

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CAMPUS DE MARECHAL CÂNDIDO RONDON**

ELIO CONRADI JUNIOR

**DINÂMICA DE MOLÉCULAS PESTICIDAS EM LISÍMETRO CULTIVADO
COM MILHO (*Zea mays* L.) EM SISTEMA DE SUCESSÃO DE CULTURAS**

**MARECHAL CÂNDIDO RONDON – PARANÁ
2023**

ELIO CONRADI JUNIOR

**DINÂMICA DE MOLÉCULAS PESTICIDAS EM LISÍMETRO CULTIVADO
COM MILHO (*Zea mays* L.) EM SISTEMA DE SUCESSÃO DE CULTURAS**

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

Orientador: Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Jr.

Coorientador: Dr. Alessandro Lucca Braccini

MARECHAL CÂNDIDO RONDON – PARANÁ

2023

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

CONRADI JUNIOR, ELIO
DINÂMICA DE MOLÉCULAS PESTICIDAS EM LISÍMETRO CULTIVADO
COM MILHO (Zea mays L.) EM SISTEMA DE SUCESSÃO DE CULTURAS
/ ELIO CONRADI JUNIOR; orientador Affonso Celso Gonçalves
Junior; coorientador Alessandro Lucca Braccini. -- Marechal
Cândido Rondon, 2023.
183 p.

Tese (Doutorado Campus de Marechal Cândido Rondon) --
Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Ciências
Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Agronomia, 2023.

1. Contaminação ambiental. 2. Defensivos agrícolas. 3.
Sorção. 4. Lixiviação. I. Celso Gonçalves Junior, Affonso,
orient. II. Lucca Braccini, Alessandro, coorient. III.
Título.



unioeste

Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Campus de Marechal Cândido Rondon - CNPJ 78680337/0003-48
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.

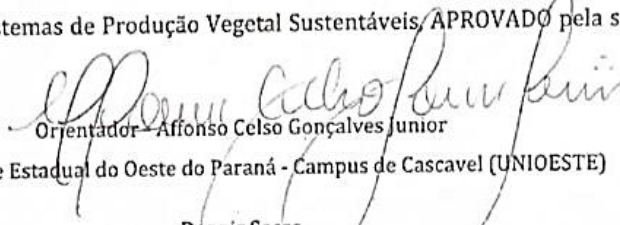


PARANÁ
GOVERNO DO ESTADO

ELIO CONRADI JUNIOR

Dinâmica de moléculas pesticidas em lisímetro cultivado com milho (*Zea mays* L.) em sistema de sucessão de culturas

Tese apresentada à distância, de forma síncrona e por videoconferência, conforme Resolução nº 052/2020 – CEPE e Instrução de Serviços 001/2023 – PRPPG, ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutor 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 Cascavel (UNIOESTE)

Deonir Secco

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

Silvia Renata Machado Coelho

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

Daniel Schwantes

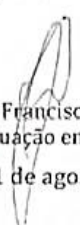
Pontifícia Universidade Católica do Chile (PUC-Chile)

César Ricardo Teixeira Tarley

Universidade Estadual de Londrina - UEL (UEL)

Angélica de Fátima Bortolato Piccioli

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


Vandeir Francisco Guimarães
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Agronomia
Marechal Cândido Rondon, 11 de agosto de 2023

***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

A minha companheira Lays pelo apoio, carinho, atenção, compreensão e parceria em todos os momentos.

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 exemplos e fonte de motivação em minha vida.

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

Ao amigo Dr. Daniel Schwantes pela amizade, paciência e parceria, sempre auxiliando em todos os momentos.

A todos os amigos do Grupo de Estudos em Solos e Meio Ambiente – GESOMA: Toto, Emer, Ziemmer, Zenni, Vini, Gustavo pelo auxílio, colaboração, amizade e parceria em todos os momentos a longo de vários anos de GESOMA.

Ao CNPq 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 doutorado.

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

***“Pensar é o trabalho mais difícil que existe. Talvez por isso tão poucos se dediquem a ele.”
(Henry Ford)***

RESUMO

CONRADI JR., Elio. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, agosto de 2023. **Dinâmica de moléculas pesticidas em lisímetro cultivado com milho (*Zea mays* L.) em sistema de sucessão de culturas.** Orientador: Dr. Affonso Celso Gonçalves Jr. Coorientador: Dr. Alessandro Lucca Braccini.

Após sua inserção no ambiente, as moléculas pesticidas estão sujeitas à diferentes processos que podem influenciar no destino destas substâncias em diferentes compartimentos ambientais. Neste contexto, estudos sobre as interações moleculares de defensivos agrícolas utilizados na agricultura em diferentes culturas sob distintas condições edafoclimáticas são importantes para avaliação de possíveis problemas ambientais originados em função da utilização e aplicação dessas substâncias. Desta forma, o objetivo deste estudo foi avaliar o transporte de defensivos agrícolas e sua distribuição ambiental nas condições edafoclimáticas de Marechal Cândido Rondon, estado do Paraná, por meio de determinação do escoamento superficial e percolação do herbicida atrazina e do inseticida tiametoxam na cultura do milho, em Latossolo Vermelho. Por se tratar de um estudo ambiental, o trabalho de campo foi conduzido durante um ano agrícola (2020/2021), com o cultivo de uma safra de milho, inserido no sistema de sucessão de culturas (soja/milho), sendo avaliada a concentração das moléculas em diferentes matrizes (solo, planta e água) e a possibilidade de contaminação de águas superficiais e subterrâneas. Para isso, foi utilizado um lisímetro de percolação com uma amostra indeformada de solo (1 m³). O transporte de atrazina e tiametoxam foi avaliado sob a influência da precipitação simulada (150 mm h⁻¹), 24 e 48 h após a pulverização dos pesticidas, realizada 17 dias após a emergência do milho, sendo adotadas dose e número de aplicações de acordo com as recomendações técnicas dos respectivos produtos comerciais. Em laboratório, foi realizada caracterização granulométrica e química no solo, bem como estudos de sorção e dissipação do inseticida e avaliação de atributos físicos e químicos nos volumes de água de escoamento superficial e percolado. As determinações do pesticida foram realizadas por cromatografia líquida de ultra performance com detector de arranjo de diodos (UPLC-DAD). As isotermas não lineares de Freundlich apresentaram um excelente ajuste na descrição da sorção de atrazina em um Latossolo Vermelho. O teor de matéria orgânica no solo tem influência no processo sortivo, no entanto a temperatura exerce pouca importância na retenção do herbicida. A meia-vida ($T_{1/2}$) da atrazina em solo sob

condições controladas indica um pesticida não persistente, com 8,82 dias. No entanto, o herbicida pode persistir em camadas profundas do solo por mais de 76 dias após a pulverização. Quando chuvas de alta intensidade ocorrem 24 horas após a aplicação, grandes proporções de atrazina são perdidas por escoamento nos primeiros 20 minutos de chuva. Ao mesmo tempo, perdas significativamente inferiores são observadas quando a precipitação ocorre 48 h após a pulverização. Eventos de chuva 24 h após a aplicação de atrazina podem causar perdas de até 84% nas folhas do milho e 94% no solo. No estudo de sorção envolvendo o inseticida tiametoxam em Latossolo Vermelho, foi obtido bom ajuste para isotermas não-lineares de Freundlich. O tiametoxam apresenta baixa capacidade sorviva com valores de K_f variando 0,587 e 1,385. Além disso, são observados valores de $1/n$ próximos a 1, o que sugere que o pesticida é adsorvido aos colóides do solo de maneira irreversível nas amostras de solo calcinado e não-calcinado. Os óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio presentes no Latossolo Vermelho apresentam grande relevância na retenção do pesticida, seguidos pelo conteúdo de matéria orgânica do solo. Apesar de variações na média sorvida e valores de K_f , o aumento da temperatura do sistema pouco interfere no processo sorvivo em amostras de solo com ou sem matéria orgânica. O estudo mostra que em função da sorção do tiametoxam à camada superficial do solo, e o curto tempo de meia vida da molécula em solo e plantas (não-persistente), pode haver redução do risco de contaminação ambiental. Os resultados indicam baixa possibilidade de contaminação de águas superficiais ou subterrâneas nas condições estudadas (pulverização de acordo com as recomendações agronômicas), mesmo em condição de precipitação intensa 24 e 48 h após a pulverização do inseticida na cultura do milho. Práticas agronômicas conservacionistas que protejam o solo, principalmente nos períodos iniciais do cultivo do milho são fundamentais para redução do processo erosivo, visando mitigar a perda de solo e a possibilidade de contaminação de recursos hídricos por atrazina e tiametoxam via escoamento superficial.

Palavras-chave: Contaminação ambiental; defensivos agrícolas, sorção; lixiviação.

ABSTRACT

CONRADI JR., E. **Dynamics of pesticide molecules in lysimeters cultivated with corn (*Zea mays* L.) in a crop succession system.** Marechal Cândido Rondon, 2023. Doctor thesis (Doctor in Agronomy) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

After their insertion into the environment, pesticide molecules are subject to different processes that can influence the fate of these substances in different environmental compartments. In this context, studies on the molecular interactions of pesticides used in agriculture in different crops under different edaphoclimatic conditions are important for assessing possible environmental problems arising from the use and application of these substances. Thus, the objective of this study was to evaluate the transport of pesticides and their environmental distribution in the edaphoclimatic conditions of Marechal Cândido Rondon, state of Paraná, by determining the surface runoff and percolation of the herbicide atrazine and the insecticide thiamethoxam in the corn crop, in Red Latosol. As this is an environmental study, the field work was carried out during an agricultural year (2020/2021), with the cultivation of a corn crop, inserted in the crop succession system (soybean/corn), and the concentration of molecules in different matrices (soil, plant and water) and the possibility of contamination of surface and groundwater. For this, a percolation lysimeter was used with an undisturbed soil sample (1 m³).

The transport of atrazine and thiamethoxam was evaluated under the influence of simulated precipitation (150 mm h⁻¹), 24 and 48 h after pesticide spraying, carried out 17 days after corn emergence, adopting dose and number of applications according to with the technical recommendations of the respective commercial products. In the laboratory, granulometric and chemical characterization of the soil was carried out, as well as studies of sorption and dissipation of the insecticide and evaluation of physical and chemical attributes in the volumes of surface runoff and percolated water. Pesticide determinations were performed by ultra performance liquid chromatography with diode array detector (UPLC-DAD). Nonlinear Freundlich isotherms showed an excellent fit in the description of atrazine sorption in an Oxisol. The organic matter content in the soil influences the sorption process, however the temperature has little importance in the retention of the herbicide. The half-life (T_{1/2}) of atrazine in soil under controlled conditions indicates a non-persistent pesticide, with 8.82 days. However, the herbicide can persist in deep soil layers for more than 76 days after spraying. When heavy rainfall occurs 24 hours after application, large proportions of atrazine are lost to runoff within the first 20 minutes of

rainfall. At the same time, significantly lower losses are observed when precipitation occurs 48 h after spraying. Rain events 24 h after atrazine application can cause losses of up to 84% in maize leaves and 94% in soil. In the sorption study involving the insecticide thiamethoxam in an Oxisol, a good fit was obtained for non-linear Freundlich isotherms. Thiamethoxam has low sorption capacity with K_f values ranging from 0.587 to 1.385. Furthermore, values of $1/n$ close to 1 are observed, which suggests that the pesticide is irreversibly adsorbed to soil colloids in calcined and non-calcined soil samples. The oxides and hydroxides of iron and aluminum present in the Red Latosol are of great importance in the retention of the pesticide, followed by the content of organic matter in the soil. Despite variations in the average sorbed and K_f values, increasing the system temperature has little effect on the sorption process in soil samples with or without organic matter. The study shows that due to the sorption of thiamethoxam to the surface layer of the soil, and the short half-life of the molecule in soil and plants (non-persistent), there may be a reduction in the risk of environmental contamination. The results indicate a low possibility of contamination of surface or groundwater under the conditions studied (spraying according to agronomic recommendations), even in conditions of intense precipitation 24 and 48 h after spraying the insecticide on the corn crop. Conservationist agronomic practices that protect the soil, especially in the early stages of maize cultivation, are essential to reduce the erosion process, aiming to mitigate soil loss and the possibility of contamination of water resources by atrazine and thiamethoxam via surface runoff.

Keywords: Environmental contamination; pesticides; sorption; leaching.

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

<i>A</i>	velocidade inicial da quimissorção ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$)
<i>A_{Temkin}</i>	constante de equilíbrio da isoterma de Temkin (L g^{-1})
<i>α_{RP}</i>	constante de equilíbrio da isoterma de Redlich-Peterson (mg L^{-1})
<i>B</i>	número adequado de sítios ativos, que é relacionado com a extensão da cobertura superficial e da energia de ativação da quimissorção (g mg^{-1})
<i>b</i>	termo que representa o calor de sorção, obtido por $B = RT/b_{\text{Temkin}}$
<i>B_d</i>	energia de sorção pelo modelo de Dubinin-Radushkevich
CA	carvão ativado
<i>C_e</i>	concentração remanescente do adsorvato em solução em equilíbrio
<i>C_i</i>	sugere a espessura da camada do efeito de bordadura (mg g^{-1})
<i>C₀</i>	concentração inicial do íon em solução
<i>E</i>	energia média de sorção pelo modelo de Dubinin-Radushkevich
EAA/Chama	espectrometria de absorção atômica modalidade chama
G	grama – unidade de medida de massa
g	exponente adimensional da equação de Redlich-Peterson
h	horas – unidade de medida de tempo
ha	hectare – unidade de medida de área
IR	espectroscopia do infravermelho
K	Kelvin – escala termométrica
kg	quilograma – unidade de medida de massa
<i>K_d</i>	constante de equilíbrio obtida por modelos de equilíbrio de sorção
<i>K_f</i>	capacidade de sorção pelo modelo de Freundlich
<i>K_{fd}</i>	constante de difusão intrapartícula ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)
<i>K_{Freundlich}</i>	parâmetro de Freundlich
<i>K_{Khan}</i>	constante de equilíbrio da isoterma de Khan (L mg^{-1})
<i>K_{Langmuir}</i>	forças de interação entre adsorvente-adsorvato (mg L^{-1})
<i>K_{Liu}</i>	constante de equilíbrio da isoterma de Liu (L mg^{-1})
<i>K_{RP}</i>	constante de equilíbrio da isoterma de Redlich-Peterson (L g^{-1})
<i>K_{Sips}</i>	constante relacionada as forças de interação entre adsorvente e adsorvato
<i>K_{Toth}</i>	constante de equilíbrio da isoterma de Toth (L mg^{-1})
<i>k₁</i>	taxa constante da pseudo-primeira ordem (min^{-1})
<i>k₂</i>	taxa constante da pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
<i>K_{oc}</i>	coeficiente de sorção do solo
<i>K_{OW}</i>	coeficiente de partição (octanol/água)
KOH	hidróxido de potássio
L	litro – unidade de medida de volume
Mesh	número de abertura por polegada
MEV	microscópio eletrônico de varredura
mg	miligrama – unidade de medida de massa
mL	mililitros – unidade de medida de volume
Min	minutos – unidade de medida de tempo
Mm	milímetro – unidade de medida de comprimento
Mol	quantidade de substância – unidade de base
<i>n_{Freundlich}</i>	heterogeneidade do material adsorvente
<i>n_{Khan}</i>	exponente adimensional da equação de Khan

n_{Liu}	expoente adimensional da equação de Liu
n_{Sips}	heterogeneidade do material adsorvente
n_{Toth}	expoente adimensional da equação de Toth
p.c.	produtos comerciais
pH_{PCZ}	ponto de carga zero
q_e	quantidade de adsorvato por massa de adsorvente ($mg\ g^{-1}$)
q_{max}	capacidade máxima de sorção ($mg\ g^{-1}$)
q_t	quantidades de adsorvato retidos por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t ($mg\ g^{-1}$)
R	constante universal dos gases ($8.314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$)
$R_{Langmuir}$	coeficiente de determinação de Langmuir
Rpm	rotações por minuto – unidade de velocidade angular
t	Tempo
TG	Termogravimetria
ΔG	variação da energia livre de Gibbs
ΔH	variação da entalpia
ΔS	variação da entropia
ε	potencial de Polanyi
$^{\circ}C$	grau celsius – escala termométrica
%	porcentagem – medida de razão com base 100

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO II – DA FAZENDA AO ECOSISTEMA: UMA PERSPECTIVA MULTIDISCIPLINAR NA AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS AMBIENTAIS DE ORGANOFOSFORADOS E NEONICOTINÓIDES

Figura 1 - Linha do tempo dos pesticidas.....	7
Figura 2 - Plantas da família Asteraceae que deram origem aos primeiros inseticidas piretróides.....	8
Figura 3 - Gráfico evolução do crescimento populacional e utilização de pesticidas.....	10
Figura 4 - Uso de defensivos agrícolas por região e categoria.....	11
Figura 5 - Principais problemas de saúde causados aos seres humanos em função da exposição aos inseticidas.....	13
Figura 6 - Resumo do Modo de Ação (MdA) conforme proposto pelo Comitê de Ação de Resistência a Inseticidas.....	15
Figura 7 - Os vários canais envolvidos nas membranas pré e pós-sinápticas durante a ação do inseticida.....	16
Figura 8 - Mecanismo de ação dos inseticidas neonicotinóides nos insetos.....	17
Figura 9 - Estruturas químicas de alguns dos mais importantes inseticidas neonicotinóides e a nicotina.....	19
Figura 10 - Mecanismo de ação dos inseticidas organofosforados nos insetos.....	24
Figura 11 - Estrutura dos principais inseticidas organofosforados.....	25
Figura 12 - Volume das principais classes de defensivos agrícolas utilizados no Brasil no ano de 2020.....	27
Figura 13 - Exposição aos inseticidas neonicotinóides e organofosforados.....	31
Figura 14 - Rotas de exposição aos pesticidas.....	33

CAPÍTULO III – DISTRIBUIÇÃO AMBIENTAL DO HERBICIDA ATRAZINA EM LAVOURA DE MILHO (*Zea mays* L.) CULTIVADO EM SUCESSÃO DE CULTURAS: ESTUDOS EM LISÍMETRO DE DRENAGEM E LABORATÓRIO

Figura 1 – Representação do estudo e localização da área, inserido na unidade hidrográfica Paraná III Marechal Cândido Rondon, Paraná, Brasil.....	76
Figura 2 - Histórico de plantas cultivadas na área de condução do estudo.....	77
Figura 3 - Aplicação de atrazina, amostragem de água do escoamento superficial e percolado nas simulações de chuva durante o ciclo fenológico do milho (a); lisímetro (b); simulador de chuva (c).....	79

Figura 4 - Método de extração QuEChERS.....	83
Figura 5 - Dados climáticos de fevereiro de 2021 a junho de 2021 e precipitação anual acumulada dos últimos anos	86
Figura 6 - Curva de retenção do Latossolo Vermelho da área de estudo	87
Figura 7 - Isotermas de adsorção de ATZ em amostras de solo NÃO calcinadas (a, b, c) calcinadas (d, e, f) pelos modelos empíricos não lineares de Langmuir (a, d), Freundlich (b, e) e Sips (c, f); Valores médios para a adsorção de atrazina e valores de $K_{Freundlich}$	89
Figura 8 - (a) Gráfico $1000T^{-1}$ vs. $\ln K_e$ para sorção de ATZ em Latossolo não calcinado; (b) Médias globais para a % de retenção de atrazina em Latossolo Vermelho não calcinado e calcinado; (c) médias para a % de adsorção de atrazina por Latossolo Vermelho não calcinado (NÃO CAL) e calcinado (CAL) no intervalo de temperatura entre 288 e 303 K e valores de $K_{Freundlich}$; % de adsorção de atrazina por solos não calcinados (d) e calcinados (e).....	92
Figura 9 - Curva de dissipação para atrazina em Latossolo Vermelho eutrófico obtida pela equação de pseudo-primeira ordem ($C_t=C_0 e^{-Kt}$). $T_{1/2}$ Atrazina = 8,82 d ⁻¹ ; $K_{Atrazina}$ = 0,0786 d ⁻¹ . Condições experimentais: 20 °C; ausência de luz; ambiente aeróbico	94
Figura 10 - (a) Amostras de escoamento e água lixiviada coletadas da simulação de chuva 24 e 48 h após a pulverização de atrazina; (b) resíduo de herbicida encontrado em amostras de água de escoamento superficial e percolado 93 dias após a pulverização de atrazina (DAE); (c) concentrações de herbicida encontradas em partes de milho imediatamente antes e após a pulverização de atrazina e 93 DAE; (d) concentrações de herbicida no solo antes e após a pulverização de atrazina e sua concentração residual 93 DAE	99
Figura 11 - Localização da área de estudo na unidade hidrográfica.	101
ANEXO I - VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO DESENVOLVIDO PARA DETERMINAÇÃO DE ATRAZINA	
Figura 1 - Curva de referência analítica de atrazina.....	120
Figura 2 - Ensaio de precisão intracorrída (repetibilidade) para atrazina referente a curva de referência analítica.....	122
Figura 3 - Ensaio de precisão intercorrída (precisão intermediária) para atrazina referente a curva de referência analítica.....	122

CAPÍTULO IV – DISTRIBUIÇÃO AMBIENTAL DO INSETICIDA TIAMETOXAM EM LAVOURA DE MILHO (*Zea mays* L.) CULTIVADO EM SUCESSÃO DE CULTURAS: ESTUDOS EM LISÍMETRO DE DRENAGEM E LABORATÓRIO

Figura 1 – Representação do estudo e localização da área, inserido na unidade hidrográfica Paraná III Marechal Cândido Rondon, Paraná, Brasil	133
Figura 2 - Histórico de plantas cultivadas na área de condução do estudo.....	134
Figura 3 - Ilustração da pulverização do inseticida e as simulações de chuva realizadas (a); lisímetro (b); simulador de chuva (c)	136
Figura 4 - Método de extração QuEChERS.....	140
Figura 5 - Dados climáticos de fevereiro de 2021 a junho de 2021 e precipitação anual acumulada dos últimos anos	143
Figura 6 - Curva de retenção do Latossolo Vermelho da área de estudo	145
Figura 7 - Em (a): % de sorção (ADS) de tiametoxam (TIA) em amostras não calcinadas (SOM = 39,64 g dm ⁻³ , UNCAL) e calcinadas (sem MOS; CAL) de Latossolo Vermelho, bem como valores de K _f . Isotermas não lineares de Langmuir (b, e), Freundlich (c, f) e Sips (d, g). Condições experimentais: Intervalos C ₀ : 10 a 40 mg L ⁻¹ ; Temperatura: 288, 293, 298 e 303 K; Tempo de agitação: 60 min.	148
Figura 8 - Curva de dissipação para TIA em Latossolo obtida pela equação de pseudo-primeira ordem ($C_t = C_0 e^{-Kt}$). $T_{1/2 \text{ Tiametoxam}} = 4,98 \text{ d}^{-1}$; $K_{\text{Tiametoxam}} = 0,13928 \text{ d}^{-1}$. Condições experimentais: 20 °C; ausência de luz; aeróbico.....	150
Figura 9 - Localização da área de estudo na unidade hidrográfica.	155
ANEXO I – VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO DESENVOLVIDO PARA DETERMINAÇÃO DE TIAMETOXAM	
Figura 1 - Atributos químicos e físicos da água de amostras de escoamento superficial e percolado no cultivo de milho. (a) fluxo de água; (b) condutividade elétrica; (c) temperatura (° C); (d) pH ;(e) fósforo total; (f) sólidos totais, fixos e voláteis.....	176
Figura 2 - Ensaio de precisão intracorrída (repetibilidade) para tiametoxam referente a curva de referência analítica.....	177
Figura 3 - Ensaio de precisão intercorrída (precisão intermediária) para tiametoxam referente a curva de referência analítica.....	178
ANEXO II	
Figura 1 - Cromatogramas do produto comercial (a) e padrão analítico do inseticida TIA (b)	181

CAPÍTULO V - CONSIDERAÇÕES FINAIS**ANEXO I**

Figura 1 - Atributos químicos e físicos da água de amostras de escoamento superficial e percolado no cultivo de milho. (a) fluxo de água; (b) condutividade elétrica; (c) temperatura (° C); (d) pH ;(e) fósforo total; (f) sólidos totais, fixos e voláteis.....183

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO II – DA FAZENDA AO ECOSISTEMA: UMA PERSPECTIVA MULTIDISCIPLINAR NA AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS AMBIENTAIS DE ORGANOFOSFORADOS E NEONICOTINÓIDES

Tabela 1 - Ranking dos pesticidas mais utilizados no Brasil. Classificação toxicológica, grupo e quantidade utilizada (2020) de ingrediente ativo21

CAPÍTULO III – DISTRIBUIÇÃO AMBIENTAL DO HERBICIDA ATRAZINA EM LAVOURA DE MILHO (*Zea mays* L.) CULTIVADO EM SUCESSÃO DE CULTURAS: ESTUDOS EM LISÍMETRO DE DRENAGEM E LABORATÓRIO

Tabela 1 - Identificação e características físicas e químicas da atrazina.77

Tabela 2 - Aplicação de atrazina, amostragem de escoamento superficial e percolado.79

Tabela 3 - Equações e coeficientes utilizados na estimativa da erosão no local de estudo.85

Tabela 4 - Indicadores de fertilidade, teor de metais essenciais e tóxicos em Latossolo Vermelho eutrófico.88

Tabela 5 - Parâmetros dos modelos empíricos não lineares de Langmuir, Freundlich, Sips, e parâmetros termodinâmicos obtidos para a adsorção de atrazina em amostras de Latossolo Vermelho não calcinadas ($MOS = 39,64 \text{ g dm}^{-3}$) e calcinadas (sem MOS). .90

Tabela 6 - Quantificação de sólidos fixos (SF), sólidos voláteis (SV) e sólidos totais (ST) em amostras de escoamento superficial e percolado durante a simulação de chuva 24 h e 48 h após a aplicação de ATZ. 102

ANEXO I - VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO DESENVOLVIDO PARA DETERMINAÇÃO DE ATRAZINA

Tabela 1 - Absorbância média de Atrazina para a geração da curva de referência analítica. 120

Tabela 2 - Ensaios de precisão intracorrida e intercorridas para atrazina 121

Tabela 3 - Concentração teórica e experimental de atrazina a partir de Y regredido.. 123

Tabela 4 - Ensaio de robustez para o método proposto para atrazina 125

CAPÍTULO IV – DISTRIBUIÇÃO AMBIENTAL DO INSETICIDA TIAMETOXAM EM LAVOURA DE MILHO (*Zea mays* L.) CULTIVADO EM SUCESSÃO DE CULTURAS: ESTUDOS EM LISÍMETRO DE DRENAGEM E LABORATÓRIO

Tabela 1 - Caracterização da molécula: Identificação, e características físicas e químicas de TIA.	134
Tabela 2 - Aplicação de tiametoxam, amostragem de escoamento superficial e percolado.	136
Tabela 3 - Equações e coeficientes utilizados na estimativa da erosão no local de estudo.	142
Tabela 4 - Indicadores de fertilidade, teor de metais essenciais e tóxicos em Latossolo Vermelho.	144
Tabela 5 - Parâmetros de sorção pelos modelos não lineares de Langmuir, Freundlich Sips e parâmetros termodinâmicos obtidos para a sorção de tiametoxam em amostras de Latossolo Vermelho não calcinado (MOS = 39,64 g dm ⁻³) e calcinado.	146
Tabela 6 - Concentrações residuais de TIA nas matrizes solo, planta e água durante o ciclo da cultura do milho.	152
Tabela 7 - Quantificação de sólidos fixos (SF), sólidos voláteis (SV) e sólidos totais (ST) em amostras de escoamento superficial e percolado durante a simulação de chuva 24 h e 48 h após a aplicação de TIA.	156

ANEXO I – VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO DESENVOLVIDO PARA DETERMINAÇÃO DE TIAMETOXAM

Tabela 1 - Absorbância média de tiametoxam para a geração da curva de referência analítica	176
Tabela 2 - Ensaio de precisão intracorrída e intercorrídas para tiametoxam.	177
Tabela 3 - Concentração teórica e experimental de tiametoxam a partir de Y regredido.	180
Tabela 4 - Ensaio de robustez para o método proposto para tiametoxam.	181

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	1
CAPÍTULO II – DA FAZENDA AO ECOSSISTEMA: UMA PERSPECTIVA MULTIDISCIPLINAR NA AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS AMBIENTAIS DE ORGANOFOSFORADOS E NEONICOTINÓIDES	3
1 INTRODUÇÃO.....	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1 UMA BREVE HISTÓRIA DO USO DE INSETICIDAS.....	6
2.2 UTILIZAÇÃO DE INSETICIDAS NA AGRICULTURA	9
2.3 IMPORTÂNCIA DOS INSETICIDAS NA SAÚDE PÚBLICA.....	12
2.4 NEONICOTINÓIDES.....	13
2.4.1 <i>Histórico</i>	13
2.4.2 <i>Estrutura e mecanismo de ação dos inseticidas</i>	14
2.4.3 <i>Importância e utilização</i>	19
2.5 ORGANOFOSFORADOS	22
2.5.1 <i>Histórico</i>	22
2.5.2 <i>Estrutura e mecanismo de ação</i>	23
2.5.3 <i>Importância e utilização</i>	25
2.6 DESTINO AMBIENTAL DE INSETICIDAS ORGANOFOSFORADOS E NEONICOTINÓIDES	27
2.7 EFEITOS DOS NEONICOTINÓIDES E ORGANOFOSFORADOS EM ORGANISMOS VIVOS.....	30
2.7.1 <i>Efeitos dos organofosforados nos seres vivos</i>	34
2.7.2 <i>Efeitos dos neonicotinóides nos seres vivos</i>	36
3 CONCLUSÃO	39
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	41
CAPÍTULO III – DISTRIBUIÇÃO AMBIENTAL DO HERBICIDA ATRAZINA EM LAVOURA DE MILHO (<i>Zea mays</i> L.) CULTIVADO EM SUCESSÃO DE CULTURAS: ESTUDOS EM LISÍMETRO DE DRENAGEM E LABORATÓRIO ...	69
1 INTRODUÇÃO.....	71
2 MATERIAL E MÉTODOS	75

2.1 ESTUDO DE CAMPO	75
2.2 APLICAÇÃO E AMOSTRAGEM	77
2.3 ESTUDO EM LABORATÓRIO	80
2.3.1 <i>Caracterização do solo</i>	80
2.3.2 <i>Capacidade de sorção de atrazina em Latossolo Vermelho</i>	80
2.3.3 <i>Curva de dissipação de atrazina em Latossolo</i>	82
2.3.4 <i>Extração de pesticidas das matrizes estudadas (solo e tecido foliar)</i>	82
2.3.5 <i>Condições cromatográficas</i>	83
2.3.6 <i>Análise dos dados</i>	84
2.3.7 <i>Padrões e reagentes empregados nos estudos laboratoriais</i>	84
2.3.8 <i>Erosão do solo e lixiviação de ATZ</i>	84
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
3.1 MONITORAMENTO METEOROLÓGICO DURANTE O ESTUDO DE CAMPO	85
3.2 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO	86
3.3 CAPACIDADE DE SORÇÃO DE ATRAZINA EM LATOSSOLO VERMELHO – ESTUDOS LABORATORIAIS	88
3.4 CURVA DE DISSIPACÃO DE ATRAZINA EM LATOSSOLO	94
3.5 ATRAZINA EM ÁGUA, SOLO E PLANTA.....	96
3.6 PARÂMETROS ASSOCIADOS À EROÇÃO DO SOLO E LIXIVIAÇÃO DE ATZ	101
4 CONCLUSÃO	104
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105
ANEXO I - VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO DESENVOLVIDO PARA DETERMINAÇÃO DE ATRAZINA.....	120
CAPÍTULO IV – DISTRIBUIÇÃO AMBIENTAL DO INSETICIDA TIAMETOXAM EM LAVOURA DE MILHO (<i>Zea mays</i> L.) CULTIVADO EM SUCESSÃO DE CULTURAS: ESTUDOS EM LISÍMETRO DE DRENAGEM E LABORATÓRIO .	126
1 INTRODUÇÃO.....	129
2 MATERIAL E MÉTODOS	132
2.1 ESTUDO DE CAMPO	132
2.2 APLICAÇÃO E AMOSTRAGEM	134
2.3 ESTUDO EM LABORATÓRIO	137

2.3.1 Caracterização do solo	137
2.3.2 Capacidade de sorção de tiametoxam em Latossolo Vermelho	137
2.3.3 Curva de dissipação de tiametoxam em Latossolo	139
2.3.4 Extração do inseticida das matrizes	139
2.3.5 Quantificação de TIA e condições cromatográficas	140
2.3.6 Análise dos dados	141
2.3.7 Padrões e reagentes empregados nos estudos laboratoriais	141
2.3.8 Erosão do solo e lixiviação de TIA	141
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	142
3.1 MONITORAMENTO CLIMATOLÓGICO DURANTE O ESTUDO	142
3.2 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO	143
3.3 CAPACIDADE DE SORÇÃO DE TIA EM LATOSSOLO – ESTUDOS LABORATORIAIS	145
3.4 CURVA DE DISSIPACÃO DE TIA EM LATOSSOLO – LABORATÓRIO	150
3.5 TIAMETOXAM EM ÁGUA, SOLO E PLANTA	151
3.6 PARÂMETROS ASSOCIADOS À EROSÃO DO SOLO E LIXIVIAÇÃO DE TIA	155
4 CONCLUSÃO	158
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	160
ANEXO I – VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO DESENVOLVIDO PARA DETERMINAÇÃO DE TIAMETOXAM	176
CAPÍTULO V – CONSIDERAÇÕES FINAIS	183
ANEXO I	184

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS

O presente estudo é uma sequência de trabalhos realizados pelo grupo de estudos em solos e meio ambiente (GESOMA) com o objetivo de avaliar o transporte, mobilidade e destino ambiental de defensivos agrícolas nas principais culturas cultivadas em Latossolo Vermelho da região do oeste paranaense, em especial nas condições de Marechal Cândido Rondon, Paraná. Na área de estudos na qual encontra-se instalado um lisímetro de drenagem, foram conduzidos estudos de cunho ambiental ao longo dos últimos anos, sendo eles: trigo e soja (2016-2018); milho verão e milho inverno (2018-2020); soja e milho (2020-2021).

A tese é estruturada com artigo de revisão de literatura sobre inseticidas organofosforados e neonicotinóides (Capítulo II) amplamente estudados e de grande relevância nos últimos anos e dois artigos originais com os principais ingredientes ativos empregados na cultura do milho: atrazina e tiametoxam (Capítulo III e Capítulo IV). O objetivo dos estudos foi avaliar o destino destas moléculas, em sistema de sucessão de culturas sob precipitação intensa. Além disso, os objetivos específicos foram: I) Avaliar o grau de importância da matéria orgânica do solo de um Latossolo Vermelho na retenção e dissipação de atrazina e tiametoxam em estudos laboratoriais; II) Avaliar a mobilidade e distribuição da atrazina e tiametoxam com simulação de chuva intensa 150 mm h^{-1} 24 e 48 h após pulverização em milho; III) Determinar as possíveis relações entre o desenvolvimento do milho e a mobilidade dos defensivos agrícolas, visando possibilitar melhorias às recomendações agronômicas de atrazina e tiametoxam em condições similares a do presente estudo.

As alterações climáticas observadas nos últimos anos evidenciam a ocorrência de um número crescente de eventos de natureza extrema, destacando a importância de estudos ambientais em condições de chuva intensa (150 mm h^{-1}), conforme avaliado neste estudo. Por outro lado, a bibliografia confirma que o manejo cultural adotado no sistema agrícola é capaz de alterar a dinâmica de moléculas pesticidas influenciando em seu destino após inserção no ambiente. Além disso, em decorrência das limitações dos modelos matemáticos na predição da mobilidade ambiental de defensivos agrícolas, a necessidade de estudos de campo com utilização de lisímetros se torna evidente e justifica a busca do melhor entendimento sobre a mobilidade de moléculas pesticidas no atual contexto edafoclimático da região.

Importante destacar que o principal questionamento do estudo é avaliar e entender de forma imparcial e criteriosa, se há o risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por atrazina e tiametoxam, em sistema de sucessão de culturas sob precipitação intensa.

CAPÍTULO II – DA FAZENDA AO ECOSISTEMA: UMA PERSPECTIVA MULTIDISCIPLINAR NA AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS AMBIENTAIS DE ORGANOFOSFORADOS E NEONICOTINÓIDES

1 INTRODUÇÃO

Embora as economias modernas já tenham uma capacidade de produção de alimentos 1,5x maior do que a quantidade necessária desde 2009, em 2021, ainda temos 828 milhões de pessoas com desnutrição crônica (9,8% da população global) (FAO, 2009a, 2009b; HOLT-GIMÉNEZ et al., 2012; FAO, 2022). Além do problema da desigualdade econômica, o problema da fome é ainda mais complexo, pois envolve questões como preservação de alimentos, cadeias logísticas de distribuição, pobreza, entre outros aspectos transversais (ONU, 2019). Quando olhamos apenas do ponto de vista agrônomo, as moléculas de pesticidas têm sido listadas como uma das principais soluções para proteção de cultivos, aumentando a produtividade, disponibilidade e preservação de alimentos (SHERIFF, 2019; THOMPSON, 2023).

Apesar da produção de alimentos já superar a demanda, estima-se que a população mundial e a demanda por alimentos continuem crescendo, chegando a 9,7 bilhões em 2050 (ONU, 2019). Portanto, o controle de doenças e pragas é uma vantagem direta do uso de defensivos agrícolas, obtendo maior produtividade, qualidade e segurança alimentar, redução de perdas econômicas e garantia de segurança alimentar podem ser listados como fatores indiretos (ZHANG et al., 2015; NASCIMENTO e MELNYK, 2016). Os inseticidas pertencentes aos grupos dos organofosforados (OFs) e neonicotinóides (NEs) estão entre as classes de inseticidas mais utilizados na produção agrícola moderna, representando respectivamente 8 e 24% do mercado (SPARKS et al., 2020).

O uso dessas classes de defensivos agrícolas geralmente é justificado pelos excelentes resultados derivados do uso de moléculas no controle de organismos-praga, que auxiliam direta ou indiretamente na proteção das lavouras e na manutenção de altas produtividades. No entanto, estudos alertam que o uso de pesticidas pode comprometer o meio ambiente e causar efeitos deletérios em organismos não-alvo, afetando, em última instância, os seres humanos (PAUMGARTTEN, 2020; THOMPSON et al., 2020; REZENDE-TEIXEIRA et al., 2022).

Os pesticidas podem ser classificados de acordo com sua função: herbicidas controlam ervas daninhas, fungicidas controlam fungos fitopatogênicos e inseticidas controlam insetos-praga (REYNOSO et al., 2019). Por definição, inseticidas são substâncias usadas para matar, repelir, atrair ou perturbar insetos para reduzir ou anular os efeitos da praga em diferentes culturas de interesse econômico (REZENDE-TEIXEIRA et al., 2022). Atualmente, são conhecidos quatro modos de ação dos inseticidas: a) inseticidas que atuam no sistema nervoso e músculos dos insetos (85% das vendas globais), b) moléculas que atuam no intestino médio dos insetos (2% das vendas) e c) inseticidas que causam distúrbios na respiração celular (2% das vendas); d) inseticidas que causam distúrbios no crescimento e desenvolvimento de insetos (8% das vendas) (SPARKS et al., 2020).

Como pode ser visto, os inseticidas que atuam diretamente no sistema neuromuscular representam a maioria dos inseticidas utilizados em todo o mundo (SPARKS et al., 2020). Este aspecto implica na possibilidade de toxicidade em insetos e mamíferos não-alvo e pode até mesmo afetar os seres humanos (GONÇALVES et al., 2022). Além disso, dentro dessa modalidade de atuação, OFs e NEs estão entre os mais representativos em termos de uso, representando 8 e 25% das vendas, respectivamente (ESASHIKA et al., 2016). Os OFs são caracterizados por possuírem mecanismo de ação de amplo espectro e atuarem diretamente na atividade da enzima acetilcolinesterase (AChE), inibindo sua ação (FUKUTO, 1990). Assim, esses inseticidas causam a não degradação da acetilcolina (ACh), promovendo a morte do inseto por hiperexcitação (SATO e GUPTA, 2010; GUPTA e MILATOVIC, 2012; HEUTELBECK et al., 2016). Em humanos, a exposição a esses compostos pode causar alterações e morte celular em células-tronco neurais e danificar leucócitos humanos, causando alterações como anormalidades cromossômicas e morte celular (SANDOVAL et al., 2019; SERPA et al., 2019).

Os NEs são conhecidos pela maior seletividade devido ao seu mecanismo de ação, quando comparados aos inseticidas mais antigos. Além disso, esse grupo se destacou no mercado global por sua alta eficiência, o que explica por que essa classe de pesticidas é a mais vendida globalmente, responsável por cerca de 25% das vendas de inseticidas em todo o mundo (SGOLASTRA et al., 2020; TAN et al., 2023). Essas moléculas atuam como agonistas da acetilcolina, um neurotransmissor excitatório, competindo pelos receptores nicotínicos. Como resultado, tais substâncias

persistem no organismo-alvo, mantendo os canais de Na⁺ abertos e impedindo a resposta natural da enzima acetilcolinesterase. O resultado é a transmissão contínua e descontrolada de impulsos nervosos, colapso do sistema nervoso e morte do alvo (SIMON-DELSO et al., 2015).

Porém, mesmo com sua alta seletividade, diversos relatórios científicos já indicam que essa classe de defensivos agrícolas está impactando diversos ecossistemas ao redor do mundo, prejudicando significativamente a população de polinizadores. Por exemplo, seu uso foi identificado como responsável pelo declínio populacional de várias espécies de abelhas (GOULSON, 2013; VAN DER SLUIJS et al., 2013). Os NEs também estão relacionados a problemas como citotoxicidade, causando danos às células humanas, afetando organismos aquáticos não-alvo e reduzindo a biodiversidade dos recursos hídricos (BOITHIAS et al., 2014; AL-SARAR et al., 2015; ZELJEZIC et al., 2016). Resultados recentes indicam que os NEs possuem alto potencial de contaminação ambiental, pois apresentam alta solubilidade e persistência no meio aquático e são susceptíveis ao transporte, o que promove seu deslocamento para áreas adjacentes e corpos hídricos próximos às lavouras (HILTON et al., 2016; BATIKIAN et al., 2019; SAGGIORO et al., 2019).

Dada a extrema relevância do tema acima, esta revisão de literatura visa, de um ponto de vista multidisciplinar, compilar as informações mais recentes e relevantes sobre os impactos causados pelo uso generalizado de neonicotinóides (NEs) e organofosforados (OFs), contextualizando os impactos ambientais e agrícolas de seu uso em sistemas agrícolas modernos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 UMA BREVE HISTÓRIA DO USO DE INSETICIDAS

Apesar de ser um tema muito discutido na atualidade, os primeiros registros da utilização de inseticidas datam da história antiga (SINGH, 2012). Compostos inorgânicos como arsênio, ácido bórico, antimônio, bário, chumbo, cádmio, mercúrio e tálio eram usados contra diferentes insetos nas plantações, sendo produzidos e utilizados apenas no local de atividade agrícola (CASIDA e QUISTAD, 1998).

Segundo Casida e Quistad (1998), no final do século XIX, os primeiros produtos inseticidas comerciais começaram a ser utilizados. Esses inseticidas nomeados, de primeira geração, consistiam em compostos inorgânicos à base de cloreto de mercúrio, arseniatos (de chumbo, cálcio, sódio ou alumínio, sódio, bário ou selênio), além de substâncias botânicas como extratos derivados de folhas de tabaco, piretrinas naturais, rotenona e óleos minerais (CASIDA e QUISTAD, 1998; DE SOUZA et al., 2014).

O primeiro inseticida inorgânico sintético, feito de acetato de cobre $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4]$ e trióxido de arsênio (As_2O_3), é nomeado de *Paris Green*. Este produto foi inicialmente vendido como pigmento de tinta devido à sua coloração verde, sendo amplamente aplicado, o Paris Green tornou-se o primeiro inseticida ter legislação para uso nos Estados Unidos (ROZENDAAL, 1997). Ademais, o inseticida *Bordo Mix*, o qual apresentava em sua composição, sulfato de cobre (CuSO_4) e hidróxido de cálcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ também são exemplos de pesticidas de primeira geração (PERUCH e BRUNA, 2008). Depois de certo tempo, ambos tiveram seu uso comercial banido em função da elevada toxicidade aos seres humanos (RICHARDSON, 2000; DE et al., 2014; MAHMOOD et al., 2016).

Os inseticidas de segunda geração foram desenvolvidos principalmente durante Segunda Guerra Mundial, na busca por produtos químicos com potencial de controle das principais infestações comuns do período, como piolhos e vetores da malária (BISHOPP, 1945). O dicloro-difenil-tricloroetano (DDT) foi sintetizado pela primeira vez em 1874, entretanto somente em 1939 foi descrito por suas propriedades inseticidas. Na década de 1940, o DDT tornou-se o primeiro inseticida amplamente utilizados de campos agrícolas para uso doméstico para insetos, incluindo vetores de doenças em humanos (DE SOUZA et al., 2014). Foi neste segundo momento que famílias químicas defensivos agrícolas como organoclorados, organofosforados e

carbamatos e piretróides sintéticos foram desenvolvidos e difundidos na agricultura e em ambientes urbanos (BEATY e MARQUARDT, 1996; VALLE et al., 2015). No entanto, em função de sua alta toxicidade a organismos não-alvo, baixa seletividade, bioacumulação e pelo desenvolvimento de resistência, o uso desses inseticidas foi sendo reduzido e, em alguns casos, banidos em muitos países (HEMINGWAY e RANSON, 2000; ETO e ZWEIG, 2018) (Figura 1). Ainda durante a década de 1950, os pesticidas derivados do ácido carbâmico foram introduzidos no mercado (CASIDA e QUISTAD, 1998). Os chamados carbamatos, também atuam como inibidores da enzima acetilcolinesterase, porém, ao contrário dos organofosforados, a inibição do funcionamento da enzima é um processo reversível (BEATY e MARQUARDT, 1996).

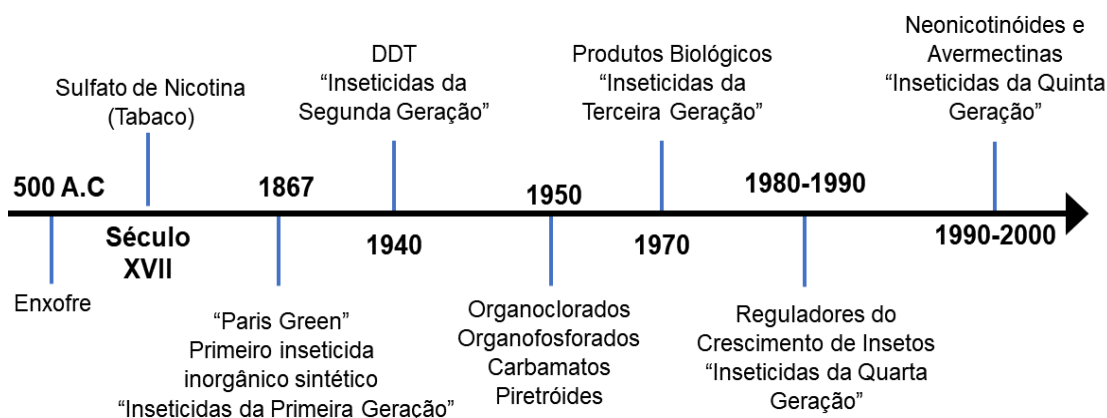


Figura 1 - Linha do tempo dos pesticidas. Fonte: O autor, 2023.

É importante destacar que o primeiro piretróide foi obtido a partir de piretrinas naturais, compostos isolados da planta *Chrysanthemum cinerariifolium* (Figura 2). Isto é, assim como os extratos de folhas de tabaco, o primeiro piretróide é caracterizado como inseticida botânico (GRAVENA, 2017). Como já comentado, tais produtos naturais já eram utilizados desde 1850 por botânicos e agricultores em várias partes do mundo, entretanto em 1949 se desenvolvem as aletrinas, que nada mais são que a forma sintética dos piretróides naturais encontrados nas flores de *Tanacetum cinerariifolium* (Figura 2) (COSTA, 2015).

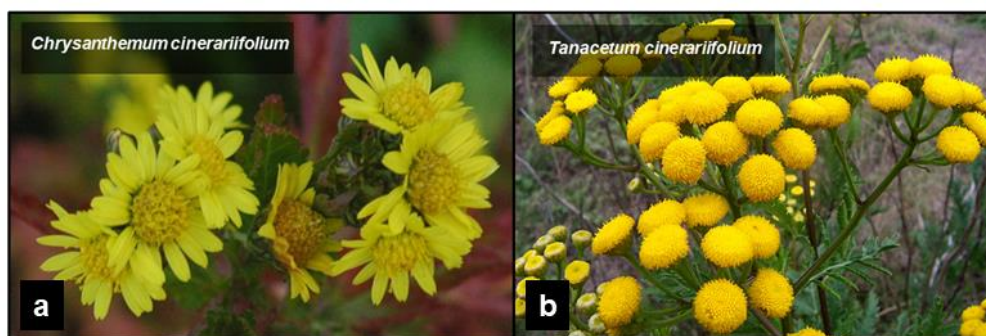


Figura 2 - Plantas da família Asteraceae que deram origem aos primeiros inseticidas piretróides. Fonte: O autor, 2023.

Apesar de apresentar mecanismo de ação similar, esta nova família química não possuía muitas das desvantagens dos organoclorados e organofosforados, especialmente no que se refere à bioacumulação, ademais de necessitar pequenas quantidades de inseticida para combater pragas, o que resultava em redução do custo operacional (COSTA, 2015; SODERLUND, 2012).

Ainda na segunda geração de pesticidas, podemos destacar moléculas cloradas como o aldrin, dodecacloro e BHC, além dos fosforados diazinon, dichlovos, DDPV, Sharardan, carbamatos não sistêmicos como propoxur e bendiocarb, e os piretróides sintéticos deltametrina, permetrina, cypermetrina e cyfluthrin.

Na terceira geração de pesticidas, destacam-se produtos biológicos, isto é, o microrganismo (fungo, bactéria ou vírus) é o agente de controle e feromônios (*mating disruptors*), tais como *gossyplure*, *grandlure* e *muscanone*. Esta última classe atua por meio da interrupção do acasalamento mediante feromônios sexuais que evitam que os insetos machos encontrem as fêmeas e se acasalem (RODRIGUES et al., 2017).

Os inseticidas da quarta geração surgem entre 1980 e 1990, com o desenvolvimento de substâncias capazes de interferir nos processos de crescimento, desenvolvimento, reprodução e metamorfose dos insetos, recebendo, portanto, o nome de Reguladores do Crescimento de Insetos (IGRs - *Insect Growth Regulators*) (REZENDE-TEIXEIRA et al., 2022). Esta classe de substâncias imita hormônios dos estados juvenis dos insetos, resultando na disrupção do crescimento e reprodução desses seres (REZENDE-Teixeira et al., 2022). Os IGRs têm baixa toxicidade para mamíferos, sendo eficaz no controle de várias espécies de artrópodes (Mulla et al., 1989). Destacam-se na quarta geração produtos como diflubenzuron, methoprene, ciromazina, hydroprene e juvabiona (RODRIGUES et al., 2017).

A quinta geração de inseticidas chega ao mercado em meados dos anos 90, com as famílias químicas Neonicotinoide e Avermectinas. De maneira similar aos piretróides, estes grupos tiveram sua origem baseada na natureza, isto é, de produtos de fermentação de *Streptomyces avermitilis*, no caso das avermectinas, e compostos sintéticos de estrutura molecular semelhante à nicotina (*Nicotiana tabacum*). O primeiro neonicotinoide (imidacloprido) foi registrado para uso em 1991, ao passo que outros produtos foram desenvolvidos e comercializados após os anos 2000 (HLADIK; MAIN; GOULSON, 2018).

2.2 UTILIZAÇÃO DE INSETICIDAS NA AGRICULTURA

Os pesticidas no Brasil também são denominados defensivos agrícolas, praguicidas ou biocidas. Estes compostos químicos são utilizados pela agricultura para eliminar, repelir ou controlar organismos que possam trazer prejuízos para a produção de alimentos (GOMEZ et al., 2020). Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS, 2020), “pesticidas são compostos químicos que são usados para matar pragas, incluindo insetos, roedores, fungos e plantas indesejáveis (ervas daninhas)”. Os inseticidas são uma classe de defensivos agrícolas destinados a matar, repelir, atrair ou perturbar insetos e suas funções.

É importante destacar que foi durante a ‘Revolução Verde’ que se observaram profundas mudanças na dinâmica da produção agropecuária, o que elevou o processo de produção de alimentos a níveis industriais (PIMENTEL, 1996). Neste sentido, o aumento do uso destes compostos está diretamente atrelado ao aumento da produção e produtividade agrícola, e estes, por sua vez, estão ligados ao aumento da população mundial (CAZALIS; LOREAU; HENDERSON, 2018) (Figura 3).

Todo este processo de crescimento leva a humanidade a intensificar as atividades de exploração dos recursos naturais (AZAM et al., 2023). Últimas estimativas reportam significativo crescimento da população mundial de aproximadamente 2 bilhões de pessoas nas primeiras décadas do século XX para 7,8 bilhões em 2020 (WORLDMETER, 2021). Tais significativos aumentos são resultado do desenvolvimento e adoção de novas tecnologias na produção agrícola, tais como, fertilizantes minerais, máquinas agrícolas pesadas, biotecnologia e melhoramento vegetal, além do uso massivo de defensivos agrícolas em áreas cada vez maiores de monocultivos.

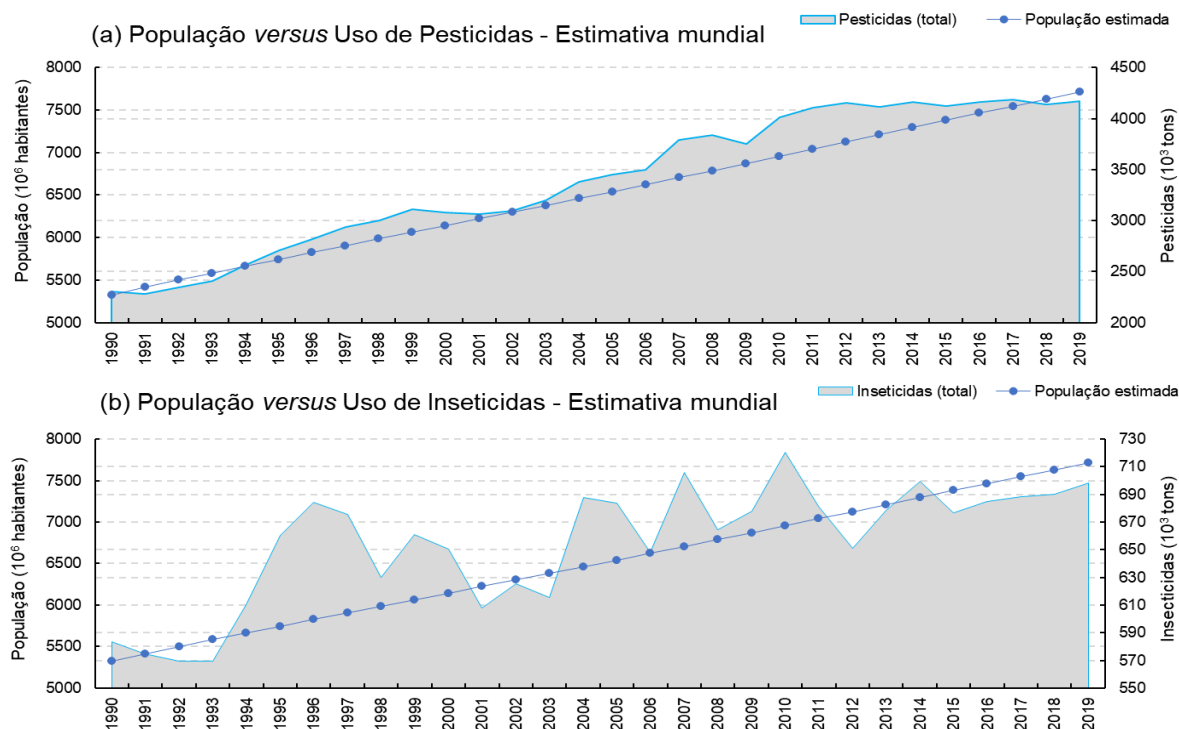


Figura 3 - Gráfico evolução do crescimento populacional e utilização de pesticidas. Fonte: Faostat, 2020. O autor, 2023.

