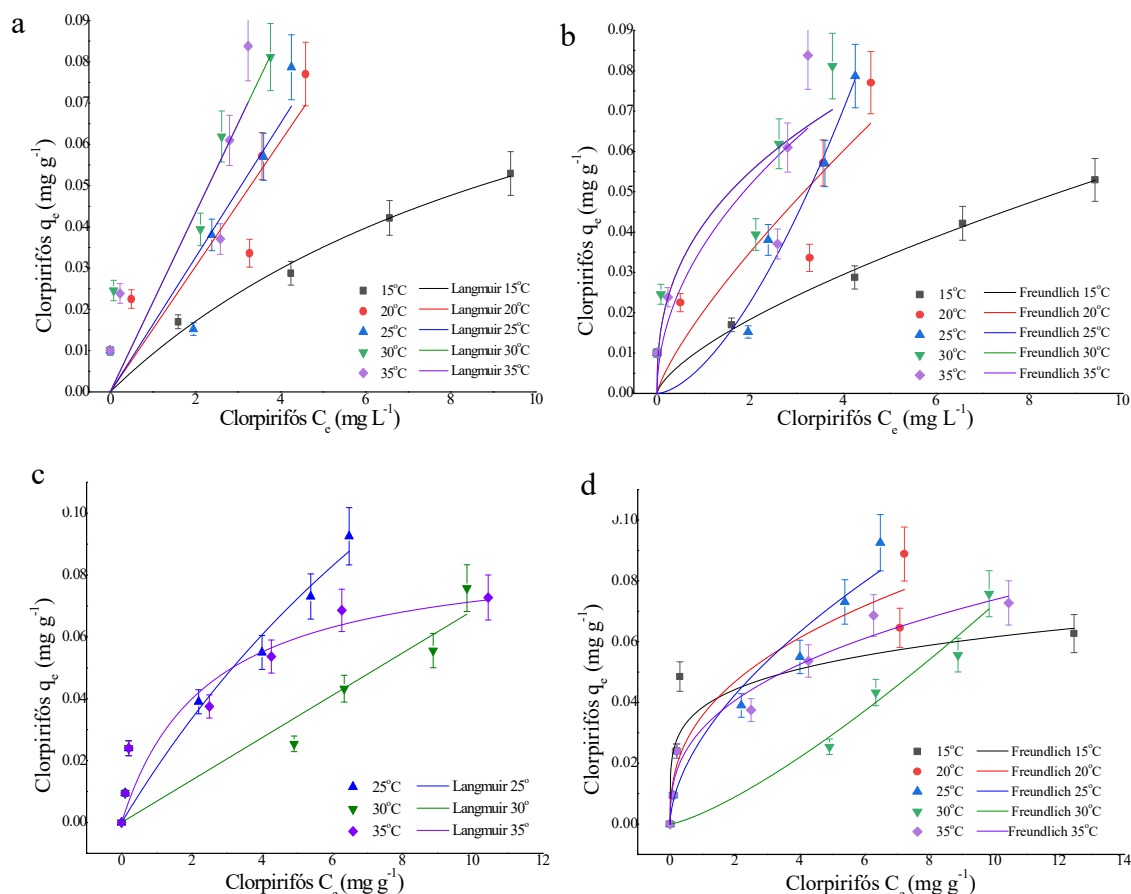


Figura 11 - Isotermas de sorção de clorpirifós de acordo com as equações não lineares de Langmuir e Freundlich em Latossolo (a e b: tratamento com conteúdo de matéria orgânica natural do solo de 17.09 g dm^{-3} ; c e d: tratamento sem conteúdo de matéria orgânica natural – solo calcinado por 5h a 550°C).

Foi constatada diferença na capacidade adsorptiva do solo em função das diferentes temperaturas, conforme apresentado nas isotermas da Figura 11. No tratamento com conteúdo de matéria orgânica natural do solo de 17.09 g dm^{-3} , para as equações não lineares de Langmuir e Freundlich foi observado elevado potencial de sorção em temperaturas acima de 25°C . No tratamento sem conteúdo de matéria orgânica natural – solo calcinado por 5h a 550°C , é notado que os maiores valores de Q_{eq} foram verificados na temperatura de aproximadamente 25°C , para ambas as equações não lineares.

De maneira geral, temperaturas acima de 25 °C favorecem o processo de sorção de clorpirifós, enquanto em temperaturas inferiores a capacidade adsortiva é reduzida. Estes resultados demonstram que as características climáticas do período de condução do estudo podem influenciar sobre o processo de sorção do pesticida ao solo e sua mobilidade no ambiente.

3.4 TRANSPORTE DE CLORPIRIFÓS EM MILHO SAFRA

As Figura 12 e 13 apresentam gráficos de superfície de resposta com o objetivo de ilustrar as concentrações de clorpirifós obtidas em 480 amostras de escoamento superficial e percolado durante as simulações de chuva e durante o desenvolvimento da cultura nos dois estudos conduzidos em milho safra.

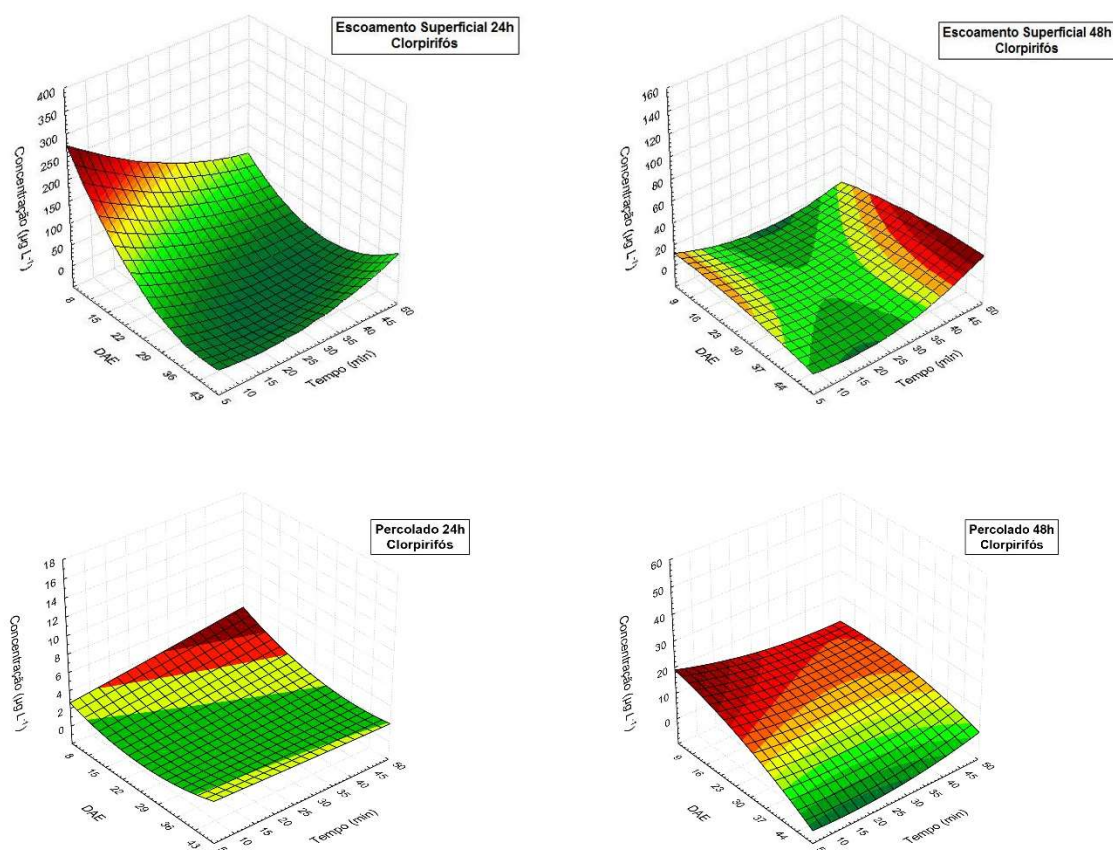


Figura 12 - Concentrações de clorpirifós em volumes de escoamento superficial e percolado obtidos em lisímetro de percolação no cultivo de milho com simulação de chuva (150 mm h⁻¹) em diferentes tempos de amostragem e diferentes estádios fenológicos da cultura (DAE) do primeiro estudo. (LQ: 1,847 µg L⁻¹). Fonte: O Autor, 2020.