Assim como a produção agrícola cresce a fim de atender ao aumento da demanda mundial de alimentos, o uso de inseticidas torna-se fundamental na manutenção da produtividade e redução de danos causados aos produtos agrícolas, auxiliando na busca pela segurança alimentar mundial (CAZALIS; LOREAU; HENDERSON, 2018). De acordo com a FAO e WHO (2014) e Cerda et al. (2017), os pesticidas, dentre eles os inseticidas, são fundamentais para garantir o abastecimento de alimentos, reduzindo perdas através do controle de pragas. Na Figura 4 são apresentados dados da utilização de defensivos agrícolas de acordo com a classe distintas regiões do planeta.

Contudo, a partir do momento em que começamos estas substâncias de maneira massiva no campo e na cidade, começamos a observar problemas de ordem de saúde pública e de contaminação ambiental derivados do uso irracional de pesticidas (PIMENTEL, 1996).

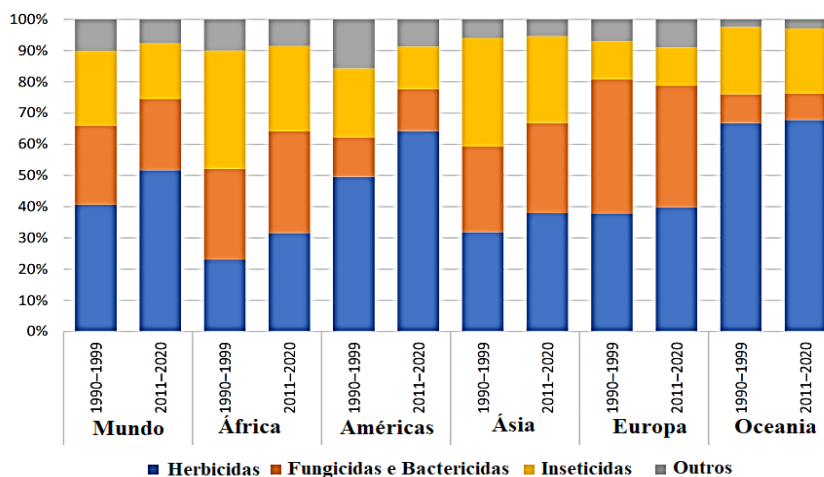


Figura 4 - Uso de defensivos agrícolas por região e categoria, 1990–1999 e 2011–2020. Fonte: FAO. 2022. FAOSTAT: Pesticides Use. In: FAO. Rome.

Estima-se que desde o ano 2000 as importações globais de defensivos agrícolas aumentaram quase 300% (FAOSTAT, 2020). Este crescimento torna-se ainda mais importante, em especial desde um ponto de vista de saúde pública, em locais onde a maior parcela da população trabalha em atividades voltadas ao campo e a produção agrícola. Dados recentes ressaltam que o uso geral de pesticidas está aumentando duas vezes mais rápido que a produção de alimentos (SHATTUCK, 2021). A utilização destas substâncias reduz substancialmente as perdas causadas por pragas na cadeia produtiva, mantendo, assim, o alto rendimento na produtividade agrícola (ZIKANKUBA et al., 2019). Do ponto de vista econômico, o uso de defensivos agrícolas justifica-se pelo aumento da produtividade do cultivo, melhoria na qualidade dos produtos e a redução do custo em mão-de-obra e energia. Em nível mundial estima-se que a agricultura aplique anualmente cerca de 2,5 milhões de toneladas de ingredientes ativos pesticidas, o que faz com que estes produtos sejam considerados componentes fundamentais para o aumento da produção agrícola (FENNER et al., 2013; CHEN et al., 2018).

De fato, os pesticidas são eficientes tanto no aumento da produtividade agrícola como na prevenção de doenças que afetam os seres humanos, especialmente pelo controle de vetores como mosquitos, ratos, baratas, entre outros. No entanto, o uso exacerbado de certas famílias químicas tem resultado em prejuízos ambientais uma vez que a partir de sua entrada no meio ambiente, tais moléculas estão sujeitas a diferentes processos no solo, em águas subterrâneas e superficiais, na atmosfera e na biomassa vegetal, inclusive podendo comprometer a saúde

humana, quando inalados, ingeridos ou por meio do contato dérmico (LI e JENNINGS, 2018).

2.3 IMPORTÂNCIA DOS INSETICIDAS NA SAÚDE PÚBLICA

Em especial, os inseticidas apresentam função relevante não somente na agricultura, mas também na área da saúde pública (DE SOUZA et al., 2014), já que tais substâncias podem ser utilizadas no controle de vetores de doenças em animais e humanos (COELHO et al., 2017). Doenças virais como dengue, febre amarela, chikungunya e zika, além de parasitoses como malária, tripanossomíase e leishmaniose, são todos transmitidos por insetos (VALLE et al., 2015). Essas doenças são classificadas como “Doenças Tropicais Negligenciadas” e a maioria não tem nenhum tratamento farmacológico eficiente (WERMELINGER, 2018) e apesar de expressiva redução de casos, ainda atingem mais de 1 bilhão de pessoas em todo o mundo e provocam consequências para a saúde, além de impactos sociais e econômicos (WHO, 2022).

O melhor método de controle de tais doenças tropicais ainda passa pelo ataque direto a vetores, isto é, uso de inseticidas e raticidas na redução das populações de insetos e animais transmissores (ACHEE et al., 2019). A borrifação de inseticidas de efeito residual no interior das residências ou *indoor residual spraying* (IRS) (BRASIL, 2016a; WHO, 2016) é uma técnica usual na profilaxia da malária, doença de Chagas e leishmaniose, sendo que estudos também comprovam sua eficácia no combate ao *A. aegypti* (CHADEE, 2013; PAREDES-ESQUIVEL et al., 2016).

Ironicamente, apesar da importância do uso das várias substâncias inseticidas no controle de vetores, inúmeros casos de contaminação têm se tornado recorrentes em todo o mundo, inclusive causando epidemias (LIU et al., 2019) pelo aumento dos casos de doenças crônicas relacionadas a exposição a pesticidas perigosos, tais como câncer (ENGEL et al., 2017; LOUIS et al., 2017), Alzheimer (CASSEREAU et al., 2017), doenças autoimunes (RAJAWAT; BHARDWAJ; MATHUR, 2023), entre outras (CASSEREAU et al., 2017; NARAYAN et al., 2017). Na Figura 5, são apresentadas as principais consequências aos seres humanos, em decorrência da exposição direta a inseticidas perigosos.



Figura 5 - Principais problemas de saúde causados aos seres humanos em função da exposição aos inseticidas. Fonte: O autor, 2023.

2.4 NEONICOTINÓIDES

2.4.1 Histórico

Até os anos de 1990, o mercado mundial de inseticidas era basicamente composto da venda de compostos organofosforados, carbamatos e piretróides (Jeschke e Nauen, 2008). Os neonicotinóides foram desenvolvidos com objetivo de substituir estes inseticidas, uma vez que a resistência das pragas, a preocupação com a exposição cumulativa de trabalhadores e as evidências de que o desenvolvimento neural prejudicado em crianças poderia estar associado à utilização de organofosforados, carbamatos e piretróides (ESKENAZI et al., 1999). É importante ressaltar que tais suspeitas já foram todas confirmadas por uma vasta literatura médica (WHITE et al., 1990; GUPTA et al., 2019; SAOUDI et al., 2019; ERONAT e SAĞIR, 2020).

O desenvolvimento dos neonicotinóides se dá no início dos anos 90, a partir do conhecimento dos efeitos inseticidas da nicotina (BAKKER et al., 2020). Botânicos e agricultores já usavam a infusão de folhas de tabaco como inseticidas desde o século XIX (HLADIK; MAIN; GOULSON, 2018). Moléculas sintéticas com estrutura molecular semelhante à nicotina passaram a ser comercializadas a partir da metade dos anos 90, sendo o imidacloprido o primeiro neonicotinóide registrado para uso em 1991 (HLADIK; MAIN; GOULSON, 2018).

De 1995 a 2002, mais neonicotinóides foram introduzidos no mercado: nitenpiram e acetamipridoo em 1995, tiametoxam em 1998, tiacloprido e clotianidina em 2001, e dinotefurano em 2002 (BASS et al., 2015). A partir dos anos 2000, os neonicotinóides passaram a ser mais utilizados pelos agricultores, sua rápida adoção se justifica principalmente devido a adoção da técnica de tratamento de sementes no combate a pragas de solo. Outro fator que corroborou para o uso massivo desta classe de químicos foi o aumento do número de casos de resistência de insetos e a preocupação com a alta toxicidade das classes inseticidas convencionais: organofosforados (clorpirifós), carbamatos (carbaril) e piretróides (bifentrina) (HLADIK; MAIN; GOULSON, 2018).

Nos últimos anos os NEs têm estado entre as famílias mais usadas no mundo, representando 25% de todo o mercado de inseticidas (ZHANG et al., 2020; ZHAO et al., 2020). Sua utilização é autorizada em aproximadamente 140 cultivos, sendo aplicado nas culturas de grãos, frutas, legumes, cereais, flores dentre outros (MORRISSEY et al., 2015; BRASIL, 2016b; ZHANG et al., 2018). Atuando no controle de insetos como, pulgões, tripses, moscas brancas, cupins, insetos de grama, besouros, dentre outros (WANG et al., 2018), os NE compreendem um dos grupos mais importantes de defensivos agrícolas a nível mundial.

Entretanto, em 2013 três NEs usados como tratamento de sementes em culturas atrativas para polinizadores tiveram sua utilização proibida no União Europeia (BLACQUIÈRE e VAN DER STEEN, 2017). Uma revisão do risco da aplicação de NE na saúde de abelhas foi conduzida pela Autoridade Europeia de Segurança Alimentar (AESA) em 2012 e promoveu a proibição da utilização de três neonicotinóides (clothianidina, imidacloprido e tiametoxam) em cultivos ao ar livre (exceto cereais de inverno) e outros atrativos para abelhas a partir do final de 2013. Tal medida se deu em função do risco de contaminação dos insetos e do pólen, o que poderia comprometer principalmente o processo de polinização e reprodução de espécies vegetais (BASS e FIELD, 2018).

2.4.2 Estrutura e mecanismo de ação dos inseticidas

De forma geral os inseticidas funcionam por meio de 4 principais modos de ação: atuando no I) sistema nervoso e músculos, II) intestino médio, III) respiração celular, ou IV) crescimento e desenvolvimento (Figura 6).

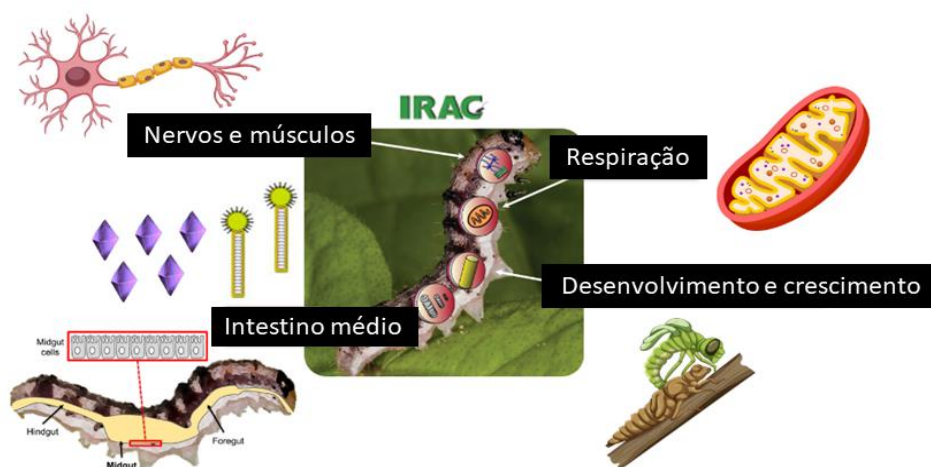


Figura 6 - Resumo do Modo de Ação (MdA) conforme proposto pelo Comitê de Ação de Resistência a Inseticidas. Fonte: IRAC, 2022.

É essencial enfatizar que, como 85% do volume de inseticidas comercializados no mundo tem ação direta no sistema neuromuscular (SPARKS et al., 2020), e como esta revisão foca em neonicotinóides e organofosforados, que estão entre as famílias químicas mais representativas desta classe e que mais causam danos a organismos polinizadores, esta revisão apenas enfocará em inseticidas de ação neuromuscular.

Segundo a classificação proposta por IRAC (2022), dentre os inseticidas com ação neuromuscular, existem diferentes mecanismos de ação, tais como: I) Inibidores da Acetilcolinesterase (AChE), com os grupos 1A Carbamatos e 1B Organofosforados; II) Bloqueadores dos canais de cloro controlados por GABA, com os grupos 2A Ciclodieno organoclorados e 2B Fenilpirazóis (Fiproles); III) Moduladores dos canais de sódio, com os grupos 3A Piretróides, Piretrinas e 3B DDT e Metoxicloro; IV) Moduladores competitivos dos receptores nicotínicos de acetilcolina (nAChR), com os grupos 4A Neonicotinóides, 4B Nicotina, 4C Sulfoximinas, 4D Butenolídeos, 4E Mosoiônicos e 4F Piridilidenos; V) Moduladores alostéricos dos receptores nicotínicos de acetilcolina (nAChR) – sítio I, do grupo Spinosyns (Spinosad); e, finalmente, VI) moduladores alostéricos do canal de cloro controlado por glutamato (GluCl), com os grupos Avermectinas e Milbemicinas (Figura 7).

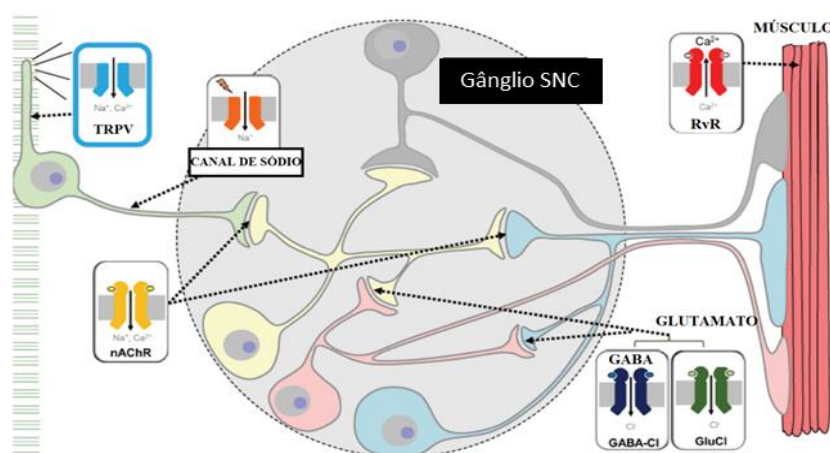


Figura 7 - Os vários canais envolvidos nas membranas pré e pós-sinápticas durante a ação do inseticida. Fonte: O autor, 2023.

Como observado, há diversas subclasses de inseticidas que atuam no controle de insetos por distintas vias. Entretanto, é importante destacar que dos produtos aplicados na agricultura os que atuam diretamente nos nervos e músculos dos insetos constituem-se a classe mais representativa em termos de uso (RAJASHEKAR et al., 2016; REZENDE-TEIXEIRA et al., 2022).

Historicamente, a nicotina foi o primeiro inseticida com propriedades mimetizadoras do neurotransmissor acetilcolina. Este inseticida botânico interage com os receptores nicotínicos produzindo estimulação inicial seguida por despolarização prolongada, o que leva a paralisia e morte do inseto (COSTA et al., 2009). No entanto, o uso agrícola da nicotina como agente inseticida tem diminuído ao longo do tempo (MOREIRA et al., 2012), principalmente devido ao alto custo de produção, o odor forte e desagradável, a alta toxicidade para mamíferos e ação inseticida limitada (MOREIRA et al., 2012). É importante destacar que o extrato de folhas de tabaco, forma usual de obtenção e aplicação da nicotina, pode controlar populações de insetos por meio da ingestão de vegetais contaminados com nicotina, por fumigação (isto é, mediante entrada de vapor contendo nicotina nos espiráculos dos insetos), e contato (direto: aspersão sobre o inseto, ou indireto: quando o inseto se contamina ao caminhar sobre superfície aplicada).

A família dos neonicotinóides é originária do estudo químico da molécula da nicotina (FERREIRA et al., 2022). Estes compostos sintéticos, assim como a nicotina, são classificados como neurotóxicos, uma vez que podem interromper a sinalização

colinérgica normal (CROSBY et al., 2015). O mecanismo de ação dos neonicotinóides se dá pela atuação como agonistas da acetilcolina (Figura 8).

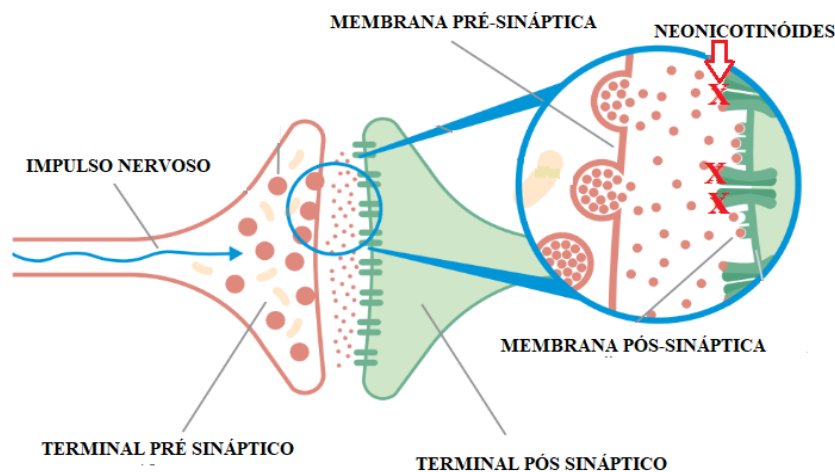


Figura 8 - Mecanismo de ação dos inseticidas neonicotinóides nos insetos. Fonte: O autor, 2023.

Após ocorrer a sinapse, as moléculas inseticidas se ligam aos receptores nicotínicos da ACh localizados no neurônio pós-sináptico. O resultado disso, é um estímulo constante da mensagem da ACh no sistema, levando à hiperexcitação do sistema nervoso causando paralisia e morte de insetos (TOMIZAWA e CASSIDA, 2005; COSTA et al., 2009).

Embora a nicotina e os neonicotinóides possuam estruturas semelhantes, a principal diferença entre elas está em seu mecanismo de ação, uma vez que a nicotina possui uma região protonada que interage com receptores biológicos de mamíferos em níveis maiores. Nas mesmas condições, os neonicotinóides não possuem uma região protonada em função da condição de pH, o que favorece o perfil toxicológico desta classe (TOMIZAWA e CÁSSIA, 2005), proporcionando a estes inseticidas alta seletividade e especificidade para insetos (5 a 10 vezes mais seletivo para insetos *versus* mamíferos em comparação organofosforados, carbamatos e organoclorados) (REZENDE-TEIXEIRA et al., 2022).

Em relação à suas propriedades físicas e químicas, os neonicotinóides têm moderada solubilidade em água ou mesmo caráter hidrofóbico e fotoestabilidade relativa (TOMIZAWA e CASIDA, 2005). De acordo com Pietrzak et al., (2020), a solubilidade em água é uma das principais características dos neonicotinóides, haja visto que isso é essencial para seu bom funcionamento como pesticida sistêmicos, que precisam ser absorvidos pelas plantas, sendo o inseticida tiametoxam o mais

solúvel (4.100 mg L^{-1}) e tiacloprido o menos solúvel (185 mg L^{-1}). A solubilidade é inversamente proporcional à capacidade de sorção dos pesticidas ao solo. Devido à alta solubilidade em água e baixa coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow}$), os NCs têm baixa tendência a sorver às partículas do solo (KURWADKAR et al., 2013). Além disso, os neonicotinóides não são facilmente biodegradáveis (MORRISSEY et al., 2015; PIETRZAK et al., 2020). Todos os inseticidas desta classe são bastante estáveis e hidrolisam lentamente em pH ácido ou neutro (MORRISSEY et al., 2015). Mesmo em meio alcalino, apresentam degradação lenta (meia-vida de 11,5 a 420 dias). Estas características são fundamentais no que se refere ao destino destas substâncias após sua inserção no ambiente.

Em relação à estrutura molecular, os NCs possuem um grupo nitrometileno (CH-NO_2), nitroimina (N-NO_2) ou cianoimina (N-CN). Com exceção dos inseticidas sulfoximina, os demais NCs têm pelo menos um nitrogênio amina. O imidacloprido é o primeiro representante desta classe de inseticidas (cloropiridina de primeira geração). Outros neonicotinóides, dentre eles: tiacloprido, acetamiprido, nitenpiram (cloropiridina de primeira geração); tiametoxam e clotianidina (clorotiazóis de segunda geração); dinotefurano (furanil de terceira geração); e sulfoxaflor (sulfoxaminas de quarta geração) (WANG et al., 2017) (Figura 9).

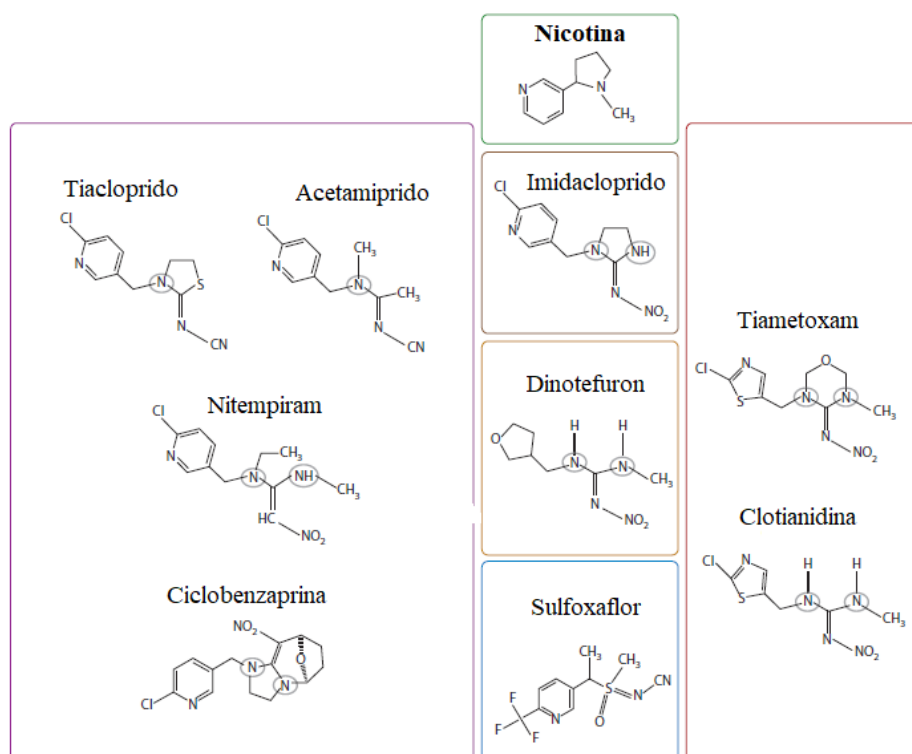


Figura 9 - Estruturas químicas de alguns dos mais importantes inseticidas neonicotinóides e a nicotina. Fonte: O autor (2022).

Os principais ingredientes ativos pertencentes aos inseticidas neonicotinóides utilizados atualmente no Brasil são: acetamipridoo, clotianidina, dinotefuram, imidacloprido, tiacloprido e tiametoxan (AGROFIT, 2022).

2.4.3 Importância e utilização

Os neonicotinóides são compostos amplamente utilizados com objetivo de controlar e eliminar insetos que possam causar danos a culturas de interesse agrícola, porém também são registrados globalmente para usos não agrícolas (EPA, 2022). Além disso, também podem ser utilizados na medicina veterinária no controle de pulgas, carrapatos e vermes em animais domésticos ou ainda como pesticida para controle de pragas domésticas (PISA et al., 2015) e no controle de vetores de doenças (ACHEE et al., 2019). Estas substâncias têm atividade sistêmica em plantas, isto é, após aplicação, estes são absorvidos pelas plantas e translocados ao longo das raízes, folhas e tecidos (BONMATIN et al., 2014; SÁNCHEZ-BAYO, 2014).

Os neonicotinóides podem ser empregados por meio de diferentes métodos de aplicação. A aplicação foliar com equipamento de pulverização aérea ou terrestre, encharcamento do solo, quimigação, injeção de árvores e, também, no tratamento de sementes (MYERS e HILL, 2014; ANDERSON; DUBETZ; PALACE, 2015).

Nos Estados Unidos Estados, por exemplo, existem mais de 1.000 produtos primários e suplementares contendo neonicotinóides registrados no mercado (THOMPSON et al., 2020). Estes podem ser utilizados por ingestão oral em animais no controle de pulgas, em plantas de interesse agrícola, incluindo cucurbitáceas, frutíferas leguminosas como a soja, em monocolidôneas como o milho, brássicas folhosas, nozes, entre outros.

Os NCs são mais comumente usados em tratamento de sementes (ALFORD e KRUPKE, 2017). Em 2008, os NCs representavam 80% do mercado global de sementes tratadas (JESCHKE et al., 2010). Até 2025 é esperado que este mercado cresça até 10 bilhões de dólares por ano, com expansão de sua utilização em até 14% na China (CISION, 2021). A América do Norte representa o maior mercado para tratamento de sementes, sendo revestidas de clotianidina ou tiametoxam aplicados em aproximadamente 80% de sementes de milho cultivadas no continente (Alford e

Krupke, 2017). Nos Estados Unidos, na última década, o aumento do uso de sementes tratadas triplicou (SIMON-DELSO et al., 2015) com um aumento particularmente rápido no uso entre 2003 e 2011 como um inseticida preventivo aplicado como revestimento de sementes para culturas como milho, algodão, soja e trigo (TOOKER; DOUGLAS; KRUPKE, 2017).

Atualmente, 50% da soja (18,2 milhões de hectares) e quase 100% de milho (>36,4 milhões de hectares) e 95% de algodão (15 milhões de hectares) são tratados com neonicotinóides (DOUGLAS e TOOKER, 2015; TOOKER; DOUGLAS; KRUPKE, 2017). Os tratamentos de sementes acompanham também a utilização de outras substâncias, tais como: fungicidas, protetores de herbicidas, nematicidas e reguladores de crescimento de plantas (HLADIK; MAIN; GOULSON, 2018), o que associado aos NCs pode potencializar a contaminação ambiental.

Apesar de os NCs não serem recentes e estarem sendo utilizados a mais de duas décadas (HLADIK; MAIN; GOULSON, 2018), em decorrência dos aspectos positivos da utilização destes inseticidas (VIEIRA et al., 2018), este grupo tem ampliado seu espaço no mercado mundial e se tornado um forte substituto aos grupos de defensivos agrícolas mais antigos como os organofosforados e carbamatos (JESCHKE et al., 2010; VIEIRA et al., 2018), inclusive sendo amplamente utilizado em países como o Brasil, o qual apresenta condições tropicais que favorecem o desenvolvimento e ataque de pragas.

O Brasil é o segundo maior produtor de soja do mundo e um importante produtor e exportador de várias outras *commodities* agrícolas (FAOSTAT, 2020). O uso destes compostos aumentou consideravelmente junto com o aumento acentuado da produção de grãos, e o Brasil tornou-se um dos quatro maiores consumidores de pesticidas do mundo, juntamente com China (1º), Estados Unidos (2º) e Argentina (4º) (DONLEY, 2019; FAOSTAT, 2020). As *commodities* agrícolas são um dos pilares da economia do Brasil e os benefícios dos defensivos agrícolas para a proteção de cultivos devem ser adequadamente equilibrados com seus riscos potenciais para o meio ambiente e a saúde humana (PAUMGARTTEN, 2020).

Na Tabela 1 estão destacados os principais ingredientes ativos de pesticidas (herbicidas, fungicidas e inseticidas) utilizados no Brasil, onde observa-se que o glifosato é a substância mais consumida. Apesar de ser herbicida, este trata-se também de um organofosforado amplamente utilizado no Brasil e mundo. Os

inseticidas mais empregados são acefato, malationa e clorpirifós (OFs) e imidacloprido (NCs). Somente o imidacloprido é responsável pelo consumo aproximado de 9,4 toneladas de ingrediente ativo anuais. Outros importantes NCs comercializados no Brasil não tiveram a quantidade consumida divulgada (acetamipridoo, tiametoxan, clotiadinina e dinotefuran) (IBAMA, 2020).

Tabela 1 - Ranking dos defensivos agrícolas mais utilizados no Brasil. Classificação toxicológica, grupo e quantidade utilizada (2020) de ingrediente ativo.

Ranking	Ingrediente Ativo	Categoria/Grupo Químico	Classificação toxicológica *	Vendas (ton. IA)
1º	Glifosato	Herbicida/Organofosforado	IV	246.017,51
2º	2,4-D	Herbicida/ Fenoxiacético	I	57.597,57
3º	Mancozebe	Fungicida/Ditiocarbamato	III	50.526,87
4º	Atrazina	Herbicida/Triazinas	III	33.321,11
5º	Acefato	Inseticida/Organofosforado	III	29.982,50
6º	Clorotalonil	Fungicida/ Benzonitrilo/clorado	III	24.191,03
7º	Malationa	Inseticida/Organofosforado	III	15.702,11
8º	Enxofre	Fungicida/Inorgânico	IV	11.390,90
9º	Imidacloprido	Inseticida/Neonicotinóide	II	9.401,65
10º	Clorpirifós	Inseticida/Organofosforado	II	8.864,88

Fonte: IBAMA / Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, pesticidas e afins, conforme art. 41 do Decreto nº 4.074/2002. Dados atualizados: 14/06/2021

*Classificação toxicológica (Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA): (I) Extremamente tóxico, (II) muito tóxico, (III) moderadamente tóxico, (IV) pouco tóxico.

A massiva utilização de NCs também é evidente no que se refere ao consumo mundial destas moléculas, com registros de inseticidas em mais de 120 países para proteção contra insetos mastigadores (cigarrinhas, tripes, coleópteros). No ano de 2014, a utilização destas substâncias teve um aumento na participação de mercado global de 25% e a expansão para novas áreas de cultivo, sendo responsável pelo faturamento de, aproximadamente, 3,7 bilhões de dólares americanos (US\$) (GERWICK e SPARKS, 2014). Em 2012, tiametoxam, imidacloprido e clotianidina já representaram 85% de todas as vendas de neonicotinóides no mundo, enquanto dados mais recentes mostram que a nível global o imidacloprido é o segundo pesticida mais utilizado no mundo, estando apenas atrás do glifosato (BASS et al., 2015; THOMPSON et al., 2020). Nos Estados Unidos 1,8 milhão de quilogramas de NCs foram aplicados em terras agrícolas no ano de 2017 (HAN et al., 2018). No Japão, é estimado que 703 toneladas de NCs foram distribuídas ao mercado em 2015 (Associação de Proteção Vegetal do Japão, 2016). Segundo Bass et al., (2015) e Wang et al., (2018) as principais regiões consumidoras de NCs são América Latina, Ásia e América do Norte, contribuindo com 75% do uso total e Europa com 11%.

Embora o uso de neonicotinóides tenha levado a uma diminuição do uso de classes de pesticidas antigos, como piretróides, carbamatos e organofosforados, em geral a utilização de inseticidas não diminuiu (SIMON-DELSO et al., 2015; DOUGLAS e TOOKER, 2015; HLADIK; MAIN; GOULSON, 2018) o que sugere aplicações desnecessárias (TOOKER; DOUGLAS; KRUPKE 2017), o crescimento populacional de certos insetos vetores de doenças e seu controle, bem como à maior demanda por alimentos e segurança alimentar.

Apesar dos benefícios da utilização de NCs, recentemente resíduos desta classe de inseticidas têm sido detectados em alimentos, podendo comprometer a saúde dos mercados consumidores. Chen et al. 2014 quantificaram em vários alimentos comuns ao consumo humano. Segundo os autores, todas as amostras de frutas e vegetais (exceto nectarina e tomate) e 90% das amostras de mel detectaram pelo menos resíduos de um inseticida NC; 72% das frutas, 45% dos vegetais e 50% das amostras de mel continham pelo menos dois NCs diferentes em uma amostra, com imidacloprido tendo a maior taxa de detecção entre todas as amostras.

2.5 ORGANOFOSFORADOS

2.5.1 Histórico

Os primeiros compostos organofosforados foram preparados por alquimistas na Idade Média, mas seu estudo sistemático teve início no século XIX, por Lassaigne em 1820, com a esterificação de ácido fosfórico (SANTOS et al., 2007). No entanto, somente em 1937 na Alemanha, iniciado por Schrader e colaboradores, os compostos organofosforados inseticidas começaram a ter aplicação industrial e comercial na agricultura. Estas substâncias foram introduzidas no mercado nas décadas de 1940 e 1950 com o objetivo de controlar insetos que causavam danos econômicos a culturas de importância agrícola (KUHR e DOROUGH 1976; SMITH 1987; CASIA e QUISTAD, 1998). Os primeiros OFs criados e utilizados foram: TEPP (1938), paration (1946), malation (1952), diazinon (1953), clorpirifós (1965), entre outros que surgiram ao decorrer dos anos, sendo o ano de 1965 marcado como momento principal na história destes compostos (CASIA e QUISTAD, 1998).

A partir da utilização dos OFs e de outra classe inseticida importante, os metil-carbamatos, quase todas as pragas passaram a ter um nível de controle maior, em função da eficácia dos ingredientes ativos selecionados para uso como inseticidas de

contato e sistêmicos (CASIDA e DURKIN, 2013). Os organofosforados substituíram os organoclorados, uma vez que apresentavam características como amplo espectro de controle de pragas e serem mais rapidamente degradados no ambiente (CASIDA e DURKIN, 2013). Em função disso, foram e continuam sendo amplamente utilizados em todo o mundo.

2.5.2 Estrutura e mecanismo de ação

Compostos organofosforados são os principais componentes não somente de inseticidas, mas também de herbicidas. Os defensivos agrícolas organofosforados são derivados de ésteres orgânicos de fósforo, geralmente tiol ou derivados de amida de ácidos tiofosfórico, fosfínico, fosfônico, fosfórico com cadeias laterais adicionais do grupo fenoxi, cianeto e tiocianato (KUMAR; KAUSHIK; VILLARREAL-CHIU, 2016; O'BRIEN, 2016). A estrutura básica dos OFs consiste em oxigênio terminal conectado ao fósforo por uma ligação dupla, ou seja, um grupo fosforil, dois grupos lipofílicos ligado ao fósforo e um grupo de saída ligado ao fósforo que é frequentemente um haleto (KUMAR et al., 2013).

O modo de ação (MOA) dos OFs atua sobre o sistema nervoso dos insetos, diretamente sobre a atividade da enzima acetilcolinesterase inibindo sua ação (FUKUTO, 1990) por meio da fosforilação da AChE. Desta maneira, a degradação da acetilcolina não ocorre, resultando no acúmulo de ACh nas sinapses e junções neuromusculares, levando à superestimulação e conseqüente morte do inseto por hiper excitação (SATO e GUPTA, 2010; GUPTA e MILATOVIC, 2012; HEUTELBECK et al., 2016). A ruptura do sistema nervoso é o efeito secundário que causa a morte do inseto (TIMCHALK, 2010) (Figura 10).

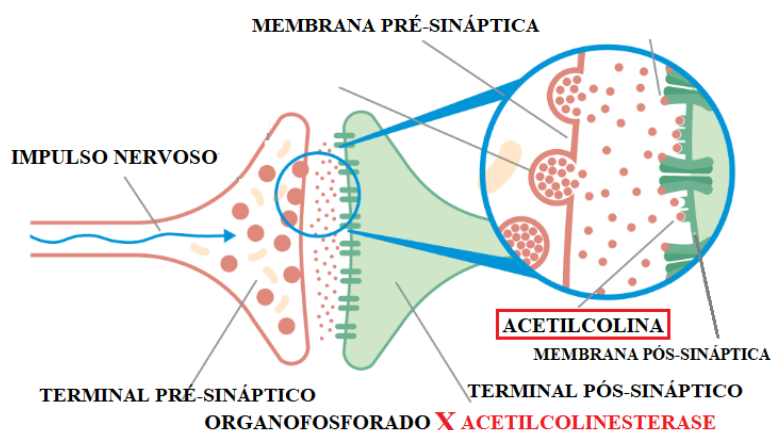


Figura 10 - Mecanismo de ação dos inseticidas organofosforados nos insetos. Fonte: O autor, 2023.

O conhecimento das propriedades químicas e físicas dos defensivos agrícolas é fundamental para o entendimento da dinâmica ambiental da molécula após inserida no ambiente. De acordo com Kaushal et al. (2021), muitos pesticidas OFs diferentes têm sido introduzidos no mercado, com grande diversidade no que se refere a propriedades biológicas, físicas e químicas. A maioria desses compostos é solúvel em água com um alto coeficiente de partição octanol-água (Kow) e um pressão de vapor (PV) comparativamente mais baixa (ENGEL et al., 2011). A volatilidade da maioria desses pesticidas é baixa, exceto para diclorvos, que é altamente volátil. Sua degradação é possível por hidrólise que produz subprodutos solúveis em água.

A meia-vida do acefato (ACE) por exemplo, um dos principais organofosforados utilizados atualmente, varia de 3 a 6 dias no solo, águas subterrâneas e plantas, no entanto, podendo ter grande variação em decorrência das condições (PINJARI et al., 2012; KUMAR et al., 2015). Por exemplo, Yen et al. (2000) relatou meia-vida do ACE de até 32 dias em solo argiloso a 20°C. Em outras matrizes como em vegetais, sua meia-vida foi de 23 a 40 dias (KONG et al., 2012). De acordo com Downing (2000) este ingrediente ativo é moderadamente persistente no meio ambiente, e sua meia-vida em pH 5 a 7 é de 20 dias a 40°C, sendo menos estável em condições alcalinas do que ácidas. Além disso, o acefato também é pouco sorvido ao solo e não sofre fotólise, o que favorece o seu transporte e risco de contaminação de recursos hídricos (CHAI et al., 2010).

Outro importante organofosforado amplamente utilizado é o clorpirifós (CPF). O composto é ligeiramente solúvel em água, mas é solúvel na maioria dos solventes orgânicos. O clorpirifós se degrada lentamente no solo sob condições aeróbicas e condições anaeróbicas e apresenta meia-vida de 60 a 120 dias (TESTAI et al., 2010; GIESY e SOLOMON, 2014). De acordo com Mackay et al. (2014), o CPF possui baixa solubilidade em água (0,73 mg L⁻¹); tempo de meia vida (t_{1/2}) que varia de 16 dias em água com pH 9 a 73 dias em água com pH 5; tempo de meia vida por meio de fotólise em meio aquoso de 29,6 dias; e dissipação em condições de campo de 2 a 120 dias, a depender das condições (USEPA, 2011).

Os principais ingredientes ativos pertencentes aos inseticidas organofosforados utilizados atualmente são: acefato, clorpirifós, malationa, dimetoato, cadusafós, etoprofós, entre outros (AGROFIT, 2022) (Figura 11).

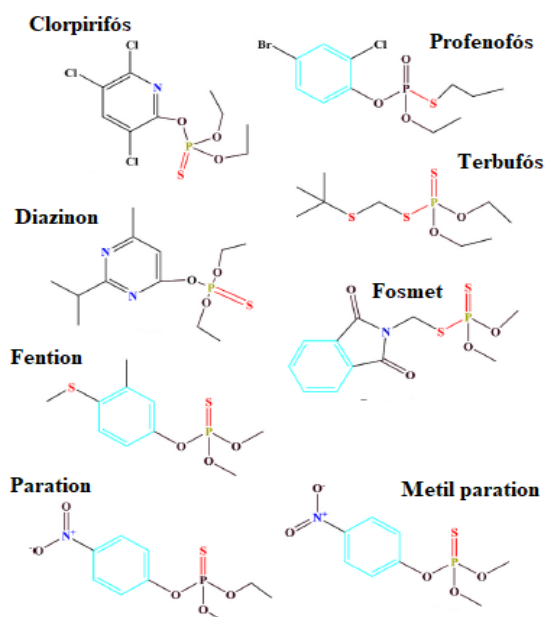


Figura 11 - Estrutura dos principais inseticidas organofosforados. Fonte: O autor, 2023.

2.5.3 Importância e utilização

Os inseticidas OFs são amplamente utilizados em todo o mundo porque são uma alternativa atraente e substituem os organoclorados. Os OFs apresentam amplo espectro e toxicidade no controle de pragas. Os OFs se destacam principalmente pela capacidade de se degradar rapidamente (DHAS e SRIVASTAVA, 2010; KUMAR et al., 2018), sendo este um dos principais fatores que contribuíram para a substituição dos organoclorados por organofosforados. Atualmente a classe representa sozinha em torno de 50% do total de inseticidas utilizados em nível mundial (GUPTA et al., 2019).

Especialmente após a proibição dos pesticidas organoclorados, os OFs passaram a ser amplamente utilizado na agricultura, sendo uma das principais substâncias utilizadas no de controle de insetos praga (SOLTANINEJAD e SHADNIA, 2014; COSTA, 2018). São aplicados visando o controle de pragas na agricultura, no manejo de muitas plantas economicamente significativas, como milho, soja, trigo, maçã, uvas, pessegueiros, citros, hortaliças, nozes e várias plantas ornamentais para proteção contra uma grande variedade de pragas mastigadores e sugadores, como ácaros, pulgões, percevejos, lagartas e outros (RAHMAN et al., 2020). Diferindo dos NCs, os OFs raramente são utilizados no tratamento de sementes. Sua utilização é

direcionada principalmente a estruturas da planta como: caule, folhas e frutos, sendo a aplicação realizada por meio de pulverização da calda sobre a planta.

Além disso, também são empregados no controle de vetores de doenças e uso doméstico no controle de insetos. Outros compostos OFs também são utilizados na indústria, na fabricação de plásticos e como agentes de guerra e (BALLANTYNE e MARS, 2017; YADAV et al., 2017; ADEYINKA e PIERRE, 2018; SINGH e PRASAD, 2018).

O mercado global de defensivos agrícolas OFs foi estimado em US\$ 4,30 bilhões durante 2015 e aumentou para US\$ 7,06 bilhões em 2017. Além disso, a taxa de crescimento anual destes compostos foi projetada em 5,5% entre 2018 e 2023. Em todo o mundo, a demanda anual de OFs foi estimado em 500 mil toneladas em 2011, sendo que o valor teve aumento para 680 mil toneladas em 2015 (WANG et al., 2019). Em função da grande demanda, nos últimos anos alguns países passaram a produzir mais inseticidas desta classe. Entre os anos de 2000-2019 os países que mais produziram OFs foram: Estados Unidos, Índia, China, Austrália, Espanha e Brasil, sendo também grandes consumidores destas substâncias (PAIDI et al., 2021).

No Brasil os inseticidas são a terceira classe de pesticidas mais utilizados, ocupando 12% do total consumido no país (Figura 12). Os herbicidas (60%) e fungicidas (16%) estão em primeiro e segundo lugares, respectivamente. Na Tabela 1 são apresentados os mais consumidos no Brasil. Dentre os 10 ingredientes ativos mais consumidos, três são pertencentes ao grupo dos organofosforados: acefato (5^o), malationa (7^o) e clorpirifós (10^o).

Desde o início do uso de pesticidas organofosforados na agricultura a partir dos anos de 1960, esta classe de inseticidas foi explorada de tal forma que aproximadamente 40% de todos os defensivos agrícolas usados no mundo pertencem aos OFs (RAO et al., 2005; THUNGA et al., 2010). Em países em desenvolvimento, como o Brasil, onde a economia do país depende principalmente da atividade agrícola, essa classe de defensivos agrícolas tornou-se insubstituível no processo de controle de pragas para obtenção de níveis de produtividade agrícola elevada (KAUSHAL et al., 2021).

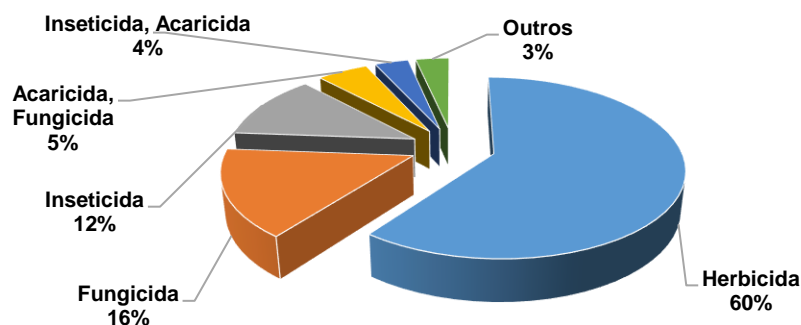


Figura 12 - Volume das principais classes de defensivos agrícolas utilizados no Brasil no ano de 2020. Fonte: IBAMA - Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, pesticidas e afins, conforme art. 41 do Decreto nº 4.074/2002. Dados atualizados: 14/06/2021.

2.6 DESTINO AMBIENTAL DE INSETICIDAS ORGANOFOSFORADOS E NEONICOTINÓIDES

Diante desse cenário, é conhecido que a utilização indiscriminada destes compostos ameaça o meio ambiente, podendo promover a contaminação do solo, plantas, atmosfera, além da possibilidade de uma consequente transferência de resíduos para recursos hídricos (SÁNCHEZ-Bayo; GOKA; HAYASAKA, 2016; ITURBURU et al., 2018).

De maneira similar aos demais defensivos agrícolas, os inseticidas após inseridos no ambiente estão sujeitos a diferentes processos de transformação, transporte e retenção (GONÇALVES JR. et al., 2022). Inúmeros estudos reportam a distribuição e acumulação de inseticidas NCs e OFs no ambiente, especialmente em recursos hídricos superficiais e subterrâneos (RIZZI et al., 2019; DE SOUZA et al., 2020; BHANDARI et al., 2020). A combinação entre as condições ambientais e propriedades físicas e químicas de cada molécula irão influenciar sobre sua destinação (BEDMAR et al., 2015).

Souza et al. (2020) em um estudo de revisão, fizeram um levantamento baseado em estudos publicados recentemente. Dentre os principais inseticidas detectados em águas superficiais no mundo, aproximadamente 66% são OFs e 27% NCs, sendo estas classes detectadas em mais de 90% das amostras. De acordo com o estudo, os ingredientes ativos encontrados com maior frequência são dimetoato e clorpirifós, ambos pertencentes ao grupo dos OFs. O dimetotato apresentou as maiores concentrações, o que sugere massiva utilização e persistência em águas

superficiais e subterrâneas, o que pode eventualmente favorecer a migração deste inseticida para a cadeia alimentar e consumo humano (ARNAL et al., 2019).

Montuori et al. (2022), em seu estudo avaliaram as tendências espaço-temporais de nove OFs na fase dissolvida em água (DA), material particulado em suspensão (MPS) e amostras de sedimentos (S) do Rio Sele no sul da Itália. De acordo com o trabalho, o rio contribui com uma carga de cerca de $61,5 \text{ kg ano}^{-1}$ de inseticidas OFs que atinge o mar mediterrâneo. Os resultados indicam que maiores foram encontrados na água (soma de DA + MPS) do que em amostras de sedimento devido à suas propriedades físico-químicas, mas também devido a fenômenos de ressuspensão que ocorrem como resultado de mudanças no fluxo durante as diferentes estações. Portanto, as relações água/sedimento foi maior indicando maiores concentrações de OFs na água do que no sedimento. Os inseticidas clorpirifós, tolclofos-metil e pirimifos-metil, foram os únicos encontrados nas amostras de sedimentos. Além disso, os resultados obtidos sobre a distribuição espacial e sazonal mostram níveis mais elevados de OFs na foz do rio e a 500 m a sul da foz no período de verão devido ao aumento do uso de defensivos agrícolas e condições de baixa vazão devido ao déficit de chuvas.

Montagner et al. (2019) avaliaram a ocorrência de contaminantes emergentes em águas superficiais e subterrâneas e efluentes do Estado de São Paulo - Brasil. Foram analisadas 708 amostras incluindo esgoto bruto e tratado, águas superficiais e subterrâneas e água potável entre os anos de 2006 e 2015. De acordo com o estudo, o pesticida mais frequentemente detectado foi a atrazina (um herbicida organoclorado da família das triazinas), sendo também detectados ingredientes ativos de fungicidas, como azoxistrobina (família das estrobilurinas) e carbendazin (grupo químico benzimidazol). Em relação aos inseticidas, os ingredientes ativos imidacloprido, fipronil e malationa foram detectados nas amostras, sendo o primeiro o mais frequente. As concentrações médias para os inseticidas variaram entre 10 e 26 ng L^{-1} . Dentre os inseticidas detectados no estudo, dois são pertencentes aos grupos OFs e NCs, representando 66,66% do total.

Climent et al. (2019) estudaram resíduos de pesticidas e alguns metabólitos dissolvidos em água e em partículas de córrego superficial da bacia do Rio Cachapoal, na região central do Chile, em uma área ocupada por atividade agrícola intensa. Em relação aos inseticidas estudados neste trabalho, o imidacloprido e diazinon e seu

produto de degradação pirimidinol foram detectados em todas as amostras de material particulado, enquanto metamidofós, acefato e metidation foram encontrados principalmente na fase dissolvida. Segundo os autores, essas diferenças podem ser atribuídas a ampla faixa de solubilidade em água, bem como seu coeficiente de carbono orgânico (K_{oc}) e octanol-água (K_{ow}) altamente variável, favorecendo a presença desses compostos em ambas as fases. Alguns dos inseticidas OFs avaliados neste estudo também foram estudados em rios da Europa, sendo relatadas concentrações similares às detectadas neste trabalho. Por exemplo, no estudo publicado por Cruzeiro et al. (2016) observado que o diazinon foi um dos defensivos agrícolas detectados com maior frequência no estuário do rio Tejo (Espanha e Portugal), com concentrações médias de $0,106 \text{ mg L}^{-1}$ na fase dissolvida e 2.740 mg kg^{-1} na fase particulada. Da mesma forma, Montuori et al. (2016) estimou a descarga de pesticidas OFs no Mar Mediterrâneo. Em seu estudo, clorpirifós e diazinon foram detectados em ambas as fases. Os autores atribuem a detecção destes inseticidas principalmente em decorrência das práticas agrícolas, e eventos hidrológicos na área de estudo.

Pozo et al. (2016), desenvolveram estudo com o objetivo de avaliar a presença de clorpirifós na atmosfera da região de Araucanía – Chile, sendo um OFs dos mais utilizados no país. Foi avaliada a presença de CPF na atmosfera de Angol e Villarrica na região da Araucanía, centro-sul do Chile. Além disso, foi estudado processo de transporte atmosférico do inseticida afim de verificar a sua movimentação por meio de massas de ar entre diferentes regiões. De acordo com os resultados, o CPF foi frequentemente detectado e seus níveis foram semelhantes a outros estudos ao redor do mundo com exceção da área de Angol, que registou níveis de CPF muito elevados. Fora observadas alterações dos níveis de acordo com sazonalidade, sendo que em ambas as localidades estudadas, foram observadas altas concentrações durante os períodos de semeadura na atividade agrícola regional. A análise da trajetória de ar sugere que a introdução de massas de ar principalmente das áreas agrícolas circundantes pode ter contribuíram para os altos níveis registrados em Angol e Villarrica. Em Angol, as baixas velocidades do vento contribuíram aos níveis de CPF mais altos neles encontrados; em Villarrica, o maior CPF as concentrações provavelmente vieram de fontes localizadas ao norte do local de amostragem (regiões de atividade agrícola).

Bhandari et al. (2020), avaliaram a concentração e distribuição de defensivos agrícolas em 147 amostras de solo em três profundidades de áreas agrícolas do Nepal. Todas as áreas do estudo ficaram ao menos sete dias sem aplicação de qualquer substância antes da amostragem. De acordo com os resultados, as maiores concentrações, bem como a maior quantidade de pesticidas foi detectada nas camadas mais superficiais do solo. Dentre os inseticidas encontrados estão, diclorvos, profenofos (OFs) e imidacloprido (NC) com concentrações muito superiores aos seus valores de orientação para amostras de solo.

Fosu-Mensah et al. (2016), estudaram resíduos de defensivos agrícolas OFs em solos e fontes de água potável em áreas de produção agrícola em Gana. Amostras de solo foram coletadas em profundidades de 0-20 cm em diferentes propriedades, totalizando 32 amostras. Os resultados do estudo indicaram resíduos de quatro pesticidas OFs (diazinon, clorpirifós, pirimifós-metil e profenofós), sendo detectados no solo e na água das amostras analisadas. Dentre os inseticidas detectados, o CPF foi o com maior frequência de detecções em amostras de solo e água. Nas amostras de água, a concentração dos resíduos dos OFs diminuiu gradativamente com o aumento da distância entre o local de amostragem e as áreas de produção agrícola.

Os resultados obtidos pelos estudos comprovam a massiva utilização bem como o potencial de contaminação por inseticidas OFs e NCs sob diferentes condições e em diferentes locais do mundo, o que alerta para as consequências que a exposição à estas substâncias podem trazer para os seres vivos.

2.7 EFEITOS DOS NEONICOTINÓIDES E ORGANOFOSFORADOS EM ORGANISMOS VIVOS

A exposição a pesticidas em humanos pode ocorrer de diferentes maneiras. O risco de efeitos nocivos impostos por estes compostos é diretamente proporcional à sua toxicidade (capacidade de causar danos) e à sua extensão de exposição (grau e duração do contato), por exemplo, perigo: toxicidade *versus* exposição (Figura 13). Os inseticidas podem causar intoxicações agudas, subagudas e crônicas, e os efeitos na saúde dependem da forma de exposição (via de absorção, dose, concentração), características individuais (idade, sexo, peso, estado nutricional), características do produto (impurezas de fabricação, estabilidade e solubilidade), o período e a frequência de exposição (dias, meses ou anos) (DAMALAS e KOUTROUBAS, 2016;

SRIVASTAVA et al., 2020). A intoxicação aguda é caracterizada pelo rápido início dos sintomas de intoxicação, geralmente manifestando-se dentro de algumas horas após a exposição, principalmente quando se trata de substâncias altamente tóxicas e exposição substancial. A gravidade da intoxicação aguda pode variar, variando de leve a moderada ou grave. Por outro lado, o envenenamento subagudo ocorre devido à exposição prolongada a níveis moderados ou baixos de inseticidas com toxicidade média a alta. Este tipo de envenenamento apresenta um início mais lento dos sintomas. As manifestações comuns incluem dores de cabeça, mal-estar, sonolência, fraqueza, tontura e náusea. É essencial reconhecer que os sintomas e efeitos específicos da exposição aos defensivos agrícolas podem variar dependendo de fatores como tipo de pesticida, dosagem, duração da exposição e características individuais. No caso de suspeita de envenenamento, a atenção médica imediata é crucial.

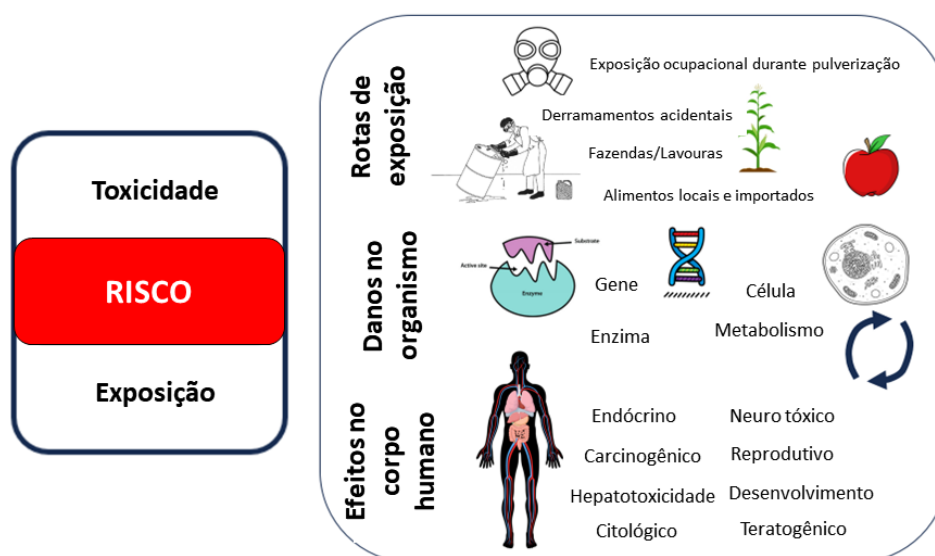


Figura 13 - Exposição aos inseticidas neonicotinóides e organofosforados. Fonte: O autor, 2023.

A intoxicação aguda é comum, principalmente entre aplicadores de defensivos agrícolas, devido à alta exposição durante a aplicação destas substâncias. Vários estudos avaliaram as principais complicações decorrentes dessa forma de exposição. Por exemplo, durante um estudo na China, aproximadamente 8,8% sofreram envenenamento por defensivos agrícolas, dos quais 1,8% dos aplicadores se queixaram de dor ou rigidez no peito, tosse, falta de ar ou falta de ar e coceira e dor na laringe. Além disso, 11,6% dos aplicadores apresentaram sintomas de

envenenamento agudo, como bolhas, dermatite, urticária, hiperidrose e inchaço (ZHANG et al., 2011).

A intoxicação crônica surge após um período mais prolongado, que pode variar de meses a anos. É uma consequência da exposição recorrente a pequenas concentrações de defensivos agrícolas moderadamente ou ligeiramente tóxicos ou produtos múltiplos. Pode causar danos irreversíveis ao corpo humano, como paralisia e câncer, e está associada a doenças como Parkinson e Alzheimer. Nesse caso, o consumo de alimentos e água contaminados ou mesmo a presença de pesticidas na atmosfera podem contribuir para a possibilidade de desenvolvimento de doenças, inclusive em pessoas que não estão diretamente relacionadas à aplicação de inseticidas, ou seja, aplicadores e pessoas que vivem perto dos locais de aplicação (AIASSA et al., 2019; SRIVASTAVA et al., 2020; DAMALAS et al., 2011). Sobre a exposição de aplicadores de defensivos agrícolas e a possibilidade de danos genéticos, Yarpuz-bozdogan e Bozdogan (2016) constataram que a exposição ocupacional a pesticidas aumenta os valores dos indicadores de dano ao material genético, o que sugere a possibilidade de doenças crônicas e que a exposição a defensivos agrícolas é um risco potencial para saúde dos trabalhadores (YARPUZ-BOZDOGAN e BOZDOGAN, 2016).

Alguns trabalhos reforçam a importância do uso de equipamentos de segurança para os aplicadores, pois reduzem a exposição e o risco de pesticidas (YARPUZ-BOZDOGAN, 2018). Embora, especialmente em países em desenvolvimento ou subdesenvolvidos, os trabalhadores não usem equipamentos de segurança ou façam mau uso deles. O uso de equipamentos de proteção individual (EPI) reduziu o risco máximo para os trabalhadores em 32%, o risco intermediário em 44% e aumentou as chances de não estar em risco em 24% (ROSTAMI et al., 2015; OKOFFO et al., 2016; YARPUZ-BOZDOGAN, 2018).

Como abordado no tópico 2.3, vários estudos relatam a presença dessas substâncias em diferentes matrizes e compartimentos ambientais. Após a inserção no ambiente, os defensivos agrícolas podem ser transferidos entre diferentes matrizes e entrar em contato direto ou indireto com o homem. As três principais vias de entrada são inalação, ingestão e dérmica (TOMER e SANGHA, 2014; DE SOUZA et al., 2020) (Figura 14).

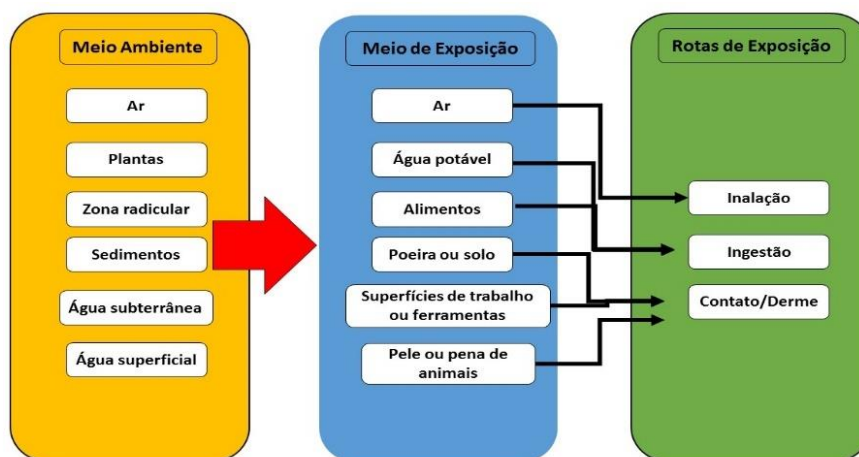


Figura 14 - Rotas de exposição aos pesticidas. Fonte: O autor, 2023.

Das et al. (2019) relatam a detecção de CPF em todas as matrizes ambientais (folha, solo e ar) em áreas próximas até 21 dias após a aplicação. O CPF também foi detectado em amostras de ar próximas ao local de aplicação por até três dias após a pulverização. Em todas as matrizes estudadas, as concentrações diminuíram rapidamente durante os primeiros dias após a aplicação. Além disso, no ar, os defensivos agrícolas apresentaram concentrações consideradas preocupantes para a saúde humana durante os 2 primeiros dias em locais até 0,5 km do ponto de aplicação, o que é preocupante pela possibilidade de contaminação por exposição subaguda ou crônica a essas substâncias. Nossa pele é a via de exposição mais importante do corpo. Respingos de formulações líquidas ou misturas em spray são considerados a principal via de entrada dérmica.

A entrada de inseticidas pelo nariz e boca (vias respiratórias), seja diretamente ou na forma de gotículas de spray, é denominada inalação. A inalação direta ocorre apenas para pesticidas voláteis, e o risco que eles representam é diretamente proporcional ao grau de volatilidade do pesticida. A ingestão por via oral, atingindo o trato digestivo, ocorre por meio do uso ocupacional, intencional ou acidental, quando uma pequena quantidade de névoa de pulverização entra no nariz e na boca e é engolida durante a pulverização. A ingestão oral também pode ocorrer por fumar, comer ou beber durante a pulverização ou indiretamente pela contaminação do solo, água, frutas, vegetais e grãos (TOMER e SANGHA, 2014).

2.7.1 Efeitos dos organofosforados nos seres vivos

A exposição aguda ou crônica a inseticidas OFs pode produzir vários níveis de toxicidade em humanos, animais, plantas e insetos. Esses problemas ocorrem porque a maioria dos defensivos agrícolas OFs inibe a atividade da acetilcolinesterase que afeta o sistema nervoso na fauna aquática e terrestre. Devido ao mecanismo de ação e à semelhança entre o sistema nervoso de insetos e mamíferos, organismos não-alvo podem sofrer consequências com o uso dessas substâncias. Além disso, eles também são a causa de neuroteratogenicidade e genotoxicidade, incluindo impacto ecológico e ambiental adverso (PINKAS et al., 2015; SUN et al., 2016).

Muitos estudos têm sido realizados para avaliar possíveis problemas gerados por essas substâncias. Devido às suas propriedades físicas e químicas, os OFs são frequentemente detectados em águas superficiais (DE SOUZA et al., 2020), ameaçando a saúde de várias espécies. Por exemplo, Xing et al. (2019) identificaram vias de sinalização para imunotoxicidade no baço de carpas comuns expostas ao OP clorpirifós. Os resultados evidenciam que muitas expressões gênicas modificadas foram observadas nos sistemas imunológico, digestivo, endócrino e excretor de carpas, indicando que a exposição ao OP causou distúrbios metabólicos no corpo desses animais. Outros efeitos em organismos aquáticos também foram observados, como efeitos genotóxicos em algas e peixes, efeitos neurotóxicos em crustáceos, peixes e moluscos e alterações histopatológicas em órgãos de carpas (KRISTOFF et al., 2006; KIELAK et al., 2011; ISMAIL et al., 2014; MARTINEZ et al., 2015; XING et al., 2015; BONIFACIO et al., 2017).

OFs também têm efeitos sobre as plantas. Em geral, podem afetar a fotossíntese, causando distúrbios nutricionais nas plantas, alterações no metabolismo do carbono, estresse oxidativo, entre outros. De acordo com os resultados dos estudos, o glifosato, também é um pesticida da classe dos OFs, e afeta a fotossíntese, o acúmulo de nutrientes e a nodulação na cultura da soja. Os materiais convencionais geralmente têm concentrações mais altas de macro e micronutrientes nos tecidos vegetais do que os cultivares resistentes ao glifosato. Plantas não tratadas com glifosato também apresentam atividade fisiológica aumentada (fotossíntese e respiração) e mais clorofila disponível (ZOBIOLE et al., 2010; ZOBIOLE, 2011; ZOBIOLE et al., 2012; YANNICCARI et al., 2012; STAUBER et al., 2016; VAGI et al., 2018).

Em seres humanos, várias complicações são relatadas em relação à exposição a inseticidas OFs. Devido às características genéticas, estudos voltados para humanos costumam ser feitos previamente com camundongos. Observou-se que camundongos expostos ao inseticida OP apresentaram alterações nos sistemas endócrino e reprodutivo, inibindo a secreção de hormônios sexuais e diminuindo a qualidade e a quantidade de espermatozoides. Em outro estudo, múltiplas doses orais de OFs afetaram tanto a estrutura quanto as funções do intestino delgado em ratos, afetando as enzimas envolvidas na digestão e alterando a motilidade intestinal normal. Os resultados indicam o potencial que a exposição prolongada a essas substâncias pode interferir na capacidade digestiva do intestino delgado, sugerindo consequências semelhantes para a saúde humana (RAJINI, 2014; LI et al., 2019). OFs também estão ligados a doenças como câncer, Parkinson, Alzheimer, esclerose múltipla, diabetes, envelhecimento, doenças cardiovasculares e doenças renais crônicas. Diferentes estudos relatam a relação entre doenças neurodegenerativas e exposição a OFs, especialmente aquelas relacionadas ao Alzheimer e ao Parkinson. Esses estudos mostraram uma associação positiva entre a exposição crônica a OFs e a doença de Alzheimer. Uma possível teoria para a relação causal é que o excesso de acetilcolina sináptica leva à excitação crônica dos neurônios pós-sinápticos, o que causa danos excitotóxicos e degeneração do sistema colinérgico.

A pesquisa acima avaliou a associação entre a exposição ambiental aos OFs e o risco de doença de Parkinson. Os resultados indicam que diferentes exposições ambientais de OP no local de trabalho e a combinação de exposição em residências e locais de trabalho podem potencializar o desenvolvimento da doença (CANNAS et al., 1992; GOMES et al., 1998; MOSTAFALOU e ABDOLLAHI, 2013; WANG et al., 2014). Outros efeitos também são relatados na literatura. Muitos estudos mostraram efeitos significativos no sistema reprodutor masculino, demonstrando uma diminuição significativa nos parâmetros do sêmen, com redução da concentração e vitalidade espermática em trabalhadores rurais e profissionais com exposição ocupacional a OFs. Além disso, resultados semelhantes mostraram a influência de OFs e carbamatos na cromatina espermática e hormônios reprodutivos entre os pulverizadores de defensivos agrícolas. Os resultados confirmam a exposição ocupacional ao impacto potencial desses inseticidas no sistema endócrino e nas funções reprodutivas (AGUILAR-GARDUÑO et al., 2013; GONZÁLEZ-ALZAGA et al.,

2013; MIRANDA-CONTRERAS et al., 2013; ZAGANAS et al., 2013; JAMAL et al., 2015).

Em uma revisão sistemática dos efeitos do neurodesenvolvimento da exposição pré-natal e pós-natal a defensivos agrícolas OFs, a pesquisa coletou resultados de diferentes estudos, trabalhando com diferentes métodos para avaliação dos efeitos da exposição a esses pesticidas no neurodesenvolvimento e no comportamento de crianças. Os estudos revisados sugerem que a exposição durante a gravidez pode ter um efeito negativo no desenvolvimento mental e capacidade motora da criança e no comportamento durante o início da infância. Os efeitos associados à exposição pós-natal são menos consistentes, embora também possam afetar a função cognitiva e motora e aumentar o risco de problemas de atenção. A maioria dos estudos publicados geralmente sugere consequências negativas da exposição aguda ou crônica aos OFs.

2.7.2 Efeitos dos neonicotinóides nos seres vivos

NEs também podem causar danos a organismos não-alvo. Uma das maiores preocupações causadas pelo uso indiscriminado desses compostos é o perigo que representam para os insetos polinizadores. As abelhas são os polinizadores mais importantes atualmente, pois 75 a 80% da produção de alimentos depende delas. Os danos causados às abelhas por NEs vinham sendo destaque desde 1996, quando o imidacloprido foi associado à morte de colmeias.

Outros estudos indicam que os inseticidas são tóxicos para pássaros, invertebrados aquáticos, peixes e anfíbios MORRISSEY et al., 2015; DIAMOND, 2017; HLADIK; MAIN; GOULSON, 2018; ITURBURU et al., 2018; VIEIRA et al., 2018; WANG et al., 2018; CHEN et al., 2019; JIMÉNEZ-LÓPES et al., 2019). NEs podem ter perfis de neurotoxicidade mais baixos para aves, peixes e mamíferos. No entanto, estudos sugerem que a neurotoxicidade induzida por NE deve receber mais atenção (LIN et al., 2013).

O uso crescente de NEs nos últimos anos levou ao aumento de casos de envenenamento agudo por NE relatados em todo o mundo nos últimos 15 anos. Também, há relatos sobre o acúmulo de NEs em plantas não-alvo. Como resultado, em 2013, a Comissão Europeia decidiu restringir o uso de três NEs, um dos quais é o imidacloprido (PHUA et al., 2009; LIN et al., 2013; DIAMOND, 2017; MAIN et al., 2017).

Muitos estudos têm sido realizados em todo o mundo sobre a interação entre inseticidas NE e polinizadores, especialmente abelhas. A partir do ano de 1996, grande importância passou a ser dada ao assunto, a partir da observação de apicultores franceses que relacionaram o uso do imidacloprido, na época um inseticida recentemente divulgado no mercado, com mortes de colmeias de abelhas *Apis mellifera*. Estudos com a aplicação de três ingredientes ativos foram conduzidos, avaliando: imidacloprido, clotianidina e tiacloprido no sistema nervoso central de insetos em doses não letais para testar seus efeitos na navegação das abelhas. Os resultados afirmam que o tratamento com tiacloprido reduziu a velocidade de voo das abelhas, enquanto os outros NEs não afetaram a velocidade de voo, e a aplicação das três moléculas interferiu na navegação das abelhas (RUNDLÖF et al., 2015; WOODCOCK et al., 2016; STANLEY et al., 2015). Foram observados os impactos da exposição aguda e crônica a níveis realistas de campo do inseticida tiametoxam na capacidade de aprendizado e na memória de odor das abelhas. De acordo com este estudo, as abelhas expostas à dose aguda do inseticida não diferiram significativamente em relação ao controle. No entanto, as abelhas submetidas à exposição crônica em níveis semelhantes aos detectados em campo aprenderam mais lentamente e tiveram sua memória significativamente prejudicada após a exposição, o que pode comprometer o comportamento individual e a sobrevivência da colônia. Em um experimento de alimentação com duas escolhas, a abelha *Apis mellifera* e o zangão *Bombus terrestris* não evitaram concentrações de néctar relevantes de três dos NEs mais comumente usados: imidacloprido, tiametoxam e clotianidina, em alimentos. Além disso, as abelhas de ambas as espécies preferiram comer mais soluções de sacarose misturadas com imidacloprido e tiametoxam do que sacarose sozinha (GILBURN et al., 2015; KESSLER et al., 2015). Geralmente, há um padrão entre regiões com aumento do uso de NEs e morte de polinizadores. Padrões semelhantes foram obtidos para borboletas no Reino Unido e na Califórnia, sugerindo que os NEs contribuem para o declínio das populações de abelhas domesticadas, abelhas selvagens e espécies de borboletas (FORIESTER et al., 2016; CAVALLARO et al., 2017).

Alguns estudos realizados em animais do meio aquático também sugerem efeitos deletérios nesses animais. NEs impactam negativamente os ecossistemas aquáticos, especialmente as comunidades de invertebrados aquáticos não-alvo. O

potencial de toxicidade de NEs para artrópodes em ambientes aquáticos é muito variável, e os insetos são geralmente os mais sensíveis (BRASIL, 2016b). Embora a toxicidade direta (aguda) dos NEs seja uma preocupação no meio ambiente, os efeitos da contaminação subletal também são uma preocupação, pois podem causar alterações no comportamento, reprodução, mobilidade e inibição alimentar. Ao estudar o estresse oxidativo em peixes *Australoheros facetus* expostos ao imidacloprido, concluiu-se que uma breve exposição prolongada a concentrações ambientalmente relevantes desse ingrediente ativo ($\geq 10 \mu\text{g L}^{-1}$) produz níveis significativos de estresse oxidativo em *Australoheros facetus*. Em um estudo, a espécie *Danio rerio* detectou danos no DNA em suspensões de células de fígados expostos ao imidacloprido. A exposição ao mesmo ingrediente ativo também causou danos ao DNA em eritrócitos de sapos *Rana N. Hallowell* (FENG et al., 2004; GE et al., 2015; ITURBURU et al., 2018). NEs são amplamente utilizados no tratamento de sementes. Dessa forma, podem ter efeitos tóxicos sobre aves granívoras, que podem consumir as sementes durante o plantio, causando danos diretos letais ou subletais. Os efeitos subletais podem incluir perda de massa corporal ou capacidade de orientação de voo, o que é crucial para manter a trajetória migratória correta. Mesmo a ingestão de algumas sementes tratadas com NEs pode ser tóxica ou afetar a capacidade reprodutiva. As aves ainda podem ser prejudicadas por desequilíbrio na academia alimentar, principalmente aquelas com características insetívoras, visto que o uso desses compostos pode limitar sua fonte de alimento. Há relatos de contaminação por NEs em algumas regiões utilizadas por aves para o processo reprodutivo, e esse fator pode prejudicar a manutenção do equilíbrio da alimentação (TENNEKES et al., 2011; MINEAU e PALMER, 2013; HALLMANN et al., 2014; ENG et al., 2017; EVELSIZER et al., 2017).

O uso de NEs é uma ameaça significativa ao meio ambiente e a vários organismos vivos, e a exposição a baixas concentrações tem sido repetidamente associada a vários distúrbios de saúde humana (ABREU-VILLAÇA e LEVIN, 2017; CARVALHO, 2017; PARKER et al., 2017; WEE et al., 2019; YIN et al., 2020; EI-NAHHAL e EI-NAHHAL, 2021). Nessa visão, diferentes estudos esclareceram os efeitos em humanos devido à exposição a essa classe de pesticidas.

Embora os NEs sejam considerados de baixa toxicidade para mamíferos e humanos em comparação com outros inseticidas, estudos mostram que a exposição

a esses defensivos agrícolas representa um risco potencial para mamíferos e humanos. Nos últimos anos, NEs e seus metabólitos foram detectados em diversas amostras biológicas humanas. Durante um estudo, a excreção de imidacloprido e toxicidade aguda em ratas foram observadas após a exposição. Os resultados sugerem que o inseticida é amplamente distribuído por todo o organismo, detectado em quantidades razoáveis no cérebro e metabolizado e excretado na urina. Concluiu-se que as concentrações de alguns NEs na urina das crianças eram maiores no verão do que no inverno (KAPOOR et al., 2014; OSAKA et al., 2016; HAN et al., 2017). Outro estudo realizado na Grécia comparou os níveis de imidacloprido no cabelo de populações urbanas e rurais. De acordo com os resultados, a população residente em áreas rurais e envolvida em processos agrícolas apresentou maiores taxas de detecção de imidacloprido (65,6%) em comparação com residentes em áreas urbanas, com concentrações medianas e máximas de imidacloprido em 0,03 ng/mg e 27 ng/mg, respectivamente (KAVVALAKIS et al., 2013). A exposição cumulativa de NEs em crianças foi estudada no Japão. De acordo com o estudo, a atenção das mães ao comportamento e dieta das crianças pode reduzir a exposição a NEs em crianças em geral. Além disso, outros efeitos tóxicos induzidos por NEs foram descritos, incluindo hepatotoxicidade e nefrotoxicidade, toxicidade para o sistema respiratório, hiperglicemia, genotoxicidade, complicações endócrinas e obesidade (PARK et al., 2013; SWENSON e CASIDA, 2013; ARFAT et al., 2014; PANDEY e MOHANTY, 2015; PANDIT et al., 2016; STIVAKTAKIS et al., 2016; KHALIL et al., 2017).

3 CONCLUSÃO

Em conclusão, esta abrangente revisão da literatura elucida o profundo impacto dos organofosforados e dos neonicotinóides no meio ambiente e na agricultura. Os organofosforados, conhecidos por suas propriedades neurotóxicas, representam uma ameaça substancial para organismos não-alvo, abrangendo insetos não-alvo, vida aquática e vida selvagem. Sua presença duradoura no meio ambiente e propensão à bioacumulação levantam preocupações sobre seus efeitos de longo prazo nos ecossistemas. Além disso, o uso indiscriminado de organofosforados favorece o desenvolvimento de resistência nas pragas-alvo, comprometendo sua eficácia no controle de pragas.

Em regiões tropicais, organofosforados e neonicotinóides são usados em áreas urbanas para combater mosquitos transmissores de doenças e outros vetores. No

entanto, isso acarreta riscos inerentes ao meio ambiente e à saúde humana, incluindo o dano potencial a organismos não-alvo e o surgimento de resistência a defensivos agrícolas. Os neonicotinóides, que funcionam como inseticidas sistêmicos, têm sido associados ao declínio de polinizadores cruciais, como abelhas e borboletas. Sua natureza sistêmica facilita a distribuição generalizada por toda a planta, incluindo néctar e pólen, expondo os polinizadores a doses subletais. Esses efeitos prejudiciais geram um risco significativo aos serviços vitais de polinização, essenciais para a produtividade agrícola e a biodiversidade.

Além de suas consequências ambientais diretas, os problemas agrícolas entrelaçados com organofosforados e neonicotinóides transcendem para outros reinos. Os mecanismos de escoamento e lixiviação podem contaminar os corpos d'água, afetando adversamente os ecossistemas aquáticos e oferecendo riscos à saúde humana. Além disso, o surgimento de resistência a defensivos agrícolas entre as pragas-alvo exige doses crescentes de defensivos agrícolas ou aplicações suplementares, incorrendo assim em custos aumentados e riscos potenciais para agricultores e trabalhadores rurais.

Enfrentar os desafios ambientais e agrícolas multifacetados colocados pelos organofosforados e neonicotinóides exige uma abordagem abrangente. Isso inclui promover estratégias integradas de manejo de pragas, implementar métodos alternativos de controle, reforçar medidas regulatórias e cultivar a conscientização entre agricultores e partes interessadas. Em conclusão, o uso de organofosforados e neonicotinóides apresenta formidáveis obstáculos ambientais e agrícolas tanto na produção agrícola quanto no controle de vetores, principalmente em países tropicais.

Compreender essas dificuldades é vital para o desenvolvimento de práticas sustentáveis e ecológicas de manejo de pragas, garantindo a proteção dos ecossistemas, da biodiversidade, da produtividade agrícola e da saúde pública. Portanto, esforços conjuntos e colaborações interdisciplinares são importantes para mitigar os efeitos prejudiciais e elaborar estratégias eficazes para o uso responsável dessas classes de defensivos agrícolas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU-VILLAÇA, Y.; LEVIN, E. D. Developmental neurotoxicity of succeeding generations of insecticides. **Environment International**. v.99, p.55–77, 2017. DOI 10.1016/j.envint.2016.11.019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0160412016308364>. Acesso em: 11 jan. 2023.

ACHE, N. L.; GRIECO, J. P.; VATANDOOST, H.; SEIXAS, G.; PINTO, J.; CHING-NG, L.; VONTAS, J. Alternative strategies for mosquito-borne arbovirus control. **PLoS Neglected Tropical Diseases**, v. 13, p. e0006822, 2019. DOI 10.1371/journal.pntd.0006822. Disponível em: <https://journals.plos.org/plosntds/article?id=10.1371/journal.pntd.0006822>. Acesso em: 12 jan. 2023.

ADEYINKA, A.; MUCO, E.; PIERRE, L. **Organophosphates**. In: StatPearls Treasure Island (FL): StatPearls 2018.

AGUILAR-GARDUÑO, C.; LACASAÑA, M.; BLANCO-MUÑOZ, J.; RODRÍGUEZ-BARRANCO, M.; HERNÁNDEZ, A.F.; BASSOL, S. Changes in male hormone profile after occupational organophosphate exposure. A longitudinal study. **Toxicology**, v. 307, p. 55-65, 2013. DOI 10.1016/j.tox.2012.11.001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0300483X12003848>. Acesso em: 09 jan. 2023.

AIASSA, D.E.; MAÑAS, F.J.; GENTILE, N. E.; BOSCH, B.; SALINERO, M. C.; GORLA, N. Evaluation of genetic damage in pesticides applicators from the province of Córdoba, Argentina. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 20981-20988, 2019. DOI 10.1007/s11356-019-05344-2. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-019-05344-2>. Acesso em: 17 jan. 2023.

ALFORD, ADAM; KRUPKE, CHRISTIAN H. Translocation of the neonicotinoid seed treatment clothianidin in maize. **PLoS ONE**, v.12, p. e0173836, 2017. DOI 10.1371/journal.pone.0186527. Disponível em: <https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0186527>. Acesso em: 09 jan. 2023.

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, p. 17041-17052, 2015. DOI: 1007/s11356-015-4927-3. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-015-4927-3>. Acesso em: 11 jan. 2023.

ANDERSON, J. C.; DUBETZ, C.; PALACE, V. P. Neonicotinoids in the Canadian aquatic environment: a literature review on current use products with a focus on fate, exposure, and biological effects. **Science of the Total Environment**, v. 505, p. 409-422, 2015. DOI 10.1016/j.scitotenv.2014.09.090. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969714014120>. Acesso em: 10 jan. 2023.

ARNAL, N.; MOREL, G.; MARRA, C.A.; ASTIZ, M. Pro-apoptotic effects of low doses of dimethoate in rat brain. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v.363, p.57–63, 2019. DOI 10.1016/j.taap.2018.11.013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0041008X18305167>. Acesso em: 13 jan. 2023.

AZAM, W.; KHAN, I.; ALI, S. A. Alternative energy and natural resources in determining environmental sustainability: a look at the role of government final consumption expenditures in France. **Environmental Science and Pollution Research**, v.30, p.1949-1965, 2023. DOI 10.1007/s11356-022-22334-z. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-022-22334-z>. Acesso em: 11 jan. 2023.

BAKKER, L.; VAN DER WERF, W.; TITTONELL, P. A.; WYCKHUYS, K. A.; BIANCHI, F. J. Neonicotinoids in global agriculture: evidence for a new pesticide treadmill? **Ecology and Society**, v. 25, n. 3, 2020. DOI 10.5751/ES-11814-250326. Disponível em: <https://www.ecologyandsociety.org/vol25/iss3/art26/>. Acesso em: 15 jan. 2023.

BALLANTYNE, B.; MARRS, T.C. **Clinical and experimental toxicology of organophosphates and carbamates**. London, UK: Elsevier, 2017.

BASS, C.; DENHOLM, I.; WILLIAMSON, M. S.; NAUEN, R. The global status of insect resistance to neonicotinoid insecticides. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v.121, p.78–87, 2015. DOI 10.1016/j.pestbp.2015.04.004. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/276440257_The_global_status_of_insect_resistance_to_neonicotinoid_insecticides. Acesso em: 12 jan. 2023.

BASS, C.; FIELD, L.M. Neonicotinoids. **Current Biology**, v. 28, n.14, p. R772-R773, 2018.

BATIKIAN, C. M.; LU, A.; WATANABE, K.; PITT, J.; GERSBERG, R. M. Temporal pattern in levels of the neonicotinoid insecticide, imidacloprid, in an urban stream. **Chemosphere**, v. 223, p. 83–90, 2019. DOI 10.1016/j.chemosphere.2019.01.165. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S004565351930181X>. Acesso em: 13 jan. 2023.

BEATY, B.J.; MARQUARDT, W.C. **The Biology of Disease Vectors**. University Press of Colorado, Niwot, Colo, 1996.

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, p. 70-82, 2015.

BELZUNCES, L.P.; TCHAMITCHIAN, S.; BRUNET, J.L. Neural effects of insecticides in the honey bee. **Apidologie**, v.43, p.348-370, 2012. DOI 10.1007/s13592-012-0134-0. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13592-012-0134-0>. Acesso em: 09 jan. 2023.

BHANDARI, G.; ATREYA, K.; SCHEEPERS, P. T.; GEISSEN, V. Concentration and distribution of pesticide residues in soil: Non-dietary human health risk assessment. **Chemosphere**, v. 253, p.126594, 2020. DOI 10.1016/j.chemosphere.2020.126594. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653520307876>. Acesso em: 15 jan. 2023.

BISHOPP, F. C. Insect problems in world war II with special references to the insecticide DDT. **American Public Health Association**. v. 35, p. 373–378, 1945. DOI 10.2105/ajph.35.4.373. Disponível em: <https://ajph.aphapublications.org/doi/10.2105/AJPH.35.4.373>. Acesso em: 12 jan. 2023.

BLACQUIÈRE, T.; VAN DER STEEN, J. J. Three years of banning neonicotinoid insecticides based on sub-lethal effects: can we expect to see effects on bees? **Pest management science**, v. 73, n. 7, p. 1299-1304, 2017. DOI 10.1002/ps.4583. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ps.4583>. Acesso em: 11 jan. 2023.

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. DOI 10.1016/j.catena.2014.03.013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0341816214000915>. Acesso em: 12 jan. 2023.

BONIFACIO, A. F.; BALLESTEROS, M. L.; BONANSEA, R. I.; FILIPPI, I.; AMÉ, M. V.; HUED, A. C. Environmental relevant concentrations of a chlorpyrifos commercial formulation affect two neotropical fish species, *Cheirodon interruptus* and *Cnesterodon decemmaculatus*. **Chemosphere**, v. 188, p. 486-493, 2017. DOI 10.1016/j.chemosphere.2017.08.156. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653517313656>. Acesso em: 14 jan. 2023.

BONMATIN, J.M.; GIORIO, C.; GIROLAMI, V.; GOULSON, D.; KREUTZWEISER, D.P.; KRUPKE, C.; TAPPARO, A. Environmental fate and exposure; neonicotinoids and fipronil. **Environmental Science and Pollution Research**, v.1, p.35-67, 2015. DOI 10.1007/s11356-014-3332-7. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/25096486/>. Acesso em: 11 jan. 2023.

BONMATIN, J. M.; MOINEAU, I.; CHARVET, R.; COLIN, M. E.; FLECHE, C.; BENGSCHE, E. R. Behavior of imidacloprid in fields. Toxicity for honey bees. In: **Environmental chemistry: green chemistry and pollutants in ecosystems**, p. 483-494, 2005. DOI 10.1007/3-540-26531-7_44. Disponível em:

https://link.springer.com/chapter/10.1007/3-540-26531-7_44. Acesso em: 12 jan. 2023.

BRASIL. **Ministério da Saúde**. Relatório da Reunião Internacional para Implementação de Alternativas para o controle do *Aedes aegypti* no Brasil. Boletim Epidemiológico, v. 47, n.15, p.1-9, 2016a. Disponível em: <http://portalarquivos.saude.gov.br/images/pdf/2016/abril/05/2016-012---Relatorio-reuniao-especialistas-Aedes-publica>. Acesso em: 14 jan. 2023.

BRASIL. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Índice Monográfico. Imidacloprido, [S. l.], 4 p. 2016b. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2822328/CONSULTA+P%C3%9ABLICA+N+2+23+GGTOX.pdf/d1ca4f77-b962-42b0-9100-d17464642a71>. Acesso em: 10 jan. 2023.

CANNAS, A.; COSTA, B.; TACCONI, P.; PINNA, L.; FIASCHI, A. Dementia of Alzheimer type (DAT) in a man chronically exposed to pesticides. **Acta Neurologica**, 1992, p. 220-3. PMID: 1442221.

CALISTA, N.; HAIKAEL, M.D.; ATHANASIA, M.O.; NEEMA, K.; JUDITH, K. Does Pesticide exposure contribute to the growing burden of non-communicable diseases in Tanzania. **Science African**, v.17, p. e01276, 2022. DOI 10.1016/j.sciaf.2022.e01276. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468227622001831>. Acesso em: 11 jan. 2023.

CANT'ON, P. E.; ZANICTHE REYES, E. Z.; RUIZ DE ESCUDERO, I.; BRAVO, A.; SOBER'ON, M. Binding of *Bacillus thuringiensis* subsp. *israelensis* Cry4Ba to Cyt1Aa has an important role in synergism. **Peptides**, v.32, p.595–600, 2011. DOI 10.1016/j.peptides.2010.06.005. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/20558220/>. Acesso em: 13 jan. 2023.

CARVALHO, F.P. Pesticides, environment, and food safety. **Food Energy Security**, v. 6, p. 48–60, 2017. DOI 10.1002/fes3.108. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/fes3.108>. Acesso em: 13 jan. 2023.

CASIDA, J.E.; DURKIN, K.A. Anticholinesterase insecticide retrospective. **Chemico-Biological Interactions**, v. 203, p. 221–225, 2013. DOI 10.1016/j.cbi.2012.08.002. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/22926007/>. Acesso em: 12 jan. 2023.

CASIDA, JOHN E.; QUISTAD, GARY B. Golden age of insecticide research: past, present, or future? **Annual Review of Entomology**, v. 43, p.1-16, 1998. DOI 10.1146/annurev.ento.43.1.1. Disponível em: <https://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev.ento.43.1.1>. Acesso em: 14 jan. 2023.

CASSEREAU, J.; FERRÉ, M.; CHEVROLLIER, A.; CODRON, P.; VERNY, C.; HOMEDAN, C.; REYNIER, P. Neurotoxicity of insecticides. **Current Medicinal Chemistry**, v. 24, n. 27, p. 2988-3001, 2017. DOI:

10.2174/0929867324666170526122654. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28552054/>. Acesso em: 13 jan. 2023.

CAVALLARO, M. C.; MORRISSEY, C. A.; HEADLEY, J. V.; PERU, K. M.; LIBER, K. Comparative chronic toxicity of imidacloprid, clothianidin, and thiamethoxam to *Chironomus dilutus* and estimation of toxic equivalency factors. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 36, n. 2, p. 372-382, 2017. DOI 10.1002/etc.3536. Disponível em: <https://setac.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/etc.3536>. Acesso em: 12 jan. 2023.

CERDA, R.; AVELINO, J.; GARY, C.; TIXIER, P.; LECHEVALLIER, E.; ALLINNE, C. Primary and secondary yield losses caused by pests and diseases: Assessment and modeling in coffee. **PLoS ONE**, v.12, n.1, p.e0169133, 2017. DOI 10.1371/journal.pone.0169133. Disponível em: <https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0169133>. Acesso em: 11 jan. 2023.

CHADEE, D.D. Resting behaviour of *Aedes aegypti* in Trinidad: with evidence for the re-introduction of indoor residual spraying (IRS) for dengue control. **Parasites and Vectors**, v. 6, p. 255, 2013. DOI 10.1186/1756-3305-6-255. Disponível em: <https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0169133>. Acesso em: 12 jan. 2023.

CHAI, L. K.; WONG, M. H.; MOHD-TAHIR, N.; HANSEN, H. C. B. Degradation and mineralization kinetics of acephate in humid tropic soils of Malaysia. **Chemosphere**, v. 79, p. 434–440, 2010. DOI 10.1016/j.chemosphere.2010.01.046. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/20189217/>. Acesso em: 11 jan. 2023.

CHEN, M.; TAO, L.; MCLEAN, J.; LU, C. Quantitative analysis of neonicotinoid insecticide residues in foods: implication for dietary exposures. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, nº 26, p. 6082-6090, 2014. DOI 10.1021/jf501397m. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jf501397m>. Acesso em: 17 jan. 2023.

CHEN, Y. Organophosphate-induced brain damage: mechanisms, neuropsychiatric and neurological consequences, and potential therapeutic strategies. **Neurotoxicology**, v. 33, nº 3, p. 391-400, 2012. DOI 10.1016/j.neuro.2012.03.011. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/22498093/>. Acesso em: 11 jan. 2023.

CHEN, Y.; Yu, K.; HASSAN, M.; XU, C.; ZHANG, B.; GIN, K. Y. H.; HE, Y. Occurrence, distribution and risk assessment of pesticides in a river-reservoir system. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 166, p. 320-327, 2018. DOI 10.1016/j.ecoenv.2018.09.107. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0147651318309801>. Acesso em: 13 jan. 2023.

CHEN, Y.; ZANG, L.; LIU, M.; ZHANG, C.; SHEN, G.; DU, W.; SUN, Z.; FEI, J.; YANG, L.; WANG, Y.; WANG, X.; ZHAO, M. Ecological risk assessment of the increasing use of the neonicotinoid insecticides along the east coast of China. **Environment**

International, v.127, p. 550-557, 2019. DOI 10.1016/j.envint.2019.04.010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412019302004>. Acesso em: 09 jan. 2023.

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. DOI 10.1016/j.envpol.2019.04.117. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0269749119303082>. Acesso em: 11 jan. 2023.

COELHO, W. M. D.; DE OLIVEIRA, E. S.; BUZETTI, W. Carrapaticidas e inseticidas no controle químico de triatomíneos. **Colloquium Agrariae**, v. 13, nº 1, p. 07-09, 2017. Disponível em: <https://journal.unoeste.br/index.php/ca/article/view/1668>. Acesso em: 10 jan. 2023.

COSTA, L. G. Organophosphorus compounds at 80: some old and new issues. **Toxicological Sciences**, v. 162, p. 24-35, 2018. DOI 10.1093/toxsci/kfx266. Disponível em: <https://academic.oup.com/toxsci/article/162/1/24/4706006>. Acesso em: 13 jan. 2023.

COSTA, L. G. The neurotoxicity of organochlorine and pyrethroid pesticides. **Handbook of Clinical Neurology**, v. 131, p.135-148, 2015. DOI 10.1016/B978-0-444-62627-1.00009-3. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/26563787/>. Acesso em: 15 jan. 2023.

COSTAC, S.; MELCHINI, A.; CATANIA, S.; HEFFRON, J.J. Genotoxicity of imidacloprid in relation to metabolic activation and composition of the commercial product. **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 672, n.1, p. 40-44, 2009. DOI 10.1016/j.mrgentox.2008.09.018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1383571808002970>. Acesso em: 14 jan. 2023.

CROSBY, E. B.; BAILEY, J. M.; OLIVERI, A. N.; LEVIN, E. D. Neurobehavioral impairments caused by developmental imidacloprid exposure in zebrafish. **Neurotoxicology and Teratology**, v. 49, p. 81-90, 2015. DOI 10.1016/j.ntt.2015.04.006. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4458463/>. Acesso em: 09 jan. 2023.

CRUZEIRO, C.; PARDAL, M. A.; RODRIGUES-OLIVEIRA, N.; CASTRO, L. F. C.; ROCHA, E.; ROCHA, M. J. Multi-matrix quantification and risk assessment of pesticides in the longest river of the Iberian Peninsula. **Science of the Total Environment**, v. 572, p. 263-272, 2016. DOI 10.1016/j.scitotenv.2016.07.203. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/27501425/>. Acesso em: 11 jan. 2023.

DAS, S.; HAGEMAN, K. J.; TAYLOR, M.; MICHELSEN-HEATH, S.; STEWART, I.;

DE SOUZA GUINATI, B. G.; GONÇALVES, M. X.; REED, E. Inseticidas Domésticos-composição química, riscos e precauções na sua manipulação. **Revista EVS-Revista de Ciências Ambientais e Saúde**, v. 41, p. 86-94, 2014.

DE SOUZA, R. M.; SEIBERT, D.; QUESADA, H. B.; de JESUS BASSETTI, F.; Fagundes-Klen, M. R.; Bergamasco, R. Ocorrência, impactos e aspectos gerais de pesticidas em águas superficiais: Uma revisão. **Segurança de Processo e Proteção Ambiental**, v. 135, p. 22-37, 2020. DOI 10.1016/j.psep.2019.12.035. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0957582019318683>. Acesso em: 12 jan. 2023.

DE, A.; BOSE, R.; KUMAR, A.; MOZUMDAR, S. Worldwide pesticide use. In **Targeted delivery of pesticides using biodegradable polymeric nanoparticles**. New Delhi: Springer, 2014. DOI 10.1007/978-81-322-1689-6_2. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-81-322-1689-6_2. Acesso em: 11 jan. 2023.

DHAS, S.; SRIVASTAVA, M. An assessment of carbaryl residues on brinjal crop in an agricultural field in Bikaner, Rajasthan (India). **Asian Journal of Agricultural Sciences**, v. 2, p. 15-17, 2010.

DIAMOND, M. L. Surprising degradation products from an under-fire insecticide. **CS Center Science**, v. 3, p. 97-98, 2017. DOI 10.1021/acscentsci.7b00033. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscentsci.7b00033>. Acesso em: 14 jan. 2023.

DONLEY N. The USA lags behind other agricultural nations in banning harmful pesticides. **Environmental Health**, v. 18, p. 1-12, 2019. DOI 10.1186/s12940-019-0488-0. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscentsci.7b00033>. Acesso em: 14 jan. 2023.

DOUGLAS, M. R.; TOOKER, J. F. Large-scale deployment of seed treatments has driven rapid increase in use of neonicotinoid insecticides and preemptive pest management in US field crops. **Environmental Science e Technology**, v. 49, p. 5088-5097, 2015. DOI 10.1021/es506141g. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es506141g>. Acesso em: 13 jan. 2023.

DOWNING, E. Environmental fate of Acephate. In **Environmental Monitoring and Pest Management**. Department of Pesticide Regulation. Sacramento, CA. 11 p., 2000.

EL-NAHHAL, I.; EL-NAHHAL, Y. Pesticide residues in drinking water, their potential risk to human health and removal options. **Journal of Environmental Management**, v. 299, p. 113611, 2021. DOI 10.1016/j.jenvman.2021.113611. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S030147972101673X>. Acesso em: 12 jan. 2023.

ENG, M.; STUTCHBURY, B. J. M.; MORRISSEY, C. A. Imidacloprid and chlorpyrifos insecticides impair migratory ability in a seed-eating songbird. **Scientific Reports**, v. 7, nº 1, p. 15176, 2017. DOI 10.1038/s41598-017-15446-x. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-017-15446-x>. Acesso em: 11 jan. 2023.

ENGEL, L. S.; WERDER, E.; SATAGOPAN, J.; BLAIR, A.; HOPPIN, J. A.; KOUTROS, S.; BEANE FREEMAN, L. E. Insecticide use and breast cancer risk among farmers' wives in the Agricultural Health Study. **Environmental Health Perspectives**, v. 125, n. 9, p. 097002, 2017. DOI: 10.1289/EHP1295. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28934092/>. Acesso em: 13 jan. 2023.

ENGEL, S.M.; WETMUR, J.; CHEN, J.; ZHU, C.; BARR, D.B.; CANFIELD, R.L.; WOLFF, M.S. Prenatal exposure to organophosphates, paraoxonase 1, and cognitive development in childhood. **Environmental Health Perspectives**, v.119, n.8, p.1182-1188, 2011. DOI 10.1289/EHP1295. Disponível em: <https://ehp.niehs.nih.gov/doi/10.1289/EHP1295>. Acesso em: 11 jan. 2023.

EPA. Environmental Protection Agency. **Pollinator Protection: Schedule for Review of Neonicotinoid Pesticides**. 2022. Disponível em: <https://www.epa.gov/pollinatorprotection/schedule-review-neonicotinoid-pesticides>. Acesso em: 13 jan. 2023.

ERONAT, K.; SAĞIR, D. Protective effects of curcumin and Ganoderma lucidum on hippocampal damage caused by the organophosphate insecticide chlorpyrifos in the developing rat brain: Stereological, histopathological and immunohistochemical study. **Acta Histochemica**, v. 122, p. 151621, 2020. DOI 10.1016/j.acthis.2020.151621. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0065128120301203>. Acesso em: 11 jan. 2023.

ESASHIKA, D. A. S.; MICHEREFF-FILHO, M.; BASTOS, C. S.; INOUE-NAGATA, A. K.; DIAS, A. M.; RIBEIRO, M. G. P. M. Suscetibilidade de adultos de Bemisia tabaci biótipo B a inseticidas. **Horticultura Brasileira**, v. 34, p. 189-195, 2016. DOI 10.1590/S0102-053620160000200007. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/hb/a/mbSjvK3pf45pCYyRgzsCzWP/?lang=pt>. Acesso em: 11 jan. 2023.

ESKENAZI, B.; BRADMAN, A.; CASTORINA, R. Exposições de crianças a pesticidas organofosforados e seus potenciais efeitos adversos à saúde. **Perspectivas de Saúde Ambiental**, v. 107, p. 409-419, 1999. DOI 10.1590/S0104-12901999000100005. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/sausoc/a/gnt8LsnHRWYzhnT75vT7pjf/abstract/?lang=pt>. Acesso em: 10 jan. 2023.

ESKENAZI, B.; KOGUT, K.; HUEN, K.; HARLEY, K. G.; BOUCHARD, M.; BRADMAN, A.; HOLLAND, N. Organophosphate pesticide exposure, PON1, and neurodevelopment in school-age children from the CHAMACOS study. **Environmental Research**, v.134, p.149-157, 2014. DOI 10.1016/j.envres.2014.07.001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013935114002230>. Acesso em: 14 jan. 2023.

ETO, M.; ZWEIG, G. **Organophosphorus pesticides: organic and biological chemistry**. 1ª ed. Boca Raton: CRC press, 2017, 399 p.

EVELSIZER, V.; SKOPEC, M. Pesticides, including neonicotinoids, in drained wetlands of Iowa's prairie pothole region. **Wetlands**, v. 38, p. 221-232, 2018. DOI: 10.1007/s13157-016-0796-x. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13157-016-0796-x>. Acesso em: 12 jan. 2023.

Food And Agriculture Organizations Of The United Nations – FAO DATABASE. The State of Food Security and Nutrition in the World (SOFI) Report - 2022, WFP: World Food Programme. Italy, 2022. Disponível em: <https://policycommons.net/artifacts/3146713/the-state-of-food-security-and-nutrition-in-the-world-sofi-report/3943573/> on 17 Jul 2023. CID: 20.500.12592/vr7ntv. Acesso em: 12 jan. 2023.

FAO, WHO. **Food and Agricultural Organisation of the United Nations and the World Health Organisation.** The international code of conduct on pesticide management, 2014. Disponível em: https://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Code/CODE_2014Sep_ENG.pdf Rome. Acesso em: 12 jan. 2023.

FAO. **Food and Agriculture Organization of the United Nations.** 2009b. *The state of food insecurity in the world*, Rome, Italy: Economic and Social Development Department Food and Agriculture Organization of the United Nations.

FAOSTAT, **FAO**, [S. I.], Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data>. Acesso em: 20 jan. 2023.

FENG, S.; KONG, Z.; WANG, X.; ZHAO, L.; PENG, P. Acute toxicity and genotoxicity of two novel pesticides on amphibian, Rana N. Hallowell. **Chemosphere**, v. 56, p. 457-463, 2004. DOI 10.1016/j.chemosphere.2004.02.010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653504001249>. Acesso em: 21 jan. 2023.

FENNER, K.; CANONICA, S.; WACKETT, L.P.; ELSNER, M. Evaluating pesticide degradation in the environment: blind spots and emerging opportunities. **Science**, v. 341, p. 752-758, 2013. DOI 10.1126/science.1236281. Disponível em: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1236281>. Acesso em: 12 jan. 2023.

FERREIRA, P. G.; HÜTHER, C. M.; DE CARVALHO, A. S.; FOREZI, L. D. S. M.; DA SILVA, F. D. C.; FERREIRA, V. F. Nicotina e a Origem dos Neonicotinoides: Problemas ou Soluções? **Revista Virtual de Química**, v. 14, 2022. DOI 10.21577/1984-6835.20220079. Disponível em: <https://rvq-sub.sbgq.org.br/index.php/rvq/article/view/4421>. Acesso em: 10 jan. 2023.

FISCHER, J.; MÜLLER, T.; SPATZ, A. K.; GREGGERS, U.; GRUENEWALD, B.; MENZEL, R. Neonicotinoids interfere with specific components of navigation in honeybees. **PLoS ONE**, v. 9, p. e91364, 2014. DOI 10.1371/journal.pone.0091364. Disponível em: <https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0091364>. Acesso em: 11 jan. 2023.

Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2021. **FAOSTAT - Pesticides Use**. United Nations. Disponível em: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/RP>. Acesso em: 10 jan. 2023.

Food and Agriculture Organization of the United Nations. 2009a. **1.02 billion hungry**. Disponível em: <http://www.fao.org/news/story/en/item/20568/icode/>. Acesso em: 10 jan. 2023.

FORISTER, M. L.; COUSENS, B.; HARRISON, J. G.; ANDERSON, K.; THORNE, J. H.; WAETJEN, D.; NICE, C. C.; DE PARSIA, M.; HLADIK, M. L.; MEESE, R.; VAN VLIET, H.; SHAPIRO, A. M. Increasing neonicotinoid use and the declining butterfly fauna of lowland California. **Biology letters**, v. 12, p. 20160475, 2016. DOI 10.1098/rsbl.2016.0475. Disponível em: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rsbl.2016.0475>. Acesso em: 10 jan. 2023.

FOSU-MENSAH, B. Y.; OKOFFO, E. D.; DARKO, G.; GORDON, C. Organophosphorus pesticide residues in soils and drinking water sources from cocoa producing areas in Ghana. **Environmental Systems Research**, v. 5, p. 1-12, 2016. DOI 10.1186/s40068-016-0063-4. Disponível em: <https://environmentalsystemsresearch.springeropen.com/articles/10.1186/s40068-016-0063-4>. Acesso em: 12 jan. 2023.

FUKUTO, T. R. Mechanism of action of organophosphorus and carbamate insecticides. **Environmental Health Perspectives**, v. 87, p. 245-254, 1990. DOI 10.1289/ehp.9087245. Disponível em: <https://ehp.niehs.nih.gov/doi/10.1289/ehp.9087245>. Acesso em: 10 jan. 2023.

GANGEMI, S.; MIOZZI, E.; TEODORO, M.; BRIGUGLIO, G.; DE LUCA, A.; ALIBRANDO, C.; LIBRA, M. Occupational exposure to pesticides as a possible risk factor for the development of chronic diseases in humans. **Molecular Medicine Reports**, v. 14, p. 4475-4488, 2016. DOI 10.3892/mmr.2016.5817. Disponível em: <https://www.spandidos-publications.com/10.3892/mmr.2016.5817>. Acesso em: 12 jan. 2023.

GARCÍA, M. G.; SÁNCHEZ, J. I. L.; BRAVO, K. A. S.; CABAL, M. D. C.; PÉREZ-SANTÍN, E. Review: Presence, distribution and current pesticides used in Spanish agricultural practices. **Science of the Total Environment**, p. 157291, 2022. DOI 10.1016/j.scitotenv.2022.157291. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969722043893>. Acesso em: 10 jan. 2023.

GE, W.; YAN, S.; WANG, J.; ZHU, L.; CHEN, A.; WANG, J. Oxidative stress and DNA damage induced by imidacloprid in zebrafish (*Danio rerio*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, p. 1856-1862, 2015. DOI 10.1021/jf504895h. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/25607931/>. Acesso em: 11 jan. 2023.

GERWICK, B.C.; SPARKS, T.C. Natural products for pest control: an analysis of their role, value and future. **Pest Management Science**, v. 70, n. 8, p. 1169-1185, 2014.

DOI 10.1002/ps.3744. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ps.3744>. Acesso em: 15 jan. 2023.

GIESY, J.P.; SOLOMON, K.R. **Ecological risk assessment for chlorpyrifos in terrestrial and aquatic systems in North America**. Springer Nature, v. 231, 2014.

GILBURN, A. S.; BUNNEFELD, N.; WILSON, J. M.; BOTHAM, M. S.; BRERETON, T. M.; FOX, R.; GOULSON, D. Are neonicotinoid insecticides driving declines of widespread butterflies? **PeerJ**, v. 3, p. e1402, 2015. DOI 10.7717/peerj.1402. Disponível em: <https://peerj.com/articles/1402/>. Acesso em: 11 jan. 2023.

GOMES, J.; LLOYD, O.; REVITT, M. D.; BASHA M. Morbidity among farm workers in a desert country in relation to long-term exposure to pesticides. **Scandinavian Journal of Work, Environment e Health**, p. 213-219, 1998. DOI: 10.5271/sjweh.301. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/9710374>. Acesso em: 11 jan. 2023.

GOMEZ, S.D.; BUSTOS, P.S.; SÁNCHEZ, V.G.; ORTEGA, M.G.; GUIÑAZÚ, N. Trophoblast toxicity of the neonicotinoid insecticide acetamiprid and an acetamiprid-based formulation. **Toxicology**, v. 431, p. 152363, 2020. DOI 10.1016/j.tox.2020.152363. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/9710374/>. Acesso em: 11 jan. 2023.

GONÇALVES, C. R.; DELABONA, P. D. S. Strategies for bioremediation of pesticides: Challenges and perspectives of the Brazilian scenario for global application – A review. **Environmental Advances**, v. 8, p. 100220, 2022. DOI 10.1016/j.envadv.2022.100220. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666765722000552>. Acesso em: 11 jan. 2023.