Tabela 7 - Presença de clorpirifós em amostras do primeiro estudo.

	Escoamento Superficial 24h	Escoamento Superficial 48h	Percolado 24h	Percolado 48h	Geral
Concentração Média (µg L ⁻¹)	36.36	5.26	2.17	7.22	12.75
Frequência de detecções (%)	100%	100%	100%	98,33%	99,58%
Máxima Concentração (µg L ⁻¹)	379.25	32.09	17.18	55.11	120.91

Conforme ilustrado na Figura 10, no primeiro estudo em milho safra foi detectada a presença de clorpirifós em escoamento superficial (24h e 48h) e percolado (24h e 48h) após a aplicação do inseticida. As maiores concentrações foram obtidas em escoamento superficial quando comparados aos valores encontrados em percolado. Em escoamento superficial 24h, foi detectada a maior concentração do inseticida ($379 \mu\text{g L}^{-1}$), sendo que em média as concentrações foram inferiores $37 \mu\text{g L}^{-1}$. Em percolado de maneira geral foram detectadas concentrações em média inferiores a $8 \mu\text{g L}^{-1}$ em diferentes momentos de amostragem e períodos da cultura. A presença de clorpirifós foi constatada em 99,58% das amostras do primeiro estudo. A concentração média de clorpirifós obtida nas amostras do primeiro estudo foi de $13 \mu\text{g L}^{-1}$ (Tabela 7).

No segundo estudo em milho safra foi constatado clorpirifós em amostras de escoamento superficial (24h e 48h) e percolado (24h e 48h) após a aplicação. No que se refere a escoamento superficial (24h e 48h) é possível notar redução das concentrações obtidas de acordo com o tempo de amostragem e desenvolvimento da cultura, sendo observadas as maiores concentrações nos tempos iniciais e nos primeiros DAE. Em percolado (24h e 48h) houve detecção do inseticida em diferentes tempos de amostragem e DAE (Figura 12). Cerca de 42 % das amostras obtidas no segundo estudo apresentaram presença do pesticida. Além disso, pode ser observada maior frequência de detecções em escoamento superficial. A maior concentração foi detectada em amostras de escoamento superficial 48h ($195 \mu\text{g L}^{-1}$). No entanto, em média as concentrações obtidas no segundo estudo foram inferiores a $13 \mu\text{g L}^{-1}$ (Tabela 8).

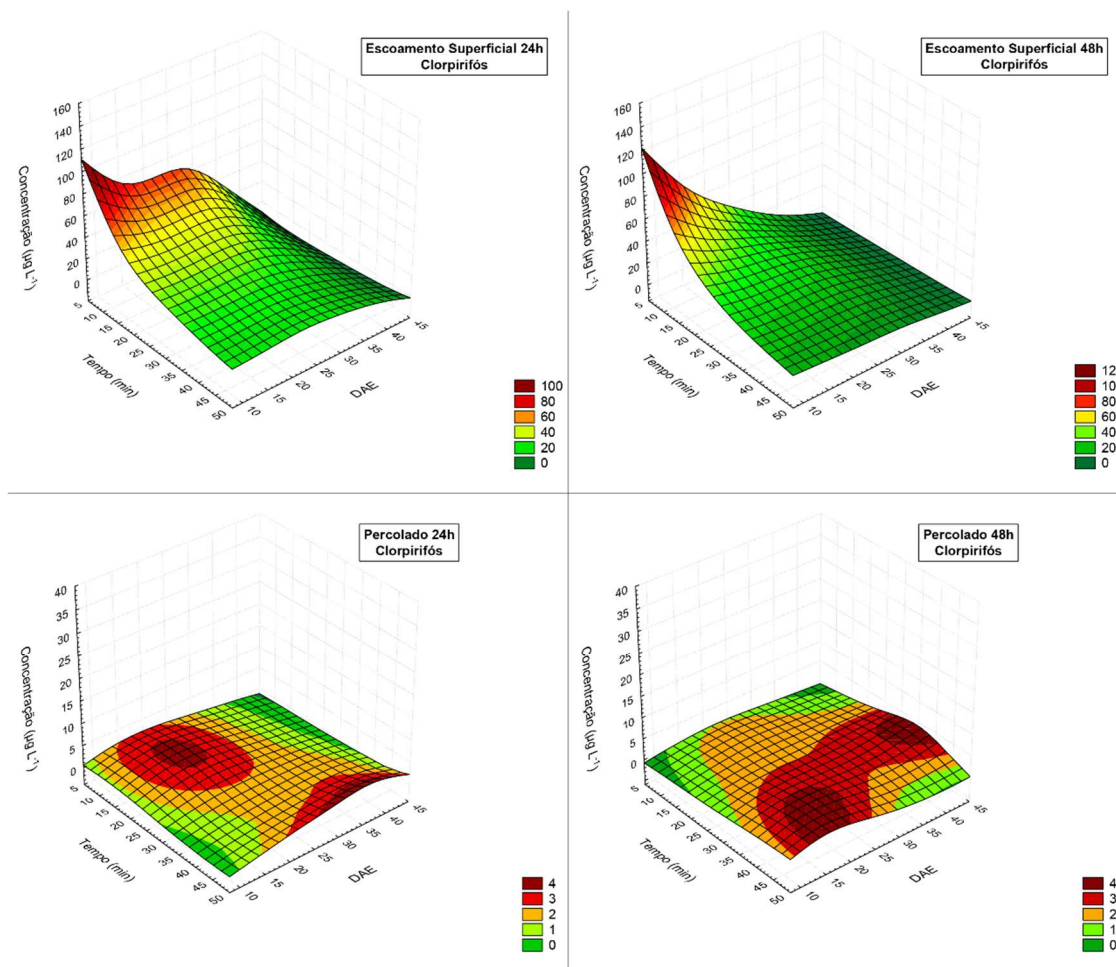


Figura 13 - Concentrações de clorpirifós em volumes de escoamento superficial e percolado obtidos em lisímetro de percolação no cultivo de milho com simulação de chuva (150 mm h^{-1}) em diferentes tempos de amostragem e diferentes estádios fenológicos da cultura (DAE) do segundo estudo. (LQ: $1,847 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$). Fonte: O Autor, 2020.

Tabela 8 - Presença de clorpirifós em amostras do segundo estudo.