GONZÁLEZ-ALZAGA, B.; LACASAÑA, M.; AGUILAR-GARDUÑO, C.; RODRÍGUEZ-BARRANCO, M.; BALLESTER, F.; REBAGLIATO, M.; HERNÁNDEZ, A. F. A systematic review of neurodevelopmental effects of prenatal and postnatal organophosphate pesticide exposure. **Toxicology letters**, v. 230, p. 104-121, 2014. DOI 10.1016/j.toxlet.2013.11.019. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/24291036/>. Acesso em: 12 jan. 2023.

GOULSON D. An overview of the environmental risks posed by neonicotinoid insecticides. **Journal of Applied Ecology**, v. 50, p. 977-987, 2013. DOI 10.1111/1365-2664.12111. Disponível em: <https://besjournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/1365-2664.12111>. Acesso em: 10 jan. 2023.

GRAVENA, S. História do controle de pragas na citricultura brasileira. **Citrus Research & Technology**, v. 32, p. 85-92, 2017.

GUPTA, Ramesh C. (Ed.). **Biomarkers in toxicology**. Academic Press, 2019.

GUPTA, R.C., MILATOVIC, D. **Toxicology of organophosphates and carbamates**. In: Marrs, T.C. (Ed.), *Mammalian Toxicology of Insecticides*. RSC Publishing, Cambridge, p. 104-136, 2012.

HALLMANN, C. A.; FROPPE, R. P. B.; VAN TURNHOUT, C. A. M.; DE KROON, H.; JONGEGANS, E. Declines in insectivorous birds are associated with high neonicotinoid concentrations. **Nature**, v. 511, n. 7509, p. 341-343, 2014. DOI 10.1038/nature13531. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nature13531>. Acesso em: 13 jan. 2023.

HAN, W.; TIAN, Y.; SHEN, X. Human exposure to neonicotinoid insecticides and the evaluation of their potential toxicity: An overview. **Chemosphere**, v. 192, p. 59-65, 2018. DOI 10.1016/j.chemosphere.2017.10.149. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653517317332>. Acesso em: 11 jan. 2023.

HEMINGWAY, J.; RANSON, H. Item response theory and clinical measurement. **Annual Review of Clinical Psychology**, v. 5, p. 27-48, 2009. DOI 10.1146/annurev.ento.45.1.371. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/18976138>. Acesso em: 11 jan. 2023.

HEUTELBECK, A. R. R.; BORNEMANN, C.; LANGE, M. Acetylcholinesterase and neuropathy target esterase activities in 11 cases of symptomatic flight crew members after fume events. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A**, v. 79, p. 1050-1056, 2016. DOI 10.1080/15287394.2016.1219561. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/15287394.2016.1219561>. Acesso em: 15 jan. 2023.

HILTON, M.J.; JARVIS, T.D.; RICKETTS, D.C. The degradation rate of thiamethoxam in European field studies. **Pest Management Science**, v. 72, p.388-397, 2016. DOI 10.1002/ps.4024. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ps.4024>. Acesso em: 15 jan. 2023.

HLADIK, M. L.; MAIN, A. R.; GOULSON, D. Environmental Risks and Challenges Associated with Neonicotinoid Insecticides. **Environmental Science e Technology**, v. 52, p. 3329-3335, 2018. DOI 10.1021/acs.est.7b06388. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.7b06388>. Acesso em: 13 jan. 2023.

HOLT-GIMÉNEZ, E.; SHATTUCK, A.; ALTIERI, M.; HERREN, H.; GLIESSMAN, S. We already grow enough food for 10 billion people... and still can't end hunger. **Journal of Sustainable Agriculture**, v. 36, nº 6, p. 595-598, 2012. DOI 10.1080/10440046.2012.695331. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10440046.2012.695331>. Acesso em: 11 jan. 2023.

Insecticide Resistance Action Committee. 2022. Disponível em: <https://irac-online.org/mode-of-action>. Acesso em: 10 jan. 2023.

ISMAIL, M.; KHAN, Q. M.; ALI, R.; ALI, T.; MOBEEN, A. Genotoxicity of chlorpyrifos in freshwater fish *Labeo rohita* using Alkaline Single-cell Gel Electrophoresis (Comet) assay. **Drug and Chemical Toxicology**, v. 37, p. 466-471, 2014. DOI 10.3109/01480545.2014.887093. Disponível em:

<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.3109/01480545.2014.887093>. Acesso em: 10 jan. 2023.

ITURBURU, F. G.; BERTRAND, L.; MENDIETA, J. R.; AMÉ, M. V.; MENONE, M. L. An integrated biomarker response study explains more than the sum of the parts: oxidative stress in the fish *Australoheros facetus* exposed to imidacloprid. **Ecological Indicators**, v. 93, p. 351-357, 2018. DOI 10.1016/j.ecolind.2018.05.019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1470160X18303601>. Acesso em: 16 jan. 2023.

JAMAL, F.; HAQUE, Q. S.; SINGH, S.; RASTOGI, S. K. Retracted: the influence of organophosphate and carbamate on sperm chromatin and reproductive hormones among pesticide sprayers. **Sage journals**, v. 32, n° 8, p. 1527-1536, 2016. DOI 10.1177/0748233714568175. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0748233714568175>. Acesso em: 17 jan. 2023.

JESCHKE, P.; NAUEN, R.; 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. DOI 10.1021/jf101303g. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/20565065/>. Acesso em: 17 jan. 2023.

JESCHKE, P.; NAUEN, R. Neonicotinoids—from zero to hero in insecticide chemistry. **Pest Management Science: formerly Pesticide Science**, v. 64, p.1084-1098, 2008. DOI 10.1002/ps.1631. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ps.1631>. Acesso em: 10 jan. 2023.

JIMÉNEZ-LÓPEZ, J.; LLORENT-MARTÍNEZ, E.J.; ORTEGA-BARRALES, P.; RUIZ-MEDINA, A. Analysis of neonicotinoid pesticides in the agri-food sector: a critical assessment of the state of the art. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 55, p. 613-646, 2020. DOI 10.1080/05704928.2019.1608111. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/05704928.2019.1608111>. Acesso em: 11 jan. 2023.

KAPOOR, U.; SRIVASTAVA, M.K.; TRIVEDI, P.; GARG, V.; SRIVASTAVA, L.P. Disposition and acute toxicity of imidacloprid in female rats after single exposure. **Food and Chemical Toxicology**, v. 68, p. 190-195, 2014. DOI 10.1016/j.fct.2014.03.019. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/24662525/>. Acesso em: 13 jan. 2023.

KAUSHAL, J.; KHATRI, M.; ARYA, S. K. A treatise on Organophosphate pesticide pollution: Current strategies and advancements in their environmental degradation and elimination. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 207, p. 111483, 2021. DOI 10.1016/j.ecoenv.2020.111483. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651320313208>. Acesso em: 10 jan. 2023.

KAVVALAKIS, M. P.; TZATZARAKIS, M. N.; THEODOROPOULOU, E. P.; BARBOUNIS, E. G.; TSAKALOF, A. K.; TSATSAKIS, A. M., 2013. Development and application of LC–APCI–MS method for biomonitoring of animal and human exposure to imidacloprid. **Chemosphere**, v. 93, p. 2612-2620, 2013. DOI

10.1016/j.chemosphere.2013.09.087. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S004565351301357>. Acesso em: 17 jan. 2023.

KHALIL, S.R.; AWAD, A.; MOHAMMED, H.H. Imidacloprid insecticide exposure induces stress and disrupts glucose homeostasis in male rats. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 55, p. 165-174, 2017. DOI 10.1016/j.etap.2017.08.017. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1382668917302375>. Acesso em: 15 jan. 2023.

KONG, Z.; DONG, F.; XU, J.; LIU, X.; LI, J.; LI, Y.; TIAN, Y.; GUO, L.; SHAN, W.; ZHENG, Y. Degradation of acephate and its metabolite methamidophos in rice during processing and storage. **Food Control**, v. 23, p. 149-153, 2012. DOI 10.1016/j.foodcont.2011.07.001. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0956713511002726>. Acesso em: 16 jan. 2023.

KRISTOFF, G.; GUERRERO, N. V.; DE D'ANGELO, A. M. P.; COCHÓN, A. C. Inhibition of cholinesterase activity by azinphos-methyl in two freshwater invertebrates: *Biomphalaria glabrata* and *Lumbriculus variegatus*. **Toxicology**, v. 22, p. 185-194, 2006. DOI 10.1016/j.tox.2006.02.018. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0300483X06001284>. Acesso em: 17 jan. 2023.

KUHR, R. J.; DOROUGH, H. W. **Carbamate insecticides: chemistry, biochemistry, and toxicology**. CRC Press, Inc., 1976.

KUMAR, V.; UPADHAY, N. Chemical and biochemical mechanistic fate of acephate. **International Journal of Scientific e Engineering**, v. 4, p. 2674-8, 2013. Disponível em: <https://www.ijser.org/researchpaper/Chemical-and-Biochemical-Mechanistic-Fate-of-Acephate.pdf>. Acesso em: 14 jan. 2023.

KUMAR, V.; UPADHYAY, N.; KUMAR, V.; SHARMA, S. A. review on sample preparation and chromatographic determination of acephate and **methamidophos** in different samples. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 8, p. 624–631, 2015. DOI 10.1016/j.arabjc.2014.12.007. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535214003578>. Acesso em: 17 jan. 2023.

KUMAR, R.; MANDAL, K.; TAGGAR, G. K.; SINGH, R.; SINGH, B. Bioefficacy and persistence of acephate in mungbean *Vigna radiata* (L.) Wilczek. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 7, p. 1-9, 2016. DOI 10.1007/s10661-016-5348-6. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10661-016-5348-6>. Acesso em: 14 jan. 2023.

KUMAR, S.; KAUSHIK, G.; DAR, M. A.; NIMESH, S.; LOPEZ-CHUKEN, U. J.; VILLARREAL-CHIU, J.F. Microbial degradation of organophosphate pesticides: a review. **Pedosphere**, v. 28, nº 2, p. 190-208, 2018. DOI 10.1016/S1002-0160(18)60017-7. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1002016018600177>. Acesso em: 15 jan. 2023.

KURWADKAR, S.T.; DEWINNE, D.; WHEAT, R.; MCGAHAN, D.G.; MITCHELL, F.L. Time dependent sorption behavior of dinotefuran, imidacloprid and thiamethoxam. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 48, p. 237-242, 2013. DOI 10.1080/03601234.2013.742412. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1002016018600177>. Acesso em: 15 jan. 2023.

LI, Y.; SU, P.; LI, Y.; WEN, K.; BI, G.; COX, M. Adsorption-desorption and degradation of insecticides clothianidin and thiamethoxam in agricultural soils. **Chemosphere**, v. 207, p. 708-714, 2018. DOI 10.1016/j.chemosphere.2018.05.13910. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653518309895>. Acesso em: 15 jan. 2023.

LI, W.; SHEN, S.; CHEN, H.; GUO, Q. Simultaneous determination of thiamethoxam and its metabolite clothianidin by LC-MS/MS in goji berry and soil. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 8, p. 767-775, 2019. DOI 10.1080/03067319.2019.1609463. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/03067319.2019.1609463>. Acesso em: 17 jan. 2023.

LIN, P.C.; LIN, H.J.; LIAO, Y.Y.; GUO, H.R.; CHEN, K.T. Acute poisoning with neonicotinoid insecticides: a case report and literature review. **Basic e clinical pharmacology e toxicology**, v. 112, p. 282-286, 2013. DOI 10.1111/bcpt.12027. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/bcpt.12027>. Acesso em: 12 jan. 2023.

LOPEZ-ANTIA, A.; ORTIZ-SANTALIESTRA, M. E.; MOUGEOT, F.; MATEO, R. Experimental exposure of red-legged partridges (*Alectoris rufa*) to seeds coated with imidacloprid, thiram and difenoconazole. **Ecotoxicology**, v. 22, p. 125-138, 2013. DOI 10.1007/s10646-012-1009-x. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10646-012-1009-x>. Acesso em: 13 jan. 2023.

LOUIS, L. M.; LERRO, C. C.; FRIESEN, M. C.; ANDREOTTI, G.; KOUTROS, S.; SANDLER, D. P.; BEANE FREEMAN, L. E. A prospective study of cancer risk among Agricultural Health Study farm spouses associated with personal use of organochlorine insecticides. **Environmental Health**, v. 16, nº 1, p. 1-11, 2017. DOI 10.1186/s12940-017-0298-1. Disponível em: <https://ehjournal.biomedcentral.com/articles/10.1186/s12940-017-0298-1>. Acesso em: 12 jan. 2023.

MACKAY, D.; GIESY, J. P.; SOLOMON, K. R. Fate in the environment and long-range atmospheric transport of the organophosphorus insecticide, chlorpyrifos and its oxon. **Ecological risk assessment for Chlorpyrifos in terrestrial and aquatic systems in the United States**, v. 231, p. 35-76, 2014. Disponível em: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-319-03865-0>. Acesso em: 11 jan. 2023.

MAHMOOD, I.; IMADI, S. R.; SHAZADI, K.; GUL, A.; HAKEEM, K.R. Effects of pesticides on environment. **Plant, soil and microbes: volume 1: implications in crop science**, v. 1, p. 253-269, 2016. DOI 10.1007/978-3-319-27455-3. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-27455-3_13. Acesso em: 12 jan. 2023.

MAIN, A. R.; FEHR, J.; LIBER, K.; HEADLEY, J. V.; PERU, K. M.; MORRISSEY, C. A.. Reduction of neonicotinoid insecticide residues in Prairie wetlands by common wetland plants. **Science of the Total Environment**, v. 579, p. 1193-1202, 2017. DOI 10.1016/j.scitotenv.2016.11.102. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969716325499>. Acesso em: 12 jan. 2023.

MARTINEZ, R. S.; DI MARZIO, W. D.; SÁENZ, M. E. Genotoxic effects of commercial formulations of Chlorpyrifos and Tebuconazole on green algae. **Ecotoxicology**, v. 24, p. 45-54, 2015. DOI 10.1007/s10646-014-1353-0. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10646-014-1353-0>. Acesso em: 13 jan. 2023.

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Consulta de Produtos Formulados**. 2016. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/agrofit>. Acesso em: 20 jan. 2023.

MIRANDA-CONTRERAS, L.; GÓMEZ-PÉREZ, R.; ROJAS, G.; CRUZ, I.; BERRUETA, L.; SALMEN S. Occupational exposure to organophosphate and carbamate pesticides affects sperm chromatin integrity and reproductive hormone levels among Venezuelan farm workers. **Journal of Occupational Health**, v. 55, p. 195-203, 2013. DOI 10.1539/joh.12-0144-fs. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23445617>. Acesso em: 14 jan. 2023.

MONTAGNER, C. C.; SODRÉ, F. F.; ACAYABA, R. D.; VIDAL, C.; CAMPESTRINI, I.; LOCATELLI, M. A.; JARDIM, W. F. Ten years-snapshot of the occurrence of emerging contaminants in drinking, surface and ground waters and wastewaters from São Paulo State, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, p. 614-632, 2019. DOI 10.21577/0103-5053.20180232. Disponível em: <https://s3.sa-east-1.amazonaws.com/static.sites.sbq.org.br/jbcs.sbq.org.br/pdf>. Acesso em: 12 jan. 2023.

MONTUORI, P.; AURINO, S.; GARZONIO, F.; SARNACCHIARO, P.; POLICHETTI, S.; NARDONE, A.; TRIASSI, M. Estimates of Tiber River organophosphate pesticide loads to the Tyrrhenian Sea and ecological risk. **Science of the Total Environment**, v. 559, p. 218-231, 2016. DOI 10.1016/j.scitotenv.2016.03.156. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969716305800>. Acesso em: 11 jan. 2023.

MONTUORI, P.; DE ROSA, E.; DI DUCA, F.; DE SIMONE, B.; SCIPPA, S.; RUSSO, I.; TRIASSI, M. Occurrence, Distribution, and Risk Assessment of Organophosphorus Pesticides in the Aquatic Environment of the Sele River Estuary, Southern

Italy. **Toxics**, v. 10, p. 377, 2022. DOI 10.3390/toxics10070377. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2305-6304/10/7/377>. Acesso em: 12 jan. 2023.

MOREIRA, M. F.; MANSUR, J. F.; FIGUEIRA-MANSUR, J. Resistência e inseticidas: estratégias, desafios e perspectivas no controle de insetos. **Resistência e Inseticidas: Estratégias, Desafios e Perspectivas no Controle de Insetos**. 1ª ed. Rio de Janeiro: INCT-EM, p. 1-23, 2012.

MORRISSEY, C. A.; MINEAU, P.; DEVRIES, J. H.; SANCHEZ-BAYO, F.; LIESS, M.; CAVALLARO, M. C.; LIBER, K. Neonicotinoid contamination of global surface waters and associated risk to aquatic invertebrates: a review. **Environment International**, v. 74, p. 291-303, 2015. DOI 10.1016/j.envint.2014.10.024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0160412014003183>. Acesso em: 11 jan. 2023.

MOSTAFALOU, S.; ABDOLLAHI, M. Pesticides and human chronic diseases: evidences, mechanisms, and perspectives. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 268, p. 157-177, 2013. DOI 10.1016/j.taap.2013.01.025. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0041008X13000549>. Acesso em: 12 jan. 2023.

MULLA, M.S.; DARWAZEH, H.A.; SCHREIBER, E.T. Impact of new insect growth regulators and their formulations on mosquito larval development in impoundment and floodwater habitats. **Journal of the American Mosquito Control Association**, v. 5, p. 15-20, 1989.

MYERS, CLAYTON; HILL, ELIZABETH. Benefits of neonicotinoid seed treatments to soybean production. **United States Environmental Protection Agency**, 2014. Disponível em: https://www.epa.gov/sites/default/files/2014-10/documents/benefits_of_neonicotinoid_seed_treatments_to_soybean_production_2.pdf. Acesso em: 11 jan. 2023.

NARANJO, S. E. Impacts of Bt crops on non-target invertebrates and insecticide use patterns. **CABI Reviews**, n. 20, p. 1-11, 2009. DOI 10.1079/PAVSNNR20094011. Disponível em: <https://www.cabidigitallibrary.org/doi/10.1079/PAVSNNR20094011>. Acesso em: 12 jan. 2023.

NARAYAN, S.; LIEW, Z.; BRONSTEIN, J. M.; RITZ, B. Occupational pesticide use and Parkinson's disease in the Parkinson Environment Gene (PEG) study. **Environment International**, v. 107, p. 266-273, 2017. DOI 10.1016/j.envint.2017.04.010. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28779877>. Acesso em: 12 jan. 2023.

NASCIMENTO, L.; MELNYK, A. A química dos pesticidas no meio ambiente e na saúde. **Revista Mangaio Acadêmico**, v. 1, p. 54-61, 2016.

O'BRIEN, R. D. **Toxic phosphorus esters**: Chemistry, metabolism, and biological effects. New York, NY: Elsevier, 2013, 446 p.

OKOFFO, E. D.; MENSAH, M.; FOSU-MENSA, B. Pesticides exposure and the use of personal protective equipment by cocoa farmers in Ghana. **Environmental Systems**

Research, v. 5, n° 17, p. 1-15, 2016. DOI 10.1186/s40068-016-0068-z. Disponível em: <https://environmentalsystemsresearch.springeropen.com/articles/10.1186/s40068-016-0068-z>. Acesso em: 12 jan. 2023.

ONU. **United Nations Organization**. Department of Economic and Social Affairs, Populations Division. World Population Prospects 2019: Highlights. 2019. Disponível em: <https://news.un.org/en/story/2019/10/1048452>. Acesso em: 12 jan 2023.

OSAKA, A.; UEYAMA, J.; KONDO, T.; NOMURA, H.; SUGIURA, Y.; SAITO, I.; NAKANE, K.; TAKAISHI, A.; OGI, H.; WAKUSAWA, S.; ITO, Y.; KAMIJIMA, M. Exposure characterization of three major insecticide lines in urine of young children in Japan - neonicotinoids, organophosphates, and pyrethroids. **Environmental Research**, v. 147, p. 89-96, 2016. DOI 10.1016/j.envres.2016.01.028. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013935116300263>. Acesso em: 12 jan. 2023.

OSTEEN, C.D.; FERNANDEZ-CORNEJO, J. Economic and policy issues of US agricultural pesticide use trends. **Pest Management Science**, v. 69, p. 1001-1025, 2013. DOI 10.1002/ps.3529. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23483682/>. Acesso em: 11 jan. 2023.

OYA, N.; ITO, Y.; EBARA, T.; KATO, S.; UEYAMA, J., AOI, A.; KAMIJIMA, M. Cumulative exposure assessment of neonicotinoids and an investigation into their intake-related factors in young children in Japan. **Science of the Total Environment**, v. 750, p. 141630, 2021. DOI 10.1016/j.scitotenv.2020.141630. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969720351597>. Acesso em: 12 jan. 2023.

PAIDI, M. K.; SATAPUTE, P.; HAIDER, M. S.; UDIKERI, S. S.; RAMACHANDRA, Y. L.; VO, D. V. N.; JOGAI AH, S. Mitigation of organophosphorus insecticides from environment: Residual detoxification by bioweapon catalytic scavengers. **Environmental Research**, v. 200, p. 111368, 2021. DOI 10.1016/j.envres.2021.111368. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013935121006629>. Acesso em: 12 jan. 2023.

PANDEY, S. P.; MOHANTY, B. The neonicotinoid pesticide imidacloprid and the dithiocarbamate fungicide mancozeb disrupt the pituitary-thyroid axis of a wildlife bird. **Chemosphere**, v. 122, p. 227-234, 2015. DOI 10.1016/j.chemosphere.2014.11.061. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/25496744/>. Acesso em: 10 jan. 2023.

PANDIT, A. A.; CHOUDHARY, S.; SINGH, R. B. Imidacloprid induced histomorphological changes and expression of TLR-4 and TNF α in lung. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 131, p. 9-17, 2016. DOI 10.1016/j.pestbp.2016.02.004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048357516300116>. Acesso em: 12 jan. 2023.

PAREDES-ESQUIVEL, C.; LENHART, A.; DEL RÍO, R.; LEZA, M. M.; ESTRUGO, M.; CHALCO, E.; MIRANDA, M. Á. The impact of indoor residual spraying of deltamethrin

on dengue vector populations in the Peruvian Amazon. **Acta Tropica**, v. 154, p. 139-144, 2016. DOI 10.1016/j.actatropica.2015.10.020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0001706X15301443>. Acesso em: 10 jan. 2023.

PARK, Y.; KIM, Y.; KIM, J. Imidacloprid, a neonicotinoid insecticide, potentiates adipogenesis in 3T3-L1 adipocytes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, p. 255-259, 2013. DOI 10.1021/jf3039814. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jf3039814>. Acesso em: 17 jan. 2023.

PARKER, A. M.; LESTER, Y.; SPANGLER, E. K.; VON GUNTEN, U.; LINDEN, K. G. UV/H₂O₂ advanced oxidation for abatement of organophosphorous pesticides and the effects on various toxicity screening assays. **Chemosphere**, v. 182, p. 477-482, 2017. DOI 10.1016/j.chemosphere.2017.04.150. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653517306926>. Acesso em: 15 jan. 2023.

PAUMGARTEN, F. J. Pesticides and public health in Brazil. **Current Opinion in Toxicology**, v. 22, p. 7-11, 2020. DOI 10.1016/j.cotox.2020.01.003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S246820202030005>. Acesso em: 17 jan. 2023.

PERUCH, I. L. A. M.; BRUNA, E. D. Relação entre doses de calda bordalesa e de fosfito potássico na intensidade do míldio e na produtividade da videira cv.'Goethe'. **Ciência Rural**, v. 38, p. 2413-2418, 2008. DOI 10.1590/S0103-84782008000900001. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/cr/a/CfzvwbT5sFp9MKgHjnFwTML/?lang=pt>. Acesso em: 14 jan. 2023.

PHUA, D.; LIN, C.; WU, M.; DENG, J.F.; YANG, C.C. Neonicotinoid insecticides: an emerging cause of acute pesticide poisoning. **Clinical toxicology**, v. 47, p. 336-341, 2009. DOI 10.1080/15563650802644533. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19514881>. Acesso em: 11 jan. 2023.

PIETRZAK, D.; KANIA, J.; KMIĘCIK, E.; MALINA, G.; WĄTOR, K. Fate of selected neonicotinoid insecticides in soil-water systems: Current state of the art and knowledge gaps. **Chemosphere**, v. 255, p. 126981, 2020. DOI 10.1016/j.chemosphere.2020.126981. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653520311747>. Acesso em: 13 jan. 2023.

PIMENTEL, D. Green revolution agriculture and chemical hazards. **Science of the total environment**, v. 188, p.S86-S98, 1996. DOI 10.1016/0048-9697(96)05280-1. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0048969796052801>. Acesso em: 12 jan. 2023.

PINJARI, A. B.; NOVIKOV, B.; REZENOM, Y. H.; RUSSELL, D. H.; WALES, M. E.; SIDDAVATTAM, D. Mineralization of acephate, a recalcitrant organophosphate insecticide is initiated by a pseudomonad in environmental samples. **PLoS ONE**, v. 7, p. 31963, 2012. DOI 10.1371/journal.pone.0031963. Disponível em:

<https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0031963>. Acesso em: 12 jan. 2023.

PISA, L. W.; AMARAL-ROGERS, V.; BELZUNCES, L. P.; BONMATIN, J. M.; DOWNS, C. A.; GOULSON, D.; WIEMERS, M. Effects of neonicotinoids and fipronil on non-target invertebrates. **Environmental Science and Pollution Research**, v.22, p. 68-102, 2015. DOI 10.1007/s11356-014-3471. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-014-3471-x>. Acesso em: 10 jan. 2023.

POZO, K.; LLANOS, Y.; ESTELLANO, V. H.; CORTES, S.; JORQUERA, H.; GERLI, L.; FOCARDI, S. Occurrence of chlorpyrifos in the atmosphere of the Araucanía Region in Chile using polyurethane foam-based passive air samplers. **Atmospheric Pollution Research**, v. 7, p. 706-710, 2016. DOI 10.1016/j.apr.2016.03.003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1309104215301483>. Acesso em: 12 jan. 2023.

QUINTEROS, E.; RIBÓ, A.; MEJÍA, R.; LÓPEZ, A.; BELTETON, W.; COMANDARI, A.; LÓPEZ, D. L. Heavy metals and pesticide exposure from agricultural activities and former agrochemical factory in a Salvadoran rural community. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 1662-1676, 2017. DOI 10.1007/s11356-016-7899-z. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-016-7899-z>. Acesso em: 09 jan. 2023.

RAJASHEKAR, Y.; TONSING, N.; SHANTIBALA, T.; MANJUNATH, J. R. 2, 3-Dimethylmaleic anhydride (3, 4-Dimethyl-2, 5-furandione): A plant derived insecticidal molecule from *Colocasia esculenta* var. *esculenta* (L.) Schott. **Scientific Reports**, v. 6, p. 1-7, 2016. DOI 10.1038/srep20546. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-016-7899-z>. Acesso em: 12 jan. 2023.

RAJAWAT, N. K.; BHARDWAJ, K.; MATHUR, N. Risk of Parkinson disease associated with pesticide exposure and protection by probiotics. **Materials Today: Proceedings**, v. 60, p. 197-203, 2023. DOI 10.1002/ana.20904. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/16802290/>. Acesso em: 19 jan. 2023.

RAJINI, P.S. Oral exposure to the organophosphorus insecticide, Monocrotophos induces intestinal dysfunction in rats. **Food and Chemical Toxicology**, v. 71, p. 236-243, 2014. DOI 10.1016/j.fct.2014.05.030. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0278691514002725>. Acesso em: 15 jan. 2023.

RAO, S.; VENKATESWARL, C. H.; EDDLESTON, M. Pesticide poisoning in south India: opportunities for prevention and improved medical management. **Tropical Medicine e International Health**, v. 10, p. 581-588, 2005. DOI 10.1111/j.1365-3156.2005.01412.x. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/j.1365-3156.2005.01412.x>. Acesso em: 12 jan. 2023.

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, p. 20, 2019. DOI 10.3390/bios9010020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-6374/9/1/20>. Acesso em: 09 jan. 2023.

REZENDE-TEIXEIRA, P.; DUSI, R. G.; JIMENEZ, P. C.; ESPINDOLA, L. S.; COSTA-LOTUFO, L. V. What can we learn from commercial insecticides? Efficacy, toxicity, environmental impacts, and future developments. **Environmental Pollution**, v. 9, p. 118983, 2022. DOI 10.1016/j.envpol.2022.118983. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/35151812>. Acesso em: 20 jan. 2023.

RICHARDSON, H. W. Copper compounds. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 2000. DOI 10.1002/14356007.a07_56. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a07567.pub2>. Acesso em: 12 jan. 2023.

RODRIGUES, K. J. A.; SANTANA, M. B.; DO NASCIMENTO, J. L. M.; PIKANÇO-DINIZ, D. L. W.; MAUES, L. A. L.; SANTOS, S. N.; FARO, L. R. F. Behavioral and biochemical effects of neonicotinoid thiamethoxam on the cholinergic system in rats. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 73, p. 101-107, 2010. DOI 10.1016/j.ecoenv.2009.04.021. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19481804>. Acesso em: 11 jan. 2023.

RODRIGUES, R.; JARAS, L. I.; POLTRONIERI, A. S.; PIMENTEL, I. C.; ZAWADNEAK, M. A. C. Seletividade de inseticidas reguladores de crescimento e botânico no parasitismo de três espécies de *Trichogramma* em ovos de *Duponchelia fovealis* Zeller (*Lepidoptera: Crambidae*). **EntomoBrasilis**, v. 10, p. 26-32, 2017. DOI 10.12741/ebrasilis.v10i1.666. Disponível em: <https://www.entomobrasilis.org/index.php/ebras/article/view/ebrasilis.v10i1.666>. Acesso em: 12 jan. 2023.

ROZENDAAL, J.A. **Vector control: methods for use by individuals and communities**. World Health Organization, 1997.

RUNDLÖF, M.; ANDERSSON, G. K. S.; BOMMARCO, R.; FRIES, I.; HEDERSTRÖM, V.; HERBERTSSON, L.; JONSSON, O.; KLATT, B. K.; PEDERSEN, T. R.; YOURSTONE, J.; SMITH, H. G. Seed coating with a neonicotinoid insecticide negatively affects wild bees. **Nature**, v. 521, p. 77-80, 2015. DOI 10.1038/nature14420. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nature14420>. Acesso em: 10 jan. 2023.

SAGGIORO, E. M.; ESPÍRITO SANTO, D. G.; SALES JÚNIOR, S. F.; HAUSER-DAVIS, R. A.; CORREIA, F. V. Lethal and sublethal effects of acetamiprid on *Eisenia andrei*: behavior, reproduction, cytotoxicity and oxidative stress. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 183, p. 109572, 2019. DOI 10.1016/j.ecoenv.2019.109572. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0147651319309030>. Acesso em: 14 jan. 2023

ROSTAMI, F.; AFSHARI, M.; ROSTAMI-MOEZ, M.; ASSARI, M. J.; SOLTANIAN, A. R. Knowledge, attitude and practices of small scale farmers on pesticide handling in Bayelsa State. **Indian Journal of Occupational and Environmental Medicine**, v.1, p. 42-47, 2015. DOI 10.4103/ijoem.IJOEM_153_18. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6477942/>. Acesso em: 12 jan. 2023.

SÁNCHEZ-BAYO, F.; GOKA, K.; HAYASAKA, D. Contamination of the aquatic environment with neonicotinoids and its implication for ecosystems. **Frontiers in Environmental Science**, v. 4, p. 71, 2016. DOI 10.3389/fenvs.2016.00071. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fenvs.2016.00071/full>. Acesso em: 13 jan. 2023.

SÁNCHEZ-BAYO, F. The trouble with neonicotinoids. **Science**, v. 346, p. 806-807, 2014. DOI 10.1126/science.1259159. Disponível em: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1259159>. Acesso em: 09 jan. 2023.

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. DOI 10.1016/j.scitotenv.2019.05.270. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/31136966>. Acesso em: 12 jan. 2023.

SANTOS, V. M. R. D.; DONNICI, C. L.; DA COSTA, J. B. N.; CAIXEIRO, J.M.R. Organophosphorus pentavalent compounds: history, synthetic methods of preparation and application as insecticides and antitumor agents. **Química Nova**, v. 30, p. 159-170, 2007. DOI 10.1590/S0100-40422007000100028. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/bdm98jCvGnrDqt5dfqG6P3J/?lang=pt>. Acesso em: 11 jan. 2023.

SAOUDI, M.; SALEM, R. B. S. B.; SALEM, M. B.; BRAHMI, N.; BADRAOUI, R.; NASRI, M.; EL FEKI, A. Beneficial effects of crataegus oxyacantha extract on neurobehavioral deficits and brain tissue damages induced by an insecticide mixture of deltamethrin and chlorpyrifos in adult wistar rats. **Biomedicine e Pharmacotherapy**, v. 114, p. 108795, 2019. DOI 10.1016/j.biopha.2019.108795. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0753332218368756>. Acesso em: 11 jan. 2023.

SATOH, T.; GUPTA, R. C. **Anticholinesterase Pesticides: Metabolism, Neurotoxicity, and Epidemiology**. John Wiley & Sons, 2011, 644 p.

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. 44291-44291, 2019. DOI 10.4025/actascihealthsci.v41i1.44291. Disponível em: <https://periodicos.uem.br/ojs/index.php/ActaSciHealthSci/article/view/44291>. Acesso em: 10 jan. 2023.

SGOLASTRA, F.; MEDRZYCKI, P.; BORTOLOTTI, L.; MAINI, S.; PORRINI, C.; SIMON-DELISO, N.; BOSCH, J. Bees and pesticide regulation: lessons from the neonicotinoid experience. **Biological Conservation**, v. 241, p. 108356, 2020. DOI 10.1016/j.biocon.2019.108356. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0006320719310912>. Acesso em: 12 jan. 2023.

SHARMA, A.; KUMAR, V.; THUKRAL, A. K.; BHARDWA, J. Responses of plants to pesticide toxicity: an overview. **Planta Daninha**, v. 37, 2019. DOI 10.1590/S0100-83582019370100065. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/pd/a/nKtJz4Np476jhWjHmRsMZvh/?lang=en>. Acesso em: 11 jan. 2023.

SHATTUCK, A. Risky subjects: Embodiment and partial knowledges in the safe use of pesticide. **Geoforum**, v. 123, p. 153-161, 2021. DOI 10.1016/j.geoforum.2019.04.029. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016718519301459>. Acesso em: 14 jan. 2023.

SHERIFF, D. S. **Hunger is a feeling due to food insecurity, and human indignity**. 2019, p. 14. Disponível em: <https://www.cmaj.ca/content/re-hunger-feeling-due-food-insecurity-and-human-indignity>. Acesso em: 19 jan. 2023.

SIMON-DELISO, N.; AMARAL-ROGERS, V.; BELZUNCES, L. P.; BONMATIN, J. M.; CHAGNON, M.; DOWNS, C.; WIEMERS, M. Systemic insecticides (neonicotinoids and fipronil): trends, uses, mode of action and metabolites. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 5-34, 2015. DOI 10.1007/s11356-014-3470-y. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-014-3470>. Acesso em: 16 jan. 2023.

SINGH, D. K. Chapter 1. **Pesticide Chemistry**. In: Singh, D.K. (Eds.), *Toxicology: Agriculture and Environment - Pesticide Chemistry and Toxicology*. Betham Ebooks, 2012, p. 3-25.

SINGH, P.; PRASAD, S. M. Antioxidant enzyme responses to the oxidative stress due to chlorpyrifos, dimethoate and dieldrin stress in palak (*Spinacia oleracea* L.) and their toxicity alleviation by soil amendments in tropical croplands. **Science of the Total Environment**, v. 630, p. 839-848, 2018. DOI 10.1016/j.scitotenv.2018.02.203. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969718306028>. Acesso em: 13 jan. 2023.

SMITH, G. J. Pesticide use and toxicology in relation to wildlife: organophosphorus and carbamate, compounds. **US Government Documents (Utah Regional Depository)**. 1ª ed. CRC Press: 1987, 176 p.

SODERLUND, D. M. Molecular mechanisms of pyrethroid insecticide neurotoxicity: recent advances. **Archives of Toxicology**, v. 86, p. 165-181, 2012. DOI 10.1007/s00204-011-0726-x. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/21710279>. Acesso em: 13 jan. 2023.

SOLTANINEJAD, K.; SHADNIA, S. History of the use and epidemiology of organophosphorus poisoning. **Basic and Clinical Toxicology of Organophosphorus Compounds**, p. 25-43, 2014. DOI 10.1007/978-1-4471-5625-3_2. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4471-5625-3_2. Acesso em: 10 jan. 2023.

SPARKS, T. C.; CROSTHWAITE, A. J.; NAUEN, R.; BANBA, S.; CORDOVA, D.; EARLEY, F.; WESSELS, F. J. Insecticides, biologics and nematocides: Updates to IRAC's mode of action classification-a tool for resistance management. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 167, p. 10458, 2020. DOI 10.1016/j.pestbp.2020.104587. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32527435>. Acesso em: 10 jan. 2023.

SRIVASTAVA, P. K.; SINGH, V. P.; SINGH, A.; TRIPATHI, D. K.; SINGH, S.; PRASAD, S. M.; CHAUHAN, D. K. **Pesticides in crop production: physiological and biochemical action**. John Wiley e Sons, 2020, 312 p.

STANLEY, D. A.; SMITH, K. E.; RAINE, N. E. Bumblebee learning and memory is impaired by chronic exposure to a neonicotinoid pesticide. **Scientific Reports**, v. 5, nº 1, p. 1-10, 2015. DOI 10.1038/srep16508. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/srep16508>. Acesso em: 12 jan. 2023.

STIVAKTAKIS, P. D.; KAVVALAKIS, M. P.; TZATZARAKIS, M. N Long-term exposure of rabbits to imidacloprid as quantified in blood induces genotoxic effect. **Chemosphere**, v. 149, p. 108-113, 2016. DOI 10.1016/j.chemosphere.2016.01.040. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S004565351630039X>. Acesso em: 14 jan. 2023.

TENNEKES, H. A.; SANCHEZ-BAYO, F. Time-dependent toxicity of neonicotinoids and other toxicants: implications for a new approach to risk assessment. **Journal of Environmental e Analytical Toxicology**, 2011. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10453/18664>. Acesso em: 12 jan. 2023.

TESTAI, E.; BURATTI, F. M.; DI CONSIGLIO, E. Chlorpyrifos. In: **Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology**. Academic Press, 2010. p. 1505-1526. DOI 10.1016/b978-0-12-374367-1.00070-7. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780123743671000707>. Acesso em: 11 jan. 2023.

THOMPSON, C. The emergence of 'food poverty' as a research topic. **Food Deserts and Food Insecurity in the UK**, 1st ed, p. 24-37, Routledge: 2023.

THOMPSON, D. A.; LEHMLER, H. J.; KOLPIN, D. W.; HLADIK, M. L.; VARGO, J. D.; SCHILLING, K. E.; FIELD, R. W. A critical review on the potential impacts of neonicotinoid insecticide use: current knowledge of environmental fate, toxicity, and implications for human health. **Environmental Science: Processes e Impacts**, v. 22, p. 1315-1346, 2020. DOI 10.1039/C9EM00586B. Disponível em:

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/em/c9em00586b>. Acesso em: 11 jan. 2023.

THUNGA, G.; SAM, K. G.; KHERA, K.; PANDEY, S.; SAGAR, S. V. Evaluation of incidence, clinical characteristics and management in organophosphorus poisoning patients in a tertiary care hospital. **J. Toxicol. Environ. Health Sci.**, v. 2, p. 73-6, 2010.

TIMCHALK, C. Organophosphorus insecticide pharmacokinetics. In: **Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology**. Academic Press, p. 1409-1433, 2010. DOI 10.1016/B978-0-12-374367-1.00066-5. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780123743671000665>. Acesso em: 12 jan. 2023.

TOMER, V.; SANGHA, J. K.; RAMYA, H. G. Pesticide: An appraisal on human health implications. **Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section B: Biological Sciences**, v. 85, p. 451-463, 2015. DOI 10.1007/s40011-014-0388-6. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s40011-014-0388-6>. Acesso em: 12 jan. 2023.

TOMIZAWA M, CASIDA J. E. Neonicotinoid insecticide toxicology: mechanisms of selective action. **Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.**, v. 45, p. 247-268, 2005. DOI 10.1146/annurev.pharmtox.45.120403.095930. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/15822177>. Acesso em: 10 jan. 2023.

TOOKER, J. F.; DOUGLAS, M. R.; KRUPKE, C. H. Neonicotinoid seed treatments: limitations and compatibility with integrated pest management. **Agricultural e Environmental Letters**, v. 2, p. 8-26, 2017. DOI 10.2134/ael2017.08.0026. Disponível em: <https://access.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2134/ael2017.08.0026>. Acesso em: 15 jan. 2023.

UBAID UR RAHMAN, H.; ASGHAR, W.; NAZIR, W.; SANDHU, M. A.; AHMED, A.; KHALID, N. A comprehensive review on chlorpyrifos toxicity with special reference to endocrine disruption: Evidence of mechanisms, exposures and mitigation strategies. **Science of The Total Environment**, v. 755, p. 142649, 2021. DOI 10.1016/j.scitotenv.2020.142649. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969720361787>. Acesso em: 11 jan. 2023.

United Nations, Department of Economic and Social Affairs, 2019. **World Population Prospects (2019)**. Disponível em: <https://population.un.org/wpp/Download/Standard/Population>. Acesso em: 10 jan. 2023.

USEPA. **Revised chlorpyrifos preliminary registration review drinking water assessment**. United States Environmental Protection Agency, Office of Chemical Safety and Pollution Prevention, Washington, DC, 2011. Disponível em: http://www.epa.gov/oppsrrd1/registration_review/chlorpyrifos/EPA-HQ-OPP-2008-0850-DRAFT-0025%5B1%5D.pdf. Acesso em: 11 jan. 2023.

VALLE, D.; BELINATO, T. A.; MARTINS, A.D.J. Controle químico de *Aedes aegypti*, resistência a inseticidas e alternativas. **Valle D, Pimenta D N, Cunha RV. Dengue: teorias e práticas. Rio de Janeiro: Fiocruz**, p. 93-126, 2015.

VAN DER SLUIJS, J. P.; SIMON-DELISO, N.; GOULSON, D.; MAXIM, L.; BONMATIN, J. M.; BELZUNCES, L. P. Neonicotinoids, bee disorders and the sustainability of pollinator services. **Current Opinion in Environmental Sustainability**, v. 5, p. 293-305, 2013. DOI 10.1016/j.cosust.2013.05.007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877343513000493>. Acesso em: 14 jan. 2023.

VIEIRA, C. E. D.; PÉREZ, M. R.; ACAYABA, R. D. A.; RAIMUNDO, C. C. M.; DOS REIS MARTINEZ, C. B. DNA damage and oxidative stress induced by imidacloprid exposure in different tissues of the Neotropical fish *Prochilodus lineatus*. **Chemosphere**, v. 195, p. 125-134, 2018. DOI 10.1016/j.chemosphere.2017.12.077. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653517320477>. Acesso em: 14 jan. 2023.

WANG, A.; COCKBURN, M.; LY, T.T.; BRONSTEIN, J.M.; RITZ, B. The association between ambient exposure to organophosphates and Parkinson's disease risk. **Occupational Environmental Medicine**, v. 71, p. 275-281, 2014. DOI 10.1136/oemed-2013-101394. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28968193>. Acesso em: 12 jan. 2023.

WANG, X.; ANADÓN, A.; WU, Q.; QIAO, F.; ARES, I.; MARTÍNEZ-LARRAÑAGA, M. R.; MARTÍNEZ, M. A. Mechanism of neonicotinoid toxicity: impact on oxidative stress and metabolism. **Annual review of Pharmacology and Toxicology**, v. 58, p. 471-507, 2018. DOI 10.1146/annurev-pharmtox-010617-052429. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28968193/>. Acesso em: 12 jan. 2023.

WANG, X.; ZHONG, W.; XIAO, B.; LIU, Q.; YANG, L.; COVACI, A.; ZHU, L. Bioavailability and biomagnification of organophosphate esters in the food web of Taihu Lake, China: Impacts of chemical properties and metabolism. **Environment International**, v. 25, p. 25-32, 2019. DOI <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.018>. Disponível em: <https://oem.bmj.com/content/71/4/275>. Acesso em: 18 jan. 2023.

WEE, S. Y.; ARIS, A. Z.; YUSOFF, F. M.; PRAVEENA, S. M. Occurrence and risk assessment of multiclass endocrine disrupting compounds in an urban tropical river and a proposed risk management and monitoring framework. **Science of the Total Environment**, v. 671, p. 431–442, 2019. DOI 10.1016/j.scitotenv.2019.03.243. Disponível em <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969719312355>. Acesso em: 12 jan. 2023.

WERMELINGER, E. D. Borrifar inseticidas de efeito residual para mitigar o risco da microcefalia causada pela zika. **Physis: Revista de Saúde Coletiva**, v. 28, 2018. DOI 10.1590/S0103-73312018280303. Disponível em <https://www.scielo.br/j/physis/a/8dfZVx8TKTsMLJVvNkyBTxz/?lang=pt>. Acesso em: 11 jan. 2023.

WHITE, R. F.; FELDMAN, R. G.; TRAVERS, P. H. Neurobehavioral effects of toxicity due to metals, solvents, and insecticides. **Clinical Neuropharmacology**, v.13, p. 392-412, 1990.

WHO. **Vector control operations framework for zika virus**. Geneva, 2016. Disponível em: <http://www.who.int/csr/resources/publications/zika/vector-control>. Acesso em: 14 jan. 2023.

WOODCOCK, B. A.; ISAAC, N. J. B.; BULLOCK, J. M.; ROY, D. B.; GARTHWAITE, D. G.; CROWE, A.; PYWELL, R. F. Impacts of neonicotinoid use on long-term population changes in wild bees in England. **Nature Communications**, v. 71, p. 12459, 2016. DOI 10.1038/ncomms12459. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/ncomms12459>. Acesso em: 10 jan. 2023.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. World health statistics 2017: monitoring health for the SDGs. **Sustainable Development Goals**, v. 7, 2017.

XING, H.; CHEN, J.; PENG, M.; WANG, Z.; LIU, F.; LI, S.; TENG, X. Identification of signal pathways for immunotoxicity in the spleen of common carp exposed to chlorpyrifos. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 182, p. 109464, 2019. DOI 10.1016/j.ecoenv.2019.109464. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S014765131930795X>. Acesso em: 10 jan. 2023.

XING, H.; LIU, T.; ZHANG, Z.; WANG, X.; XU, S. Acute and subchronic toxic effects of atrazine and chlorpyrifos on common carp (*Cyprinus carpio* L.): Immunotoxicity assessments. **Fish e shellfish immunology**, v. 45, p. 327-333, 2015. DOI <https://doi.org/10.1016/j.fsi.2015.04.016>

YARPUZ-BOZDOGAN, N.; BOZDOGAN, A. M. Pesticide exposure risk on occupational health in herbicide application. **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 25, p. 3720-3727, 2016.

YARPUZ-BOZDOGAN, N. The importance of personal protective equipment in pesticide applications in agriculture. **Current Opinion in Environmental Science e Health**, v. 4, p. 1-4, 2018. DOI 10.1016/j.coesh.2018.02.001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2468584417300600>. Acesso em: 13 jan. 2023.

YEN, J.; LIN, K.; WANG, Y. Potential of the insecticides acephate and methamidophos to contaminate groundwater. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 45, p. 79-86, 2000. DOI 10.1006/eesa.1999.1846. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0147651399918468>. Acesso em: 13 jan. 2023.

YIN, S.; WEI, J.; WEI, Y.; JIN, L.; WANG, L.; ZHANG, X.; JIA, X.; REN, A. Organochlorine pesticides exposure may disturb homocysteine metabolism in pregnant women. **Science of the Total Environment**, v. 708, p. 135146, 2020. DOI 10.1016/j.scitotenv.2019.135146. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969719351381>. Acesso em: 14 jan. 2023.

ZAGANAS, I.; KAPETANAKI, S.; MASTORODEMOS, V.; KANAVOURAS, K.; COLOSIO, C.; WILKS, M.F. Linking pesticide exposure and dementia: what is the evidence? **Toxicology**, v.307, p.3-11, 2013. DOI 10.1016/j.tox.2013.02.002 PMID:23416173. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23416173>. Acesso em: 14 jan. 2023.

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. DOI 10.1016/j.fct.2016.07.036. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/27481072>. Acesso em: 12 jan. 2023.

ZHANG, X.; ZHAO, W.; JING, R.; WHEELER, K.; SMITH, G. A.; STALLONES, L.; XIANG, H. Work-related pesticide poisoning among farmers in two villages of Southern China: a cross-sectional survey. **BMC Public Health**, v. 11, p. 1-9, 2011. DOI 10.1186/1471-2458-11-429. Disponível em: <https://bmcpublikealth.biomedcentral.com/articles/10.1186/1471-2458-11-429>. Acesso em: 11 jan. 2023.

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. DOI 10.1016/j.scitotenv.2015.08.031. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969715305349>. Acesso em: 12 jan. 2023.

ZIKANKUBA, V. L.; MWANYIKA, G.; NTWENYA, J. E.; JAMES, A. Pesticide regulations and their malpractice implications on food and environment safety. **Cogent Food & Agriculture**, v. 5, p. 1601544, 2019. DOI 10.1080/23311932.2019.1601544. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/23311932.2019.1601544>. Acesso em: 12 jan. 2023.

CAPÍTULO III – DISTRIBUIÇÃO AMBIENTAL DO HERBICIDA ATRAZINA EM LAVOURA DE MILHO (*Zea mays* L.) CULTIVADO EM SUCESSÃO DE CULTURAS: ESTUDOS EM LISÍMETRO DE DRENAGEM E LABORATÓRIO

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a distribuição da atrazina via escoamento superficial, lixiviação e retenção em um Latossolo Vermelho para analisar o efeito de uma sucessão de culturas de milho e soja em condições edafoclimáticas subtropicais brasileiras sobre a distribuição desse herbicida. A mobilidade da atrazina foi avaliada por meio de um lisímetro de drenagem em condições de intensa precipitação simulada, realizadas 24 e 48 h após uma única aplicação do herbicida aos 17 dias após a emergência do milho. O escoamento superficial e a lixiviação foram amostrados durante as simulações de chuva em intervalos de 5 min até completar 1 hora. Análises foliares de milho foram realizadas para medir as quantidades residuais de atrazina. Além disso, estudos laboratoriais de sorção (equilíbrio e termodinâmica) e dissipação foram realizados para entender a dinâmica da atrazina no solo. As isotermas não lineares de Freundlich apresentaram um excelente ajuste na descrição da sorção de atrazina em um Latossolo Vermelho. O teor de matéria orgânica no solo influencia na retenção de atrazina no solo, sendo o processo sortivo pouco afetado pela variação de temperatura. A meia-vida ($T_{1/2}$) da atrazina em solo sob condições controladas indica um pesticida não persistente, com 8,82 dias. No entanto, o herbicida pode persistir em camadas profundas do solo por mais de 76 dias após a pulverização. Quando chuvas de alta intensidade ocorrem 24 horas após a aplicação, grandes proporções de atrazina são perdidas por escoamento nos primeiros 20 minutos de chuva. Ao mesmo tempo, perdas significativamente inferiores são observadas quando a precipitação ocorre 48 h após a pulverização. Eventos de chuva 24 h após a aplicação de atrazina podem causar perdas de até 84% nas folhas do milho e 94% no solo. Práticas agronômicas conservacionistas que protejam o solo, principalmente nos períodos iniciais do cultivo do milho, são essenciais para reduzir as perdas de atrazina por escoamento superficial.

Palavras-chave: Triazinas; contaminação ambiental; sorção; dissipação.

ABSTRACT

This work aimed to evaluate the distribution of atrazine via surface runoff, leaching, and retention in a Rhodic Ferralsol and to analyze the effect of a succession of corn and soybean crops in Brazilian subtropical edaphoclimatic conditions on the distribution of this herbicide. The mobility of atrazine was evaluated using a drainage lysimeter under conditions of intensely simulated precipitation, carried out 24 and 48 h after a single herbicide application at 17 days after corn emergence. Surface runoff and leaching were sampled during the rainfall simulations at intervals of 5 min until completing 1 hour. Corn foliar analyzes were carried out to measure the residual amounts of atrazine. In addition, laboratory studies of sorption (equilibrium and thermodynamics) and dissipation were carried out to understand the dynamics of atrazine in the soil. Freundlich's non-linear isotherms presented an excellent fitting in the description of atrazine sorption in a Rhodic Ferralsol. The high content of organic matter in the soil and the temperature variation directly influence the retention of atrazine in the soil. The half-life ($T_{1/2}$) of atrazine in soil under controlled conditions indicates a non-persistent pesticide, with 8.82 days. However, the herbicide can persist in deep soil layers for more than 76 days after spraying. When high-intensity rainfall occurs 24 h after application, large proportions of atrazine are lost by runoff within the first 20 min of rain. At the same time, significantly inferior losses are observed when rainfall occurs 48 h after spraying. Rainfall events 24 h after spraying of atrazine can cause losses of up to 84% in corn leaves and 94% in soil. Conservationist agronomic practices that protect the soil, especially during the initial periods of corn cultivation, are essential to reduce atrazine losses by runoff or leaching.

Keywords: Triazines; environmental contamination; sorption; dissipation.

1 INTRODUÇÃO

A partir do momento em que a agricultura atinge patamares industriais, o aumento exponencial da produtividade das culturas agrícolas é em muito explicado pelo desenvolvimento e adoção de modernas tecnologias no campo, entre elas, destacam-se o uso de defensivos agrícolas para a proteção dos cultivos.

No que diz respeito ao controle de ervas daninhas, o uso de herbicidas é tido atualmente como a principal ferramenta empregada pela agricultura moderna (ZIMDAHL et al., 2018). Entre os inúmeros herbicidas disponíveis no mercado, a atrazina (ATZ), pertencente à classe de produtos químicos das triazinas é um herbicida utilizado globalmente no controle de plantas invasoras que causam danos econômicos a diferentes culturas de interesse agrícola (SZEWCZYK et al., 2020; WANG et al., 2020; BHATT et al., 2020a, 2020b).

Um importante desafio para as sociedades ao longo da história sempre foi a soberania alimentar das nações. O crescimento populacional e a limitação da expansão para novas áreas agrícolas, além da restrição de áreas produtivas em decorrência das alterações climáticas, exige cada vez maior produtividade do setor agrícola (SADOWSKI e BAER-NAWROCKA, 2018; HEMATHILAKE e GUNATHILAKE, 2022). No entanto, pragas, doenças e ervas daninhas são responsáveis pela destruição de uma parcela considerável da produção anual global de alimentos (CULLINEY et al., 2014). Neste âmbito, defensivos agrícolas químicos sintéticos têm desempenhado um papel importante no controle de pragas que podem comprometer o desenvolvimento de diversas culturas (DAMALAS et al., 2020; EBADOLLAHI et al., 2020). Estas substâncias são empregadas na forma de inseticidas, herbicidas, fungicidas e outros (BHATT et al., 2020c, 2020d, 2020e). Contudo, o uso generalizado de defensivos agrícolas pode levar à resistência dos organismos praga às moléculas, degradação ambiental, contaminação hídrica e do solo, prejudicando ecossistemas e espécies não-alvo, incluindo humanos (CHEN et al., 2015; ZIKANKUBA et al., 2019).

Em todo o planeta é estimado que o consumo mundial de ATZ seja situado entre 70.000 e 90.000 toneladas (HANSEN et al., 2019). Este herbicida é utilizado principalmente no controle de ervas daninhas gramíneas e de folha larga em cultivos de milho, trigo, cana-de-açúcar, canola e sorgo (SINGH et al., 2018). Ainda que a União Europeia tenha proibido o seu uso (OJEU, 2004), este produto ainda é usado

com certas restrições nos Estados Unidos da América (USEPA, 2003) e Austrália (NRA, 2002) em função da detecção de ATZ em águas de concentrações acima dos valores máximos permitidos e de sua alta toxicidade a mamíferos (SZEWCZYK et al., 2020). No entanto, apesar de proibições e restrições de uso no mundo desenvolvido, grandes países agrícolas da América Latina, tais como Argentina, Paraguai e Brasil, sua utilização ainda é permitida sem maiores regulações.

A ATZ é recalcitrante, isto é, ela persiste por muito tempo no meio ambiente, o que aumenta o seu potencial de contaminação de recursos hídricos e outras matrizes ambientais. Sua persistência varia entre 10 e 5824 dias (ABDELHAFID et al., 2000; GONZÁLEZ-MARQUEZ et al., 2013) de acordo com as condições e a matriz na qual está presente. Cecilia e Magii (2016) verificaram em laboratório 4 a 6 dias, enquanto em condição de campo pode permanecer por até 2 anos (VONBERG et al., 2014), e 21 anos em águas subterrâneas (VONBERG et al., 2014), sendo que a dissipação de ATZ em água na ausência de luz é mais lenta (NAVARRO et al., 2004). Trata-se do herbicida mais frequentemente detectado em águas superficiais e subterrâneas em todo o mundo (DE SOUZA et al., 2020). A molécula tem forte hidrofobicidade ($K_{ow} = \log 2,7$), baixa solubilidade em água ($0,0035 \text{ g L}^{-1}$ a 25°C), o que em combinado a outras propriedades físicas e químicas, como longo tempo de meia-vida ($T_{1/2}$) especialmente em águas subterrâneas e baixa capacidade sortiva (K_d) em determinadas condições de solo, torna-a altamente persistente no meio ambiente (KHAYYAT et al., 2022).

Vários estudos publicados entre os anos de 2012 e 2019 reportam a presença de ATZ em águas superficiais, inclusive em locais nos quais sua utilização já foi banida há muitos anos como na União Europeia (PROIA et al., 2013; PALMA et al., 2014; PAPADAKIS et al., 2015; KAPSI et al., 2019). Resíduos de ATZ também foram encontrados até 21 anos após utilização em solo não saturado da Alemanha (VONBERG et al., 2014), sendo detectado até $0,20 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ de ATZ e $0,25 \text{ } \mu\text{g/kg}$ de hidroxiatrazina (metabólito). Em estudo realizado por Urseler et al. (2020), foi detectada a presença de ATZ em 50% das amostras de águas subterrâneas e 89% das amostras de leite bovino cru com concentrações acima do limite permitido, comprometendo o consumo deste alimento e a saúde dos consumidores. Owagboriaye et al. (2022) monitoraram resíduos de ATZ em mais de 100 poços e 4 córregos da Nigéria. Segundo autores, em 64 poços e 4 córregos foi constatada a

presença do herbicida, com concentrações entre 0,01 e 0,08 mg/L. De acordo com a pesquisa supracitada, a exposição à ATZ na concentração de 0,08 mg L⁻¹ pode ser neurotóxica.

A literatura também é vasta no que diz respeito aos efeitos adversos na saúde humana em decorrência da exposição a ATZ (PATHAK et al., 2012; OWAGBORIAYE et al., 2022; REYES-BRAVO et al., 2022). A molécula está incluída na categoria de substâncias químicas tóxicas para os seres vivos que perturbam principalmente os receptores endócrinos (HANSEN et al., 2019). Os principais danos causados pela a ATZ são genotoxicidade, mutagenicidade, complicações na divisão celular e desequilíbrio hormonal (ABDULELAH et al., 2020). Diversos estudos confirmam que ATZ tem capacidade de desregulação endócrina em vários animais (GIUSI et al., 2006; HAYES, 2009; RODRÍGUEZ-ROBLEDO et al., 2020), além de inibir a ligação específica de estrogênios e progesterona, interferindo na saúde reprodutiva dos mesmos (MCMULLIN et al., 2004; ELDRIDGE et al., 2008). A intoxicação crônica por ATZ está associada a alterações genéticas em diversas espécies (XING et al., 2015; WANG et al., 2019; ABDULELAH et al., 2020), e em humanos está ligada a alterações das funções cerebrais no que diz respeito ao movimento, memória e aprendizado, tomada de decisões entre outros (REYES-BRAVO et al., 2022). Panis et al. (2022), evidencia que a água potável de grande parte dos municípios do estado do Paraná (Sul do Brasil) apresenta concentrações de vários defensivos agrícolas (entre eles atrazina em destaque) acima dos limites máximos nacionais, o que, segundo os autores, se correlaciona fortemente com o número total de casos de câncer da referida população durante o período de estudo.

Como mencionado, a exposição a ATZ pode ocorrer de forma direta, durante a aplicação do herbicida por agricultores, ou de maneira indireta, por meio do consumo de água ou alimentos contaminados. Após a pulverização dos defensivos agrícolas sobre as culturas, a dinâmica destas moléculas no ambiente é dependente de diversos fatores, inclusive do manejo cultural empregado.

O Brasil é atualmente o maior produtor de soja e segundo maior produtor de milho do planeta (FAOSTAT, 2022). Em grande parte do país, o manejo de tais cultivos adota o sistema de semeadura direta, que preconiza o acúmulo de matéria orgânica no solo (MOS), além de outras práticas conservacionistas (KUCHLER et al., 2022).

No Brasil, de 2006 a 2017, houve um aumento de 85% da área cultivada por semeadura/plantio direto (BRIEDIS et al., 2020; FUENTES-LLANILLO et al., 2021).

Vale ressaltar que, durante o processo de transição entre sistema convencional e semeadura direta, é bastante usual a prática da sucessão de culturas, em especial soja (safra primavera-verão) sequencial ao milho (outono-inverno).

O manejo agrônômico adotado é um dos fatores mais importantes considerados na distribuição dos pesticidas no meio ambiente, pois este exerce influência sobre as características edáficas do local de cultivo, que por sua vez, podem atenuar ou agravar os processos de distribuição e possível contaminação por defensivos agrícolas. Fatores como cobertura do solo, morfologia de plantas, teor de MOS e alteração de atributos físicos e químicos do solo, podem ser alterados em função dos sistemas de sucessão de culturas adotados (AMADORI et al., 2022; WENNECK et al., 2022), o que sugere que destino ambiental dos defensivos agrícolas também pode ser influenciado em decorrência das práticas agrônômicas.

Kraemer et al. (2022) ao avaliar a mobilidade de herbicidas (Glifosato, AMPA, S-Metolaclo-ro e Sulfentrazone) em sistema de sucessão de culturas na Argentina concluíram que o manejo agrônômico interfere diretamente no destino das moléculas através de alterações dos aspectos físicos e hidráulicos do solo. De acordo com o estudo, a seleção do manejo agrícola adequado é um fator chave para modificar sua dinâmica ambiental.

Estudos têm sido realizados com o objetivo de avaliar a sorção e dissipação de ATZ no solo (PIRATOBA et al., 2021; RAMANATHAN et al., 2021; BARCELLOS et al., 2022), além de sua mobilidade no perfil do solo (VIEIRA et al., 2020; HASNAKI et al., 2022; DE SOUZA et al., 2022) e ocorrência em águas superficiais e subterrâneas (DIAS et al., 2018; DE SOUZA et al., 2020; TRIASSIT al., 2022). No entanto, a literatura ainda é vaga no que diz respeito a como a atrazina se distribui em ambientes agrícolas em função do manejo adotado, além do mais, como condições de precipitação intensa – previstas por modelos climáticos para as próximas décadas – poderiam afetar a mobilidade ambiental deste perigoso herbicida. Diante disso, este estudo objetiva i) avaliar o grau de importância da MOS de um Latossolo Vermelho na retenção e dissipação de atrazina em estudos laboratoriais, ii) avaliar a mobilidade e distribuição da atrazina com simulação de chuva intensa 150 mm h^{-1} 24 e 48 h após pulverização em milho e iii) determinar as possíveis relações entre o desenvolvimento

do milho e a mobilidade do herbicida no escoamento superficial e na água percolada por meio da condução de estudo de campo em lisímetro de drenagem, visando possibilitar melhorias as recomendações agronômicas de atrazina em condições similares a do presente estudo.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 ESTUDO DE CAMPO

Para condução do estudo foi utilizado lisímetro de percolação, instalado 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 climáticos do período de estudo 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).

O lisímetro é composto de material acrílico de 8 mm de espessura e de 1 m² de base, contendo no seu interior 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 (Figura 1). 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. Sobre o lisímetro, foi instalado simulador de chuva, o qual permitiu o controle da intensidade da precipitação.

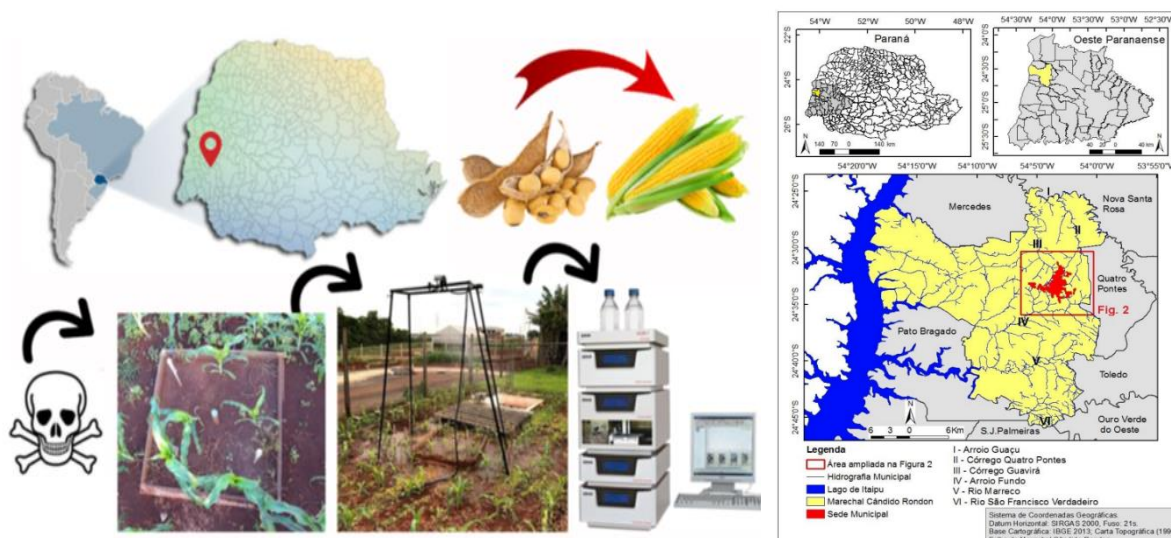


Figura 1 – Representação do estudo e localização da área, inserido na unidade hidrográfica Paraná III Marechal Cândido Rondon, Paraná, Brasil. Fonte: O autor, 2023. Adaptado: Fernandez (2016); Calzavara (2015).

Para determinação das características químicas e físicas 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 granulometria, 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).

Por se tratar de um estudo com objetivo ambiental, o trabalho foi conduzido durante um ano agrícola (2020/2021), com a condução de uma safra de milho cultivado após a cultura da soja, inserido no sistema de sucessão de culturas. Foi realizada a semeadura do híbrido simples de milho NS 50 PRO2, material com característica precoce. As sementes foram distribuídas na profundidade de 3-5 cm, adotando espaçamento entre linhas de 50 cm com densidade de 65.000 plantas ha⁻¹. O estudo foi desenvolvido entre 19 de fevereiro de 2021 a 21 de junho de 2021, sendo utilizado o sistema de plantio direto em uma área de 37 m². Na Figura 2 é apresentada a sequência dos estudos com distintas culturas cultivadas no local.

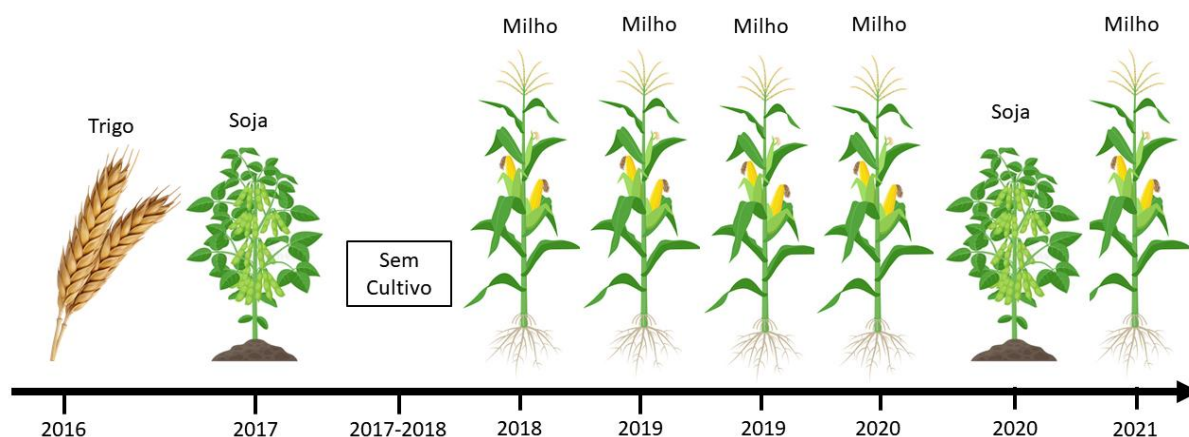


Figura 2 - Histórico de plantas cultivadas na área de condução do estudo. Fonte: O autor, 2023.

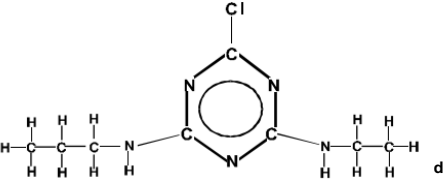
2.2 APLICAÇÃO E AMOSTRAGEM

A aplicação de ATZ na cultura do milho foi realizada conforme recomendação agrônômica e rótulo do produto comercial *Siptroil*®, herbicida seletivo a cultura do milho, recomendado para controle na pós emergência das plantas infestantes anuais nos sistemas de plantio direto ou convencional, tipo de formulação solução concentrada (SC), que possui concentração de 400 g L⁻¹ do ingrediente ativo atrazina. Na Tabela 1 são apresentadas as principais características do pesticida ATZ que se relacionam a sua dinâmica ambiental.

Após a emergência da cultura foi realizada uma aplicação em área total (37m²) de maneira homogênea com pulverizador manual costal, sem utilização de CO₂, sendo utilizada a dose de 5,0 L ha⁻¹ do produto comercial, conforme recomendação de uso para a cultura. A aplicação foi realizada 17 dias após a emergência (DAE) do milho, durante 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 (Figura 3 e Tabela 2). Maiores detalhes sobre os estádios fenológicos do milho e o momento da aplicação de atrazina e das simulações de chuva são ilustrados na Figura 1.

Tabela 1 - 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	$C_8H_{14}ClN_5$ ^[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	$3,9 \times 10^{-5}$ 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°	$1,50 \times 10^{-04}$ Pa m ⁻³ mol ⁻¹ ^[b]
Coefficiente de sorção do solo (K_{oc})	100 ^[b]
Tempo de meia vida (DT₅₀) solo	75 dias ^[b]
Tempo de meia vida (DT₅₀) 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].

Foram realizadas simulações de chuva 24 e 48 h após a pulverização do pesticida (18 e 19 DAE) e uma simulação residual 76 dias após a pulverização (93 DAE). 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. No entanto, estudos de cinho ambiental nestas condições são importantes em função de previsões e impactos das mudanças climáticas na América do Sul. Cada simulação de chuva teve a duração de 60 min, sendo o escoamento superficial e percolado amostrados em intervalos de 5 min (12 amostras). As amostras 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).

Para a realização dos ensaios de simulação foi usado simulador de chuva semelhante ao descrito por Meyer e Harmon (1979), Queiroz et al. (2011) e Pinheiro et al. (2013) (Figura 1). 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 de alta intensidade, além da altura, foi usado bico aspersor do tipo *Veejet* 80-100, com o qual foi obtida precipitação de intensidade média de 150 mm h^{-1} . A pressão usada durante as simulações foi monitorada e controlada através de manômetro, ao passo que a calibração da intensidade das chuvas foi realizada aferindo-se a precipitação durante 1 h, com o auxílio de uma caixa de zinco de $1,21 \text{ m}^2$ de área superficial de coleta e $0,10 \text{ m}$ de altura.

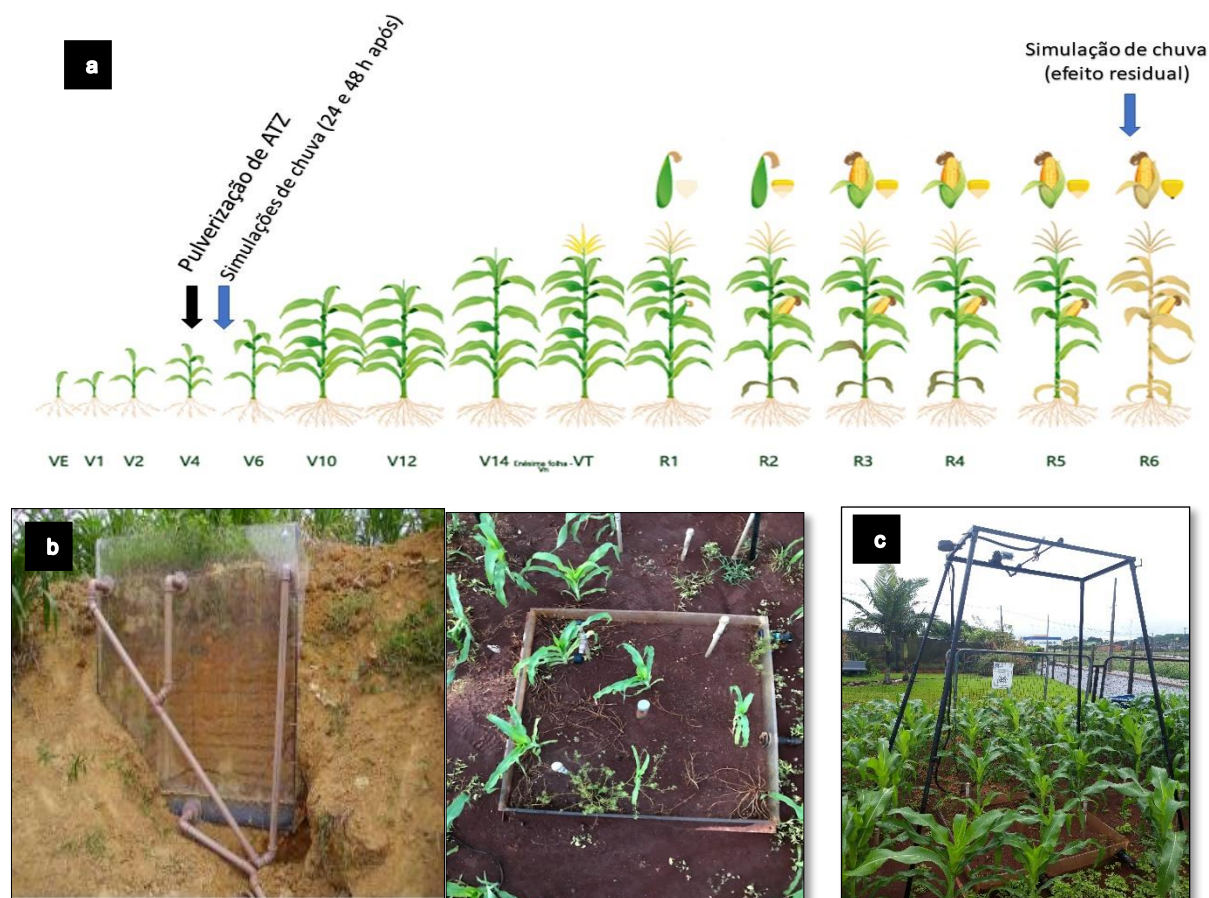


Figura 3 - Aplicação de atrazina, amostragem de água do escoamento superficial e percolado nas simulações de chuva durante o ciclo fenológico do milho (a); lisímetro (b); simulador de chuva (c). Fonte: O autor, 2023.

Nota: *As simulações de chuva duraram 60 minutos e foram obtidas amostras de escoamento superficial e percolado em intervalos de 5 minutos. Esta figura representa a pulverização ATZ na safra de milho e simulações de chuva realizadas de fevereiro de 2021 a junho de 2021.

Tabela 2 - Aplicação de atrazina, amostragem de escoamento superficial e percolado.

Pesticida	DAE	Pulverização	Simulações de chuva*	
ATZ – milho Fev/2021 – Jun/2021	17	1ª Aplicação	24 horas após	48 horas após
	Última semana (93 DAE)	Sem aplicação	24 horas antes da colheita	-

A amostragem de solo realizada após a pulverização e simulações de chuva foi obtida de forma aleatória com utilização de trado holandês, na área do entorno ao lisímetro (37m²) para não mobilizar solo no interior do equipamento (1 m²). As amostras de plantas foram obtidas na área externa ao lisímetro (37 m²) de forma aleatória, coletando a parte central de folhas do terço média da planta. Após simulação de chuva residual (93 DAE), foi realizada amostragem de plantas 24 h após a simulação, de igual maneira, na área externa ao lisímetro (37 m²) de forma aleatória, coletando folhas do terço média da planta. Todas as amostras foram congeladas e posteriormente foi realizada a extração e determinação de pesticidas nas matrizes solo e planta.

2. 3 ESTUDO EM LABORATÓRIO

2.3.1 *Caracterização do solo*

Amostras de solo foram tomadas e levadas ao Laboratório de Química Ambiental e Instrumental para caracterização química e física. A análise granulométrica das amostras de solo foi realizada com utilização do método da pipeta (CLAESSEN, 1997), já 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), ao passo que as curvas de retenção da foram obtidas pelo método da câmara de pressão de Richards nas profundidades de 0-5, 10-15, 15-20, 20-40, 60-80 cm (RICHARDS, 1941; RICHARDS, 1943).

2.3.2 *Capacidade de sorção de atrazina em Latossolo Vermelho*

Para estimar o potencial de retenção de ATZ no solo estudado e a influência da temperatura e da matéria orgânica do solo (MOS), foram realizados estudos de sorção em laboratório. Para tanto, foram estabelecidos dois tratamentos: 1) Latossolo Vermelho com teor natural de MOS de 39,64 g dm⁻³ (solo não calcinado) e 2) amostras calcinadas a 500 °C, ou seja, sem MOS (solo calcinado). Para isso, o solo previamente amostrado na área do lisímetro foi seco em estufa com circulação forçada de ar a 105 °C por 48 horas, seguido de padronização da granulometria em peneiras 14 e 65 mesh. Após esta etapa, as subamostras foram calcinadas a 500 °C por 5 horas em

mufla para obtenção do tratamento sem MOS. Os tratamentos acima foram avaliados lado a lado quanto ao equilíbrio de sorção de atrazina e termodinâmica. Para tanto, frascos erlenmeyer de 125 mL contendo 1 g de amostras de solo (tratamento calcinado e não calcinado) foram colocados em contato com 50 mL de ATZ em concentrações crescentes de 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40 mg L⁻¹, pH ajustado para 5,0. Em seguida, os frascos foram agitados a 200 rpm por 2 horas em um sistema *Dubnoff* (YU et al., 2020). Posteriormente, alíquotas foram retiradas, centrifugadas e filtradas, com posterior determinação de ATZ residual por cromatografia líquida de ultra performance com detector por arranjo de diodos (UPLC-DAD). Finalmente, os dados obtidos foram ajustados usando os modelos empíricos não lineares de Langmuir (1918), Freundlich (1906) e Sips (Sips, 1948), apresentados nas equações 1, 2, 3 e 4. Além disso, para avaliar a influência da temperatura no processo de sorção de ATZ, as isotermas descritas acima foram construídas em 15, 20, 25, 30 e 35 °C. Estes foram utilizados para estimar os parâmetros termodinâmicos ΔH° , ΔG° e ΔS° , conforme método proposto por Lima et al. (2019), apresentados nas equações 5 e 6.

$$q_e = q_{Langmuir} K_{Langmuir} \frac{C_e}{(1 + K_{Langmuir} C_e)} \quad (\text{eq. 1})$$

Sendo: C_e (mg L⁻¹): concentração no equilíbrio; q_e (mg g⁻¹): quantidade absorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente; $q_{Langmuir}$ (mg g⁻¹): capacidade máxima de adsorção do adsorvente prevista por Langmuir; $K_{Langmuir}$ (L mg⁻¹): forças de interação entre adsorvente e adsorvato; $R_{Langmuir}$ (adimensional): relativo à favorabilidade da isoterma, se $R_{Langmuir} = 0$, processo irreversível; $0 < R_{Langmuir} < 1$, adsorção favorável; $R_{Langmuir} = 1$, adsorção linear; $R_{Langmuir} > 1$, adsorção desfavorável (situação impossível, pois $k_{Langmuir}$ nunca é < 0); a : coeficiente angular do gráfico linear C_e/q_e versus C_e ; C_0 = concentração inicial.

$$R_{Langmuir} = \frac{1}{(1 + C_0 K_{Langmuir})} \quad (\text{eq. 2})$$

$$q_e = K_{Freundlich} C_e^{\frac{1}{n_{Freundlich}}} \quad (\text{eq. 3})$$

Sendo: C_e (mg L⁻¹): concentração no equilíbrio; q_e (mg g⁻¹): quantidade absorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente; $K_{Freundlich}$ [mg g⁻¹ (mg L⁻¹)^{-1/n}] é um coeficiente de distribuição, predizendo a intensidade de adsorção e a distribuição da energia e heterogeneidade dos sítios de adsorbato; $n_{Freundlich}$ (adimensional): Parâmetros de Freundlich.

$$q_e = \frac{q_{Sips} (K_{Sips} C_e)^{n_{Sips}}}{[1 + (K_{Sips} C_e)^{n_{Sips}}]} \quad (\text{eq. 4})$$

Sendo: q_e (mg g⁻¹): a quantidade absorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente; q_{Sips} (mg g⁻¹): capacidade máxima de adsorção do adsorvente prevista pelo Sips; n_{Sips} (adimensional): relacionado à heterogeneidade do material adsorvente (Sips); K_{Sips} (L mg⁻¹): constante de afinidade de adsorção

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_e^\circ) \quad (\text{eq. 5})$$

$$\ln K_e = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{eq. 6})$$

Sendo: Usando o gráfico $\ln(K_e^\circ)$ vs. $1/T$, o intercepto é usado para calcular a variação de entropia (ΔS°), e pela inclinação, é possível calcular a variação de entalpia (ΔH°). O valor de K_e é calculado conforme (Lima et al., 2019) usando o valor de K_{Liu} ou $K_{Freundlich}$, expresso em $L\ mg^{-1}$ multiplicado por 1.000.000 para converter as unidades em $L\ g^{-1}$ e depois multiplicado pelo peso molecular de ATZ para transformar Kg em $L\ mol^{-1}$, a fim de utilizar k nos cálculos termodinâmicos. Considerando o coeficiente de atividade do adsorvato 1 e a atividade unitária do adsorvato puro $1\ mol\ L^{-1}$, a constante de equilíbrio torna-se adimensional (Lima et al., 2019).

2.3.3 Curva de dissipação de atrazina em Latossolo

Para realização dos estudos de dissipação em Latossolo Vermelho foi empregada solução inicial de atrazina na concentração $20\ mg\ L^{-1}$. Em Erlenmeyers de 125 mL, 3 g de Latossolo Vermelho (tratamentos com solo calcinado e não-calcinado) foram adicionados e misturados com 3 mL da solução de ATZ de $20\ mg\ L^{-1}$, com pH ajustado a 5,0 e agitação a 200 rpm por 1 minuto. Subamostras de sobrenadante foram retiradas nos intervalos de tempo 0 (imediatamente após o processo supracitado), 24, 48, 72, 96, 120, 144 e 168 horas após aplicação de atrazina. O método de extração QuEChERS foi empregado para separação da ATZ, sendo sua concentração residual determinada por UPLC-DAD (OKADA et al., 2017). Os resultados obtidos foram ajustados pela equação 1 e 2, que representam, respectivamente, a equação cinética de primeira-ordem e tempo de meia-vida do pesticida ($T_{1/2}$).

A fim de evitar possíveis equívocos na interpretação dos resultados experimentais, o efeito matriz também foi avaliado, isto é, o comportamento do cromatograma na matriz avaliada (solo) sem a presença de ATZ. Para isso, em Erlenmeyer de 125 mL foram adicionados 3 mL de água ultrapura em 3 g de solo. Tais amostras foram agitadas por 1 min e posteriormente incubadas em ambiente escuro (simulando condição abaixo da superfície do solo), em condições aeróbicas e temperatura de $20\ ^\circ C$.

$$C_t = C_0 e^{-kt} \text{ (eq. 1)}$$

$$T^{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \text{ (eq. 2)}$$

2.3.4 Extração de pesticidas das matrizes estudadas (solo e tecido foliar)

A extração do pesticida do solo e tecido vegetal foi realizada utilizando-se adaptação do método QuEChERS para extração multiresíduo. Foram utilizados 3 g da matriz previamente macerada junto a 7 mL de água ultrapura. Após homogeneizada a amostra, foi adicionado ao frasco 10 mL de acetonitrila (UPLC), seguido de agitação por 1 min. Em seguida foi adicionado 4 g de $MgSO_4$ + 1 g $NaCl$

ao frasco e homogeneizado por 1 min, sendo posteriormente centrifugada por 5 min a 4000 rpm. Após isso, foi retirada uma alíquota de 1 mL de sobrenadante, sendo acrescentado 150 mg de MgSO_4 e agitação por 1 min e, posteriormente, centrifugadas por 5 min a 4000 rpm. Por fim, alíquotas foram armazenadas e determinadas por cromatografia (UPLC-DAD) para quantificação da concentração de TIA (CUNHA et al., 2007) (Figura 4).

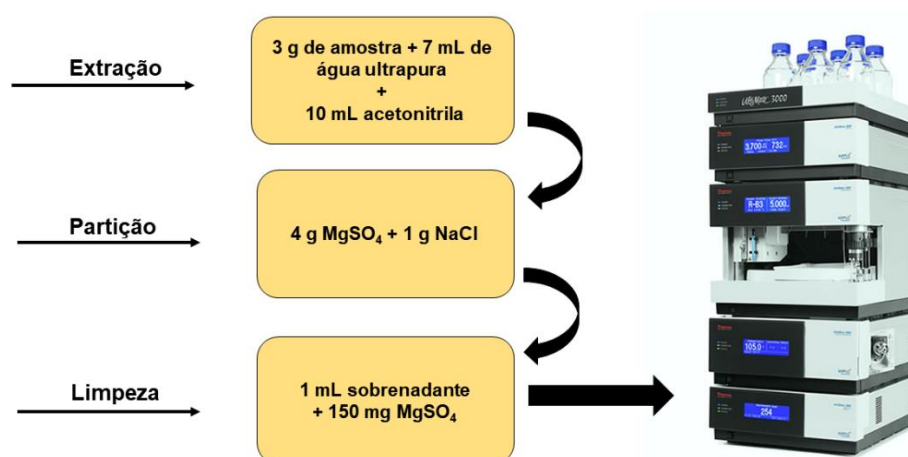


Figura 4 - Método de extração QuEChERS. Fonte: O autor, 2023.

2.3.5 Condições cromatográficas

Para determinação das concentrações de atrazina nas matrizes avaliadas foi empregado cromatógrafo líquido de ultra performance com detector de arranjo de diodos (UPLC-DAD, Thermo Scientific UltiMate 3000), equipado com coluna capilar ACE 5 C18, formada por sílica ultra inerte, pertencente ao grupo octadecil, com tecnologia *endcapped*, detecção de partículas de 5 mm, tamanho de poro de 100 Å, 15,5 % de carbono, pH entre 1,5 e 10,0, com 25 cm de comprimento x 4,6 mm de diâmetro interno.

As condições de análise cromatográfica foram: 20 μL de volume de amostra injetado, fase móvel na proporção 66,6:33,4 (v:v) por modo isocrático utilizando acetonitrila ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) grau HPLC e água ultrapura (tipo I, *Permutation Puritech*®), tempo de corrida de 6 min com fluxo de 1,0 mL min^{-1} e temperatura do forno e da coluna de 40 °C. O comprimento de onda do detector (DAD) foi ajustado a 221 nm. Todos os dados obtidos pelos experimentos analíticos realizados no UPLC-DAD foram

quantificados pelo software Chromeleon® 7.2 (Thermo Scientific, 2017). A validação do método encontra-se no Anexo I.

2.3.6 *Análise dos dados*

Foi realizada avaliação do potencial de lixiviação de atrazina para águas subterrâneas empregando o índice GUS (*Groundwater Ubiquity Score*) (GUSTAFSON, 1989), bem como a avaliação do potencial de transporte de defensivos agrícolas associado a sedimentos ou dissolvido em água para águas superficiais ou subterrâneas, por meio do método GOSS (GOSS, 1992). O emprego de tais índices teve como objetivo a comparação dos resultados obtidos no presente estudo com resultados reportados em outras condições ambientais.

2.3.7 *Padrões e reagentes empregados nos estudos laboratoriais*

As soluções contaminantes utilizadas para estudos de sorção e dissipação foram obtidas a partir do padrão de ATZ (*Atrazine* 100 ng μL^{-1} (1 mL), Dr. Ehrenstorfer GmbH, C₈H₁₄ClN₅, Lot #H168367AL) diluídos diretamente em água ultrapura (tipo I).

2.3.8 *Erosão do solo e lixiviação de ATZ*

Com o objetivo de relacionar o transporte de ATZ e os atributos físicos e químicos das amostras de escoamento superficial e percolado foi estimada a perda de solo utilizando a equação universal de perda de solo; “*Universal Soil Loss*” (U.S.L.E.); com coeficientes adaptados às condições do Sul do Brasil. Foram consideradas as seguintes condições: a superfície avaliada de 100% de lavoura cultivada com milho, considerando utilização de terraços como meio de conservação de solo (representando a realidade regional) e a declividade e comprimento de rampa da área de estudo (lisímetro). Os coeficientes U.S.L.E. foram aproximações obtidas pelos estudos de Waltrick e colaboradores (2015), Hudson (1982), Bertoni e Lombardi Neto (1990) e Stone e Hilborn (2012) (Tabela 3).

Tabela 3 - Equações e coeficientes utilizados na estimativa da erosão no local de estudo.

Equação Universal de Perda de Solo	<p>A ($\text{ton ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$): representa o potencial de perda média anual de solo a longo prazo em toneladas por hectare por ano; R ($\text{M.J. mm}^{-1}/(\text{h ha}^{-1})$): é o fator de precipitação e escoamento por localização geográfica; K ($\text{ton MJ}^{-1}/(\text{mm h}^{-1})$): é o fator de erodibilidade do solo; L.S.: é o fator do gradiente de comprimento/declividade do solo; C: é o cultivo/vegetação e fator de manejo; P: é o fator de práticas de conservação; R = $10623 \text{ MJ mm ano}^{-1} \text{ ha}^{-1} \text{ h}^{-1}$ [para condições de Toledo (local mais próximo), estimado por Waltrick et al. (2015)]; K calculado pela equação proposta por Hudson, (1982), Bertoni e Lombardi Neto, (1990), $\{K = [(\% \text{ areia} + \% \text{ silte}) / (\% \text{ argila})]/100\}$; L.S., C, e P foram estimados por Stone e Hilborn, (2012).</p>
A = R . K . LS . C . P	

Referências: Waltrick et al. (2015); Hudson (1982); Bertoni e Lombardi Neto (1990); Stone e Hilborn (2012).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 MONITORAMENTO METEOROLÓGICO DURANTE O ESTUDO DE CAMPO

Na Figura 5 são apresentados os dados meteorológicos da área experimental durante o período avaliado (19 de fevereiro a 21 de junho de 2021). Observa-se que a temperatura média do ar esteve abaixo de 30°C . As precipitações naturais observadas foram abaixo do esperado, tanto em volume quanto frequência, o que, teria ocasionado problemas no desenvolvimento do milho por stress hídrico não fosse a simulação de chuva aos 17 DAE.

Volumes de precipitação maiores são observados nos estágios iniciais do desenvolvimento do milho, com posterior redução não apenas da frequência dos eventos de precipitação, mas também do volume precipitado. Comportamento similar é observado para teor de umidade relativa do ar, uma vez que ambos os fenômenos estão relacionados.

A redução da radiação solar global entre o início e o final do desenvolvimento do milho é explicada pelo período de final de verão e início de outono (FERREIRA, 2006). Nestas condições, fenômenos de degradação de moléculas pesticidas podem ser alterados, dentre eles degradação fotoquímica, química e biológica, além de processo de sorção e transporte que podem ser influenciados indiretamente por menores temperaturas (GONÇALVES JR. et al., 2020).

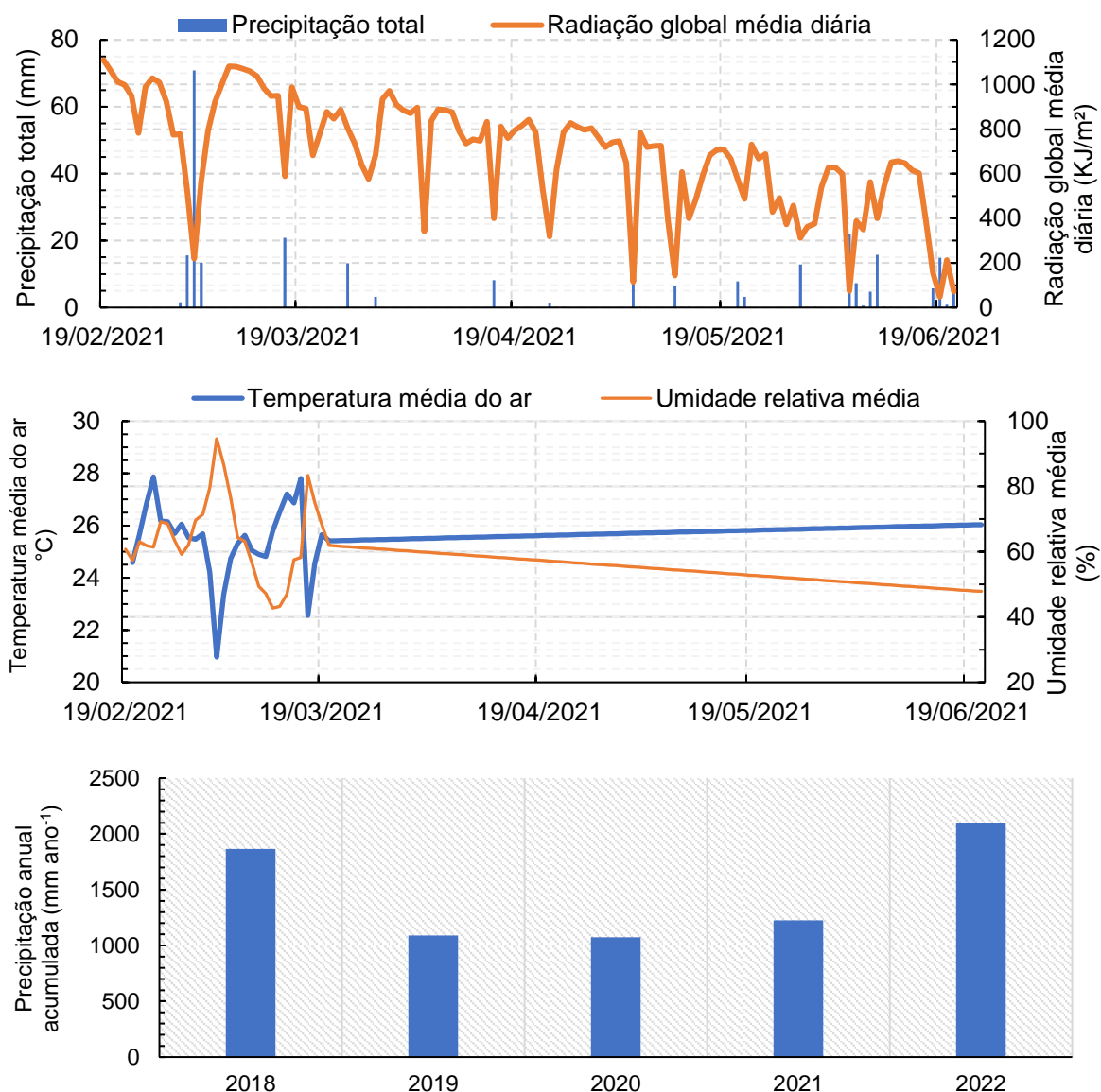


Figura 1 - Dados climáticos de fevereiro de 2021 a junho de 2021 e precipitação anual acumulada dos últimos anos. Fonte: INMET (2023). O autor, 2023.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

Na Tabela 4 são apresentadas características do solo que são relevantes para o estudo de sua mobilidade e distribuição no solo. Na camada de 0-20 cm o solo apresenta textura argilosa (47%), pH muito alto e teor de matéria orgânica alto (SBCS, 2017). Na camada de 20-40 cm é observado alto teor de argila, o que caracteriza o solo como de textura argilosa (53%). Em relação aos atributos químicos, o solo apresenta pH alto e teor de matéria orgânica médio (SBCS, 2017). De acordo com Tandon e Singh (2015) o pH do solo influencia a persistência de defensivos agrícolas como a ATZ. A degradação desses herbicidas é mais lenta em solos com pH mais

alto, principalmente quando $\text{pH} < 7,0$, interferindo na capacidade de sorção de ATZ ao solo (PIRATOBA et al., 2021). Como o solo experimental apresenta alto teor de matéria orgânica na camada (0-20 cm) e médio na camada (20-40 cm) além de elevado teor de argila, existe um ambiente favorável para rápida degradação de ATZ no solo. O elevado teor de matéria orgânica, sugere atividade microbiana intensa (TANDON e SINGH, 2015), sendo que esta é uma das principais formas de degradação de ATZ (UDIKOVIĆ-KOLIĆ et al., 2012).

A densidade do solo é de $1,90 \text{ g cm}^{-3}$ na camada 0-20 cm e $1,73 \text{ g cm}^{-3}$ em 20-40 cm, sendo ambos os valores superiores ao limite crítico de 1,25 a $1,45 \text{ g m}^{-3}$, limitando o desenvolvimento da maioria das culturas (REICHERT et al., 2003). De acordo com Li et al. (2012), o acúmulo de ATZ em milho exposto a ATZ ocorre principalmente nas raízes das plantas. Portanto, a limitação de crescimento radicular, pode interferir na distribuição de ATZ no perfil do solo e afetar sua mobilidade ambiental.

Na Figura 6, é apresentada a curva de retenção de água no solo. Por se tratar de um solo argiloso, assim como observado para os atributos químicos e físicos, a relação entre umidade do solo ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$) e o potencial mátrico ($\text{cm H}_2\text{O}$) é bastante similar entre as camadas do solo (0 a 80 cm), o que é normal por se tratar de um Latossolo, haja visto que uma de suas principais características é o fato de ser profundo com aspecto homogêneo ao longo do perfil do solo, especialmente relacionado à sua característica textural (SANTOS et al., 2013).

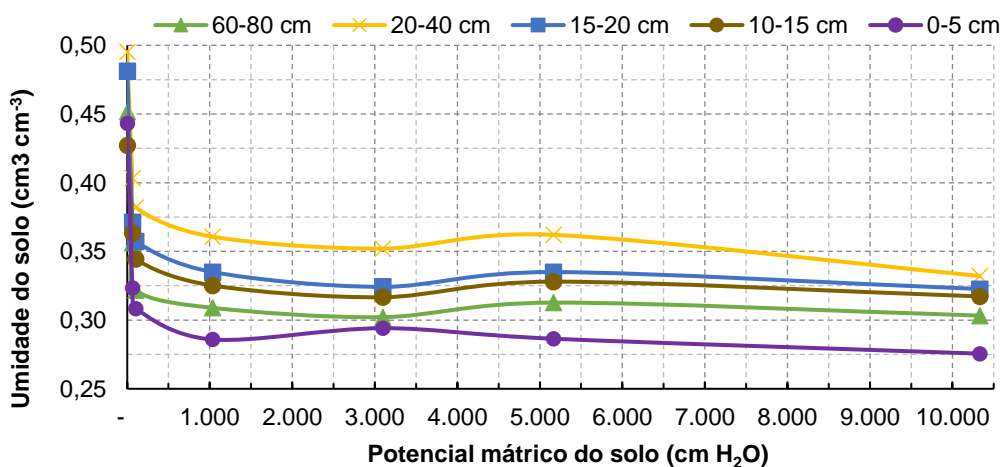


Figura 2 - Curva de retenção do Latossolo Vermelho da área de estudo. Fonte: O autor, 2023.

Estas características influenciam principalmente a condutividade hidráulica do solo (LAMMOGLIA et al., 2018), podendo também interferir no processo de mobilidade e destino de moléculas pesticidas (GUPTA et al., 2012, KRAEMER et al., 2022). Apesar de homogêneo, as interações na sorção de ATZ podem ser distintas de acordo com as camadas do solo, conforme observado por Piratoba et al. (2021) em Latossolo Amarelo.

Tabela 4 - Indicadores de fertilidade, teor de metais essenciais e tóxicos em Latossolo Vermelho eutrófico.

Parâmetro	Unidade	Camada		Parâmetro	Unidade	Camada	
		0-20 cm	20-40 cm			0-20 cm	20-40 cm
P	mg dm ⁻³	38,20	19,08	Cu ²⁺		9,80	12,10
MO	g dm ⁻³	39,64	13,33	Zn ²⁺		8,60	10,00
pH (CaCl ₂ 0,01 mol L ⁻¹)		4,25	5,41	Mn ²⁺	mg dm ⁻³ -----	104,00	102,22
H + Al		5,35	3,82	Fe ²⁺		31,50	41,10
Al ³⁺	cmolc dm ⁻³ ----	0,35	0,00	Cd ²⁺		<LQ	<LQ
K ⁺		0,45	1,85	Pb ²⁺		24,00	20,00
Ca ²⁺		4,04	5,49	Cr		<LQ	<LQ
Mg ²⁺	cmolc dm ⁻³ ----	1,07	1,07	----- Atributos Físicos -----			
SB		5,56	8,41	Argila		477,00	535,00
CTC		10,91	12,33	Silte	g kg ⁻¹	314,08	417,00
V	%	50,56	68,77	Areia		208,92	209,00
AI	cmolc dm ⁻³	5,92	0,00	Densidade	g cm ⁻³	1,48	1,46

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

3.3 CAPACIDADE DE SORÇÃO DE ATRAZINA EM LATOSSOLO VERMELHO – ESTUDOS LABORATORIAIS

Os estudos de equilíbrio de adsorção de ATZ apresentam bons ajustes pelos modelos empíricos não-lineares de Langmuir, Freundlich e Sips (Figura 7 e Tabela 5), isto é, os modelos propostos apresentam R-quadrado e R-Quadrado Ajustado próximos a 1,0. Entretanto, ao compararmos os valores estimados pelos coeficientes $q_{Langmuir}$, $K_{Freundlich}$ e q_{Sips} com os valores de q_e médios obtidos experimentalmente (média exp. q_e), observa-se superestimação por Langmuir e Sips.

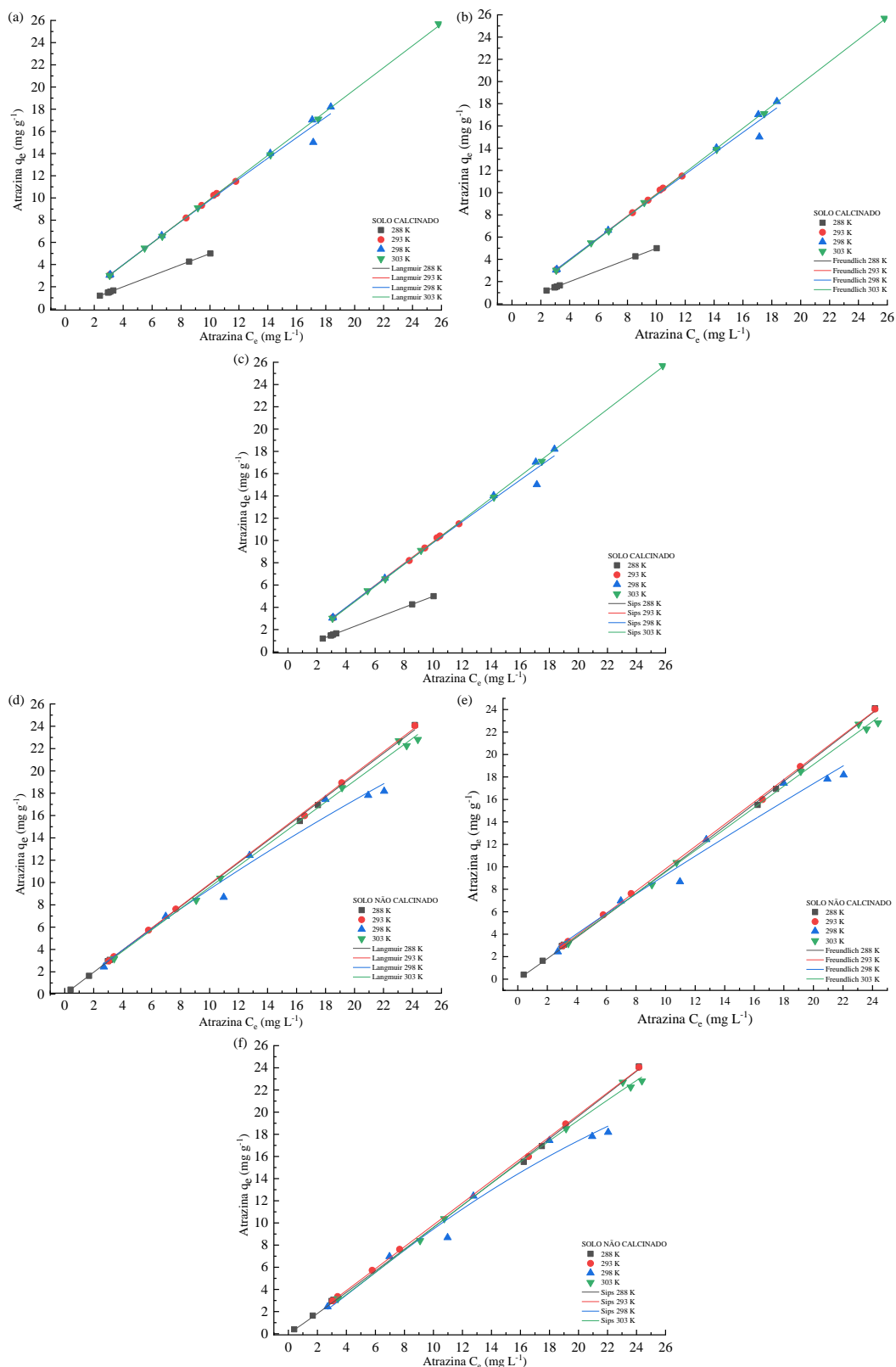


Figura 3 - Isothermas de adsorção de ATZ em amostras de solo NÃO calcinadas (a, b, c) calcinadas (d, e, f) pelos modelos empíricos não lineares de Langmuir (a, d), Freundlich (b, e) e Sips (c, f); Valores médios para a adsorção de atrazina e valores de $K_{\text{Freundlich}}$. Fonte: O autor, 2023.

Entre os modelos avaliados, os valores estimados por Freundlich são os mais coincidentes com os valores obtidos experimentalmente (média exp. q_e), o que sugere a formação de multicamadas de ATZ junto a interface coloidal do solo.

As isotermas de Freundlich (Figuras 7b e 7e) obtidas para a sorção de ATZ entre 288 e 303 K evidenciam a influência da temperatura na retenção do herbicida nos coloides, sendo observado variação dos valores de $K_{\text{Freundlich}}$ entre os tratamentos, entretanto não diferindo estatisticamente.

O parâmetro $1/n$ mede a intensidade da adsorção ou heterogeneidade de superfície indicando a distribuição relativa de energia e a heterogeneidade dos locais de adsorvato. Segundo Al-Ghouti e Da'ana (2020), quando $1/n$ é maior que zero ($0 < 1/n < 1$) a adsorção é favorável, quando $1/n$ é maior que 1, o processo de adsorção é desfavorável, e é irreversível quando $1/n = 1$. Portanto, para solo não calcinado, a adsorção de ATZ pode ser considerada irreversível em 288 ($1/n = 1,031$), 293 ($1/n = 1,008$) e 303 K ($1/n = 1,002$). Em solo calcinado, a adsorção de ATZ é irreversível em 288 ($1/n = 1,000$) e 303 K ($1/n = 1,010$). Nos demais casos, os valores de $1/n$ são inferiores a unidade, indicando favorabilidade do sistema, entretanto, próximos de 1, e, portanto, indicando a natureza irreversível da retenção de ATZ no solo (Tabela 5).

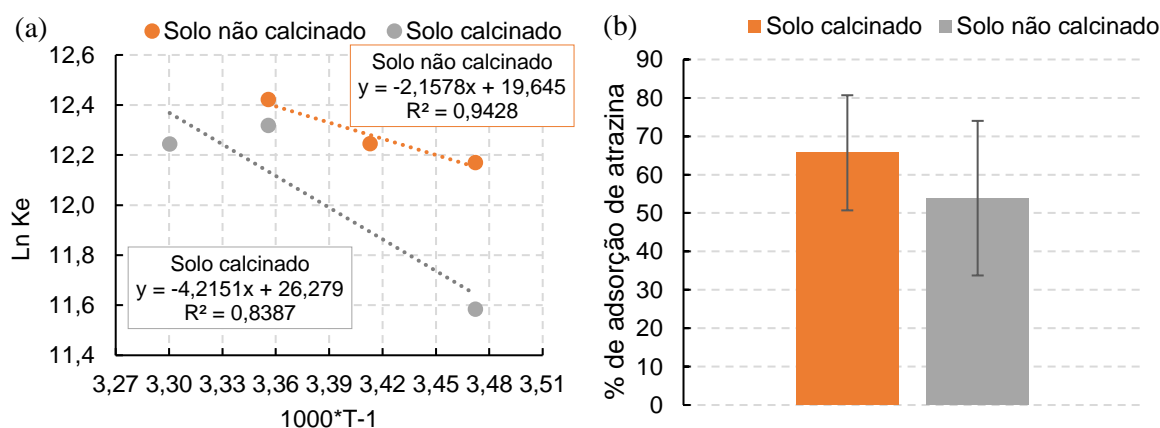
Tabela 5 - Parâmetros dos modelos empíricos não lineares de Langmuir, Freundlich, Sips, e parâmetros termodinâmicos obtidos para a adsorção de atrazina em amostras de Latossolo Vermelho não calcinadas ($MOS = 39,64 \text{ g dm}^{-3}$) e calcinadas (sem MOS).