	Escoamento Superficial 24h	Escoamento Superficial 48h	Percolado 24h	Percolado 48h	Geral
Concentração Média ($\mu\text{g L}^{-1}$)	26.68	19.30	1.33	1.66	12.24
Frequência de detecções (%)	70%	65%	15%	18%	42%
Máxima Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	195.47	188.50	16.54	19.00	104.88

A maior concentração de clorpirifós em condição de milho safra, foi encontrada em escoamento superficial 24h após a aplicação do pesticida. O valor obtido é de aproximadamente $379 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, sendo aproximadamente 13 X superior ao valor máximo permitido (VMP) pela Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde que é de $30 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (Brasil, 2017). O valor detectado também é superior aos limites máximos estabelecidos para detecção de clorpirifós em água potável de $0,083 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ nos EUA e $0,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ na União Europeia (EUROPEAN COMMISSION, 1998; USEPA, 2020). No entanto, a concentração média obtida em ambos estudos

em milho safra é de $13 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo inferior ao VMP na legislação brasileira, no entanto sendo aproximadamente 157 X e 130 X superior a legislação norte americana e europeia, respectivamente.

De maneira geral em condição de milho safra, a maior frequência de detecções e as maiores concentrações do pesticida, foram detectadas em amostras oriundas do escoamento superficial, conforme apresentado nas Tabelas 7 e 8, o que corrobora com a metodologia de GOSS (Tabela 1) que sugere alta mobilidade de clorpirifós em águas superficiais em função das características físicas e químicas da molécula.

No que se refere a presença de clorpirifós em escoamento superficial (24 h e 48 h) em ambos estudos em milho safra, foi constatada a redução das concentrações ao decorrer das amostragens (5-60 min) e também de acordo com os DAE. Estes resultados podem estar associados ao fechamento entrelinhas em função do desenvolvimento e crescimento das plantas de milho, o que reduz a área de solo exposta ao pesticida durante a aplicação e também reduz a intensidade com que a precipitação atinge o solo.

A maior concentração foi encontrada em amostras de escoamento superficial 24h após a aplicação no pesticida, o que sugere o transporte de clorpirifós em função de precipitações intensas pouco tempo após a aplicação do inseticida. De acordo com Boithias et al. (2014) e Norgaard et al. (2014) a intensidade das precipitações e o tempo entre a aplicação e sua ocorrência são fatores determinantes no movimento horizontal de pesticidas no solo.

O inseticida clorpirifós é comumente encontrado principalmente em águas superficiais em todo o mundo (SOUZA et al., 2020). Alguns estudos relacionados com a dinâmica do inseticida clorpirifós já foram realizados com o auxílio de lisímetros. Dores et al. (2015) avaliaram o comportamento do clorpirifós na região centro-oeste do Brasil em um Latossolo Amarelo, altos valores de K_{oc} foram obtidos para a molécula do pesticida, indicando portanto baixa mobilidade do clorpirifós no perfil do solo, desta maneira, explica-se as baixas concentrações ou ausência de clorpirifós na água proveniente do percolado.

A lixiviação do clorpirifós também foi estudada por Zuluaga et al. (2018) em um Entisol com auxílio de lisímetros, onde foi constatada a presença do pesticida no escoamento superficial e na água percolada, deste modo, ressaltando o risco de contaminação de águas superficiais pelo transporte de clorpirifós através do escoamento superficial favorecido pelas chuvas de grande volume registradas na área do estudo, como também pelo fluxo preferencial de água dentro do solo.

Menores concentrações do inseticida em amostras de percolação podem estar relacionadas aos processos de degradação aos quais a molécula está sujeita no ambiente. Dentre os principais é válido ressaltar o processo de hidrólise, cuja taxa pode apresentar aumento com a elevação do pH e da temperatura, sendo o mesmo observado em relação a fotólise (GEBREMARIAM et al., 2012).

A biodegradação é uma das principais formas de degradação desta molécula. Diversas bactérias têm sido estudadas com o objetivo de avaliar o potencial de degradação, bem como as condições ideais para que o processo ocorra. De acordo com estudos, a temperatura ideal para a degradação do clorpirifós por bactérias varia entre 30-35°C (ROKADE & MALI, 2013; CHISHTI e MUHAMMAD, 2013; JABEEN et al., 2015).

Em ambos estudos conduzidos em condição de milho safra as temperaturas observadas variaram entre 25-35°C (Tabelas 3 e 4). Isso pode haver favorecido a atuação dos microorganismos e a decomposição da molécula de clorpirifós, contribuindo para a constatação de menores concentrações de clorpirifós em percolação.

3.5 TRANSPORTE DE CLORPIRIFÓS EM MILHO SAFRINHA

As Figura 14 e 15 apresentam gráficos de superfície de resposta com o objetivo de ilustrar as concentrações de clorpirifós obtidas em 480 amostras de escoamento superficial e percolado durante as simulações de chuva e durante o desenvolvimento da cultura nos dois estudos conduzidos em milho safrinha.

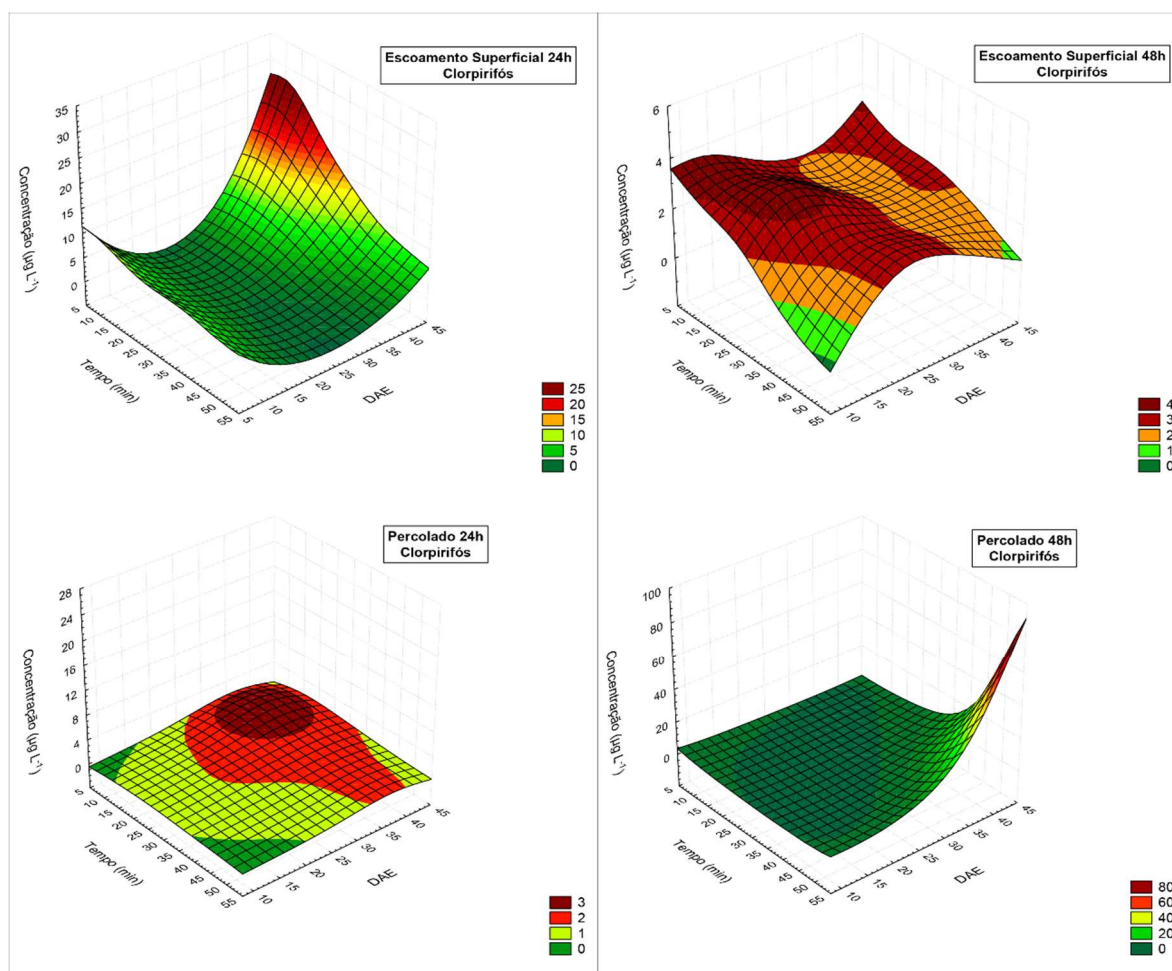


Figura 14 - Concentrações de clorpirifós em volumes de escoamento superficial e percolado obtidos em lisímetro de percolação no cultivo de milho com simulação de chuva (150 mm h^{-1}) em diferentes tempos de amostragem e diferentes estádios fenológicos da cultura (DAE) do primeiro estudo. (LQ: $1,847 \mu\text{g L}^{-1}$). Fonte: O Autor, 2020.

Tabela 9 - Presença de clorpirifós em amostras do primeiro estudo.

	Escoamento Superficial 24h	Escoamento Superficial 48h	Percolado 24h	Percolado 48h	Geral
Concentração Média ($\mu\text{g L}^{-1}$)	4.62	2.27	1.03	3.12	2.76
Frequência de detecções (%)	77%	76%	30%	40%	56%
Máxima Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	42.95	9.53	25.11	135.49	53.27

Conforme apresentado na Figura 14, no primeiro estudo em milho safrinha, foi detectada a presença de clorpirifós em escoamento superficial (24h e 48h) e percolado (24h e 48h) após a aplicação do inseticida. Em percolado 48h, foi detectada a maior concentração do inseticida ($135 \mu\text{g L}^{-1}$), sendo que em média as concentrações foram inferiores $4 \mu\text{g L}^{-1}$. No escoamento superficial foram obtidas concentrações em geral inferiores a $5 \mu\text{g L}^{-1}$, porém sendo observado maior número de detecções. A presença de clorpirifós foi constatada em 56 % das amostras do primeiro estudo, sendo que em média as amostras apresentaram concentrações inferiores a $3 \mu\text{g L}^{-1}$ (Tabela 9).

No segundo estudo foi constatado clorpirifós em amostras de escoamento superficial (24h e 48h) e percolado (24h e 48h) após a aplicação. No que se refere a escoamento superficial (24h e 48h) é possível notar redução das concentrações obtidas de acordo com o tempo de amostragem e desenvolvimento da cultura, sendo observadas as maiores concentrações nos tempos iniciais e nos primeiros DAE. Em percolado (24h e 48h) houve detecção do inseticida em diferentes tempos de amostragem e DAE (Figura 15). Pode ser notada frequência de detecções semelhante em escoamento superficial e percolado, no entanto, sendo encontrados maiores valores de clorpirifós em percolado. Cerca de 43 % das amostras obtidas no segundo estudo apresentaram presença do pesticida, sendo em média concentrações inferiores a $19 \mu\text{g L}^{-1}$. A maior concentração foi detectada em amostras de percolado 48h ($291 \mu\text{g L}^{-1}$) (Tabela 10).

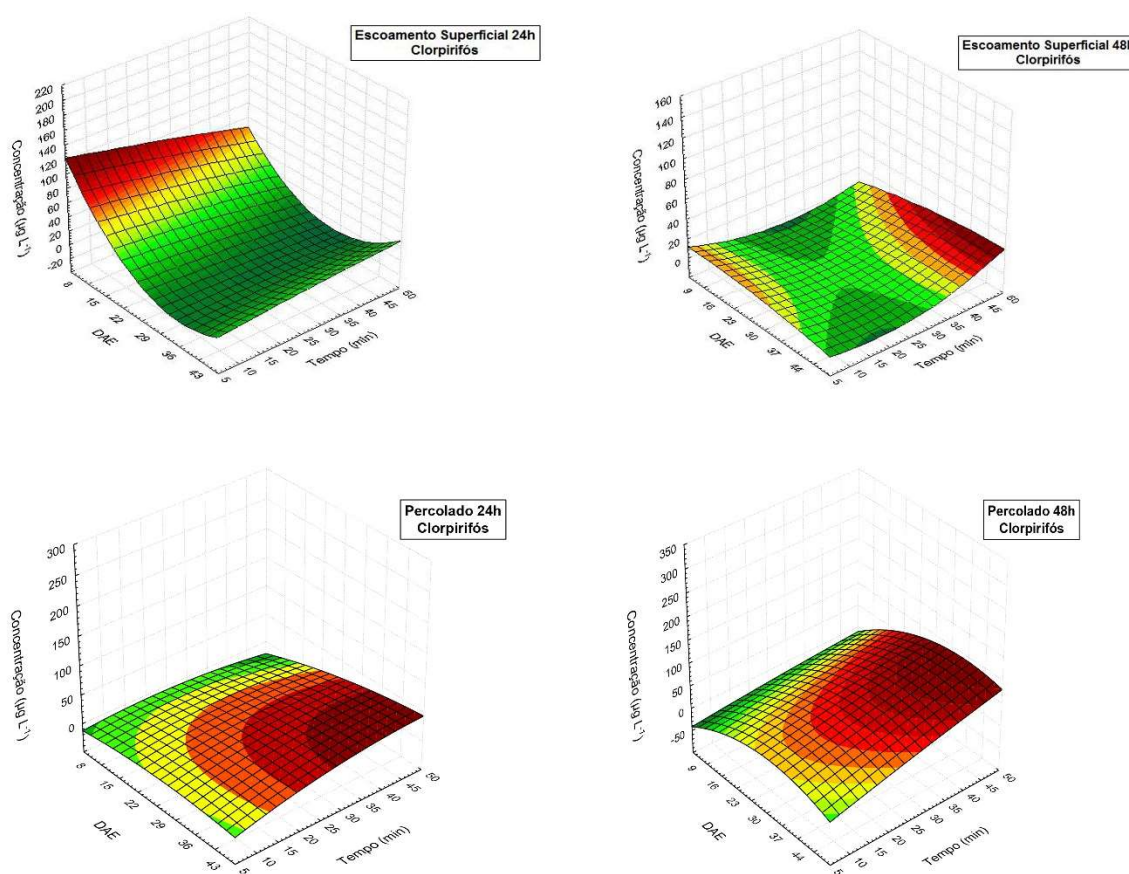


Figura 15 - Concentrações de clorpirifós em volumes de escoamento superficial e percolado obtidos em lisímetro de percolação no cultivo de milho com simulação de chuva (150 mm h^{-1}) em diferentes tempos de amostragem e diferentes estádios fenológicos da cultura (DAE) do segundo estudo. (LQ: $1,847 \mu\text{g L}^{-1}$). Fonte: O Autor, 2020.

Tabela 10 - Presença de clorpirifós em amostras do segundo estudo.