Parâmetros	Solo não calcinado -----				Solo calcinado (sem MOS) -----			
	288 K	293 K	298 K	303 K	288 K	293 K	298 K	303 K
q_{Langmuir} (mg g^{-1})	75413,640 $\pm 10^7$	43918,141 $\pm 1,927 \cdot 10^6$	115,790 \pm 101,510	4181,561 \pm 39807,301	3124,944 \pm 3664,547	841,459 \pm 1560,251	370,098 \pm 1078,806	56634,054 \pm 1,911 10^6
K_{Langmuir} (L mg^{-1})	$1,301 \cdot 10^{-5}$ $\pm 0,002$	$2,249 \cdot 10^{-5}$ $\pm 9,878 \cdot 10^{-4}$	0,008 \pm 0,008	$2,295 \cdot 10^{-4}$ $\pm 0,002$	$1,596 \cdot 10^{-4}$ $\pm 1,875 \cdot 10^{-4}$	0,001 \pm 0,002	0,002 \pm 0,008	$1,745 \cdot 10^{-5} \pm$ $5,894 \cdot 10^{-4}$
Chi-Qdr Reduzi.	0,075	0,033	1,207	0,178	$1,35 \cdot 10^{-5}$	0,007	0,600	0,019
R-Quadrado	0,999	0,999	0,973	0,997	0,999	0,999	0,988	0,999
R-Quadrado Ajust.	0,999	0,999	0,968	0,997	0,999	0,999	0,986	0,999
$K_{\text{Freundlich}}$ [$\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$]	0,894 \pm 0,060	0,963 \pm 0,036	1,150 \pm 0,329	0,948 \pm 0,097	0,498 \pm $9,578 \cdot 10^{-4}$	0,999 \pm 0,035	1,037 \pm 0,228	0,962 \pm 0,022
N (adimensional)	0,969 \pm 0,021	0,991 \pm 0,012	1,102 \pm 0,122	0,997 \pm 0,033	0,999 \pm $9,422 \cdot 10^{-4}$	1,005 \pm 0,016	1,027 \pm 0,084	0,991 \pm 0,008
$1/n$ (adimensional)	1,031	1,008	0,906	1,002	1,000	0,990	0,970	1,010
Chi-Quadrado Reduzid.	0,054	0,030	1,288	0,178	44661,000	0,010	0,600	0,020
R-Quadrado	0,999	0,999	0,971	0,997	0,999	0,999	0,990	0,999
R-Quadrado Ajust.	0,999	0,999	0,966	0,997	0,999	0,999	0,990	0,999
q_{Sips} (mg g^{-1})	39344,819 $\pm 6,970 \cdot 10^6$	18986,823 $\pm 1,412 \cdot 10^6$	44,554 \pm 44,602	112,861 \pm 113,625	213,983 \pm 110,914	124,151 \pm 141,505	513,979 \pm 10334,642	19663,376 \pm 934743,855
K_{Sips} (L mg^{-1})	$2,270 \cdot 10^{-5}$ $\pm 0,004$	$5,070 \cdot 10^{-5}$ $\pm 0,003$	0,014 \pm 0,006	0,006 \pm 0,004	0,002 \pm 0,001	0,007 \pm 0,008	0,001 \pm 0,038	$4,890 \cdot 10^{-5} \pm$ 0,002
n_{Sips} (adimensional)	1,031 \pm 0,062	1,009 \pm 0,051	1,256 \pm 0,503	1,149 \pm 0,173	1,013 \pm 0,007	1,051 \pm 0,070	0,992 \pm 0,389	1,009 \pm 0,036
Chi-Qdr-Reduzi.	0,068	0,038	1,409	0,187	$6,650 \cdot 10^{-6}$	0,008	0,750	0,019
R-Quadrado	0,999	0,999	0,975	0,998	0,999	0,999	0,988	0,999

R-Quadrado Ajust.	0,999	0,999	0,963	0,997	0,999	0,999	0,982	0,999
Média exp. q_e (mg g ⁻¹)	9,232 ± 9,430	11,327 ± 8,365	11,992 ± 6,186	15,460 ± 8,051	2,375 ± 1,562	7,969 ± 3,504	11,003 ± 6,566	11,548 ± 7,927
	Parâmetros termodinâmicos			Solo não calcinado		Solo calcinado (sem MOS)		
	ΔS° (KJ K ⁻¹ mol ⁻¹)			163,329		218,484		
	ΔH° (KJ mol ⁻¹)			17,940		35,044		
	Média dos valores de ΔG° (KJ mol ⁻¹)			-30,137		-29,754		

Notas: $q_{Langmuir}$ e q_{Sips} : Capacidade máxima estimada por Langmuir ou Sips; $K_{Langmuir}$ e K_{Sips} : constantes relacionadas às interações de forças entre adsorvente e adsorvato estimadas Langmuir e Sips; $n_{Freundlich}$ e n_{Sips} : constantes adimensionais relacionadas com a heterogeneidade do material adsorvente; Reduced Chi-Sqr: Qui-quadrado reduzido; R-Quadrado: Coeficiente R²; Adj. R-Quadrado: Coeficiente R² ajustado; Média exp. q_e : média experimental dos valores de q_e . Condições experimentais: Intervalos C₀: 10 a 40 mg L⁻¹; tempo de agitação: 60 min.

Os valores de $K_{Freundlich}$ observados são similares aos reportados pela literatura na adsorção de ATZ em classes de solo semelhantes: Piratoba et al. (2021) obtiveram resultados em Latossolo Vermelho-amarelo variando 0,188 a 2,592. Inoue et al. (2006) em amostras de Latossolo Vermelho, Argissolo Vermelho e Nitossolo do estado do Paraná-Brasil, encontrou resultados que variaram de 1,47 a 2,10. Arcanjo et al. (2005) também relataram valores de $K_{Freundlich}$ para ATZ similares aos encontrados neste estudo em Latossolo Vermelho distrófico dos estados de São Paulo e Minas Gerais - Brasil, variando entre 1,14 e 3,47.



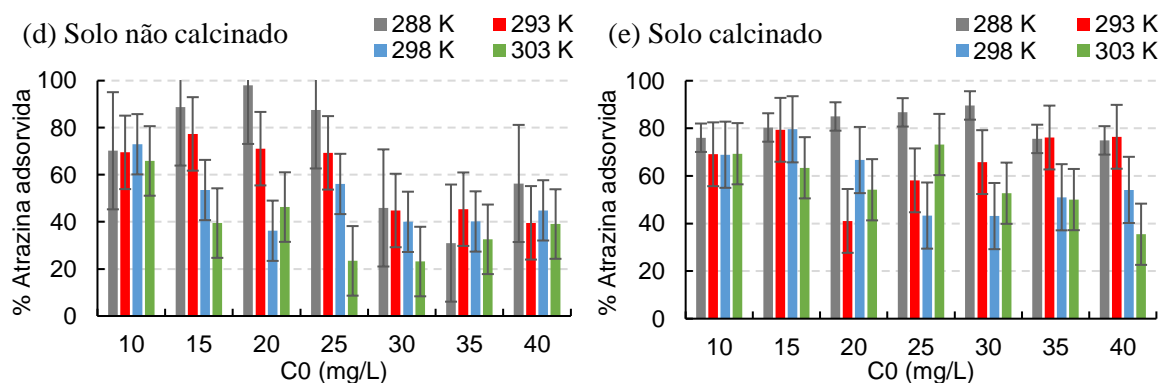
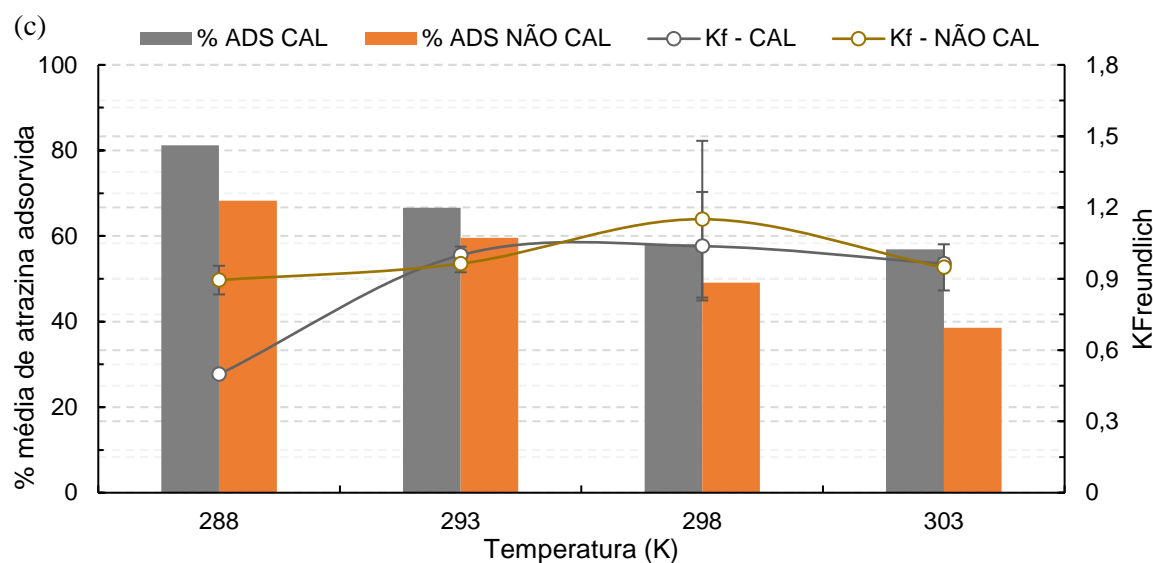


Figura 4 - (a) Gráfico $1000T^{-1}$ vs. $\ln K_e$ para sorção de ATZ em Latossolo não calcinado; (b) Médias globais para a % de retenção de atrazina em Latossolo Vermelho não calcinado e calcinado; (c) médias para a % de adsorção de atrazina por Latossolo Vermelho não calcinado (NÃO CAL) e calcinado (CAL) no intervalo de temperatura entre 288 e 303 K e valores de $K_{Freundlich}$; % de adsorção de atrazina por solos não calcinados (d) e calcinados (e). Fonte: O autor, 2023.

Na Figura 8b, solos calcinados a 500 °C (sem MOS), ao serem testados em meio reacional com ATZ em diferentes concentrações (10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40 mg/L) e temperaturas (288, 293, 298 e 303 K) adsorvem mais ATZ que as mesmas amostras de solo não calcinadas, isto é, com 39,64 g dm^{-3} de MOS. Este é um indicativo de que a MOS pode não desempenhar fator primordial na sorção de ATZ nas condições laboratoriais avaliadas.

Estes resultados se repetem quando analisamos as Figuras 8c, 8d e 8e. Em 8c observa-se uma tendência geral de redução da % média de ATZ retida no solo com o aumento da temperatura, entretanto não havendo diferença significativa na % média

de ATZ sorvida ao solo e valores de K_f entre as amostras de solo calcinado e não calcinado em decorrência da variação de temperatura do sistema. Em 8d e 8e observa-se que a adsorção do herbicida é negativamente afetada pelo aumento da concentração inicial (C_0), sendo esta uma forte evidência do preenchimento de sites ativos com ATZ até a capacidade máxima do solo.

De maneira similar ao já observado nas Figuras 7c, 7d e 7e, a Figura 8 ilustra súbita diminuição dos valores de K_e em função do aumento da temperatura do sistema. Na Tabela 5 são apresentados os parâmetros termodinâmicos ΔS° ($\text{KJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$), ΔH° (KJ mol^{-1}) e ΔG° (KJ mol^{-1}). Os valores $\Delta H^\circ > 0$ para ambos os tratamentos, sugerem ocorrência de processo endotérmico. Os elevados valores de entropia positiva ($\Delta S^\circ = 163,3 \text{ KJ mol}^{-1}$ e $216,5 \text{ KJ mol}^{-1}$) os tratamentos não calcinado e calcinado, sugerem que o processo de sorção é não-reversível, enquanto ΔG° valores < 0 para ambos os tratamentos sugerem que o processo de sorção ocorre de maneira espontânea, semelhante ao observado por Jing et al., (2020) em três solos chineses. No entanto, é importante ressaltar que os valores de ΔH° e ΔS° são inferiores no tratamento não calcinado que calcinado, indicando que a MOS poderia atuar diminuindo a desordem no processo de retenção de ATZ no solo.

Nas amostras de solo calcinado, os valores de q_e em baixas temperaturas (288 e 293 K) são inferiores aos obtidos em temperaturas mais elevadas (Figura 8d e 8e), isto é, a MOS aparenta ter um papel mais importante na sorção de ATZ em temperaturas mais amenas que em temperaturas mais elevadas (298 e 303 K).

Segundo a literatura, a sorção de ATZ à argila e as frações orgânicas do solo é maior em faixas de pH ácidos (CLAY e KOSKINEN, 1990; REINHARDT e NEL, 1993; PIRATOBA et al., 2021). Conforme Tabela 4, o solo estudado apresenta pH de 4,25 na camada (0-20 cm), o que pode destacar a importância da fração mineral e orgânica no processo de retenção de ATZ. Os resultados obtidos pelos experimentos laboratoriais de equilíbrio e termodinâmica indicam que a sorção de ATZ no Latossolo Vermelho está relacionada ao conteúdo de argilominerais e a MOS. Conforme observado em outros estudos, o maior teor de argilominerais e/ou MOS resulta em maior sorção de ATZ (DICK et al., 2010; SCHMIDT et al., 2015).

Os resultados obtidos demonstram que a temperatura afeta negativamente a retenção de ATZ pelo Latossolo Vermelho eutrófico, sendo o conteúdo de argila o responsável mais provável por sua retenção, seguido da MOS. Os dados coletados

indicam ainda que a natureza da retenção da ATZ no solo irreversível, o que corrobora com as baixas ou inexistentes concentrações do herbicida encontrados nas amostras de água de escoamento superficial ou percolação.

3.4 CURVA DE DISSIPAÇÃO DE ATRAZINA EM LATOSSOLO

O termo dissipação refere-se ao grupo de processos químicos, físicos e biológicos que atuam de maneira isolada ou em conjunto na redução da concentração de um pesticida após a sua aplicação em determinada matriz (GUSTAFSON e HOLDEN, 1990). A Figura 9 apresenta a curva de dissipação para ATZ em Latossolo Vermelho eutrófico (0-20 cm) realizadas em laboratório. O tempo de meia-vida ($T_{1/2}$) da ATZ nas condições experimentais foi de 8,82 dias.

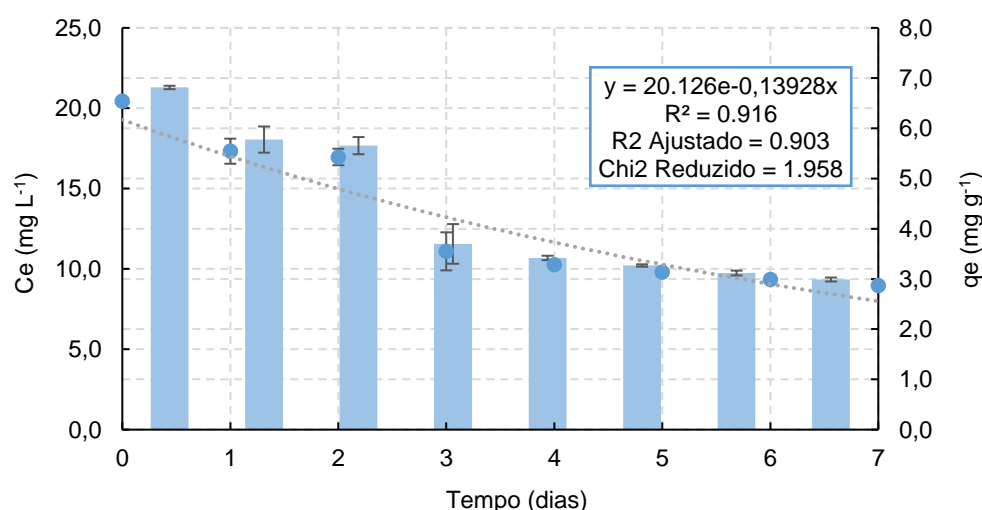


Figura 5 - Curva de dissipação para atrazina em Latossolo Vermelho eutrófico obtida pela equação de pseudo-primeira ordem ($C_t = C_0 e^{-Kt}$). $T_{1/2}$ Atrazina = 8,82 d⁻¹; $K_{Atrazina}$ = 0,0786 d⁻¹. Condições experimentais: 20 °C; ausência de luz; ambiente aeróbico. Fonte: O autor, 2023.

O tempo de meia-vida ($T_{1/2}$) refere-se à quantidade de tempo necessária para degradação de metade da concentração do pesticida (HANSON et al., 2015). Os principais fatores relacionados ($T_{1/2}$) da ATZ são o conteúdo de MOS e o teor de argila, estando também ligado a natureza das reações de sorção. Ramanathan et al., (2021) investigando os efeitos das propriedades do solo na persistência de ATZ em solos dos Estados Unidos em condição aeróbica a 23 °C obtiveram $T_{1/2}$ entre 37-73 dias. Em solos arenosos (4% de argila, 1,8% de MOS, pH 5,1) o $T_{1/2}$ observado foi menor e em solo de textura média franco (13% de argila, 5,3% de MOS, pH 4,3) os valores de $T_{1/2}$

mais longos foram obtidos. A meia-vida da ATZ foi positivamente correlacionada com o teor de MO do solo ($r = 0,83$), com o teor de argila do solo ($r = 0,83$) e negativamente correlacionada com o pH do solo ($r = 0,86$).

Outros estudos de incubação aeróbica comparáveis usando solos de superfície não estéreis descobriram $T_{1/2}$ da ATZ de 37 dias em solos do estado do Nebraska na camada 0-30 cm de profundidade (34% de argila, 1.5% de carbono orgânico e pH 6,3 a 20 °C) e 49,9 d em solo da Bolonha, Itália, a 0–20 cm de profundidade (29% de argila, 0,7% de carbono orgânico e pH 8,1 a 15 °C) (ACCINELLI et al., 2001; JENKS et al., 1998).

O reduzido valor obtido para o $T_{1/2}$ (8,82 dias) do presente estudo é provavelmente resultado do alto teor de argila e considerável conteúdo de MOS (Tabela 4). No entanto, é importante considerar que o $T_{1/2}$ em condições de campo deve ser ainda menor caso considerada a degradação pela radiação solar. Barcellos et al. (2022), avaliando a degradação de ATZ em diferentes matrizes, verificaram que a degradação mais significativa foi observada quando ATZ foi exposta diretamente à radiação solar em solo úmido. Navarro et al. (2004) em seus estudos constataram que a degradação de ATZ na água do mar sob luz foi de 69%, enquanto este valor se reduz a 37% no escuro. Ainda segundo os autores, a degradação da ATZ foi de 57% sob luz e 30% sob escuro em águas subterrâneas, apresentando maior persistência nesta condição. Isso ressalta a importância de não permitir a contaminação de águas subterrâneas visto que nessa condição os vários fatores atuantes na sua degradação são desfavorecidos.

Outro fator que corrobora para que a $T_{1/2}$ seja menor nas condições do presente estudo em relação a outros trabalhos é o histórico da área, que recebe pulverizações sucessivas de ATZ durante 3 anos agrícolas. De acordo com Udiković-Kolić et al. (2012) a degradação biológica é considerada a principal via da transformação e degradação da ATZ. A aplicação repetida de defensivos agrícolas 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 de suas taxas de degradação (RHINE et al., 2003; UDIKOVIĆ-KOLIĆ et al., 2011; SINGH e SINGH, 2016). Em estudo de laboratório avaliando diferentes cepas de microrganismos, Cecilia e Magii (2016) constataram degradação rápida de ATZ, variando de 4-6 dias. Isso sugere que a biodegradação, ainda que não

avaliada no corrente experimento, pode haver contribuído fortemente para a rápida degradação de ATZ.

3.5 ATRAZINA EM ÁGUA, SOLO E PLANTA

De acordo com a análise mostrada na Figura 10a, concentrações residuais de ATZ foram encontradas no solo, planta, água de escoamento e amostras lixiviadas após chuva simulada (150 mm h^{-1}) 24 e 48 h após a aplicação do herbicida e 93 dias após a pulverização de atrazina (DA). A carga estimada de ATZ atingiu 3,2 mg em amostras de água de escoamento em 5 min de simulação de chuva, evidenciando que uma parcela significativa de ATZ é perdida por lixiviação 24 h após a pulverização quando a cultura ainda está nos estágios iniciais de desenvolvimento (5 folhas totalmente desenvolvidas). A perda de percolado é muito menor (cerca de 0,5 mg) quando ocorre um evento de chuva de alta intensidade 48 h após a pulverização, indicando também a distribuição do herbicida por outras vias, como absorção (e metabolização) pela planta, retenção do solo, degradação (fotodegradação, biodegradação, hidrólise), entre outros. É fundamental destacar que a proteção do solo práticas poderiam reduzir essa perda ao reduzir a lixiviação de defensivos agrícolas da superfície do solo por escoamento superficial, especialmente nos estágios iniciais do milho, quando o solo está mais exposto a eventos erosivos. Embora a Figura 9 indique um $T_{1/2}$ de 8,82 dias, ou seja, nas condições de campo avaliadas, o ATZ apresenta baixa persistência no ambiente, a carga de herbicida encontrada aos 93 DAE foi substancialmente alta, chegando a 4,0 mg em amostras de água lixiviada de 1 m de profundidade. A Figura 10c mostra 13,137 mg Kg^{-1} de ATZ residual em partes de milho, ou seja, concentrações residuais do herbicida foram encontradas no tecido da planta antes da pulverização, provavelmente devido à sua presença em baixos níveis no solo de safras anteriores. Logo após a pulverização, observa-se aumento de 20,428% nos níveis foliares de ATZ, seguido de redução gradativa ($\downarrow 50,3\%$) de seu teor antes da simulação de chuva, indicando processos como absorção e metabolização pela planta, entre outros. Em seguida, após simulação de chuva 24 h após a pulverização, a lavagem causou redução de 83,8% no teor foliar de ATZ, indicando que eventos extremos de chuva logo após a pulverização podem causar perda significativa de herbicida ainda não absorvido pelas folhas.

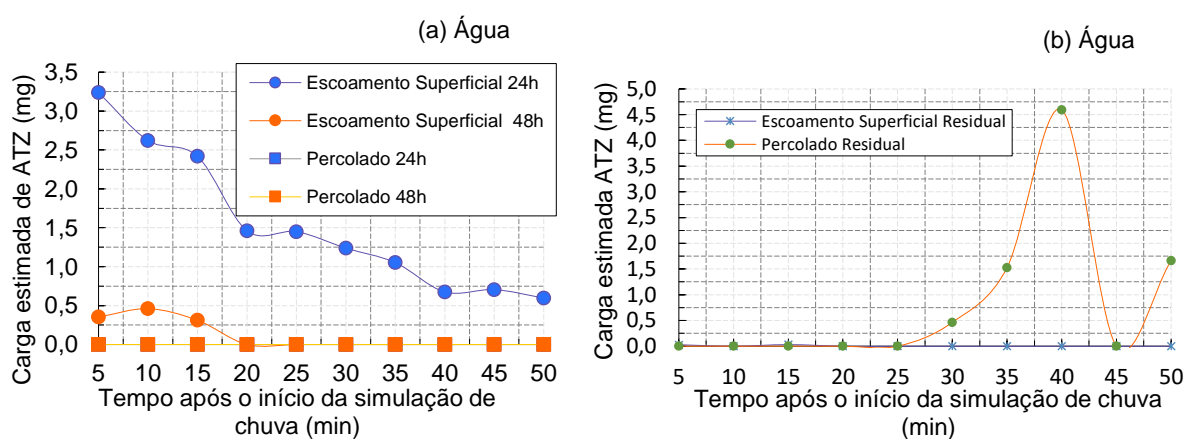
Outra observação importante é que as medições 48 h antes e depois da chuva indicam um aumento no conteúdo foliar de ATZ; isso é explicado principalmente pela redistribuição do ATZ nas partes da planta. Este herbicida é sistêmico (pKa 1,60 e log Kow 2,7) e pode ser absorvido do solo pelas raízes, translocado e acumulado nas folhas, pois seu sítio de ação é o fotossistema II. As concentrações de ATZ nas folhas aos 93 DAS são apenas residuais, principalmente porque a maior parte de seu conteúdo foi metabolizada por proteínas vegetais. Segundo estudo de Shaner (1989), as plantas cultivadas em vasos podem absorver de 1 a 10% do total de produto aplicado disponível, dependendo da densidade da planta, espécie e volume do solo. Portanto, as plantas podem remover de 2 a 5% do total de herbicida ativo do solo aplicado no campo. Oliveira Jr. e Regitano (2009) comentam que as plantas costumam participar de forma menos significativa na absorção de defensivos agrícolas do solo. No entanto, de acordo com Sharma et al. (2019), herbicidas ativos no solo, como ATZ, têm potencial mais significativo para absorção e translocação pelas plantas. Geralmente, as concentrações de ATZ no solo e nas plantas são reduzidas após a primeira simulação de chuva. Entre outros fatores, nossos resultados indicam que a absorção de ATZ pelas plantas de milho pode ter contribuído significativamente para sua metabolização e consequente degradação.

Da mesma forma, Li et al. (2012) constataram que o acúmulo de ATZ em plantas expostas ao pesticida ocorreu principalmente nas raízes das plantas. Além disso, parte do herbicida retido foi absorvido e metabolizado pela parte aérea da planta, sendo detectadas apenas baixas concentrações de ATZ 30 dias após a aplicação (MONTGOMERY e FREED, 1961; MUDHOO e GARG, 2011). Esse resultado ocorre porque o milho metaboliza ATZ em hidroxilatrazina e aminoácidos (LI et al., 2012). Quando pulverizado no milho, o ATZ é rapidamente transformado pela planta. A substituição do átomo de cloro por um grupo hidroxila resulta em metabólitos não tóxicos nas plantas, o que torna o milho tolerante ao herbicida (JANAKI et al., 2012). A biodegradação é uma das principais formas de degradação da ATZ (UDIKOVIĆ-KOLIĆ et al., 2012).

Espécies tolerantes como o milho, após absorção de ATZ, podem metabolizar o herbicida por meio de hidroxilação enzimática ou não enzimática (LIN et al., 2008), o que justifica a concentração de ATZ encontrada em amostras de caule, folhas e grãos 93 dias após a aplicação. No entanto, apesar na redução gradativa das

concentrações de ATZ nas estruturas da planta, mesmo 76 dias após a pulverização do herbicida, ainda foi detectado $4,03 \text{ mg kg}^{-1}$ nas folhas, $2,17 \text{ mg kg}^{-1}$ no caule e $6,20 \text{ mg kg}^{-1}$ nos grãos, resultado alarmante uma vez que o valor residual máximo para ATZ em alimentos de acordo com Comitê do Codex para os Resíduos de Pesticidas baseado em recomendações da *Food and Agriculture Organization* (FAO) e *World Health Organization* (WHO) é de $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$.

A Figura 10d mostra a concentração residual de ATZ no solo antes da pulverização ($1,09 \text{ mg kg}^{-1}$), indicando que o uso anterior dessa molécula em outras estações ainda era persistente na camada de 0-20 cm. Todavia, logo após a pulverização, os níveis de ATZ no solo aumentam substancialmente (um aumento de 15,166%), ainda mais 24 h antes da simulação de chuva (um aumento de 175,3%). No entanto, 24 h após a simulação de chuva, observa-se uma diminuição de 94,8% nos níveis de ATZ no solo, indicando uma perda significativa deste herbicida por percolação e lixiviação, seguida de uma redistribuição no teor de ATZ no sistema solo-planta 48 h antes e após simulações de chuva. O aumento dos níveis de ATZ após a simulação de chuva também pode ser explicado pela saída de água (evaporação, lixiviação, absorção pelas plantas, entre outros) e a consequente concentração da molécula retida na matriz do solo.



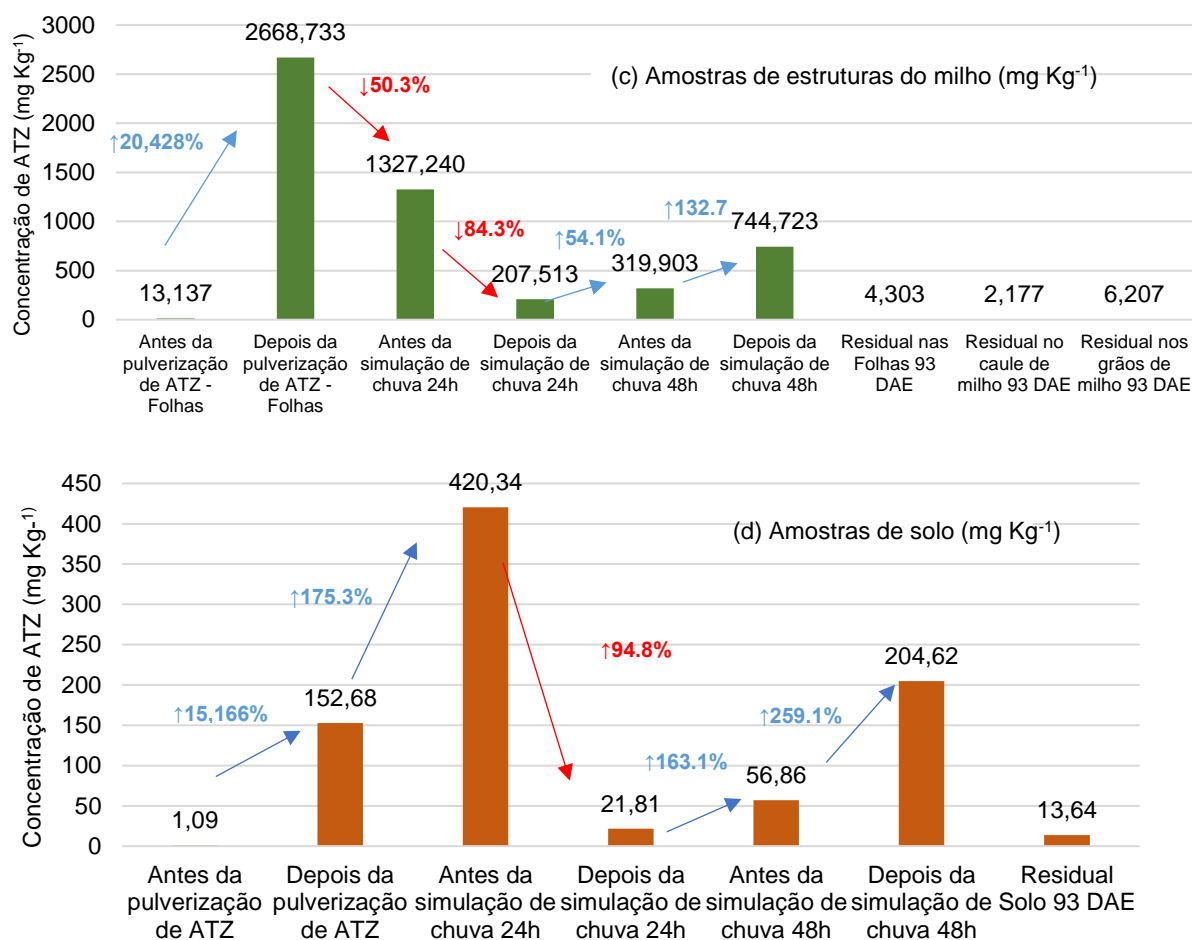


Figura 6 - (a) Amostras de escoamento e água lixiviada coletadas da simulação de chuva 24 e 48 h após a pulverização de atrazina; (b) resíduo de herbicida encontrado em amostras de água de escoamento superficial e percolado 93 dias após a pulverização de atrazina (DAE); (c) concentrações de herbicida encontradas em partes de milho imediatamente antes e após a pulverização de atrazina e 93 DAE; (d) concentrações de herbicida no solo antes e após a pulverização de atrazina e sua concentração residual 93 DAE. Observações: Limite de Quantificação (LQ): 0,091 mg L⁻¹. Fonte: O autor, 2023.

93 DAE 13,64 mg kg⁻¹ de ATZ ainda está na camada de 0-20 cm do solo. Além disso, a Figura 10b mostra evidências de camadas mais profundas de ATZ de armazenamento do solo por períodos prolongados, indicando que o T_{1/2} observado não representa totalmente a condição de campo, e esse herbicida pode sofrer lixiviação e contaminação significativa das águas subterrâneas. Schreiber et al. (2018) afirmam que apenas 1% do produto total aplicado atinge a meta desejada, enquanto 45% atingem a cultura, 30% são perdidos por deriva, 10% por processos de transporte (lixiviação, volatilização e drenagem), 15% atingem o solo, o que corrobora as proporções obtidas neste estudo. O valor máximo permitido (VPM) pela Portaria

Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017, do Ministério da Saúde, é de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ (BRASIL, 2017), mesmo valor estabelecido pelo CONAMA na Resolução nº 357. O limite máximo estabelecido para ATZ na água potável é de $3 \mu\text{g L}^{-1}$ nos EUA e $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ na União Europeia (COMISSÃO EUROPEIA, 1998; BETHSASS E COLANGELO, 2006; USEPA, 2020). Conforme mencionado acima, as Figuras 10a e 10b mostram concentrações de ATZ em águas de escoamento e lixiviação superiores aos valores máximos permitidos pela legislação brasileira ou internacional. Portanto, a contaminação ambiental da água é uma grande preocupação nas condições avaliadas, principalmente porque a ATZ é lixiviada em concentrações consideravelmente altas e pode contaminar nascentes, rios e reservatórios de águas subterrâneas, entre outras fontes de água doce.

O solo possui alta capacidade adsortiva de ATZ, com valores de $K_{\text{Freundlich}}$ (Tabela 5) entre 0,894 e 1,150 semelhante ao obtido em outros estudos em condições semelhantes (INOUE et al., 2006; ARCANJO et al., 2005; PIRATOBA et al., 2021), o que, segundo os autores acima, reduz a possibilidade de transporte de ATZ dissolvida em água, mas permite o transporte associado a sedimentos. De acordo com os índices GUS e GOSS (Tabela 1), a ATZ apresenta alto potencial de transporte no perfil do solo e alta mobilidade quando dissolvida em águas superficiais e médias quando associada a sedimentos. Os resultados das Figuras 10c e 10d corroboram com esses índices, indicando que em eventos de chuvas extremas 24 ou 48 h após a pulverização, perda significativa de ATZ pode causar contaminação ambiental por sua superfície ou transporte vertical. Salazar-Ledesma et al. (2018) detectaram a presença de ATZ em água lixiviada até 60 dias após sua aplicação. Paula e cols. (2016) encontraram redução na concentração de ATZ em amostras lixiviadas em função do tempo, deixando de ser detectada após 40 dias de sua aplicação.

Finalmente, Piratoba et al. (2021) verificaram que a capacidade sortiva da ATZ é altamente superior nas camadas mais superficiais do solo ao realizar um estudo de sorção nos horizontes A (0-5 cm), B (0-20 cm) e C (>20 cm) de um Latossolo Vermelho, sendo o resultado associado principalmente ao teor de MOS. Esses resultados destacam a importância de informações que possam ajudar a reduzir o transporte de ATZ, principalmente em profundidade em eventos de chuva em um intervalo de tempo próximo à sua pulverização.

3.6 PARÂMETROS ASSOCIADOS À EROSÃO DO SOLO E LIXIVIAÇÃO DE ATZ

O Anexo I mostra as medições do fluxo de água, condutividade elétrica (CE), temperatura da água, pH da água, P_{total} , voláteis, fixos e sólidos totais, K, Ca e Mg em amostras de escoamento e água lixiviada durante as simulações de chuva de 60 min 24 e 48 h após pulverização de ATZ.



Figura 7 - Localização da área de estudo na unidade hidrográfica. Fonte: O autor, 2023.

O lisímetro representa uma amostra ou unidade de simulação dentro da unidade hidrográfica (Figura 11). De acordo com o resultado obtido pela estimativa de perda de solo (Equação 1), $0,216 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ podem ser perdas por erosão nas condições do local de estudo. Segundo Omafra (2012) perdas de solo inferiores a $6,7 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ são classificadas como muito baixas ou toleráveis.

Equação 1. Estimativa da erosão do solo no local do estudo pela E.U.P.S.

$$A = R \cdot K \cdot LS \cdot C \cdot P$$

$$A = 0,216 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$$

Na Tabela 6 são apresentados teores de sólidos totais, fixos e voláteis presentes nas amostras de escoamento superficial e percolado durante a simulação de chuva. De acordo com Hasan et al. (2019), os sólidos voláteis representam a fração orgânica, relacionados a quantidade de matéria biodegradável de uma determinada amostra, enquanto os sólidos fixos relacionam-se à parte inorgânica ou mineral. Os resultados apresentados na Tabela 6, demonstram maior teores de sólidos totais em escoamento superficial e percolado na segunda simulação de chuva (48 h), o que

sugere que a desagregação e transporte de partículas do solo pode ser facilitada em decorrência da maior umidade inicial do solo em função da primeira simulação de chuva realizada 24 horas antes.

Tabela 6 - Quantificação de sólidos fixos (SF), sólidos voláteis (SV) e sólidos totais (ST) em amostras de escoamento superficial e percolado durante a simulação de chuva 24 h e 48 h após a aplicação de ATZ.

Parâmetros	E. Superficial 24h (mg L ⁻¹)	Percolado 24h (mg L ⁻¹)	E. Superficial 48h (mg L ⁻¹)	Percolado 48h (mg L ⁻¹)
SF	0,128	0,12	0,384	0,38
SV	1,24	0,484	1,044	0,648
ST	1,368	0,604	1,428	1,028

Na Figura 1a – Anexo I, é apresentado o fluxo de água em escoamento superficial e percolado 24 e 48 h, com valores de vazão entre 0,5 e 1,0 L min⁻¹. Portanto pode ser estimado o transporte de até 1,07 gramas por minuto de sólidos totais com uma vazão média de 0,75 L min⁻¹, o que representa 10,71 gramas por hectare por minuto na condição avaliada, correspondendo a uma relação de 4,3 gramas de sólidos totais por milímetro de chuva, totalizando 645 gramas por hectare ao fim da simulação de chuva de 150 mm h⁻¹.

De acordo com os dados históricos apresentados na Figura 5 a precipitação anual média no local de estudo é de 1470,84 mm. Portanto estima-se a perda de aproximadamente 6,3 kg de sólidos totais no período de um ano, constituído por aproximadamente 4,59 kg de sólidos voláteis e 1,71 kg de sólidos fixos, divergindo do resultado obtido pela equação universal de perda de solo.

De acordo com os valores de $K_{\text{Freundlich}}$ (Tabela 5) a ATZ apresenta capacidade de sorção ao solo variando entre 0,890 e 1,150 mg L⁻¹. Desta maneira, parte da ATZ aplicada pode ser transportada junto de partículas do solo que são carregadas na forma de sedimentos para águas subterrâneas ou superficiais, sendo que a maior possibilidade de transporte nessa condição está relacionada ao transporte em escoamento superficial (ST 24 h = 1,368 mg L⁻¹ e ST 48 h = 1,428 mg L⁻¹), conforme também é previsto pela E.U.P.S. As Figuras 10 e 11 apresentam a localização do lísimetro, ocupação do solo e recursos hídricos presentes na região. Portanto, ainda que o potencial erosivo seja reduzido (0,216 t ha⁻¹ ano⁻¹) em função da grande ocupação agrícola e abundância hídrica, o transporte de sedimentos pode corroborar com a contaminação de águas pelo inseticida dentro da unidade hidrográfica, lixiviando para os recursos hídricos adjacentes 1,64 mg L⁻¹ ha⁻¹ ano⁻¹ de ATZ. O

resultado corrobora com os índices de GUSS e GOSS, que sugerem que o herbicida ATZ apresenta alto potencial de transporte para águas superficiais e subterrâneas e médio potencial de mobilidade junto aos sedimentos (Tabela 1). De acordo com a Figura 10, mesmo 93 DAE $13,64 \text{ mg kg}^{-1}$ de ATZ ainda estão presentes na camada de 0-20 cm do solo, portanto ainda que o $T_{1/2 \text{ Atrazina}} = 8,82 \text{ d}^{-1}$ (Figura 9), precipitações até 3 meses após a emergência da cultura (76 dias após a pulverização de ATZ) podem provocar a contaminação de recursos hídricos, especialmente associado aos sedimentos do solo (fração orgânica e inorgânica).

Em relação aos demais atributos físicos e químicos das amostras, são observados valores mais altos de CE nas amostras de percolado do que no escoamento superficial (Figura 1b - Anexo I), sugerindo uma maior perda de produtos químicos eletricamente condutores por lixiviação. Os valores de pH são superiores em amostras de escoamento superficial quando comparados aos observados em percolado. Conforme Figura 1b – Anexo I, os valores de pH variam em média de 6,0 a 8,0 nas amostras de escoamento superficial e percolado. Segundo Javaroni et al. (1999), a solubilidade de ATZ em água praticamente independe do pH, embora em soluções com pH 2,0 sua solubilidade aumente.

Na Figura 1c – Anexo I, pode-se observar que a temperatura das amostras de escoamento superficial e percolado atinge o máximo de $28 \text{ }^{\circ}\text{C}$, o que sugere que a temperatura da solução do solo no período estudado tenha sido próxima dos $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, conforme também observado em relação à temperatura ambiente do período (Figura 5). Dong e Sun (2016) afirmam que as condições ambientais podem influenciar diretamente a taxa de hidrólise através da modulação da temperatura e umidade do solo. Além disso, a elevação da temperatura aumenta a solubilidade e a hidrólise da ATZ, além de estimular a atividade microbiana. De acordo com o estudo, a constante (k) da equação cinética de degradação é 4X maior em temperaturas mais elevadas ($35 \text{ }^{\circ}\text{C}$) quando comparada a menores temperaturas ($5 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

No que se refere à nutrientes do solo, os valores de fósforo total (P total) são maiores para amostras de escoamento superficial durante as simulações de chuva. Em função da reduzida mobilidade de fósforo, os resultados sugerem perda desse elemento por erosão, ou seja, é transportado ligado às partículas do solo. Os resultados de sólidos totais apresentados na Figura 1f – Anexo I e a perda de solo estimada pela Equação 1 ($0,216 \text{ t}^{-1} \text{ ano}^{-1}$), comprovam o transporte de sólidos

dissolvidos em água especialmente nas amostras de escoamento superficial obtidas durante as simulações de chuva.

4 CONCLUSÃO

A temperatura pouco interfere na retenção de atrazina pelo Latossolo Vermelho, sendo o teor de argila o mais provável responsável pela sua retenção, seguido pela matéria orgânica do solo. Os dados também indicam que a retenção de atrazina no solo é irreversível. Quando chuvas de alta intensidade (150 mm h^{-1}) ocorrem 24 h após a pulverização do herbicida, grandes proporções de atrazina são perdidas por escoamento nos primeiros 20 minutos de chuva. Ao mesmo tempo, perdas significativamente inferiores são observadas quando chuvas de alta intensidade ocorrem 48 h após a pulverização. Embora a meia-vida da atrazina em laboratório tenha sido de apenas 8 dias, em condições de campo, amostras de água lixiviada continham quantidades de até 4,5 mg desse herbicida 76 dias após a pulverização, o que demonstra que, quando mantido em condições de subsuperfície, sua persistência ambiental é prolongada e pode causar a contaminação das águas subterrâneas. Eventos de chuva de alta intensidade, 24 h após a pulverização de atrazina, podem causar perdas de até 84% nas folhas do milho e 94% no solo. Mesmo 76 dias após pulverização de atrazina o teor residual do herbicida no grão de milho é de $6,20 \text{ mg kg}^{-1}$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELHAFID, A.; HOUOT, S. Y.; BARRIUSO, E. How increasing availabilities of carbon and nitrogen affect atrazine behaviour in soils. **Biology and Fertility of Soils**. 2000. v. 30. p. 333-340. DOI 10.1007/s003740050012. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s003740050012>. Acesso em: 15 jan. 2023.

ABDULELAH, S. A.; CRILE, K. G.; ALMOUSELI, A.; AWALI, S.; TUTWILER, A. Y.; TIEN, E. A.; MANZO, V. J.; HADEED, M. N.; BELANGER, R. M. Environmentally relevant atrazine exposures cause dna damage in cells of the lateral antennules of crayfish (*Faxonius virilis*). **Chemosphere**. 2022. v. 239, p. 124-786. DOI 10.1016/j.chemosphere.2019.124786. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/31520975/>. Acesso em: 12 jan. 2023.

ACCINELLI, C.; DINELLI, G.; VICARI, A. E.; CATIZONE, P. Atrazine and metolachlor degradation in subsoils. **Biology and fertility of soils**. 2021. v. 33. p. 495–500. DOI 10.1007/s003740100358. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s003740100358>. Acesso em: 15 jan. 2023.

AL-GHOUTI, M.; DA'ANA, D.; Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**. v. 293. p. 122-383. DOI 10.1016/j.jhazmat.2020.122383. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S030438942030371X>. Acesso em: 15 jan. 2023.

AMADORI, C.; CONCEIÇÃO, P. C.; CASALI, C. A.; CANALLI, L. B. D. S.; CALEGARI, A.; DIECKOW, J. Soil organic matter fractions in an Oxisol under tillage systems and winter cover crops for 26 years in the Brazilian subtropics. **Bragantia**. 2022. v. 3622. DOI 10.1590/1678-4499.20210352. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/brag/a/VD3C98LTVtd7Z7T6fjCrcjJ/?lang=en>. Acesso em: 15 jan. 2023.

BARCELLOS, P.; ARAÚJO, T.; GOMES, G.; BILA, D.; CANELA, M. O destino da atrazina em ambientes tropicais: fotólise, toxicidade aguda e potencial disruptor endócrino. **Revista da sociedade brasileira de química**. v. 33, p. 927-937. DOI 10.21577/0103-5053.20220030. Disponível em: https://s3.sa-east-1.amazonaws.com/static.sites.s bq.org.br/jbcs.s bq.org.br/pdf/2021-0407AR_ChemSustainDev.pdf. Acesso em: 14 jan. 2023.

BERTONI, J.; LOMBARDI NETO, F. **Conservação do solo**. Ícone, São Paulo: 1990.

BETHSASS, J.; COLANGELO, A. European Union bans atrazine, while the United States negotiates continued use. **International journal of occupational and environmental health**. 2006. v. 12, p. 260-267. DOI 10.1179/oeh.2006.12.3.260. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/oeh.2006.12.3.260>. Acesso em: 14 jan. 2023.

BHATT, P.; BHATT, K.; HUANG, Y.; LIN, Z.; E CHEN, S. Esterase is a powerful tool for the biodegradation of pyrethroid insecticides. **Chemosphere**. 2020a. v. 244, p. 125-507. DOI 10.1016/j.chemosphere.2019.12550. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S004565351932747X>. Acesso em: 15 jan. 2023.

BHATT, P.; HUANG, Y.; ZHANG, W.; SHARMA, A. E.; CHEN, S. Enhanced cypermethrin degradation kinetics and metabolic pathway in bacillus thuringiensis strain Sg4. **National Library of Medicine**, v. 8, 223 p. DOI 10.3390/microorganisms8020223. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32046050>. Acesso em: 15 jan. 2023.

BHATT, P.; HUANG, Y.; RENE, E. R.; KUMAR, A. J.; CHEN, S. Mechanism of allethrin biodegradation by a newly isolated Sphingomonas trueperi strain cw3 from wastewater sludge. **Bioresource Technology**. 2020c. v. 305, 123074. DOI 10.1016/j.biortech.2020.123074. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852420303436>. Acesso em: 12 jan. 2023.

BHATT, P, HUANG, Y, RENE, E. R, KUMAR, A. J, E CHEN, S. Binding interaction of allethrin with esterase: bioremediation potential and mechanism. **Bioresource Technology**. 2020 d. v. 315, 123845. DOI 10.1016/j.biortech.2020.123845. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32707504/>. Acesso em: 15 jan. 2023.

BHATT, P.; VERMA, A.; VERMA, S.; ANWAR, M. S.; PRASHER, P.; MUDILA, H.; CHEN, S. Understanding phytomicrobiome: a potential reservoir for better crop management. **Sustainability**. 2020 e. v. 12, 5446. DOI 10.3390/su12135446. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2071-1050/12/13/5446>. Acesso em: 16 jan. 2023.

BHATT, P.; SETHI, K.; GANGOLA, S.; BHANDARI, G.; VERMA, A.; ADNAN, M.; CHAUBE, S. Modelagem e simulação da biodegradação da atrazina em bactérias e seu efeito em outros sistemas vivos. **Journal of Biomolecular Structure and Dynamics**. 2022. v. 40, 3285-3295. DOI 10.1080/07391102.2020.1846623. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/07391102.2020.1846623>. Acesso em: 15 jan. 2023.

BRIEDIS, C.; BALDOCK, J.; MORAES, S. J.; SANTOS, J.; MCGOWAN, J, MILORI D, Organic carbon pools and organic matter chemical composition in response to different land uses in southern Brazil. **European Journal of Soil Science**. DOI 10.1111/ejss.12972. Disponível em: <https://bsssjournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/ejss.12972>. Acesso em: 12 jan. 2023.

CALZAVARA, S. F. Uso e cobertura do solo e escoamento superficial nas bacias hidrográficas urbanas de Marechal Cândido Rondon/PR. **Dissertação, mestrado em Espaço de Fronteira: Território e Ambiente**. Marechal Cândido Rondon: Colegiado de Geografia, *campus* de Marechal Cândido Rondon, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2015. 141 p.

CECILIA, D.; E MAGGI, F. Cinética de biodecompositores de solo de atrazina, deisopropilatrazina e deetilatrazina. **Jornal De Gestão Ambiental**. 2016. v. 183, p.

673-686. DOI 10.1016/j.jenvman.2016.09.012 Disponível em:
<https://www.scielo.br/j/esa/a/BfdhCrkxgTzYRRdNqHppvFQ/?lang=pt&format=pdf>.
Acesso em: 15 jan. 2023.

CHEN, M.; CHANG, C. H.; TAO, L.; LU, C. Residential exposure to pesticide during childhood and childhood cancers: A meta-analysis. **Pediatrics**. 2015. v. 136, 719–729. DOI 10.1542/peds.2015-0006 Disponível em:
<https://bsssjournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/ejss.12972>. Acesso em: 11 jan. 2023.

CLAESSEN, M. E. C. **Manual de métodos de análise de solo**. 2ª ed. [s.l.] Rio de Janeiro, 1997.

CLAY, S. A.; KOSKINEN, W. C. Adsorption and desorption of atrazine, hydroxyatrazine and s-glutathione atrazine on two soils. **Weed Science**. 1990. v. 38, p. 262–266. DOI 10.1017/s0043174500056502. Disponível em:
<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/07391102.2020.1846623>. Acesso em: 12 jan. 2023.

CUNHA, S. C.; LEHOTAY, S. J.; MASTOVSKA, K.; FERNANDES, J. O.; BEATRIZ, M.; & OLIVEIRA, P. P. Evaluation of the QuEChERS sample preparation approach for the analysis of pesticide residues in olives. **Journal of Separation Science**, v. 30, n. 4, p. 620-632, 2007. DOI 10.1002/jssc.200600410. Disponível em:
<https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jssc.200600410>. Acesso em: 16 jan. 2023.

CULLINEY, T. W. Crop losses to arthropods. In *Integrated Pest Management: Pesticide Problems*, Pimentel, D, Peshin, R, Eds. **Springer**: Dordrecht, The Netherlands. v. 3, p. 201–225.

DAMALAS, C. A.; KOUTROUBAS, S. D. Botanical pesticides for eco-friendly pest management. In **Pesticides in Crop Production, John Wiley e Sons**. 2020. v. 20, p. 181–193. DOI 10.1002/9781119432241.ch10. Disponível em:
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781119432241.ch10>. Acesso em: 14 jan. 2023.

DE SOUZA, A. J.; DE ARAÚJO PEREIRA, A. P.; PEDRINHO, A.; ANDREOTE, F. D.; TORNISIELO, V. L.; TIZIOTO, P. C.; REGITANO, J. B. Land use and roles of soil bacterial community in the dissipation of atrazine. **Science OF The Total Environment**. 2022. v. 827, p. 154239. DOI 10.1016/j.scitotenv.2022.154239. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969722013316>. Acesso em: 12 jan. 2023.

DE SOUZA, R.; SEIBERT, D.; QUESADA, H.; DE JESUS BASSETTI, F.; FAGUNDES-KLEN, M.; BERGAMASCO, R. Ocorrência, impactos e aspectos gerais de agrotóxicos em águas superficiais: Uma revisão. **Segurança de Processo e Proteção Ambiental**. 2020. v. 135, p. 22-37. DOI 10.1016/j.psep.2019.12.035. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0957582019318683>. Acesso em: 12 jan. 2023.

DIAS, A. C. L.; SANTOS, J. M. B.; SANTOS, A. S. P.; BOTTREL, S. E. C.; DE OLIVEIRA PEREIRA, R. Ocorrência de atrazina em águas no Brasil e remoção no tratamento da água: revisão sistemática. **Revista Internacional De Ciências**. 2018. v. 8, p. 234-253. DOI 10.12957/ric.2018.34202. Disponível em: <https://www.e-publicacoes.uerj.br/index.php/ric/article/view/34202>. Acesso em: 14 jan. 2023.

DICK, D.; MARTINAZZO, R.; KNICKER, H.; ALMEIDA, P. Organic matter in four Brazilian soil types: chemical composition and atrazine sorption. **Quim Nova**. Porto Alegre: 2010. v. 33, 149. DOI 10.1590/s0100-40422010000100003. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/c7RPVmF8v6kqFN35zZrHCKz/?lang=pt>. Acesso em: 15 jan. 2023.

EBADOLLAHI, A.; ZIAEE, M.; PALLA, F. Essential oils extracted from different species of the *Lamiaceae* plant family as prospective bioagents against several detrimental pests. **Molecules**, v. 25, p. 1556, 2023. DOI 10.3390/molecules25071556 Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/25/7/1556>. Acesso em: 12 jan. 2023.

ELDRIDGE, J. C.; STEVENS, J. T.; BRECKENRIDGE, C. B. Atrazine interaction with estrogen expression systems. **Rev. Environ. Contam. Toxicol.** 2008. v. 196, p. 147–160. DOI 10.1007/978-0-387-78444-1_6 Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-0-387-78444-1_6. Acesso em: 13 jan. 2023.

European Commission. Council Directive 98/83/EC of November 3 1998 on the quality of water intended for human consumption. 1998. Disponível em: <https://eurlex.europa.eu/legal-content/en/txt/?uri=celex:31998l0083>. Acesso em 2 set 2022.

Food and Agriculture Organization of the United Nations. FAOSTAT. Rome, Italy, 2022. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data>. Acesso em: 22 set. 2022.

FERNANDEZ, O. V. Q. Caracterização morfométrica das bacias hidrográficas urbanas e periurbanas de Marechal Cândido Rondon, Paraná. **Geografia em Questão**. v. 9, n. 2, 2016.

FERREIRA, W. P. M. **Radiação solar em Sete Lagoas**. [20-?] Minas Gerais: Embrapa Milho E Sorgo.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **Journal Of Physical Chemistry**. 1996. v. 57, p. 385- 471. DOI 10.1264/jsme2.ME19143. Disponível em: https://www.jstage.jst.go.jp/article/jsme2/35/2/35_ME19143/_article. Acesso em: 13 jan. 2023.

FUENTES-LLANILLO, R.; TELLES, T.; JUNIOR, D.; MELO, T.; FRIEDRICH, T, KASSAM, A. Expansion of no-tillage practice in conservation agriculture in Brazil. **Soil Till Res**. 2021. v. 208. DOI 10.1016/j.still.2020.104877. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167198720306590>. Acesso em: 20 jan. 2023.

FURLANI, C. E. A.; GAMERO, C. A.; LEVIEN, R.; SILVA, R. P. D.; CORTEZ, J. W. Temperatura do solo em função do preparo do solo e do manejo da cobertura de inverno. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. São Paulo: 2020. v. 32, p. 375-380. DOI 10.1590/S0100-06832008000100035. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rbcs/a/JTCmCRcX47wBwqX4cdwGX6x/?lang=pt>. Acesso em: 14 jan. 2023.