	Escoamento Superficial 24h	Escoamento Superficial 48h	Percolado 24h	Percolado 48h	Geral
Concentração Média ($\mu\text{g L}^{-1}$)	19.82	5.12	13.71	37.11	18.94
Frequência de detecções (%)	46%	46%	32%	48%	43%
Máxima Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	193.96	143.51	268.60	291.51	224.40

A maior concentração de clorpirifós em condição de milho safrinha, foi encontrada em percolado 48h após a aplicação do pesticida. O valor obtido é de aproximadamente $292 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo 9,73 X superior ao valor máximo permitido (VMP) pela Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde que é de $30 \mu\text{g L}^{-1}$ (Brasil, 2017). O valor detectado também é superior aos limites máximos estabelecidos para detecção de clorpirifós em água potável de $0,083 \mu\text{g L}^{-1}$ nos EUA e $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ na União Europeia (EUROPEAN COMMISSION, 1998; USEPA, 2020). Cabe ressaltar que a concentração média obtida nessas condições é de aproximadamente $11 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo semelhante ao obtido nos estudos em milho safrinha e inferior ao VMP na legislação brasileira, no entanto sendo aproximadamente 132X e 110X superior a legislação norte americana e europeia, respectivamente.

No entanto, a maior frequência de detecções foi verificada em amostras oriundas do escoamento superficial, conforme apresentado nas Tabelas 9 e 10. Esta dinâmica é esperada uma vez que o inseticida apresenta alto potencial de transporte em água ou associado a sedimentos conforme prevê a metodologia de GOSS (Tabela 1) que estima mobilidade moléculas pesticidas em águas superficiais em função das características físicas e químicas da molécula.

Em milho safrinha as maiores concentrações verificadas em amostras de percolação podem estar relacionadas a elevada intensidade de precipitação. De acordo com Tang et al. (2012) nessas condições o transporte do pesticida pode ocorrer por fluxo de massa por caminhos preferenciais. De maneira similar, Zuluaga et al., 2018 realizaram estudo em condições semelhantes e detectaram as maiores concentrações de clorpirifós nas camadas mais profundas do solo, o que corrobora com a hipótese de transporte preferencial em condição de precipitação intensa.

Temperaturas entre ($15-30^{\circ}\text{C}$) registradas no período de condução dos estudos em milho safrinha podem haver reduzido a sorção de clorpirifós pelo solo, conforme ilustrado na Figura 11. A redução da capacidade de sorção tem impactos consideráveis no ecossistema, influenciando na maior disponibilidade de poluentes orgânicos, elevando a concentração do pesticida na solução, o que facilita sua lixiviação (LIU et al., 2010).

Além disso, a ocorrência de temperaturas mais amenas desfavorece a atuação de microrganismos sobre a degradação da molécula (ROKADE & MALI, 2013; CHISHTI e MUHAMMAD, 2013; JABEEN et al., 2015). Estes fatores podem favorecer maior mobilidade vertical do clorpirifós no perfil do solo e corroboram com as elevadas concentrações detectadas em amostras de percolação (Figuras 14 e 15).

A mobilidade dos pesticidas, pode ser influenciada por diversos fatores edafoclimáticos. Dentre eles, fatores climáticos como precipitações e temperatura bem como fatores edáficos, como o manejo de solo adotado, classe textural, conteúdo de matéria orgânica (DELCOUR et al., 2015; NADAL et al., 2015; OTALVARO e BRIGANTE, 2017). No entanto, fenômenos como transporte preferencial podem influenciar em uma dinâmica diferente do esperado com base das interações das propriedades físicas e químicas da molécula com os fatores edafoclimáticos (Pivetz e Steenhuis, 1995), o que ressalta a importância do estudo de campo. Cabe ressaltar que este fenômeno pode explicar a detecção de clorpirifós aos 43 e 44 DAE em percolado 24 h e 48 h, mesmo após o desenvolvimento da cultura e a menor área de solo exposta ao pesticida e a chuva simulada.

De maneira geral, o transporte da molécula em cultivo de milho ocorreu principalmente por escoamento superficial nas simulações de chuva realizadas 24 h após a aplicação de clorpirifós, o que pode contribuir para a contaminação de águas superficiais. Outros estudos conduzidos nesta região e também em diferentes locais do Brasil e do mundo corroboram com esta informação, uma vez que a presença de atrazina é comumente detectada em escoamento superficial e também em amostras de águas superficiais (NOGUEIRA et al., 2012; RIZZI et al., 2019; SOUZA et al., 2020).

3.6 ÍNDICE DE GUS E MODELO DE GOSS

O uso de parâmetros, índices e modelos auxiliam no direcionamento de trabalhos de campo e análises laboratoriais. Na Tabela 1, são apresentados os resultados no que se refere ao índice de GUS, que sugere baixa mobilidade de clorpirifós em águas subterrâneas e o modelo GOSS, que indica alta possibilidade de transporte da molécula junto a água, e alta no que diz respeito ao transporte associado a sedimentos em águas superficiais.

Em condição de milho safra os dados obtidos no estudo de campo, corroboram com a tendência estimada pelo índice de GUS e modelo GOSS. De maneira simplificada ao analisar os resultados analíticos das duas safras conduzidas nesta, nota-se que foi detectada a presença de clorpirifós com maior frequência e maiores concentrações escoamento superficial em relação ao percolado, portanto, estando de acordo com a previsão dos modelos.

No entanto, em condição de milho safrinha os dados obtidos não coincidem com o esperado com base nestes parâmetros. Nos dois estudos nas condições de safrinha foi detectada maior frequência e presença de elevadas concentrações de clorpirifós em amostras de percolação, o que sugere o transporte do inseticida para águas subterrâneas (<1m de profundidade), sendo este resultado contrários ao previsto pelos modelos. Estes resultados ressaltam a importância do estudo prático no campo, uma vez que em condições reais a dinâmica da molécula pesticida pode ser distinta do sugerido por meio de modelos teóricos.

3.7 CLORPIRIFÓS EM LISÍMETROS DE SUCÇÃO

Na área da condução do trabalho, foram instalados lisímetros de sucção nas profundidades de 20, 30, 40, 50 e 60 cm. No entanto, em nenhuma destas profundidades foi detectada a presença de clorpirifós.

A ausência do pesticida nestas profundidades pode estar relacionada as interações de suas propriedades físicas e químicas com as características edáficas, bem como com a limitação do método de amostragem e detecção. Os resultados do estudo corroboram com o que foi previamente mencionado, uma vez que o pesticida é transportado principalmente por escoamento superficial ou sendo rapidamente transportado em profundidade, no entanto, apresentando pouca mobilidade vertical no solo. Estas características se devem em função de características físicas e químicas da molécula como: baixa solubilidade em água, alto coeficiente de sorção ao solo (K_{oc}) e alto coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) (Tabela 1).

Além disso, em função das características da molécula grande parte do ingrediente ativo também pode ter sofrido processo de retenção, em decorrência da composição argilosa do solo e do teor de matéria orgânica (Tabela 3 e 5). Por se tratar de um Latossolo argiloso de característica homogênea ao longo do perfil do solo, grande parte do pesticida pode ser sofrido sorção à fração mineral do solo, uma vez que a capacidade de retenção de clorpirifós pelo solo foi bastante similar entre os tratamentos com matéria orgânica e sem matéria orgânica, sugerindo interação entre o inseticida e a fração mineral do solo (Figura 11).

3.8 PERSISTÊNCIA DE CLORPIRIFÓS EM MILHO SAFRA E SAFRINHA

Previamente à colheita da cultura foi realizada simulação de chuva afim de avaliar a eventual persistência clorpirifós e a possibilidade de contaminação de águas superficiais e subterrâneas.