GIUSI, G.; FACCILOLO, R. M.; CANONACO, M.; ALLEVA, E.; BELLONI, V.; DESSI'-FULGHERI, F.; SANTUCCI, D. The endocrine disruptor atrazine accounts for a dimorphic somatostatinergic neuronal expression pattern in mice. **Toxicol.** 2006. v. 89, p. 257-2644. DOI 10.1093/toxsci/kfj012. Disponível em: <https://academic.oup.com/toxsci/article/89/1/257/1663596>. Acesso em: 12 jan. 2023.

GONÇALVES JR, A. C.; CONRADI, E. J.; ZIMMERMANN, J.; PINHEIRO, A.; KAUFMANN, V, ZIEMER, G. L, ZENNI, C. D. Environmental Dynamics Of Pesticides: A Review. **Contaminated Water Pollutants, Effects And Remediation Technologies**. 1 ed. 2020. New York: Nova Science Publishers, Inc, p. 1-65. DOI 10.1016/j.agwat.2022.108065. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378377422006126>. Acesso em: 20 jan. 2023.

JUNIOR, A. C. G.; JUNIOR, E. C; SCHWANTES, D.; KAUFMANN, V.; BRACCINI, A. L.; DA SILVA, T. R. B.; ARANDA, M.; ZIMMERMANN, J. Atrazine fate in Rhodic Ferralsol grown with corn under high-intensity rainfall conditions. **Agricultural Water Management**. 2023 v. 276. DOI 10.1016/j.agwat.2022.108065. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378377422006126>. Acesso em: 16 jan. 2023.

GONZÁLEZ-MÁRQUEZ, L. C, VILLADA-CANELA, M.; GUILLÉN-GARCÉS, R. A.; MÁRQUEZ-PACHECO. H.; TREVIÑO-QUINTANILLA, L. G.; HERNÁNDEZ-ANTONIO, A.; HANSEN, A. M. Atrazina: un herbicida polémico. **Revista Internacional De Contaminación Ambiental**. 2013. v. 29, p. 65-84.

GOSS, D. W. Screening procedure for soils and pesticides for potential water quality impacts. **Weed Technology**. 1992. v. 6, p. 701-708. DOI 10.1017/S0890037X00036083. Disponível em: <https://www.cambridge.org/core/journals/weed-technology/article/abs/screening-procedure-for-soils-and-pesticides-for-potential-water-quality-impacts/9D451A6C6E0FC46CFAAD226DCCAD7D57>. Acesso em: 13 jan. 2023.

GUSTAFSON, D. I. Groundwater Ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology And Chemistry**. 1989. v. 8, p. 339-357. DOI 10.1002/etc.5620080411. Disponível em: <https://setac.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/etc.5620080411>. Acesso em: 15 jan. 2023.

GUSTAFSON, D. I.; HOLDEN, L. R, 1990. Dissipação não linear de agrotóxicos no solo: um novo modelo baseado na variabilidade espacial. **Ciência e tecnologia ambiental**. 1990. v. 24, p. 1032-1038. DOI 10.1002/etc.5620080411. Disponível em:

<https://setac.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/etc.5620080411>. Acesso em: 17 jan. 2023.

HANSEN, S. P.; MESSER, T. L.; E MITTELSTET, A. R. Mitigating the risk of atrazine exposure: identifying hot spots and hot times in surface waters across. **Journal Of Environmental Management**. 2019. Nebraska, USA. v. 250. DOI 10.1016/j.jenvman.2019.109424. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/31472378/>. Acesso em: 15 jan. 2023.

HASAN, C.; FEITOSA, A. K.; DE ALMEIDA, M. C. Produção de biogás a partir de resíduos agroindustriais: Análise dos teores de sólidos totais, voláteis e fixos em amostras pré e pós digestão anaerobia. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**. 2019. v. 8, n. 1, p. 257-273.

HASNAKI, R.; ZIAEE, M.; E MAHDAVI, V. Pesticide residues in corn and soil of corn fields of khuzestan, iran, and potential health risk assessment. **Journal OF Food Composition And Analysis**. 2022. v. 115. DOI 10.1016/j.jfca.2022.104972. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0889157522005907>. Acesso em: 29 jan. 2023.

HAYES, T. More feedback on whether atrazine is a potent endocrine disruptor chemical. **Environ. Sci. Technol.-Columb**. 2021. v. 43, 6115 p.

HEMATHILAKE, D. M. K. S.; E GUNATHILAKE, D. M. C. C. Agricultural productivity and food supply to meet increased demands. **In Future Foods**. 2022. v. 539-553. DOI 0.1016/B978-0-323-91001-9.00016-5. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780323910019000165>. Acesso em: 16 jan. 2023.

HUDSON, N. **Conservacion del suelo**. Barcelona: Reverte, 1982.

INOUE, M.; OLIVEIRA, R. JR.; REGITANO, J.; TORMENA, C.; CONSTANTIN, J.; TORNISIELO, V. Sorption-desorption of atrazine and diuron in soils from southern Brazil. **J Environ Sci Health B**. 2004. v. 41, p. 605-21. DOI 10.1080/03601230600701767 Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03601230600701767>. Acesso em: 16 jan. 2023.

IUPAC - **Sistema International Union of Pure and Applied Chemistry**, 2018. Disponível em: <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/43.htm>. Acesso em: 20 jan. 2019.

JANAKI, P.; MEENA, S.; CHINNUSAMY, C.; MURALI ARTHANARI, P.; NALINI, K. Field persistence of repeated use of atrazine in sandy clay loam soil under maize. **Madras Agric J**. 2012. v. 99, p. 533-537.

JAVARONI, R.; LANDGRAF, M.; REZENDE, M. Behavior of the herbicides atrazine and alachlor applied to soil prepared for the cultivation of sugarcane. **New**

Chemistry, 1999. DOI 10.1590/S0100-40421999000100012. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/XtGWFGGrXtjsjRV5XqZpPw3P/?lang=pt>. Acesso em: 12 jan. 2023.

JENKS, M. B.; ROETH, F. W.; MARTIN, R. A.; E MCCALLISTER, D. L. Influence of surface and subsurface soil properties on atrazine sorption and degradation. **Weed Science**. v. 46, p. 132–138. DOI 10.1017/s0043174500090299. Disponível em: <https://www.cambridge.org/core/journals/weed-science/article/abs/influence-of-surface-and-subsurface-soil-properties-on-atrazine-sorption-and-degradation/4389656B6D70D89912B072377EFC869>. Acesso em: 16 jan. 2023.

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 E Technology**. 2020. v. 38, p. 225-239. DOI 10.1177/0263617420928845. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0263617420928845>. Acesso em: 16 jan. 2023.

KAPSI, M.; TSOUTSI, C.; PASCHALIDOU, A.; ALBANIS, T. Environmental monitoring and risk assessment of pesticide residues in surface waters of the Louros River (N.W. Greece). **Sci. Total Environ.** 2019. v. 650, p. 2188–2198. DOI 10.1016/j.scitotenv.2018.09.185. Disponível em: <https://www.eurofins.com/agroscience-services/services/environmental-safety/field-studies>. Acesso em: 14 jan. 2023.

KHAN, R.; KHAN, M. A.; SHAH, S.; UDDIN, S.; ALI, S.; ILYAS, M. Bio herbicidal potential of plant extracts against weeds of wheat crop under agro-climatic conditions of Peshawar-Pakistan. **Pakistan Journal OF Weed Science Research**. 2016. v. 22, p. 285–294.

KHAYYAT, A.; ZARGAR, S.; WANI, T.; REHMAN, M.; E KHAN, A. Mecanismo de associação e alterações conformacionais da tripsina em sua interação com a atrazina: um estudo multiespectroscópico e bioquímico com abordagem computacional. **International Journal Of Molecular Sciences**. 2023. v. 23, DOI 10.3390/ijms23105636. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1422-0067/23/10/5636>. Acesso em: 20 jan. 2023.

KRAEMER, F. B.; CASTIGLIONI, M. G.; CHAGAS, C. I.; DE PAULA, R.; SAINZ, D. S.; DE GERÓNIMO, E.; E FERRARO, D. O. Pesticide dynamics in agroecosystems: Assessing climatic and hydro-physical effects in a soybean cycle under no-tillage. **Soil And Tillage Research**. 2022. v. 223. DOI 10.1016/j.still.2022.105489. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167198722001751>. Acesso em: 16 jan. 2023.

KUCHLER CALVANO, P.; SIMÕES, M.; FERRAZ, R.; ARVOR, D.; OLIVEIRA DE ALMEIDA MACHADO, P.; ROSA, M.; BÉGUÉ, A. Monitoramento de complexos sistemas integrados lavoura-pecuária em escala regional no Brasil: uma abordagem de dados de observação da grande terra. **Remote Sens**. 2022. v. 14. DOI 10.3390/rs14071648. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2072-4292/14/7/1648>. Acesso em: 23 jan. 2023.

LAMMOGLIA, S. K.; BRUN, F.; QUEMAR, T.; MOEYS, J.; BARRIUSO, E.; GABRIELLE, B.; E MAMY, L. Modelling pesticides leaching in cropping systems: effect of uncertainties in climate, agricultural practices, soil and pesticide properties. **Environmental Modelling E Software**. 2018. v. 109, p. 342-352. DOI 10.1016/j.envsoft.2018.08.007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364815217311611>. Acesso em: 14 jan. 2023.

LI, X.; WU, T.; HUANG, H.; ZHANG, S. Atrazine accumulation and toxic responses in maize *Zea mays*. **Journal Of Environmental Sciences**. 2012. v. 24, p. 203-208. DOI 10.1016/S1001-0742(11)60718-3. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1001074211607183>. Acesso em: 16 jan. 2023.

LIMA, E. C.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.; E 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 Of Molecular Liquids**. 2019. v. 273, p. 425-434. DOI 10.1016/j.molliq.2018.10.048. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167732218346014>. Acesso em: 10 jan. 2023.

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**. 2008. v. 37, p. 196-206. DOI 10.2134/jeq2006.0503. Disponível em: <https://access.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.2134/jeq2006.0503>. Acesso em: 09 jan. 2023.

MCMULLIN, T. S. et al. Evidence that atrazine and diaminochlorotriazine inhibit the estrogen/progesterone induced surge of luteinizing hormone in female sprague-dawley rats without changing estrogen receptor action. **Toxicol. Sci.** 2004. v. 79, p. 278–286. DOI 10.1093/toxsci/kfh127. Disponível em: <https://academic.oup.com/toxsci/article/79/2/278/1649390>. Acesso em: 14 jan. 2023.

MEYER, L. D.; HARMON, W. C. Multiple-intensity rainfall simulator for erosion research on row sideslopes. **Transactions Of The Asae**. 1979. v. 22, p. 100-103. DOI 10.13031/2013.34973. Disponível em: <https://elibrary.asabe.org/abstract.asp??JID=3&AID=34973&CID=t1979&v=22&i=1&T=1>. Acesso em: 15 jan. 2023.

MONTGOMERY, M.; FREED, V. H. The uptake, translocation and metabolism of simazine and atrazine by corn plants. **Weeds**. 1961. v. 9, 231-237. DOI 10.2307/4040410 Disponível em: <https://www.jstor.org/stable/4040410?origin=crossref>. Acesso em: 12 jan. 2023.

MOSTAFIZ, M. M.; HASSAN, E.; LEE, K.-Y. Methyl benzoate ass a promising, environmentally safe insecticide: current status and future perspectives. **Agriculture**.

2022. v. 12 DOI 10.3390/agriculture12030378. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2077-0472/12/3/378>. Acesso em: 09 jan. 2023.

MUDHOO, A.; GARG, V. K Sorption, transport and transformation of atrazine in soils, minerals and composts: a review. **Pedosphere**. 2011. v. 21, p. 11-25. DOI 10.1016/S1002-0160(10)60074-4. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1002016010600744>. Acesso em: 11 jan. 2023.

NAVARRO, S.; VELA, N.; GIMÉNEZ, M. J.; NAVARRO, G. Persistence of four s-triazine herbicides in river, sea and groundwater samples exposed to sunlight and darkness under laboratory conditions. **Science of the Total Environment**. 2004. v. 329, p. 87-97. DOI 10.1016/j.scitotenv.2004.03.013. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/15262160/>. Acesso em: 10 jan. 2023.

National Registration Authority For Agricultural And Veterinary Chemicals, NRA. Final report review of atrazine. Nra Chemical Review Program. Canberra, Australia, p. 57, 2002. Disponível em: <https://apvma.gov.au/sites/default/files/publication/14331-atrazine-interim-review-report.pdf>. Acesso em: 12 jan. 2023.

Official Journal Of The European Union, OIEU. Commission decision concerning the non-inclusion of atrazine in Annex I to Council Directive 91/414/EEC and the withdrawal of authorisations for plant protection products containing this active substance. Bruxelas, 2004. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2004:078:0053:0055:EN:PDF>. Acesso em: 15 jan. 2023.

OKADA, E.; COSTA, J.; BEDMAR, F. Dissipação do glyphosate em diferentes solos sob plantio direto e convencional. **Pedosphere**. 2019. v. 29, p. 773-783. DOI 10.1016/S1002-0160(17)60430-2. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1002016017604302>. Acesso em: 15 jan. 2023.

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**. 2019. Sbc, p. 187-284.

OWAGBORIAYE, F. et al. Outcome of the first survey of atrazine in drinking water from Ijebu-North, South-West, Nigeria: Human health risk and neurotoxicological implications. **Toxicology Reports**. 2022. v. 9, p. 1347-1356. DOI 10.1016/j.toxrep.2022.06.012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214750022001494>. Acesso em: 12 jan. 2023.

PALMA, P.; KÖCK-SCHULMEYER, M.; ALVARENGA, P.; LEDO, L.; BARBOSA, I. R.; LÓPEZ DE ALDA, M.; BARCELÓ, D. Risk assessment of pesticides detected in surface water of the Alqueva reservoir (Gadiana basin, southern of Portugal). **Sci. Total Environ**. 2014. v. 488–489, p. 208–219. DOI 10.1016/j.scitotenv.2014.04.088. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969714005981>. Acesso em: 15 jan. 2023.

PAPADAKIS, E.-N.; TSABOULA, A.; KOTOPOULOU, A.; KINTZIKOGLU, K.; VRYZAS, Z.; PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, E. Pesticides in the surface waters of Lake Vistonis Basin, Greece: Occurrence and environmental risk assessment. **Sci. Total Environ.** 2015. v. 536, p. 793–802. DOI 10.1016/j.scitotenv.2015.07.099. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969715304411>. Acesso em: 14 jan. 2023.

PANIS, C. et al. Widespread pesticide contamination of drinking water and impact on cancer risk in Brazil. **Environmental International.** 2022. v. 165. DOI 10.1016/j.envint.2022.107321. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412022002483>. Acesso em: 09 jan. 2023.

PATHAK, R. K.; DIKSHIT, A. K. Atrazine and human health. **Int. J. Ecosyst.** 2014. v. 1, p. 14–23. DOI 10.5923/j.ije.20110101.03. Disponível em: <http://article.sapub.org/10.5923.j.ije.20110101.03.html>. Acesso em: 11 jan. 2023.

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

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 E Água.** 2013. v. 8, p. 109-123. DOI 10.4136/ambi-agua.1106. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ambiagua/a/349fGR4bQNK3phzLm5YSY5p/abstract/?lang=pt>. Acesso em: 12 jan. 2023.

PIRATOBA, A. R.; MIRANDA JUNIOR, M. S.; MARULANDA, N. M.; PEREIRA, G. A.; LIMA, C. F.; SILVA, A. A. D. Sorption and desorption of Atrazine in horizons of the Red-Yellow Latosol. **Advances in Weed Science.** 2021. v. 39. P. 461-501. DOI 10.1007/978-981-16-9310-6_21. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-16-9310-6_21. Acesso em: 20 jan. 2023.

PRESTES, O. D.; ADAIME, M. B.; E ZANELLA, R. Quechers: possibilidades e tendências no preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos. **Scientia Chromatographica.** 2011. v. 3, p. 51-64. DOI 10.4322/sc.2011.004.

Disponível em: <https://doi.editoracubo.com.br/10.4322/sc.2011.004>. Acesso em: 12 jan. 2023.

PROIA, L.; OSORIO, V.; SOLEY, S.; KÖCK-SCHULMEYER, M.; PÉREZ, S.; BARCELÓ, D.; ROMANÍ, A. M.; SABATER, S. Effects of pesticides and pharmaceuticals on biofilms in a highly impacted river. 2013. **Environ. Pollut.** v. 178, p. 220–228. DOI 10.1016/j.envpol.2013.02.022. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23583942>. Acesso em: 13 jan. 2023.

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**. 2011. v. 34, p. 190-195. DOI 10.1590/S0100-40422011000200004. Disponível em:

<https://www.scielo.br/j/qn/a/4ZPQLrKGnDGVP7vHwF7TW7h/?lang=pt>. Acesso em: 14 jan. 2023.

RAMANATHAN, S.; GANNON, T.; EVERMAN, W.; LOCKE, A. Persistência de atrazina, mesosulfuron-metil e topramezona em solos da Carolina Do Norte. **Agronomy Journal**. 2022. v. 114, p. 1068-1079. DOI 10.1002/agj2.21041. Disponível em: <https://access.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/agj2.21041>. Acesso em: 15 jan. 2023.

REICHERT, J. M.; REINERT, D. J.; BRAIDA, J. A. **Qualidade dos solos e sustentabilidade de sistemas agrícolas**. *Ciência Ambiental*. 2023. v. 20.

REINHARDT, C. F.; E NEL, P. C. The influence of soil type, soil water content and temperature on atrazine persistence. **South African Journal OF Plant And Soil**. 1993. v. 10, p. 45–49. DOI 10.1080/ 02571862.1993.10634642. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/02571862.1993.10634642>. Acesso em: 12 jan. 2023.

REYES-BRAVO, D. Y.; VILLALOBOS-AGUILERA, P.; ALMONTE-ZEPEDA, J. T.; MENDOZA-TREJO, M. S.; GIORDANO, M.; OROZCO, A.; E RODRÍGUEZ, V. M. Chronic atrazine exposure increases the expression of genes associated with gabaergic and glutamatergic systems in the brain of male albino rat. **Frontiers In Toxicology**. 2022. v. 4. DOI 10.3389/ftox.2022.933300. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/ftox.2022.933300/full>. Acesso em: 16 jan. 2023.

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**. 2003. v. 46, p. 145-160. DOI 10.1007/s00248-002-1048-6. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00248-002-1048-6>. Acesso em: 15 jan. 2023.

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, 2005. p. 299-323. DOI 10.1007/b138187. Disponível em: <https://link.springer.com/chapter/10.1007/b138187>. Acesso em: 12 jan. 2023.

RICHARDS, L. Um aparelho de extração de membrana de pressão para solução de solo. **Soil Sci**.1941. v. 51, p. 377-386.

RICHARDS, L.; E FIREMAN, M. Aparelhos de placa de pressão para medir a absorção e transmissão de umidade pelos solos. **Soil Science**. 1943. v. 56, p. 395-404.

RODRÍGUEZ-ROBLEDO, V.; VENDRELL, A.; GARCÍA-CIFUENTES, A.; VILLASECA-GONZÁLEZ, N.; GUIBERTEAU-CABANILLAS, C.; MARTÍNEZ, L.; FERNÁNDEZ-SANTOS, M. Determinação de metabólitos de atrazina e propazina considerados desreguladores endócrinos no plasma seminal humano por Lc-Esi-Ms/Ms. **Tecnologias Químicas E Biológicas Na Agricultura**. 2022. v. 9, p. 1-13. DOI 10.1186/s40538-022-00285-4. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/KCQTsDVJXckXnHh7dTVyxnn/>. Acesso em: 14 jan. 2023.

SADOWSKI, A.; BAER-NAWROCKA, A. Food and environmental function in world agriculture-interdependence or competition? **Land Use Policy**. 2018. v. 71, p. 578–583. DOI 10.1016/j.landusepol.2017.11.005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0264837717300388>. Acesso em: 12 jan. 2023.

SALAZAR-LEDESMA, M.; PRADO, B.; ZAMORA, O.; SIEBE, C. Mobility of atrazine in soils of a wastewater irrigated maize field. **Agriculture, Ecosystems E Environment**. 2018. v. 255, p. 73- 83. DOI 10.1016/j.agee.2017.12.018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167880917305546>. Acesso em: 12 jan. 2023.

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**. 3ª ed. Brasília: Embrapa, 2013.

Sociedade Brasileira De Ciência Do Solo. **Manual de adubação e calagem para o estado do Paraná**. 1ª ed. Sbc/Nepar, Curitiba, 2017.

SCHMIDT, T.; SALTON, J.; SCORZA, P. JR. Sorption and desorption of thiamethoxam and atrazine in soil under different management systems. **Rev Bras Eng Agric Ambient**. 2015. v. 19, p. 613-8. DOI 10.1590/1807-1929/. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rbeaa/a/ccB7g3HLPqxKb5Gd35BjNhr/?lang=pt>. Acesso em: 12 jan. 2023.

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**. 2018. v. 17, p. 71-85. DOI 10.7824/rbh.v1i1.540. Disponível em: <http://www.rbherbicidas.com.br/index.php/rbh/article/view/540>. Acesso em: 15 jan. 2023.

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

SHARMA, A.; KUMAR, V.; THUKRAL, A. K.; BHARDWA, J. Responses of plants to pesticide toxicity: an overview. **Planta Daninha**. 2019. v. 37. DOI 10.1590/S0100-83582019370100065. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/pd/a/nKtJz4Np476jhWjHmRsMZvh/?lang=en>. Acesso em 20 jan. 2023.

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

10.1002/em.22355. [Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/em.22355](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/em.22355). Acesso em: 14 jan. 2023.

SINGH, S.; KUMAR, V.; CHAUHAN, A.; DATTA, S.; WANI, A. B.; SINGH, N. E.; SINGH, J. Toxicity, degradation and analysis of the herbicide atrazine. **Environmental Chemistry Letters**. v. 16, p. 211–237. DOI 10.1007/s10311-017-0665-8. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10311-017-0665-8>. Acesso em: 11 jan. 2023.

STONE, R. P.; HILBORN, D. O.M.A.F.R.A.: **Ontario Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs. Universal Soil Loss Equation (U.S.L.E.)**. Last reviewed: October 2015. Disponível em: [omafr.gov.on.ca/english/engineer/facts/12-051.htm](https://www.omafr.gov.on.ca/english/engineer/facts/12-051.htm). Acesso em: 12 jan. 2023.

SZEWCZYK, R.; ROZALSKA, S.; MIRONENKA, J.; E BERNAT, P. Atrazine biodegradation by mycoinsecticide *Metarhizium robertsii*: Insights into its amino acids and lipids profile. **Journal Of Environmental Management**. 2020. v. 262. DOI 10.1016/j.jenvman.2020.110304. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479720302395>. Acesso em: 13 jan. 2023.

TANDON, S.; SINGH, A. Field dissipation kinetics of atrazine in soil and post-harvest residues in winter maize crop under subtropical conditions. **Chemistry And Ecology**. v. 31, p. 273-284. DOI 10.1080/02757540.2014.950567. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479720302395>. Acesso em: 11 jan. 2023.

TEIXEIRA, P.C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. **Manual de métodos de análise de solo**. 3ª ed. Brasília: Embrapa, 2017.

TRIASI, M.; MONTUORI, P.; PROVVISIERO, D. P.; DE ROSA, E.; DI DUCA, F.; SARNACCHIARO, P. E.; DÍEZ, S. Occurrence and spatial-temporal distribution of atrazine and its metabolites in the aquatic environment of the volturno river estuary, southern Italy. **Science Of The Total Environment**. 2022. v. 803. DOI 10.1016/j.scitotenv.2021.149972. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/34482142>. Acesso em: 11 jan. 2023.

UDIKOVIĆ-KOLIĆ, N.; DEVERS- LAMRANI, M.; PETRIĆ, I.; HRŠAK, D.; MARTINLAURENT, F. Evidence for taxonomic and functional drift of an atrazine-degrading culture in response to high atrazine input. **Applied Microbiology and Biotechnology**. 2011. v. 90, p. 1547-1554. DOI 10.1007/s00253-011-3198-2. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00253-011-3198-2>. Acesso em: 15 jan. 2023.

UDIKOVIĆ-KOLIĆ, N.; SCOTT, C.; MARTIN-LAURENT, F. Evolution of atrazine-degrading capabilities in the environment. **Applied Microbiology and Biotechnology**. 2012. v. 96, p. 1175-1189. DOI 10.1007/s00253-012-4495-0. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00253-012-4495-0>. Acesso em: 11 jan. 2023.

URSELER, N.; BACHETTI, R.; BIOLÉ, F.; MORGANTE, V.; E MORGANTE, C. Atrazine pollution in groundwater and raw bovine milk: water quality, bioaccumulation and human risk assessment. **Science of the total environment**. 2022. v. 852. DOI 10.1016/j.scitotenv.2022.158498. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969722055978?via%3Di> huz. Acesso em: 12 jan. 2023.

USEPA. Interim reregistration eligibility decision for Atrazine. **United States Environmental Protection Agency**. Washington, D.C. 285, 2003.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Pesticides**. 2020. Disponível em: <http://www.epa.gov/pesticides/about/index.htm>. Acesso em: 7 jan 2023.

USMAN, M.; TASCONE, O.; FAURE, P.; HANNA, K. Chemical oxidation of hexachlorocyclohexanes (hchs) in contaminated soils. **Science Of The Total Environment**. 2014. v. 476, p. 434-439. DOI 10.1016/j.scitotenv.2014.01.027. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969714000369>. Acesso em: 11 jan. 2023.

VIEIRA, K. C.; SILVA, C. T.; SILVA, M. M. D.; E COSTA, A. S. V. D. Potential for environmental contamination of herbicides used in corn, soy and sugar cane cultures. **Research, society and development**. 2020. v. 9. DOI: 10.33448/rsd-v9i9.7442. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/7442>. Acesso em: 15 jan. 2023.

VONBERG, D.; HOFMANN, D.; VANDERBORGHT, J.; LELICKENS, A.; KEOPPCHEM, S.; PUTZ, T.; BURAUER, P. E.; VEREECKEN, H. Atrazine soil core residue € analysis from an agricultural field 21 years after its ban. **Journal of environmental quality**. 2014. v. 43, p. 1450–1459. DOI 10.2134/jeq2013.12.0497. Disponível em:

<https://access.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.2134/jeq2013.12.0497>. Acesso em: 11 jan. 2023.

WALTRICK, P. C.; MACHADO, M. A. M.; DIECKOW, J.; DE OLIVEIRA, D. Estimate of rainfall erosivity in Parana, Brazil, by the pluviometry method: updating with data from 1986 to 2008. **R. Bras. Ci. Solo**. 2018. v. 39, p. 256–267. DOI 10.1590/01000683rbc20150147. Disponível em: <https://www.rbcjournal.org/article/estimate-of-rainfall-erosivity-in-parana-brazil-by-the-pluviometry-method-updating-with-data-from-1986-to-2008>. Acesso em: 15 jan. 2023.

WANG, F.; YANG, Q.-W.; ZHAO, W.-J.; DU, Q.-Y.; CHANG, Z.-J. Effects of short-time exposure to atrazine on mirna expression profiles in the gonad of common carp (*Cyprinus carpio*). **Bmc Genom**. 2019. v. 20, 587 p. DOI 10.1186/s12864-019-5896-6. Disponível em: <https://bmccgenomics.biomedcentral.com/articles/10.1186/s12864-019-5896-6>. Acesso em: 12 jan. 2023.

WANG, X.; WANG, Y.; CHEN, N.; SHI, Y.; E ZHANG, L. Pyrite enables persulfate activation for efficient atrazine degradation. **Chemosphere**. 2020. v. 244. DOI

10.1016/j.chemosphere.2019.125568. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653519328085>. Acesso em: 11 jan. 2023.

WENNECK, G.; SAATH, R.; REZENDE, R.; ANDRADE GONÇALVES, A.; LOURENÇO DE FREITAS, P. Estado nutricional da soja em diferentes sistemas de sucessão agrícola no Centro-Oeste do Paraná, Brasil. **Jornal De Nutrição De Plantas**. 2021. v. 1, p. 1-9. DOI 10.1080/01904167.2022.2058544. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/01904167.2022.2058544>. Acesso em: 12 jan. 2023.

XING, H.; WANG, C.; WU, H.; CHEN, D.; LI, S.; XU, S. Effects of atrazine and chlorpyrifos on dna methylation in the brain and gonad of the common carp. **Comp. Biochem. Physiol. Part C Toxicol. Pharmacol.** 2015. v. 168, p. 11–19. DOI 10.1016/j.cbpc.2014.11.002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1532045614001410>. Acesso em: 11 jan. 2023.

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**. 2020. v. 32, p. 1-10. DOI 10.1186/s12302-020-00303-y. Disponível em: <https://enveurope.springeropen.com/articles/10.1186/s12302-020-00303-y>. Acesso em: 10 jan. 2023.

ZIKANKUBA, V. L.; MWANYIKA, G.; NTWENYA, J. E.; JAMES, A. Pesticide regulations and their malpractice implications on food and environment safety. **Cogent. Food. Agric.** 2019. v. 5. DOI 10.1080/23311932.2019.1601544. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/23311932.2019.1601544>. Acesso em: 09 jan. 2023.

ZIMDAHL, L. R. **Introduction to chemical weed control**. Fundamentals of weed science, 5^a ed. Academic Press, New York: 2018. p. 391-416.

ANEXO I - VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO DESENVOLVIDO PARA DETERMINAÇÃO DE ATRAZINA

1- Parâmetros analíticos para validação do método

1.1 LINEARIDADE

Segundo a Resolução nº 899 da ANVISA (BRASIL, 2003), recomenda-se que a linearidade seja determinada pela análise de, no mínimo, cinco concentrações distintas. Para tal foram preparadas concentrações crescentes de atrazina em água ultrapura (tipo I) nas concentrações: 0,39, 0,78, 1,56, 3,13, 6,25, 12,50, 25,00 e 50,00 mg L⁻¹. Tais soluções foram levadas ao UPLC-DAD para determinação da resposta analítica. Os resultados constam na Tabela 1 e Figura 1.

Tabela 1 - Absorbância média de Atrazina para a geração da curva de referência analítica.

----- Atrazina -----			
Concentração (mg L ⁻¹)	Absorbância média (mAU min ⁻¹)	Concentração (mg L ⁻¹)	Absorbância média (mAU min ⁻¹)
0,39	1,444±0,044	6,25	23,048±0,321
0,78	2,981±0,064	12,50	45,138±3,585
1,56	5,805±0,076	25,00	90,322±2,337
3,13	11,428±0,285	50,00	177,373±6,369

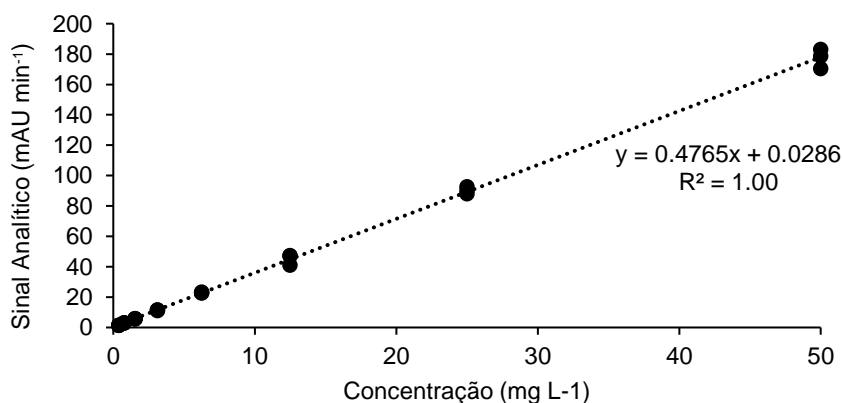


Figura 1 - Curva de referência analítica de atrazina.

A Resolução nº 899 da ANVISA (BRASIL, 2003), menciona que o critério mínimo aceitável para R^2 (coeficiente de determinação) é de 0,99, sendo os resultados obtidos satisfatórios quanto a este quesito no intervalo linear de 0,39 mg/L a 50 mg/L.

1.2 PRECISÃO

Segundo ANVISA (BRASIL, 2003), precisão é a avaliação da proximidade dos resultados obtidos em uma série de medidas de uma amostragem múltipla de uma mesma amostra. Esta é considerada em três níveis: precisão intracorrída (repetibilidade), precisão intercorrídas (precisão intermediária) e precisão interlaboratorial (reprodutibilidade).

Durante o estágio foram realizadas a precisão intracorrída e precisão intercorrídas, com intervalo de tempo de sete dias entre determinações e alternância de operadores entre as avaliações.

Desta forma, em concordância com a Resolução nº 899 (BRASIL, 2003), para a presente validação foram preparadas concentrações de atrazina (0,39, 0,78, 1,56, 3,13, 6,25, 12,50, 25,00 e 50,00 mg L⁻¹), com três repetições para cada concentração. Os resultados são apresentados na Tabela 2 e Figuras 2 e 3.

A precisão de um método analítico pode ser expressa como o desvio padrão relativo (DPR) ou coeficiente de variação (CV%) de uma série de medidas, seguindo a Equação 1. A Tabela 2 traz o valor de DPR para cada ponto de concentração da curva.

$$DPR = \frac{DP}{CMD} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

onde: *DP* é o desvio padrão e; *CMD* a concentração média determinada.

Tabela 2 - Ensaios de precisão intracorrída e intercorrídas para atrazina.

Precisão intracorrída (repetibilidade)				
Atrazina (mg L ⁻¹)	Rep. 1 Absorbância (mAU min ⁻¹)	Rep. 2 Absorbância (mAU min ⁻¹)	Rep. 3 Absorbância (mAU min ⁻¹)	DPR (%)
0,39	1,394	1,467	1,472	3,01
0,78	2,907	3,019	3,017	2,15
1,56	5,722	5,823	5,871	1,31
3,13	11,098	11,602	11,582	2,50
6,25	22,927	23,412	22,806	1,39
12,50	41,001	47,336	47,007	7,94
25,00	88,042	92,713	90,212	2,59
50,00	170,486	178,583	183,051	3,59
Precisão intercorrídas (precisão intermediária)				
Atrazina (mg L ⁻¹)	Rep. 1 Absorbância (mAU min ⁻¹)	Rep. 2 Absorbância (mAU min ⁻¹)	Rep. 3 Absorbância (mAU min ⁻¹)	DPR (%)
0,39	1,329	1,393	1,407	3,00
0,78	2,964	2,981	2,995	0,52
1,56	5,866	5,896	5,911	0,39
3,13	11,624	11,649	11,678	0,23
6,25	23,629	23,766	23,785	0,52
12,50	47,930	48,157	48,332	0,42
25,00	98,817	99,439	100,068	0,63

50,00 191,909 193,907 195,148 0,84

onde: *DPR*: desvio padrão relativo.

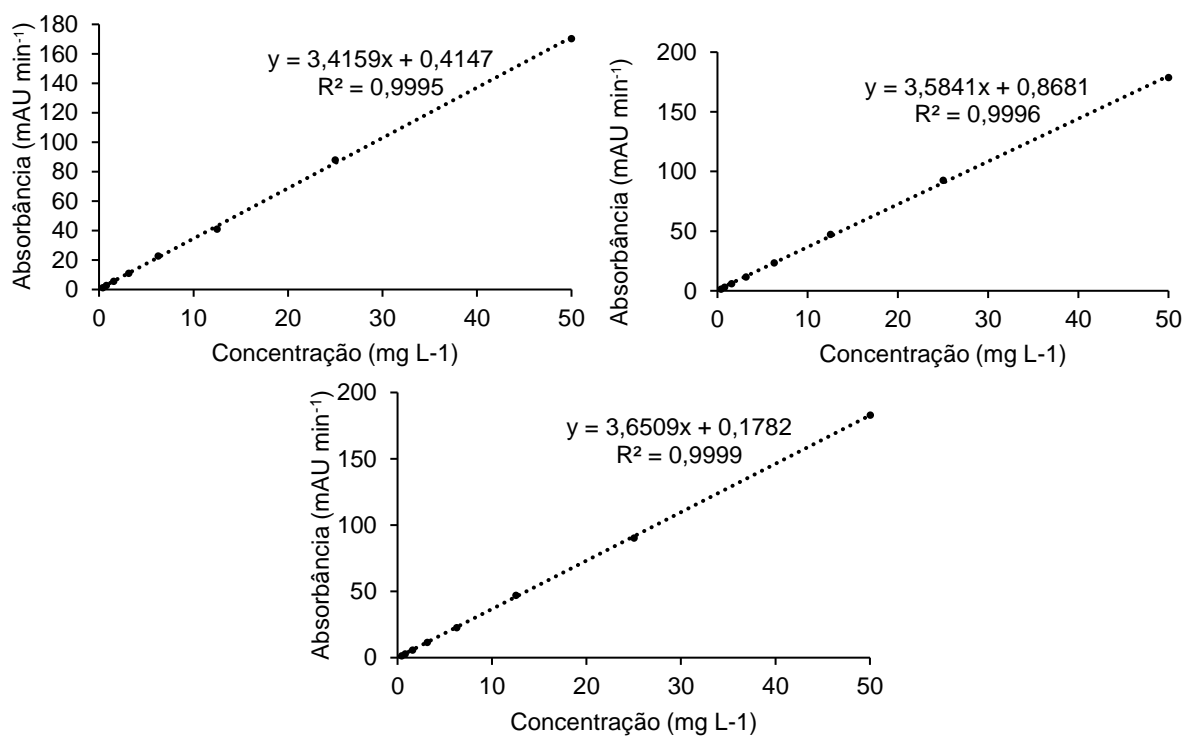


Figura 2 - Ensaio de precisão intracorrida (repetibilidade) para atrazina referente a curva de referência analítica.

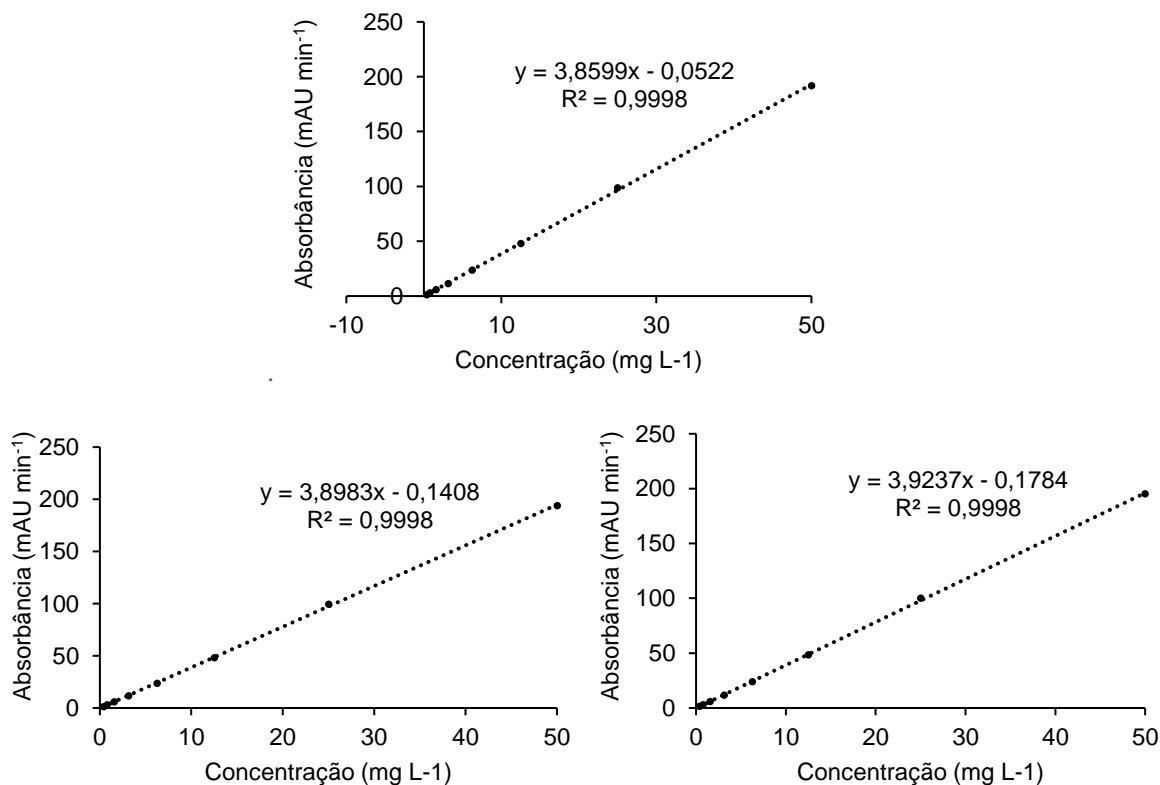


Figura 3 - Ensaio de precisão intercorrida (precisão intermediária) para atrazina referente a curva de referência analítica.

Observa-se que as curvas de referência analítica apresentam boa linearidade, com valores de R^2 superiores ou iguais a 0,99, ou seja, em conformidade com a Resolução nº 899 da ANVISA.

1.3 EXATIDÃO

Foram construídas três curvas analíticas para a avaliação da exatidão do método, conforme gráficos já supracitados, obtendo-se os seguintes valores para exatidão do método.

A exatidão do método proposto à curva de referência analítica para atrazina é de 94,61 %. A Tabela 3 traz as concentrações teóricas e as concentrações experimentais a partir da Equação 2 referente ao Y regredido.

$$Y = bx + a \quad (\text{Equação 2})$$

onde: Y é a concentração experimental (mg L^{-1}); b é o coeficiente angular obtido a partir da inclinação na reta linear (1,0027); x é a concentração teórica (mg L^{-1}) e; a é o coeficiente linear obtido a partir da interceptação na reta linear (-0,0037).

Tabela 3 - Concentração teórica e experimental de atrazina a partir de Y regredido.

----- Atrazina -----			
Concentração Teórica (mg L^{-1})	Concentração Experimental (mg L^{-1})	Concentração Teórica (mg L^{-1})	Concentração Experimental (mg L^{-1})
0,39	0,270±0,120	6,25	6,355±0,105
0,78	0,703±0,077	12,50	12,577±0,077
1,56	1,498±0,062	25,00	25,304±0,304
3,13	3,082±0,048	50,00	49,823±0,177

1.4 LIMITE DE DETECÇÃO (LD)

O limite de detecção é a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, porém não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas.

Segundo a Resolução nº 899 da ANVISA (BRASIL, 2003), para métodos instrumentais, tais como UPLC, a estimativa do limite de detecção pode ser feita com

base na relação de três vezes o ruído da linha de base, ou ainda determinado pela Equação 2.

$$LD = \frac{DP_a \times 3}{IC} \quad (\text{Equação 3})$$

onde: DP_a é o desvio padrão do intercepto com o eixo do Y de, no mínimo, três curvas de calibração construídas contendo concentrações do analito próximas ao suposto limite de quantificação. Este desvio padrão pode ainda ser obtido a partir da curva de calibração proveniente da análise de um número apropriado de amostras do branco; IC é a inclinação da curva de calibração.

Com relação as curvas de referência analítica para o método proposto para atrazina o LD é de 0,030 mg L⁻¹.

1.5 LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LQ)

O limite de quantificação refere-se a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas. Seu valor pode ser obtido pela Equação 4.

$$LQ = \frac{DP_a \times 10}{IC} \quad (\text{Equação 4})$$

onde: DP_a é o desvio padrão do intercepto com o eixo do Y de, no mínimo, três curvas de calibração construídas contendo concentrações do analito próximas ao suposto limite de quantificação. Este desvio padrão pode ainda ser obtido a partir da curva de calibração proveniente da análise de um número apropriado de amostras do branco; IC é a inclinação da curva de calibração.

Com relação as curvas de referência analítica para o método proposto para atrazina o LQ é de 0,091 mg L⁻¹.

1.6 ROBUSTEZ

Para avaliação da robustez do método proposto, variou-se a composição e o fluxo da fase móvel e a temperatura do forno. Desta forma, as seguintes alterações foram provocadas ao método:

- A composição de água ultrapura e acetonitrila passou para 30:70;
- O fluxo da fase móvel passou para 0,98 mL min⁻¹;
- A temperatura do forno passou para 23 °C.

Após estas alterações, foi realizada determinação em triplicata da concentração do analito em amostra de 25 mg L⁻¹, cujos resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Ensaio de robustez para o método proposto para atrazina.

Repetições	Absorbância (mAU min ⁻¹) Atrazina Alteração do método	Absorbância (mAU min ⁻¹) Atrazina Sem alteração	Desvio
1	87,228	88,042	0,576
2	97,228	92,713	3,192
3	96,629	90,212	4,538
Desvio	5,609	2,337	-

Observa-se que mesmo com a alteração do método na composição da fase móvel, além da temperatura do forno, os desvios obtidos para as concentrações são pouco significativos.

CAPÍTULO IV – DISTRIBUIÇÃO AMBIENTAL DO INSETICIDA TIAMETOXAM EM LAVOURA DE MILHO (*Zea mays* L.) CULTIVADO EM SUCESSÃO DE CULTURAS: ESTUDOS EM LISÍMETRO DE DRENAGEM E LABORATÓRIO

RESUMO

O inseticida tiametoxam (TIA) é utilizado no controle de insetos no sistema de sucessão de culturas soja e milho. As alterações climáticas e as interações específicas entre as propriedades de cada molécula pesticida e características de solo e cultivo, evidenciam a necessidade de estudos com o objetivo de avaliar a destinação ambiental de contaminantes e possibilidade de danos ao meio ambiente nestas condições. Diante disso, foi conduzido estudo de campo em lisímetro de percolação com uma amostra indeformada de solo (1 m³), com o objetivo de avaliar a mobilidade de TIA, por meio de determinação do pesticida em amostras de escoamento superficial e percolação em um Latossolo Vermelho cultivado com soja e milho em sucessão. A mobilidade do pesticida foi avaliada sob condição de precipitação simulada intensa (150 mm h⁻¹), realizadas 24 e 48 h após a aplicação, utilizando-se a dose recomendada (recomendação técnica) do pesticida durante o ano agrícola (2020/2021). Em laboratório foram realizados estudos de sorção e dissipação da molécula. As quantificações de TIA foram realizadas por cromatografia líquida (UPLC-DAD). As isotermas de Freundlich foram ajustadas adequadamente para descrever a sorção de TIA. Os valores de K_f obtidos variaram entre 0,587 e 1,385 para TIA. O teor de matéria orgânica do solo e alteração das temperaturas pouco interferem na capacidade sortiva. Os valores de 1/n próximos a 1 sugerem irreversibilidade do processo sortivo entre TIA e as amostras de solo calcinado e não-calcinado. Os resultados sugerem que a possibilidade de contaminação de águas superficiais ou subterrâneas é baixa quando a pulverização do inseticida é realizada de acordo com as recomendações agrônômicas, mesmo em condição de precipitação intensa 24 e 48 h após a aplicação do pesticida. Ao final do ciclo da cultura do milho não foi detectado TIA em amostras de escoamento superficial, percolado, planta ou solo. Não foi verificada possibilidade de contaminação de águas superficiais ou subterrâneas em valores acima do limite de quantificação (LQ), entretanto a contaminação em baixas concentrações do inseticida (<LQ) e seus metabólitos não pode ser desconsiderada, especialmente associado aos sedimentos oriundos da perda de solo.

Palavras-chave: Neonicotinóides; contaminação; sorção; dissipação.

ABSTRACT

The insecticide thiamethoxam (TIA) is used to control insects in the soybean and corn succession system. Climate change and the specific interactions between the properties of each pesticide molecule and soil and crop characteristics, highlight the need for studies with the objective of evaluating the environmental destination of contaminants and the possibility of damage to the environment under these conditions. In view of this, a field study was carried out in a percolation lysimeter with an undisturbed soil sample (1 m³), with the objective of evaluating the mobility of TIA, through determination of the pesticide in samples of surface runoff and percolation in a cultivated Rhodic Ferralsol with soy and corn in succession. Pesticide mobility was evaluated under conditions of intense simulated precipitation (150 mm h⁻¹), carried out 24 and 48h after application, using the recommended dose (technical recommendation) of the pesticide during the agricultural year (2020/2021). In the laboratory, sorption and dissipation studies of the molecule were carried out. TIA quantifications were performed by liquid chromatography (UPLC-DAD). Freundlich isotherms were adequately adjusted to describe TIA sorption. The K_f values obtained ranged from 0.587 to 1.385 for TIA. The organic matter content of the soil and the alteration of temperatures little interfere in the sorptive capacity. The values of 1/n close to 1 suggest irreversibility of the sorptive process between TIA and the samples of calcined and non-calcined soil. The results suggest that the possibility of contamination of surface or groundwater is low when the spraying of the insecticide is carried out according to agronomic recommendations, even in conditions of intense precipitation 24 and 48 h after the application of the pesticide. At the end of the corn crop cycle, TIA was not detected in samples of surface runoff, percolated, plant or soil. There was no possibility of contamination of surface or groundwater in values above the limit of quantification (LQ), however contamination at low concentrations of the insecticide (<LQ) and its metabolites cannot be disregarded, especially associated with sediments from soil loss.

Keywords: Neonicotinoids; contamination; adsorption; dissipation.

1 INTRODUÇÃO

O tiametoxam [3-(2-cloro-1,3-tiazol-5-ilmetil)-5-metil-1,3,5-oxadiazina-4-ilideno(nitro)amina] do grupo químico dos neonicotinóides é um inseticida recomendado e amplamente utilizados no controle de pragas nos sistemas agrícolas de regiões tropicais (FAOSTAT, 2022). No entanto sua utilização gera preocupação séria em relação aos negativos efeitos ambientais e de saúde humana (REN et al., 2020; LOPES-FERREIRA et al., 2022). Em função do crescimento populacional e maior demanda na produção de alimentos (SADOWSKI e BAER-NAWROCKA, 2018) a utilização destas moléculas persiste em grande parte do mundo, de maneira que sua dinâmica ambiental precisa ser melhor entendida, em especial em regiões tropicais agrícolas mais sujeitas às intempéries ocasionadas por mudanças climáticas.

O TIA é um inseticida utilizado no controle de tripes, lagarta e percevejo na cultura do milho, sendo também pulverizado em cultivos de sorgo, feijão, soja e trigo (MAPA, 2016), e amplamente utilizado no tratamento de sementes em todo o mundo (TOOKER; DOUGLAS; KRUPKE, 2017).

A utilização destas moléculas pode contribuir para contaminação ambiental, afetando de forma direta ou indireta ecossistemas e espécies não-alvo, incluindo humanos (CHEN et al., 2015; ZIKANKUBA et al., 2019). Recentemente, Souza et al. (2020) realizaram um levantamento de dados relacionados a contaminação hídrica por defensivos agrícolas. Dentre os principais inseticidas detectados em águas superficiais no mundo, aproximadamente 66% são organofosforados e 27% neonicotinóides, sendo detectados em mais de 90% das amostras.

O TIA é o neonicotinóide que apresenta a maior solubilidade em água de sua família química, isto é, 4.100 mg L⁻¹. Além disso, o TIA apresenta baixo coeficiente de sorção ao solo, com K_{oc} variando entre 32 e 35 mL g⁻¹ em função de características edáficas, valores de K_d entre 2,37 e 5,30 mL g⁻¹ (WEBER et al., 2009; IUPAC, 2018) e meia-vida de até 229 dias (MAIN et al., 2014). De maneira geral os inseticidas deste grupo químico têm baixa tendência a sorver às partículas do solo (KURWADKAR et al., 2013), o que significa que apresentam alto potencial de contaminação de recursos hídricos (BASLEY e GOULSON, 2018). De acordo com estudo realizado por Schaafsma et al. (2015) avaliando amostras obtidas dentro e no perímetro de campos de milho no Sudoeste de Ontário foi constatada a presença de resíduos de TIA (média = 0,00112 mg L⁻¹; máximo = 0,0165 mg L⁻¹) em 98,7% das amostras. Em outra

pesquisa desenvolvida por Hladik et al. 2014 em córregos próximos a campos de produção de milho e soja foram detectados níveis médios de 0,085 mg L⁻¹ de TIA.

Diversos estudos relatam os impactos da exposição humana a esta e outras classes de inseticidas. Wang et al. (2014), avaliaram a associação entre a exposição ambiental a inseticidas e risco de doença de Parkinson, confirmando que a exposição em residências e locais de trabalho podem potencializar o desenvolvimento da doença. Outros efeitos importantes também são reportados pela literatura médica. Trabalhos desenvolvidos por Miranda-Contreras et al. (2013) e Aguilar-Garduño et al. (2013) mostraram impactos significativos sobre o sistema reprodutor masculino, demonstrando diminuição significativa dos parâmetros do sêmen, com redução da concentração e vitalidade espermática. A utilização de neonicotinóides também é uma grande ameaça ao meio ambiente e diversos organismos vivos (CARVALHO, 2017) e a exposição a baixas concentrações de forma repetida tem sido associada a vários distúrbios de saúde humana (ABREU-VILLAÇA e LEVIN, 2017; PARKER et al., 2017; WEE et al., 2019; YIN et al., 2020; EI-NAHHAL e EI-NAHHAL, 2021), dentre eles toxicidade no sistema respiratório (PANDIT et al., 2016), hiperglicemia (KHALIL et al., 2017), genotoxicidade (STIVAKTAKIS et al., 2016), complicações endócrinas (PANDEY e MOHANTY, 2015) e obesidade (PARK et al., 2013).

Nos últimos anos o território brasileiro tem sido impactado pelo fenômeno climático La Niña. De acordo com Mondal et al. (2016) as mudanças climáticas podem alterar os padrões de chuva. Segundo Grimm (2018), fenômenos como “La Nina” e “El Niño”, são a principal fonte de variação climática na América do Sul e têm sido associados a eventos extremos de chuvas, inundações e secas em várias partes do continente (WAHIDUZZAMAN et al., 2022; FERNANDES e GRIM, 2022). Em função das mudanças climáticas, em regiões de clima tropical como o Brasil, a temperatura e os eventos de chuva extrema aumentarão mais significativamente do que em muitas outras regiões do mundo (ALVES et al., 2020; MONDAL et al., 2016; HEGERL et al., 2004). Com o aumento da frequência de chuvas intensas torna-se necessário a condução de estudos que avaliem a dinâmica de defensivos agrícolas perigosos nestas possíveis condições.

No Brasil a soja e o milho são as principais plantas cultivadas, o que torna o país o atual maior produtor de soja e segundo maior produtor de milho do planeta (FAOSTAT, 2022). Nos anos de 1970 houve o início da utilização do sistema de plantio

direto que foi amplamente adotado no território nacional (BRIEDIS et al., 2020; FUENTES-LLANILLO et al., 2021) de forma intensiva e em extensas áreas da produção (KUCHLER et al., 2022). Em função das condições edafoclimáticas brasileiras, uma prática bastante comum é a realização da sucessão de culturas, sendo normalmente cultivada a soja na primeira safra e milho na segunda safra. De acordo com Amadori et al. (2022) e Wenneck et al. (2022) o manejo cultural adotado exerce influência sobre características edáficas do local de cultivo, sendo assim, estas alterações podem também interferir no destino ambiental de moléculas pesticidas pulverizadas neste sistema.