Na Tabela 11, são apresentados os valores obtidos para escoamento superficial e percolado nos dois estudos realizados em milho safra e safrinha, respectivamente.

Tabela 11 - Persistência clorpirifós em escoamento superficial e percolado nos estudos realizados após 120 DAE e 80 dias após a última aplicação em milho safra e safrinha.

Tempo de amostragem (min)	1ª Estudo		2ª Estudo	
	E.Superficial	Percolado	E.Superficial	Percolado
5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
10	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
15	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
20	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
25	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
30	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
35	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
40	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
45	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
50	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
55	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
60	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

Limites de quantificação (LQ): 1,847 $\mu\text{g L}^{-1}$

Não foi detectada a presença de clorpirifós em amostras de percolação ou escoamento superficial em nenhum dos tempos de amostragem após 120 DAE e 80 dias após a última aplicação em milho safra e safrinha, conforme apresentado na Tabela 11. Esta dinâmica do inseticida é esperada uma vez que a molécula apresenta tempo de meia vida (DT_{50}) à hidrólise de aproximadamente 50 dias e (DT_{50}) solo de cerca de 120 dias (Tabela 1), sendo o período de degradação do pesticida dependente de diversos fatores.

A persistência do clorpirifós no solo pode variar de acordo com fatores ambientais, tipo de ecossistema, e modo de aplicação (WATTS, 2012). Normalmente a molécula se mantém por mais tempo em solos orgânicos do que em solos minerais (GEBREMARIAM et al., 2012).

Estudos relatam que a dissipação do inseticida em condições tropicais, semelhantes à do presente estudo pode ser mais rápida quando comparada a condição de regiões temperadas. A meia vida da molécula nestas condições pode variar de 0,6-0,8 a 1,5 dias (LAABS et al., 2002; DORES et al., 2016) enquanto em condição temperada esses valores são superiores (SOLOMON et al., 2014), o que sugere a maior persistência do pesticida em condição de temperatura mais amena, conforme observado por meio da detecção de elevadas concentrações do inseticida nas amostras de percolação nos estudos em milho safrinha (Figuras 14 e 15) enquanto em milho safra o pesticida é rapidamente transportado principalmente por escoamento superficial.

Estes fatores corroboram com a ausência do inseticida em amostras de percolação e escoamento superficial 80 dias após a última aplicação. Em estudo realizado por DORES et al. 2016 após 16 dias da aplicação apenas 1,6% da concentração de clorpirifós permanecia no solo. No presente estudo, após 120 DAE da cultura do milho e 80 dias após a última aplicação em condição

de safrinha e safra os valores detectados foram inferiores ao limite de quantificação, o que sugere que após este período quantidades inferiores a $1,847 \mu\text{g L}^{-1}$ do pesticida aplicado poderiam ser transportadas para águas superficiais ou subterrâneas.

Em síntese a mobilidade e o risco de contaminação de clorpirifós nas condições avaliadas no presente estudo estão relacionadas principalmente ao transporte do inseticida associado aos sedimentos em águas superficiais ou adsorvido à fração mineral do solo, conforme previsto pelos modelos de GUS e GOSS. A mobilidade vertical do pesticida está associada possivelmente à elevada intensidade de precipitação e a ocorrência de transporte preferencial no perfil do solo, sendo estes eventos não considerados em modelos teóricos, ressaltando a importância do estudo conduzidos no campo, semelhante ao observado em outros estudos (GAMA et al., 2013; ZULUAGA et al., 2018; SOUZA et al., 2020).

4. CONCLUSÃO

De maneira geral foram verificadas maiores concentrações e maior número de detecções em amostras de escoamento superficial das simulações de chuva realizadas 24h após a aplicação do inseticida. O transporte de clorpirifós ocorreu principalmente por escoamento superficial, no entanto, apresentando também mobilidade vertical no solo. Os resultados advertem sobre o risco de contaminação de águas superficiais principalmente em eventos de precipitação intensa em um curto intervalo de tempo após a aplicação da molécula, além disso, ressaltam a importância da implementação de técnicas de conservação do solo, como o sistema de plantio direto que poderia corroborar para redução da possibilidade de contaminação de águas superficiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGOSTINI, M. G.; ROESLER, I.; BONETTO, C.; RONCO, A. E.; BILENCA, D. Pesticides in the real world: The consequences of GMO-based intensive agriculture on native amphibians. **Biological Conservation**, v. 241, p. 108355, 2020.

ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Atrazina**. 2016. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2779098/CONSULTA+PÚBLICA+N+177+GGTOX.pdf/119bbb8e-5285-4035-ac69-4c8c40892138>>. Acesso em 29 Set 2019.

BERGSTROM, L. Use of lysimeters to estimate leaching of pesticides in agricultural soils. **Environmental Pollution**, v. 67, n. 4, p. 325-347, 1990.

BOITHIAS, L.; SAUVAGE, S.; SRINIVASAN, R.; LECCIA, O.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. Application date as a controlling factor of pesticide transfers to surface water during runoff events. **Catena**, v. 119, p. 97-103, 2014.

CARAZO-ROJAS, E.; PÉREZ-ROJAS, G.; PÉREZ-VILLANUEVA, M.; CHINCHILLA-SOTO, C.; CHIN-PAMPILLO, J. S.; AGUILAR-MORA, P.; ALPÍZAR-MARÍN, M.; MASÍS-MORA, M.; RODRÍGUEZ, RODRÍGUEZ, C. E.; VRYZAS, Z. Pesticide monitoring and ecotoxicological risk assessment in surface water bodies and sediments of a tropical agro-ecosystem. **Environmental Pollution**, v. 241, p. 800-809, 2018.

CASTRO, M. V. L.; NAVES, M. M. V.; OLIVEIRA, J. P.; FROES, L. O. Rendimento industrial e composição química de milho de alta qualidade proteica em relação a híbridos comerciais. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 39, n. 3, p. 233-242, 2009.

CHISHTI, Z.; ARSHAD, M. Growth linked biodegradation of chlorpyrifos by *Agrobacterium* and *Enterobacter* spp. **International Journal of Agriculture & Biology**, v. 15, n. 1, 2013.

CLAESSEN, M. E. C. **Manual de Métodos de Análise de Solo**, 2. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPq, 1997.

CONAB. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da Safra Brasileira de Grãos, v. 7 - Safra 2019/20 - Oitavo Levantamento**. 2020. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos/boletim-da-safra-de-graos/item/download/31816_8205b9f47c0cc1c35be2d0a2cc5c7322>. Acesso em 15 Jul 2020.

DELCOUR, I.; SPANOGHE, P.; UYTENDAELE, M. Literature review: Impact of climate change on pesticide use. **Food Research International**, v. 68, p. 7-15, 2015.

DORES, E. F. G. C.; SPADOTTO, C. A.; WEBER, O. L. S.; VILLA, R. D.; VECCHIATO, A. B.; PINTO, A. A. Environmental behavior of chlorpyrifos and endosulfan in a tropical soil in central Brazil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 64, n. 20, p. 3942-3948, 2016.

EUROPEAN COMMISSION. **Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the Quality of Water Intended for Human Consumption**. 1998. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:31998L0083>>. Acesso em 2 Mar 2020.

FAO. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **FAOSTAT Statistical Database**. 2020. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/RP/visualize>>. Acesso em 4 Jun 2020.

FERREIRA, D. F. Sisvar: a Guide for its Bootstrap procedures in multiple comparisons. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 38, n. 2, p. 109-112, 2014.

FREUNDLICH, H.M.F. Over the adsorption in solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385 – 471, 1906.

GAMA, A. F.; OLIVEIRA, A. H. B.; CAVALCANTE, R. M. Inventário de agrotóxicos e risco de contaminação química dos recursos hídricos no semiárido cearense. **Química Nova**, v. 36, n. 3, p. 462-467, 2013.

GARCÍA, A. V.; VICIANA, M. S.; PRADAS, E. G.; SÁNCHEZ, M. V. Adsorption of chlorpyrifos on Almería soils. **Science of The Total Environment**, v. 123, p. 541-549, 1992.

GEBREMARIAM, S. Y.; BEUTEL, M. W.; YONGE, D. R.; FLURY, M.; HARSH, J. B. **Adsorption and Desorption of Chlorpyrifos to Soils and Sediments**. In: WHITACRE, D. M. (Ed.), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Springer, p. 123-175, 2012.

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

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

INMET. INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA. **Dados Meteorológicos: Tabela de dados das estações. Estação: Marechal Cândido Rondon**. 2020. Disponível em: <<https://tempo.inmet.gov.br/TabelaEstacoes/A820>>. Acesso em 15 Jun 2020.

JABEEN, H.; IQBAL, S.; ANWAR, S. Biodegradation of chlorpyrifos and 3, 5, 6-trichloro-2-pyridinol by a novel rhizobial strain *Mesorhizobium* sp. HN3. **Water and Environment Journal**, v. 29, n. 1, p. 151-160, 2015.

KEESSTRA, S. D.; GEISSEN, V.; MOOSE, K.; PIIRANEN, S.; SCUDIERO, E.; LEISTRA, M.; VAN SCHAIK, L. Soil as a filter for groundwater quality. **Current Opinion in Environmental Sustainability**, v. 4, n. 5, p. 507-516, 2012.

KOLUPAEVA, V. N.; KOKOREVA, A. A.; BELIK, A. A.; PLETENEV, P. A. Study of the behavior of the new insecticide cyantraniliprole in large lysimeters of the Moscow State University. **Open Agriculture**, v. 4, n. 1, p. 599-607, 2019.

LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A.; ZECH, W. Fate of pesticides in tropical soils of Brazil under field conditions. **Journal of Environmental Quality**, v. 31, n. 1, p. 256-268, 2002.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LIMA, E.C., HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A., MORENO-PIRAJÁN, J.C., ANASTOPOULOS, I. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal Molecular Liquids**, v. 273, p. 425-434, 2019.

LI, A. J.; MARTINEZ-MORAL, M. P.; KANNAN, K. Temporal variability in urinary pesticide concentrations in repeated-spot and first-morning-void samples and its association with oxidative stress in healthy individuals. **Environment international**, v. 130, p. 104904, 2019.

LIU, Y.; XU, Z.; WU, X.; GUI, W.; ZHU, G. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1-3, p. 462-468, 2010.

LOPES, M. N. T.; NETTO, P. T.; LOURENCETTI, C.; MARCHI, M. R. R.; RIBEIRO, M. L. Validação e aplicação de método para análise de pesticidas em água para consumo humano de Dourados (MS) por CLAE/UV e CG/DTE. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 21, p. 103-116, 2011.

MAPA. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários (AGROFIT)**. 2016. Disponível em: <http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em 29 Abr 2019.

MACHADO, A. V. A.; POTIN, D. M.; TORRES, J. B.; TORRES, C. S. A. S. Selective insecticides secure natural enemies action in cotton pest management. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 184, p. 109669, 2019.

MANAHAN, S. E. **Toxicological Chemistry and Biochemistry**, 3. ed. Boca Raton: CRS Press, 2003.

MEYER, L. D.; HARMON, W. C. Multiple-intensity rainfall simulator for erosion research on row sideslopes. **Transactions of the ASAE**, v. 22, n. 1, p. 100-103, 1979.

MÖHRING, N.; INGOLD, K.; KUDSK, P.; MARTIN-LAURENT, F.; NIGGLI, U.; SIEGRIST, M.; STUDER, B.; WALTER, A.; FINGER, R. Pathways for advancing pesticide policies. **Nature Food**, v. 1, n. 9, p. 535-540, 2020.

NADAL, M.; MARQUÈS, M.; MARI, M.; DOMINGO, J. L. Climate change and environmental concentrations of POPs: A review. **Environmental Research**, v. 143, p. 177-185, 2015.

NOGUEIRA, EN.; DORES, EF.; PINTO, AA.; AMORIM, RS.; RIBEIRO, ML.; LOURENCETTI, C. Pesticidas usados atualmente em matrizes de água no Centro-Oeste do Brasil. **Jornal da Sociedade Brasileira de Química**, v. 23, p. 1476-1487, 2012.

NORGAARD, T.; MOLDRUP, P.; FERRÉ, T. P. A.; OLSEN, P.; ROSENBOM, A. E.; DE JONGE, L. W. Leaching of glyphosate and aminomethylphosphonic acid from an agricultural field over a twelve-year period. **Vadose Zone Journal**, v. 13, n. 10, p. 1-18, 2014.

OLIVEIRA, M. F.; BRIGHENTI, A. M. **Comportamento dos Herbicidas no Ambiente**. In: OLIVEIRA JR., R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. (Eds.), *Biologia e manejo de plantas daninhas*. Omnipax, p. 263-304, 2011.

OLIVEIRA, D. L. Solos uma questão de sustentabilidade. **Gestão e Tecnologia**, v. 2, n. 3, p. 30-42, 2010.

OTALVARO, J. O.; BRIGANTE, M. Interaction of pesticides with natural and synthetic solids. Evaluation in dynamic and equilibrium conditions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 7, p. 6707-6719, 2018.

PAVAN, M. A. **Manual de análise química de solo e controle de qualidade**, 1. ed. Londrina: IAPAR, 1992.

PIGNATI, W. A.; LIMA, F. A. N. S.; LARA, S. S.; CORREA, M. L. M.; BARBOSA, J. R.; LEÃO, L. H. C.; PIGNATTI, M.G. Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 22, p. 3281-3293, 2017.

PINHEIRO, A.; MORAES, J. C. S.; SILVA, M. R. Pesticidas no perfil de solos em áreas de plantação de cebolas em Ituporanga, SC. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 5, p. 533-538, 2011.

PIVETZ, B. E.; STEENHUIS, T.S. Soil Matrix and Macropore Biodegradation of 2,4-D. **Journal of Environmental Quality**, v. 24, n. 4, p. 564-570, 1995.

QUEIROZ, G. M. P.; SILVA, M. R.; BIANCO, R. J. F.; PINHEIRO, A.; KAUFMANN, V. Transporte de glifosato pelo escoamento superficial e por lixiviação em um solo agrícola. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 190-195, 2011.

RAGNARSDOTTIR, K. V. Environmental fate and toxicology of organophosphate pesticides. **Journal of the Geological Society**, v. 157, n. 4, p. 859-876, 2000.

RENAUD, F. G.; BROWN, C. D.; FRYER, C. J.; WALKER, A. A lysimeter experiment to investigate temporal changes in the availability of pesticide residues for leaching. **Environmental Pollution**, v. 131, n. 1, p. 81-91, 2004.

RICHARD, C.; CANONICA, S. **Aquatic Phototransformation of Organic Contaminants Induced by Coloured Dissolved Natural Organic Matter**. In: BOULE, P.; BAHNEMANN, D. W.; ROBERTSON, P. K. J. (Eds.), *Environmental Photochemistry Part II*. Springer, p. 299-323, 2005.

RIZZI, C.; FINIZIO, A.; MAGGI, V.; VILLA, S. Spatial-temporal analysis and risk characterisation of pesticides in Alpine glacial streams. **Environmental Pollution**, v. 248, p. 659-666, 2019.

ROKADE, K. B.; MALI, G. V. Biodegradation of chlorpyrifos by *Pseudomonas desmolyticum* NCIM 2112. **International Journal of Pharma and Bio Sciences**, v. 4, n. 2, p. 609-616, 2013.

ROLIM, J. I. M.; NICOLAU, F. E. A.; MOTA, A. M. D.; PINTO, A. A.; CAMARA, F. T. Desenvolvimento e produtividade do milho em sistema plantio direto no cariri cearense. **Revista Engenharia na Agricultura**, v. 27, n. 2, p. 122-131, 2019.

SANTOS, H.G.; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C.; OLIVEIRA, V. A.; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A.; CUNHA, T. J. F.; OLIVEIRA, J. B. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**, 3. ed. Brasília: Embrapa, 2013.

SBCS. SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO. **Manual de adubação e calagem para o estado do Paraná**, 1. ed. Curitiba, SBCS/NEPAR, 2017.

SCHUHMANN, A.; KLAMMLER, G.; WEISS, S.; GANS, O.; FANK, J.; HABERHAUER, G.; GERZABEK, M. H. Degradation and leaching of bentazone, terbuthylazine and S-metolachlor and some of their metabolites: A long-term lysimeter experiment. **Plant, Soil and Environment**, v. 65, n. 5, p. 273-281, 2019.

SOLOMON, K. R.; WILLIAMS, W. M.; MACKAY, D.; PURDY, J.; GIDDINGS, J. M.; GIESY, J. P. **Properties and Uses of Chlorpyrifos in the United States**. In: GIESY, J. P.; SOLOMON, K. R. (Eds.), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Springer, p. 13-34, 2014.

SOUZA, R. M.; SEIBERT, D.; QUESADA, H. B.; BASSETTI, F. J.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; BERGAMASCO, R. Occurrence, impacts and general aspects of pesticides in surface water: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 135, p. 22-37, 2020.

STEFFENS, K.; LARSBO, M.; MOEYS, J.; JARVIS, N.; LEWAN, E. Predicting pesticide leaching under climate change: Importance of model structure and parameter uncertainty. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 172, p. 24-34, 2013.

TANG, X.; ZHU, B.; KATOU, H. A review of rapid transport of pesticides from sloping farmland to surface waters: Processes and mitigation strategies. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, n. 3, p. 351-361, 2012.

TEIXEIRA, P.C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. **Manual de Métodos de Análise de Solo**, 3. ed. Brasília: Embrapa, 2017.

TIRYAKI, O.; TEMUR, C. The fate of pesticide in the environment. **Journal of Biological and Environmental Sciences**, v. 4, n. 10, p. 29-38, 2010.

USEPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 8141B**. 2007. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/8141b.pdf>>. Acesso em 5 Mar 2018.

USEPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Pesticides**. 2020. Disponível em: <<http://www.epa.gov/pesticides/about/index.htm>>. Acesso em 7 Out 2020

VAGI, M. C.; PETSAS, A. S.; KOSTOPOULOU, M. N.; LEKKAS, T. D. Adsorption and desorption processes of the organophosphorus pesticides, dimethoate and fenthion, onto three Greek agricultural soils. **International Journal of Environmental and Analytical Chemistry**, v. 90, n. 3-6, p. 369-389, 2010.

VRYZAS, Z.; RAMWELL, C.; SANS, C. Pesticide prioritization approaches and limitations in environmental monitoring studies: From Europe to Latin America and the Caribbean. **Environment International**, v. 143, p. 105917, 2020.

WATTS, M. **Chlorpyrifos as a possible global POP**. 2012. Disponível em: <https://www.pan-europe.info/old/News/PR/121009_Chlorpyrifos_as_POP_final.pdf>. Acesso em 8 Set 2020.

ZHANG, C.; HU, R.; SHI, G.; JIN, Y.; ROBSON, M. G.; HUANG, X. Overuse or underuse? An observation of pesticide use in China. **Science of The Total Environment**, v. 538, p. 1-6, 2015.

ZULUAGA, S. C.; CONTRERAS, C. D. R.; RAMÍREZ, J. C. T.; NARVÁEZ, J. F.; CÓRDOBA, C. A. L.; PÉREZ, F. J. M. Potencial de lixiviación del Clorpirifos en un Entisol colombiano. **Revista Escuela de Ingeniería de Antioquia**, v. 15, n. 29, p. 47-58, 2018.

CAPÍTULO IV: CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente projeto, visou caracterizar criteriosamente e imparcialmente a dinâmica das moléculas de atrazina e clorpirifós na cultura do milho com o objetivo de contribuir com informações sobre o destino destas substâncias após sua inserção no meio ambiente.

No decorrer do estudo foi possível verificar que o desenvolvimento da cultura pode influenciar na mobilidade de ambos os pesticidas. Além disso foi possível identificar diferença na dinâmica destes ingredientes ativos em função do período de cultivo do milho.

De maneira geral, foi verificada a possibilidade de transporte de atrazina e clorpirifós em escoamento superficial e percolado na cultura do milho em condição de precipitação intensa, evidenciando a possibilidade de contaminação de águas superficiais e subterrâneas sob estas condições. Além disso, foi verificada maior frequência de detecção de clorpirifós em relação à atrazina. As maiores concentrações obtidas para ambas moléculas foram superiores ao valor máximo permitido pelas legislações brasileira, norte americana e europeia no que diz respeito à água potável.

Ao que diz respeito a questões agronômicas e ambientais, estas informações possibilitam elaboração de estratégia em relação ao momento de aplicação, uma vez que os dados obtidos no estudo alertam para maior risco de contaminação de águas superficiais por atrazina e clorpirifós em decorrência de precipitações intensas em um curto período de tempo após a aplicação dos pesticidas.

Os resultados obtidos no estudo corroboram com os modelos teóricos de GUS e GOSS. Porém a dinâmica de moléculas pesticidas prevista por meio destes métodos não considera determinados fatores existentes em condição de estudo de campo, o que justifica a constatação de resultados divergentes do previsto por estes modelos. Estes dados evidenciam a necessidade da condução de estudos de campo, além da importância da utilização de lisímetros de percolação para esta finalidade.

Por fim, verifica-se que a aplicabilidade deste estudo pode complementar resultados já existentes, uma vez que a relação de moléculas pesticidas com as condições edafoclimáticas dependem de inúmeras combinações. Além disso, novos estudos com menores intensidades de precipitação são fundamentais para determinar o limite de risco de contaminação em função da intensidade precipitada.

Trabalhos sob outras condições ambientais e de solo são importantes para complementar o conhecimento em relação à dinâmica e mobilidade de moléculas pesticidas. Vale ressaltar que

estudos futuros avaliando a dinâmica destas e outras moléculas em diferentes culturas agrícolas podem contribuir muito para tomada de decisão no campo e redução da possibilidade de contaminação ambiental.