O risco de contaminação da água por defensivos agrícolas é estudado há muito tempo e pode ser modelado considerando-se algumas de suas propriedades físico-químicas (GUS, 1989; GOSS, 1992) e sua relação com os atributos físicos e químicos do solo (NICHOLLS, 1988; FLURY, 1996). No entanto esses modelos apresentam limitações e novas pesquisas podem ser realizadas com a utilização de dispositivos específicos, como os lisímetros para melhor entendimento da dinâmica destes compostos. Lisímetros são comumente empregados para estimar a mobilidade de nutrientes e pesticidas em solos agrícolas (BERGSTRÖM, 1990; WINTON e WEBER, 1996). Recentemente grande parte dos trabalhos realizados desta forma são conduzidos com o objetivo de verificar a dinâmica de moléculas herbicidas, especialmente glifosato e seus metabólitos (QUEIROZ et al., 2011; MILAN et al., 2022) e atrazina (TORRENTÓ et al., 2015), no entanto, são raros os estudos com lisímetros para avaliação da dinâmica ambiental de inseticidas.

Diante disso, nosso estudo tem o objetivo de responder às seguintes questões: 1) o teor de matéria orgânica do solo é o principal responsável pela retenção de TIA? 2) a distribuição do inseticida nas matrizes ambientais é afetada pelas plantas cultivada e sistema de manejo (sucessão de culturas)? 3) condições tropicais (como chuvas de alta intensidade e altas temperaturas) podem afetar as perdas por escoamento superficial e lixiviação? e 4) Chuvas de alta intensidade 24 e 48 h após a pulverização podem promover perdas significativas desta molécula por escoamento superficial ou lixiviação, com possibilidade de comprometer recursos hídricos? Assim, o presente estudo teve como objetivo i) avaliar o papel da matéria orgânica do solo na retenção de TIA em Latossolo Vermelho; ii) avaliar a mobilidade do inseticida após pulverização de acordo com as recomendações técnicas e simulações de chuva

intensa em milho cultivados em sucessão; iii) determinar a possível influência da sucessão de culturas (soja e milho) na dinâmica ambiental de TIA; iv) avaliar o efeito erosivo de chuvas de extrema intensidade na culturas do milho, avaliando parâmetros físicos e químicos associados a perda do pesticida (TIA); e v) determinar as possíveis relações entre o manejo utilizado e a mobilidade de inseticidas em escoamento superficial e água lixiviada, visando melhorar as recomendações agrônômicas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 ESTUDO DE CAMPO

O estudo de campo foi desenvolvido com a utilização de um lisímetro de percolação, instalado 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 climáticos do período de estudo 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.

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. Sobre o lisímetro, foi instalado simulador de chuva, o qual permitiu o controle da intensidade da precipitação (Figura 1).

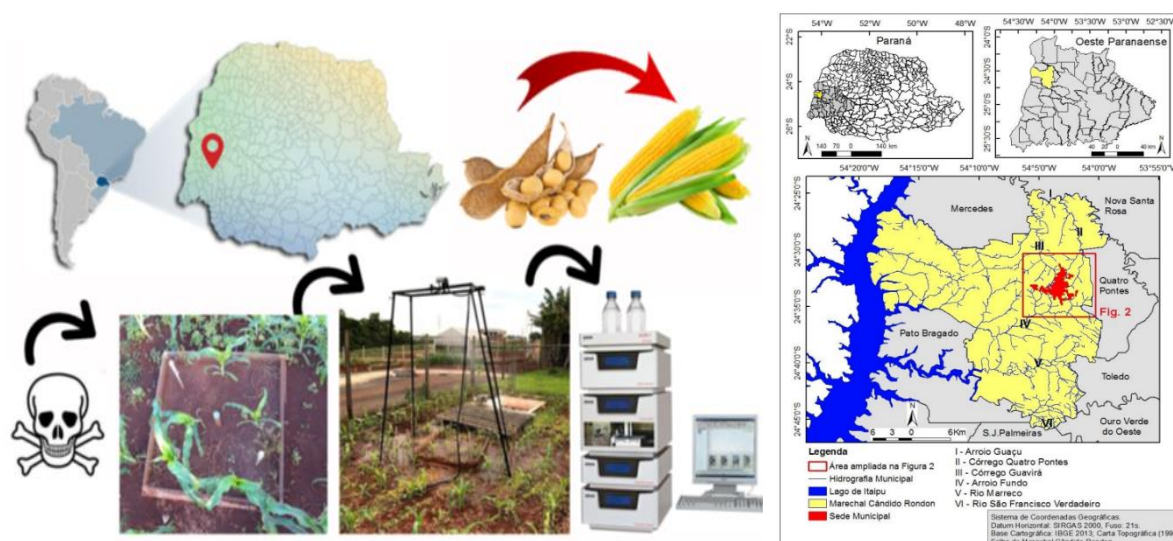


Figura 1 – Representação do estudo e localização da área, inserido na unidade hidrográfica Paraná III Marechal Cândido Rondon, Paraná, Brasil. Fonte: O autor, 2023. Adaptado: Fernandez (2016); Calzavara (2015).

Para determinação das características químicas e física 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).

Por se tratar de um estudo com objetivo ambiental, o trabalho foi conduzido durante um ano agrícola (2020/2021), com a condução de uma safra de milho cultivado após a cultura da soja, inserido no sistema de sucessão de culturas. Foi realizada a semeadura do híbrido simples de milho NS 50 PRO2, material com característica precoce. As sementes foram distribuídas na profundidade de 3-5 cm, adotando espaçamento entre linhas de 50 cm e com densidade de 65.000 plantas ha⁻¹. O estudo foi desenvolvido entre 19 de fevereiro de 2021 a 21 de junho de 2021, sendo utilizado o sistema de plantio direto em uma área de 37 m². Na Figura 2 é apresentada a sequência dos estudos com distintas culturas cultivadas no local.

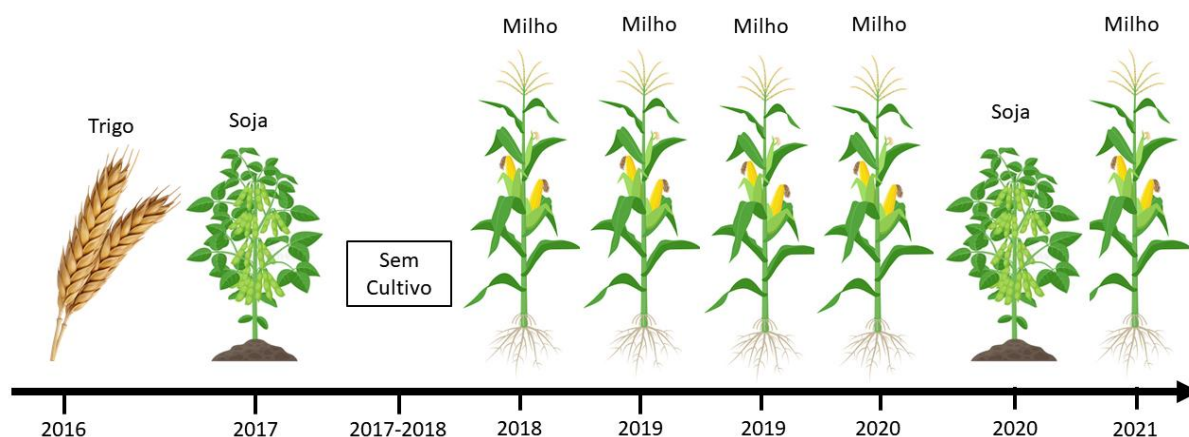


Figura 2 - Histórico de plantas cultivadas na área de condução do estudo. Fonte: O autor, 2023.

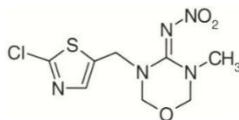
2.2 APLICAÇÃO E AMOSTRAGEM

A pulverização do pesticida foi realizada de acordo com as recomendações agrônômica e bula para a cultura. Após inserida a cultura do milho, foi aplicado o produto comercial *Engeo Pleno*TM inseticida sistêmico de contato e ingestão pertencente aos grupos químicos neonicotinóides e piretróides tipo de formulação mistura de suspensão de encapsulado (CS) e suspensão concentrada (SC) (ZC), que possui concentração de (14,1 % m/v) do ingrediente ativo (tiametoxam) e (10,6 % m/v) do ingrediente ativo (lambda-cialotrina). As características físicas de químicas do TIA são apresentadas na Tabela 1.

Após a emergência da cultura foi realizada uma aplicação em área total (37m²) de maneira homogênea com pulverizador manual costal, sem utilização de CO₂, sendo utilizada a dose de 0,25 L ha⁻¹ do produto comercial, conforme recomendação de uso para a cultura. A aplicação foi realizada 17 dias após a emergência (DAE) do milho (Figura 3 e Tabela 2).

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

Nome comum	Tiametoxam^[b]
Classe Química	Neonicotinóides ^[b]
Nomes Químicos IUPAC	3-(2-chloro-1,3-thiazol-5-ylmethyl)-5-methyl-1,3,5-oxadiazinan-4-ylidene(nitro)amine
Fórmula molecular	C ₈ H ₁₀ ClN ₅ O ₃ S
Massa molecular relativa	291,71
Nomes comerciais	<i>Actara, Adage, Engeo Pleno</i>

Estrutura

Propriedades físicas e químicas	
Pressão de vapor	5,47 x 10 ⁻³ Pa (30,02 °C) ^[b]
Ponto de fusão	139,1 °C ^[b]
Solubilidade (água)	4,1 g/L (25 °C) ^[b]
Coefficiente de partição octanol-água	- 0,13 (25 °C) ^[b]
a pH 7, 20 ° C (log K _{ow})	
Constante da lei de Henry a 25°	2,12 x 10 ⁻⁴ Pa (25°)
Coefficiente de sorção do solo (K_{oc})	68,4
Tempo de meia vida (DT₅₀) solo	1,3 dias ^[b]
Tempo de meia vida (DT₅₀) à	7,9 - 39 dias ^[b]
hidrólise	
Testes de identificação	CLAE e CG ^[c]
GUS^[1]	1,92 (Faixa de transição)
GOSS Água^[2]	Baixo Potencial
GOSS Sedimentos^[3]	Baixo Potencial

Onde: Clae: Cromatografia líquida de alta eficiência. CG: Cromatografia gasosa. Classificação quanto ao Índice de GUS^[1] (Águas subterrâneas); Metodologia Goss (Águas superficiais) 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].

Foram realizadas simulações de chuva 24 e 48 h após a pulverização do pesticida (18 e 19 DAE) e uma simulação residual 76 dias após a pulverização (93 DAE). Estas chuvas correspondem a eventos pluviométricos de intensidade muito elevada (150 mm h⁻¹), cuja frequência de ocorrência é muito baixa, de acordo com os dados meteorológicos do local de estudo. Cada simulação de chuva teve a duração de 60 min. As amostras de escoamento superficial e percolado foram coletadas em intervalos de 5 min. 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) (Tabela 2).

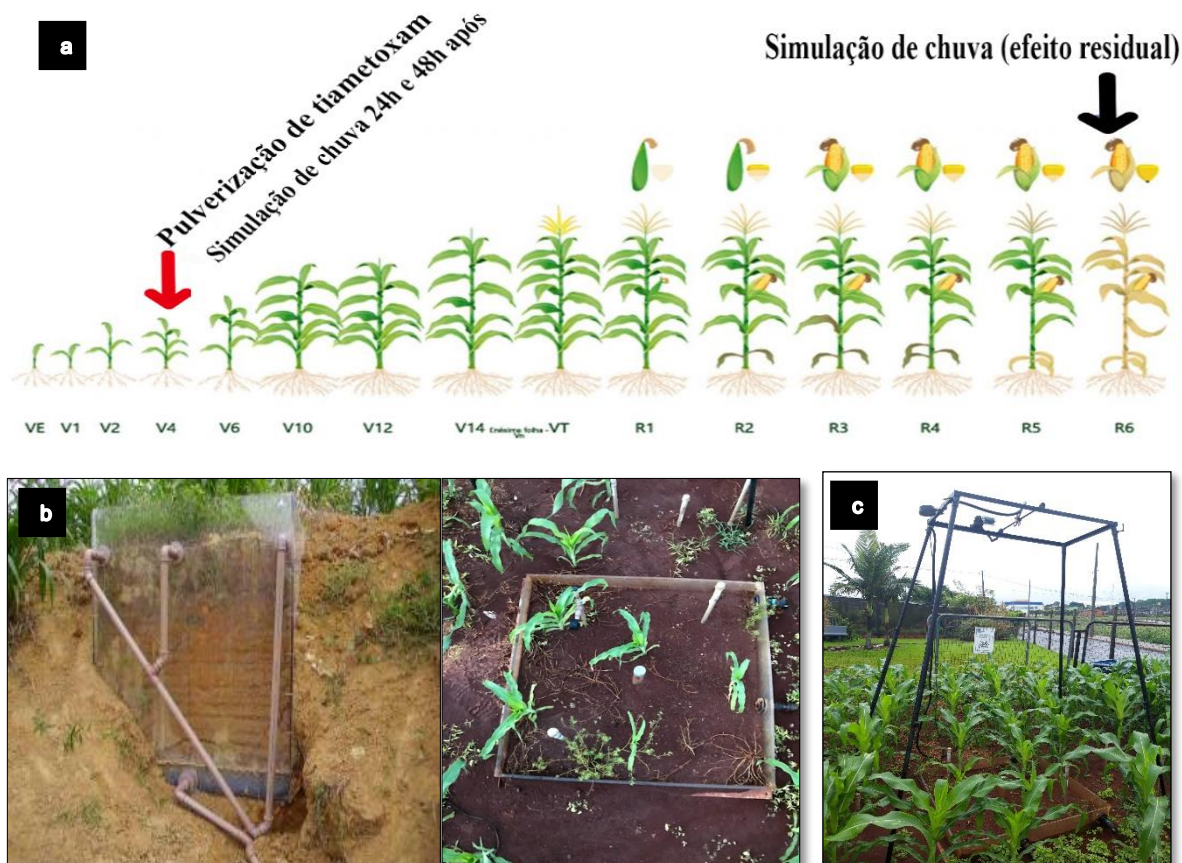


Figura 3 - Ilustração da pulverização do inseticida e as simulações de chuva realizadas (a); lisímetro (b); simulador de chuva (c). Fonte: O autor, 2023.

Nota: *As simulações de chuva duraram 60 minutos e foram obtidas amostras de escoamento superficial e percolado em intervalos de 5 minutos. Esta figura representa a pulverização TIA na safra de milho e simulações de chuva realizadas de fevereiro de 2021 a junho de 2021.

Tabela 2 - Aplicação de tiametoxam, amostragem de escoamento superficial e percolado.

Pesticida	DAE	Pulverização	Simulações de chuva*	
TIA – milho	17	1ª Aplicação	24 horas após	48 horas após
Fev/2021 – Jun/2021	Última semana (93 DAE)	Sem aplicação	24 horas antes da colheita	-

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. 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 de intensidade 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 m² de área superficial de coleta e 0,10 m de altura.

A amostragem de solo realizada após a pulverização e simulações de chuva foi obtida de forma aleatória com utilização de trado holandês, na área do entorno ao lisímetro (37 m²) para não mobilizar solo no interior do equipamento (1 m²). As amostras de plantas foram obtidas na área externa ao lisímetro (37 m²) de forma aleatória, coletando a parte central de folhas do terço média da planta. Após simulação de chuva residual (93 DAE), foi realizada amostragem de plantas 24 h após a simulação, de igual maneira, na área externa ao lisímetro (37 m²) de forma aleatória, coletando folhas do terço média da planta. Todas as amostras foram congeladas e posteriormente foi realizada a extração e determinação de pesticidas nas matrizes solo e planta.

2.3 ESTUDO EM LABORATÓRIO

2.3.1 *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). As curvas de retenção da água foram obtidas pelo método da câmara de pressão de Richards nas profundidades de 0-5; 10-15; 15-20; 20-40; 60-80 cm (RICHARDS, 1941; RICHARDS, 1943).

2.3.2 *Capacidade de sorção de tiametoxam em Latossolo Vermelho*

Para estimar o potencial de retenção de TIA no solo estudado e a influência da temperatura e da matéria orgânica do solo (MOS), foram realizados estudos de sorção em laboratório. Para tanto, foram estabelecidos dois tratamentos: 1) Latossolo Vermelho com teor natural de MOS de 39,64 g dm⁻³ (solo não calcinado) e 2) amostras calcinadas a 500 °C, ou seja, sem MOS (solo calcinado). Para isso, o solo previamente

amostrado na área do lisímetro foi seco em estufa com circulação forçada de ar a 105 °C por 48 horas, seguido de padronização da granulometria em peneiras 14 e 65 mesh. Após esta etapa, as subamostras foram calcinadas a 500 °C por 5 horas em mufla para obtenção do tratamento sem MOS. Os tratamentos acima foram avaliados lado a lado quanto ao equilíbrio de sorção de tiametoxam e termodinâmica. Para tanto, frascos erlenmeyer de 125 mL contendo 1 g de amostras de solo (tratamento calcinado e não calcinado) foram colocados em contato com 50 mL de TIA em concentrações crescentes de 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40 mg L⁻¹, pH ajustado para 5,0. Em seguida, os frascos foram agitados a 200 rpm por 2 horas em um sistema *Dubnoff* (Yu et al., 2020). Posteriormente, alíquotas foram retiradas, centrifugadas e filtradas, com posterior determinação de TIA residual por cromatografia líquida de ultra performance com detector por arranjo de diodos (UPLC-DAD). Finalmente, os dados obtidos foram ajustados usando os modelos empíricos não lineares de Langmuir (1918), Freundlich (1906) e Sips (Sips, 1948), apresentados nas equações 1, 2, 3 e 4. Além disso, para avaliar a influência da temperatura no processo de sorção de TIA, as isotermas descritas acima foram construídas em 15, 20, 25, 30 e 35 °C. Estes foram utilizados para estimar os parâmetros termodinâmicos ΔH° , ΔG° e ΔS° , conforme método proposto por Lima et al. (2019), apresentados nas equações 5 e 6.

$$q_e = q_{Langmuir} K_{Langmuir} \frac{C_e}{(1 + K_{Langmuir} C_e)} \quad (\text{eq. 1})$$

Sendo: C_e (mg L⁻¹): concentração no equilíbrio; q_e (mg g⁻¹): quantidade absorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente; $q_{Langmuir}$ (mg g⁻¹): capacidade máxima de adsorção do adsorvente prevista por Langmuir; $K_{Langmuir}$ (L mg⁻¹): forças de interação entre adsorvente e adsorbato; $R_{Langmuir}$ (adimensional): relativo à favorabilidade da isoterma, se $R_{Langmuir} = 0$, processo irreversível; $0 < R_{Langmuir} < 1$, adsorção favorável; $R_{Langmuir} = 1$, adsorção linear; $R_{Langmuir} > 1$, adsorção desfavorável (situação impossível, pois $K_{Langmuir}$ nunca é < 0); a : coeficiente angular do gráfico linear C_e/q_e versus C_e ; C_0 = concentração inicial.

$$R_{Langmuir} = \frac{1}{(1 + C_0 K_{Langmuir})} \quad (\text{eq. 2})$$

$$q_e = K_{Freundlich} C_e^{\frac{1}{n_{Freundlich}}} \quad (\text{eq. 3})$$

Sendo: C_e (mg L⁻¹): concentração no equilíbrio; q_e (mg g⁻¹): quantidade absorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente; $K_{Freundlich}$ [mg g⁻¹ (mg L⁻¹)^{-1/n}] é um coeficiente de distribuição, predizendo a intensidade de adsorção e a distribuição da energia e heterogeneidade dos sítios de adsorbato; $n_{Freundlich}$ (adimensional): Parâmetros de Freundlich.

$$q_e = \frac{q_{Sips} (K_{Sips} C_e)^{n_{Sips}}}{[1 + (K_{Sips} C_e)^{n_{Sips}}]} \quad (\text{eq. 4})$$

Sendo: q_e (mg g⁻¹): a quantidade absorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente; q_{Sips} (mg g⁻¹): capacidade máxima de adsorção do adsorvente prevista pelo Sips; n_{Sips} (adimensional): relacionado à heterogeneidade do material adsorvente (Sips); K_{Sips} (L mg⁻¹): constante de afinidade de adsorção

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln(K_e^{\circ}) \quad (\text{eq. 5})$$

$$\ln K_e = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (\text{eq. 6})$$

Sendo: Usando o gráfico $\ln(K_e^{\circ})$ vs. $1/T$, o intercepto é usado para calcular a variação de entropia (ΔS°), e pela inclinação, é possível calcular a variação de entalpia (ΔH°). O valor de K_e é calculado conforme (Lima et al., 2019) usando o valor de K_{Liu} ou $K_{Freundlich}$, expresso em $L \text{ mg}^{-1}$ multiplicado por 1.000.000 para converter as unidades em $L \text{ g}^{-1}$ e depois multiplicado pelo peso molecular de TIA para transformar Kg em $L \text{ mol}^{-1}$, a fim de utilizar k nos cálculos termodinâmicos. Considerando o coeficiente de atividade do adsorvato 1 e a atividade unitária do adsorvato puro 1 mol L^{-1} , a constante de equilíbrio torna-se adimensional (Lima et al., 2019).

2.3.3 Curva de dissipação de tiametoxam em Latossolo

Para realização dos estudos de dissipação em Latossolo Vermelho foi empregada solução inicial de tiametoxam na concentração 20 mg/L. Em Erlenmeyers de 125 mL, 3 g de Latossolo Vermelho (tratamentos com solo calcinado e não-calcinado) foram adicionados e misturados com 3 mL da solução de TIA de 20 mg/L, com pH ajustado a 5,0 e agitação a 200 rpm por 1 minuto. Subamostras de sobrenadante foram retiradas nos intervalos de tempo 0 (imediatamente após o processo supracitado), 24, 48, 72, 96, 120, 144 e 168 horas após aplicação de tiametoxam. O método de extração QuEChERS foi empregado para separação da TIA, sendo sua concentração residual determinada por UPLC-DAD (OKADA et al. 2017). Os resultados obtidos foram ajustados pela equação 1 e 2, que representam, respectivamente, a equação cinética de primeira-ordem e tempo de meia-vida do pesticida ($T_{1/2}$).

A fim de evitar possíveis equívocos na interpretação dos resultados experimentais, o efeito matriz também foi avaliado, isto é, o comportamento do cromatograma na matriz avaliada (solo) sem a presença de TIA. Para isso, em Erlenmeyer de 125 mL foram adicionados 3 mL de água ultrapura em 3 g de solo. Tais amostras foram agitadas por 1 min e, posteriormente, incubadas em ambiente escuro (simulando condição abaixo da superfície do solo), em condições aeróbicas e temperatura de 20 °C.

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (\text{eq. 1})$$

$$T^{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (\text{eq. 2})$$

2.3.4 Extração do inseticida das matrizes

A extração do pesticida do solo e tecido vegetal foi realizada utilizando-se adaptação do método QuEChERS para extração multiresíduo. Foram utilizados 3 g

da matriz previamente macerada junto a 7 mL de água ultrapura. Após homogeneizada a amostra, foi adicionado ao frasco 10 mL de acetonitrila (UPLC), seguido de agitação por 1 min. Em seguida foi adicionado 4 g de MgSO_4 + 1 g NaCl ao frasco e homogeneizado por 1 min, sendo posteriormente centrifugada por 5 min a 4000 rpm. Após isso, foi retirada uma alíquota de 1 mL de sobrenadante, sendo acrescentado 150 mg de MgSO_4 e agitação por 1 min e posteriormente centrifugadas por 5 min a 4.000 rpm. Por fim, alíquotas foram armazenadas e determinadas por cromatografia (UPLC-DAD) para quantificação da concentração de TIA (CUNHA et al., 2007) (Figura 4).

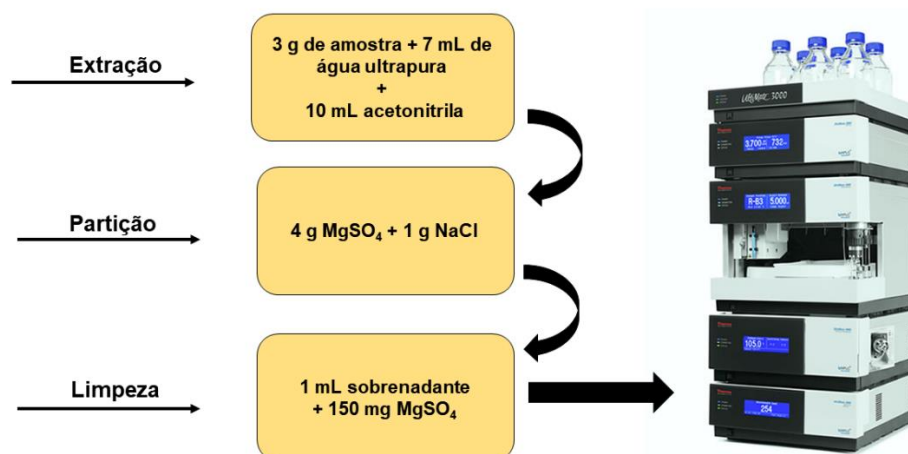


Figura 4 - Método de extração QuEChERS. Fonte: O autor, 2023.

2.3.5 Quantificação de TIA e condições cromatográficas

Para quantificação das concentrações do inseticida, foi utilizado um cromatógrafo líquido de ultra performance com detector de arranjo de diodos (UPLC-DAD, Thermo Scientific UltiMate 3000), equipado com coluna capilar ACE 5 C18, formada por sílica ultra inerte, pertencente ao grupo octadecil, com tecnologia endcapped, detecção de partículas de 5 mm, tamanho de poro de 100 Å, 15,5 % de carbono, pH entre 1,5 e 10,0, com 25 cm de comprimento x 4,6 mm de diâmetro interno. As condições de análise cromatográfica foram: 20 µL de volume de amostra injetado, fase móvel na proporção 30:70 (v:v) por modo isocrático utilizando acetonitrila ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) grau UPLC e água ultrapura (tipo I; *Permutation Puritech*®), tempo de corrida de 6 min com fluxo de 1,0 mL min^{-1} e temperatura do forno e da coluna de

40 °C. Para a análise em UPLC-DAD foi utilizado o comprimento de onda do detector de 252 nm. Todos os dados obtidos pelos experimentos analíticos realizados no UPLC-DAD foram quantificados pelo software Chromeleon® 7.2 (Thermo Scientific, 2017). A validação do método encontra-se no Anexo I.

2.3.6 *Análise dos dados*

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 defensivos agrícolas associado a sedimentos ou dissolvido em água para águas superficiais ou subterrâneas, foi utilizado o método GOSS (GOSS, 1992).

2.3.7 *Padrões e reagentes empregados nos estudos laboratoriais*

As soluções contaminantes utilizadas para estudos de sorção e dissipação foram obtidas a partir do padrão de tiametoxam (*Thiamethoxam* PESTANAL® 100 mg, Sigma-Aldrich; $C_8H_{10}ClN_5O_3S$; Lot #BCBT8326) diluídos diretamente em água ultrapura (tipo I).

2.3.8 *Erosão do solo e lixiviação de TIA*

Com o objetivo de relacionar o transporte de TIA e os atributos físicos e químicos das amostras de escoamento superficial e percolado foi estimada a perda de solo utilizando a equação universal de perda de solo; “*Universal Soil Loss*” (U.S.L.E.); com coeficientes adaptados às condições do Sul do Brasil. Foram consideradas as seguintes condições: a superfície avaliada de 100% de lavoura cultivada com milho, considerando utilização de terraços como meio de conservação de solo (representando a realidade regional) e a declividade e comprimento de rampa da área de estudo (lisímetro). Os coeficientes U.S.L.E. foram aproximações obtidas pelos estudos de Waltrick e colaboradores (2015); Hudson (1982), Bertoni e Lombardi Neto (1990), Stone e Hilborn (2012) (Tabela 3).

Tabela 3 - Equações e coeficientes utilizados na estimativa da erosão no local de estudo.

Equação Universal de Perda de Solo	<p>A (ton ha⁻¹ ano⁻¹): representa o potencial de perda média anual de solo a longo prazo em toneladas por hectare por ano; R (M.J. mm⁻¹)/(h ha⁻¹): é o fator de precipitação e escoamento por localização geográfica; K (ton MJ⁻¹)/(mm h⁻¹): é o fator de erodibilidade do solo; L.S.: é o fator do gradiente de comprimento/declividade do solo; C: é o cultivo/vegetação e fator de manejo; P: é o fator de práticas de conservação; R = 10623 MJ mm ano⁻¹ ha⁻¹ h⁻¹ [para condições de Toledo (local mais próximo), estimado por Waltrick et al. (2015)]; K calculado pela equação proposta por Hudson, (1982), Bertoni e Lombardi Neto, (1990), {K = [(% areia + % silte) / (% argila)]/100}; L.S., C, e P foram estimados por Stone e Hilborn, (2012).</p>
A = R . K . LS . C . P	

Fonte: Waltrick et al. (2015); Hudson (1982); Bertoni e Lombardi Neto (1990); Stone e Hilborn (2012).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 MONITORAMENTO CLIMATOLÓGICO DURANTE O ESTUDO

Na Figura 5 são apresentados os dados climatológicos. A temperatura média do período de condução do estudo esteve abaixo de 30° C. As precipitações naturais foram de baixo volume e frequência, sendo observado no início do desenvolvimento da cultura maiores volumes de chuva, seguido de redução de volume até o final do ciclo. O mesmo é observado para teor de umidade relativa do ar, uma vez que ambos os fenômenos estão relacionados, sendo estas condições anormais quando comparadas ao histórico da região. O estudo foi realizado durante o período de verão e outono, o que explica a redução da radiação solar global entre o início e o final do desenvolvimento da cultura (FERREIRA, 2006). Nestas condições, fenômenos de degradação de defensivos agrícolas podem ser alterados, dentre eles degradação química, fotoquímica e biológica, além de processo de sorção e transporte influenciando diretamente sobre a destinação final da molécula (GONÇALVES JR. et al., 2020).

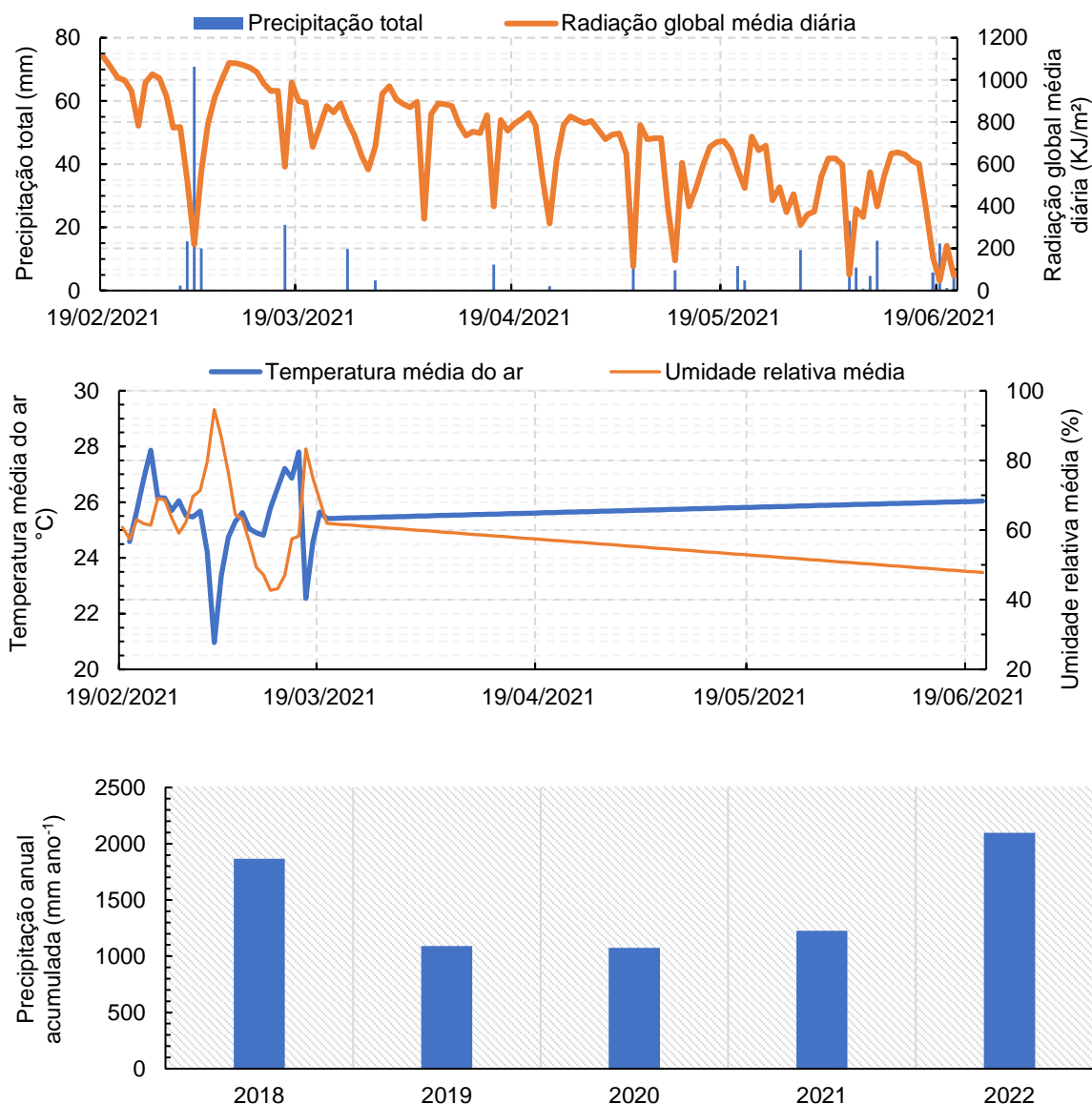


Figura 1 - Dados climáticos de fevereiro de 2021 a junho de 2021 e precipitação anual acumulada dos últimos anos. Fonte: INMET (2023). O autor, 2023.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

A Tabela 4 apresenta as características do solo relevantes para o estudo de sua mobilidade e distribuição no solo. Na camada de 0-20 cm, o solo apresenta textura argilosa (47%), pH muito alto e alto teor de matéria orgânica (SBCS, 2017). Na camada de 20-40 cm, observa-se um alto teor de argila, o que caracteriza o solo como de textura argilosa (53%). Com relação aos atributos químicos, o solo apresenta pH alto e teor de matéria orgânica médio (SBCS, 2017). O alto teor de matéria orgânica sugere presença de microrganismos e atividade microbiana (TANDON e SINGH, 2015).

A densidade do solo é de $1,90 \text{ g cm}^{-3}$ na camada de 0-20 cm e de $1,73 \text{ g cm}^{-3}$ na camada de 20-40 cm, ambos valores acima do limite crítico de 1,25 a $1,45 \text{ g m}^{-3}$, limitando o desenvolvimento do sistema radicular da maioria das plantas (REICHERT et al., 2003). Este fator também interfere na distribuição dos inseticidas, uma vez que menor volume de raiz irá interagir com menor área do solo. O TIA apresenta característica de absorver TIA e acumular principalmente nas folhas mais novas sendo transportado para parte aérea da planta, principalmente folhas. O TIA e seus metabólitos apresentam concentrações até 14x maior nas folhas quando comparado às concentrações obtidas no sistema radicular (GE et al., 2017). De acordo com Pietrzak et al. (2020), a solubilidade em água é uma das principais características dos neonicotinóides, haja visto que isso é essencial para seu bom funcionamento como pesticida sistêmicos, que precisam ser absorvidos pelas plantas, sendo o inseticida tiametoxam o mais solúvel (4100 mg L^{-1}) e tiacloprido o menos solúvel (185 mg L^{-1}). Portanto, ainda que não seja a principal estrutura acumuladora de TIA, a limitação das raízes pode interferir na absorção e translocação dos inseticidas, bem como na sua distribuição ambiental.

Tabela 4 - Indicadores de fertilidade, teor de metais essenciais e tóxicos em Latossolo Vermelho.

Parâmetro	Unidade	Camada		Parâmetro	Unidade	Camada	
		0-20 cm	20-40 cm			0-20 cm	20-40 cm
P	mg dm^{-3}	38,20	19,08	Cu^{2+}		9,80	12,10
Matéria Orgânica (MO)	g dm^{-3}	39,64	13,33	Zn^{2+}		8,60	10,00
pH ($\text{CaCl}_2 0,01 \text{ mol L}^{-1}$)		4,25	5,41	Mn^{2+}	mg dm^{-3}	104,00	102,22
H + Al	----	5,35	3,82	Fe^{2+}		31,50	41,10
Al^{3+}	cmolc dm^{-3}	0,35	0,00	Cd^{2+}		<LOQ	<LOQ
K^+		0,45	1,85	Pb^{2+}	-----	24,00	20,00
Ca^{2+}		4,04	5,49	Cr		<LOQ	<LOQ
Mg^{2+}		1,07	1,07	----- Propriedades físicas -----			
Soma de Bases (SB)	-----	5,56	8,41	Argila		477,00	535,00
CTC		10,91	12,33	Silte	g kg^{-1}	314,08	417,00
V	%	50,56	68,77	Areia		208,92	209,00
Al	cmolc dm^{-3}	5,92	0,00	Densidade	g cm^{-3}	1,48	1,46

Notas: Limites de Quantificação (LQ): K = 0,01; Ca = 0,005; Mg = 0,005; Cu = 0,005; Fe = 0,01; Mn = 0,01; Zn = 0,005; Cd = 0,005; Pb = 0,01; Cr = 0,01.

Na Figura 6 é apresentada a curva de retenção de água no solo. Por se tratar de um solo argiloso, conforme observado quanto aos atributos químicos e físicos, a relação entre a umidade do solo ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$) e o potencial mátrico ($\text{cm H}_2\text{O}$) é bastante semelhante entre as camadas do solo (0 a 80 cm), o que é normal porque trata-se de

um Latossolo, visto que uma de suas principais características é o fato de ser profundo e de aspecto homogêneo ao longo do perfil do solo, principalmente em relação às suas características texturais (SANTOS et al., 2013). Essas características influenciam principalmente na condutividade hidráulica do solo (LAMMOGLIA et al., 2018), podendo também interferir no processo de mobilidade e destino final das moléculas de pesticidas (GUPTA et al., 2012; KRAEMER et al., 2022).

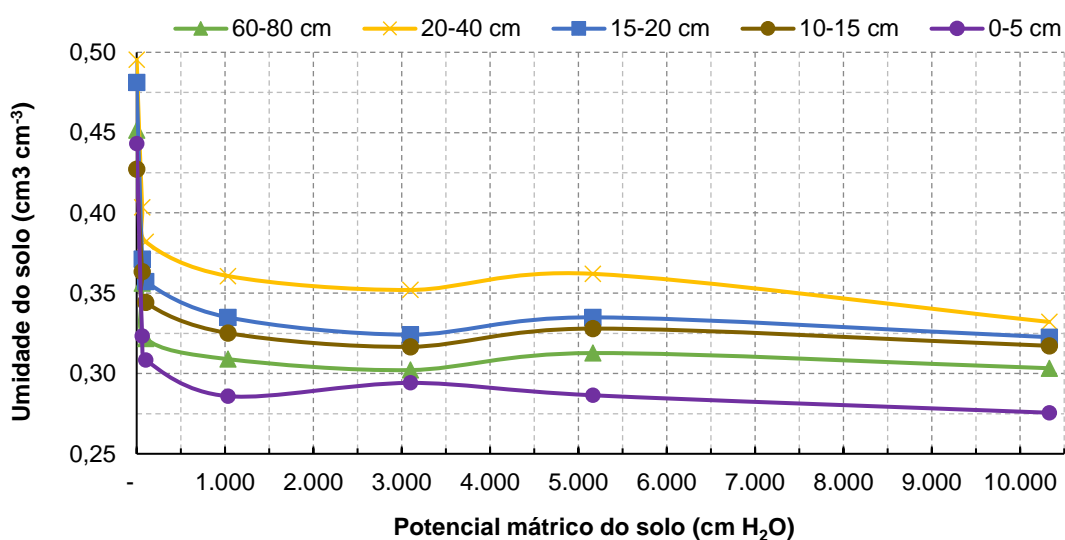


Figura 2 - Curva de retenção do Latossolo Vermelho da área de estudo. Fonte: O autor, 2023.

3.3 CAPACIDADE DE SORÇÃO DE TIA EM LATOSSOLO – ESTUDOS LABORATORIAIS

A Figura 7 exibe os gráficos dos estudos de sorção de TIA em amostras de solo de Latossolo Vermelho não calcinado ($SOM = 39,64 \text{ g dm}^{-3}$) e calcinado (ausência de matéria orgânica).

As isotermas não lineares de Langmuir e Freundlich e Sips apresentadas na Figuras 5 obtida para a sorção de TIA em Latossolo Vermelho entre 288, 293, 298 e 303 K evidenciam a influência direta da temperatura na retenção desses defensivos agrícolas nos colóides do solo. Além disso, diferenças entre amostras de solo não calcinado e calcinado são evidentes, destacando o efeito da matéria orgânica do solo na sorção de pesticidas por colóides do solo.

Os estudos de equilíbrio de sorção de TIA apresentam bons ajustes pelos modelos empíricos não-lineares de Langmuir, Freundlich e Sips (Tabela 5), isto é, os

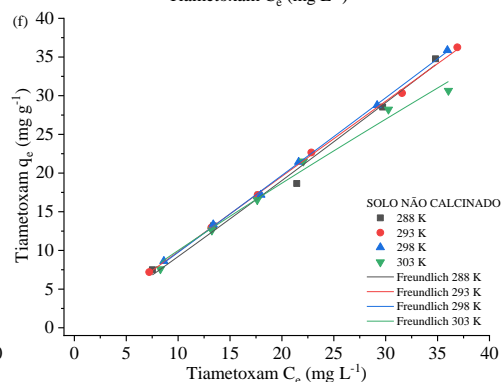
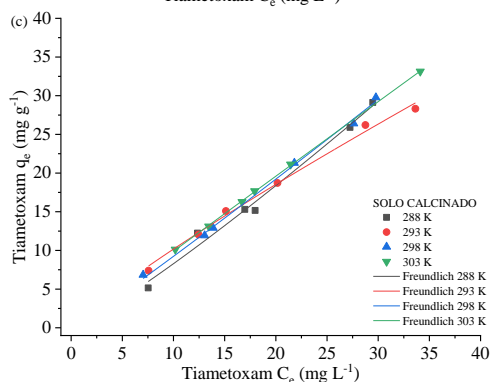
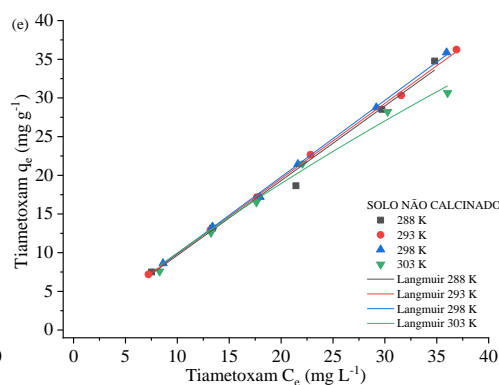
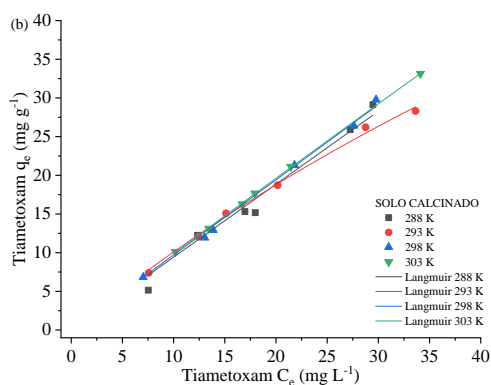
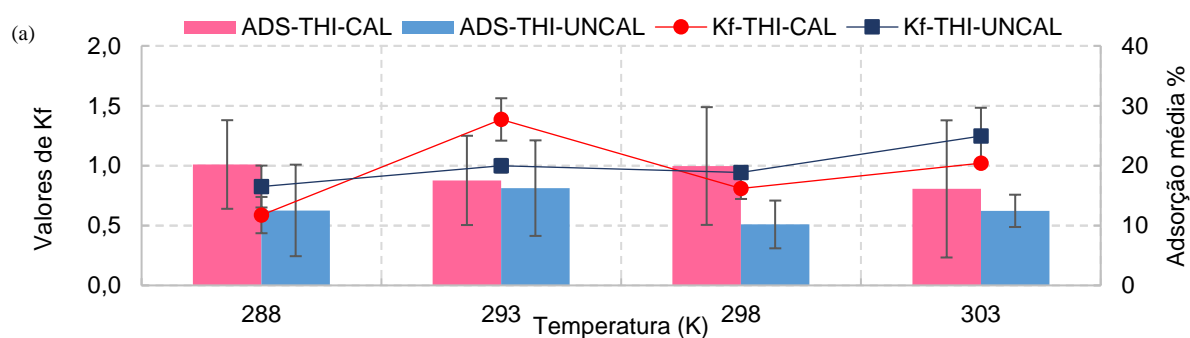
modelos propostos apresentam R-quadrado e R-quadrado Ajustado próximos a 1,0. Entretanto, quando comparados os valores estimados pelos coeficientes $q_{Langmuir}$, $K_{Freundlich}$ e q_{Sips} com os valores de q_e médios obtidos experimentalmente (média exp. Q_e), observa-se superestimação por Langmuir e Sips. O melhor ajuste para o modelo não-linear de Freundlich sugere a formação de multicamadas de TIA junto a interface coloidal do solo.

Tabela 5 - Parâmetros de sorção pelos modelos não lineares de Langmuir, Freundlich Sips e parâmetros termodinâmicos obtidos para a sorção de tiametoxam em amostras de Latossolo Vermelho não calcinado (MOS = 39,64 g dm⁻³) e calcinado.

Parâmetros de sorção para Tiametoxam	Tiametoxam							
	288 K		293 K		298 K		303 K	
	Não calcinado	Calcinado	Não calcinado	Calcinado	Não calcinado	Calcinado	Não calcinado	Calcinado
Langmuir	$q_e = q_{Langmuir} K_{Langmuir} \frac{C_e}{(1 + K_{Langmuir} C_e)}$							
$q_{Langmuir}$ (mg g ⁻¹)	787225,067 ± 1,895 10 ⁹	1,722 10 ⁶ ± 1,526 10 ¹⁰	5057,621 ± 19043,118	135,032 ± 30,524	272310,323 ± 5,954 10 ⁷	633625,255 ± 8,944 10 ⁸	187,890 ± 85,021	1611,286 ± 755,682
$K_{Langmuir}$ (L mg ⁻¹)	1,227 10 ⁻⁶ ± 0,003	5,472 10 ⁻⁷ ± 0,005	1,942 10 ⁻⁴ ± 7,356 10 ⁻⁴	0,008 ± 0,002	3,634 10 ⁻⁶ ± 7,948 10 ⁻⁴	1,533 10 ⁻⁶ ± 0,002	0,006 ± 0,003	6,162 10 ⁻⁴ ± 2,935 10 ⁻⁴
$R_{Langmuir} = \frac{1}{(1 + C_0 K_{Langmuir})}$	0,999 ± 1,584 10 ⁵	0,999 ± 7,060 10 ⁶	0,995 ± 0,002	0,836 ± 0,073	0,999 ± 4,691 10 ⁵	0,999 ± 1,979 10 ⁵	0,879 ± 0,056	0,984 ± 0,008
Chi ² Reduzido	0,732	1,274	0,057	0,203	0,063	0,230	0,505	0,007
R ²	0,997	0,993	0,999	0,999	0,999	0,998	0,997	0,999
R ² Ajust.	0,996	0,991	0,999	0,999	0,999	0,998	0,997	0,999
Freundlich	$q_e = K_{Freundlich} C_e^{(1/n)}$							
K_f [mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n}]	0,825 ± 0,175	0,587 ± 0,151	0,999 ± 0,056	1,385 ± 0,177	0,942 ± 0,053	0,810 ± 0,088	1,247 ± 0,236	1,020 ± 0,022
$n_{Freundlich}$ (adimensional)	0,954 ± 0,059	0,869 ± 0,062	1,007 ± 0,017	1,155 ± 0,053	0,985 ± 0,016	0,946 ± 0,031	1,106 ± 0,071	1,013 ± 0,007
$1/n_{Freundlich}$ (adimensional)	1,047	1,149	0,993	0,865	1,015	1,056	0,903	0,986
Chi ² Reduzido	1,243	1,246	0,109	0,496	0,105	0,260	1,119	0,015
R ²	0,990	0,987	0,999	0,994	0,999	0,997	0,989	0,999
R ² Ajust.	0,988	0,984	0,999	0,992	0,998	0,996	0,986	0,999
Sips	$q_e = \frac{q_{Sips} (K_{Sips} C_e)^{n_{Sips}}}{1 + (K_{Sips} C_e)^{n_{Sips}}}$							
q_{Sips} (mg g ⁻¹)	223592,515 ± 8,944 10 ⁸	1166,568 ± 30573,758	41256,834 ± 7,253 10 ⁶	64,169 ± 23,948	67279,528 ± 2,040 10 ⁷	77063,096 ± 6,596 10 ⁷	53,531 ± 11,703	785,492 ± 1366,407
K_{Sips} (L mg ⁻¹)	3,653 10 ⁻⁶ ± 0,014	4,786 10 ⁻⁴ ± 0,012	2,416 10 ⁻⁵ ± 0,004	0,010 ± 0,001	1,399 10 ⁻⁵ ± 0,004	1,047 10 ⁻⁵ ± 0,008	0,006 ± 0,002	0,001 ± 0,002
n_{Sips} (adimensional)	1,050 ± 0,405	1,172 ± 0,495	0,994 ± 0,096	1,236 ± 0,207	1,01531 ± 0,105	1,058 ± 0,218	1,491 ± 0,226	1,015 ± 0,052
Chi-Sqr Reduzido	0,831	0,833	0,075	0,185	0,070	0,171	0,250	0,009
R-Quadrado	0,997	0,996	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
R-Quadrado Ajust.	0,995	0,994	0,999	0,998	0,999	0,999	0,999	0,999
Parâmetros termodinâmicos	Não calcinado				Calcinado			
ΔS° (KJ K ⁻¹ mol ⁻¹)					Tiametoxam			
ΔH° (KJ mol ⁻¹)	162,314				190,864			
Média ΔG° (KJ mol ⁻¹)	-30,902				-30,677			

Notas: $q_{Langmuir}$ e q_{Sips} : Capacidade máxima de sorção estimada por Langmuir ou Sips, $K_{Langmuir}$ e K_{Sips} : constantes relacionadas às interações de forças entre adsorvente e adsorvato estimadas por Langmuir e Sips, $n_{Freundlich}$ e n_{Sips} : constantes adimensionais relacionadas com a heterogeneidade do material adsorvente, Reduced Chi-Sqr: Qui-quadrado reduzido, R-Quadrado: Coeficiente R², Adj. R-Quadrado: Coeficiente de R² ajustado, Média exp. Q_e : Média experimental dos valores de q_e . Condições experimentais: Intervalos de C_0 : 10 a 40 mg L⁻¹; Temperatura: 288, 293, 298, e 303 K; Tempo de contato: 60 min

A Figura 7a, demonstra inicial aumento dos valores de K_f em função do aumento da temperatura do sistema com posterior redução nas amostras de solo calcinado e não-calcinado. Observa-se ainda redução da % média de TIA retido no solo com o aumento da temperatura em ambas as amostras. Entretanto, mesmo com as variações de temperatura, não foi observada diferença significativa entre solo calcinado e solo não calcinado no que se refere a % média adsorvida e valores de K_f .



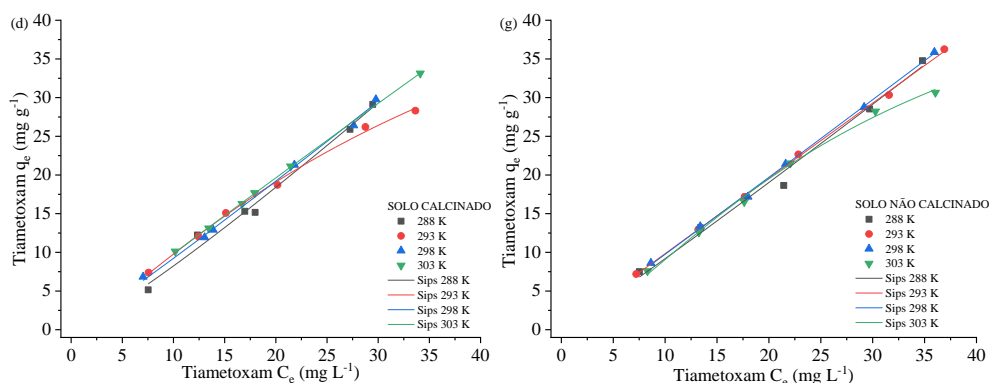


Figura 3 - Em (a): % de sorção (ADS) de tiametoxam (TIA) em amostras não calcinadas (SOM = 39,64 g dm⁻³, UNCAL) e calcinadas (sem MOS; CAL) de Latossolo Vermelho, bem como valores de K_f. Isotermas não lineares de Langmuir (b, e), Freundlich (c, f) e Sips (d, g). Condições experimentais: Intervalos C₀: 10 a 40 mg L⁻¹; Temperatura: 288, 293, 298 e 303 K; Tempo de agitação: 60 min. Fonte: O autor, 2023.

Na Tabela 5 são apresentados os valores de $1/n$. Para solo não calcinado, a sorção de TIA pode ser considerada irreversível em 288 ($1/n = 1,047$) e 303 K ($1/n = 1,015$). Em solo calcinado, a sorção de TIA é irreversível em 288 ($1/n = 1,149$) e 298 K ($1/n = 1,056$). Nos demais casos, os valores de $1/n$ são inferiores a unidade, indicando favorabilidade do sistema, entretanto, próximos de 1, e, portanto, indicando a natureza irreversível da retenção de TIA no solo, semelhante ao observado por Banerjee et al. (2008) em três tipos de solos indianos.

A Tabela 5 também apresenta os parâmetros termodinâmicos ΔS^0 (KJ K⁻¹ mol⁻¹), ΔH^0 (KJ mol⁻¹) e ΔG^0 (KJ mol⁻¹). Os valores $\Delta H^0 > 0$ para ambos os tratamentos, sugerem ocorrência de processo endotérmico. Os elevados valores de entropia positiva ($\Delta S^0 = 162,314$ KJ mol⁻¹ e $190,864$ KJ mol⁻¹) os tratamentos não calcinado e calcinado, sugerem que o processo de sorção é não-reversível, enquanto ΔG^0 valores < 0 para ambos os tratamentos sugerem que o processo de sorção ocorre de maneira espontânea. No entanto, é importante ressaltar que os valores de ΔH^0 e ΔS^0 são inferiores no tratamento não calcinado que calcinado, indicando que a MOS poderia atuar diminuindo a desordem no processo de retenção de TIA no solo.

Os valores de $K_{\text{Freundlich}}$ observados na Tabela 5 são similares aos reportados pela literatura em relação sorção de TIA a diferentes classes de solo, variando entre 0,587 e 1,385 mg L⁻¹.

Carbo et al. (2007) estudaram em solos tropicais brasileiros a sorção de pesticidas. A capacidade sortiva do TIA foi avaliada nos horizontes de um Latossolo (pH: 4,70 a 5,10; Argila: 33 a 35%; Carbono orgânico: 1,56 a 0,32 %) de (0-1,78 m).

Nestas condições os valores de K_f oscilaram entre 0,86 e 3,16 mg L^{-1} , sendo a interação linear em todos os horizontes. Segundo o estudo, o TIA apresentou baixa retenção no Latossolo não sendo observada qualquer correlação entre os coeficientes de sorção e atributos do solo.

Banerjee et al. (2008) conduziu trabalho em três tipos de solo indianos e obteve valores de K_f entre 0,88 e 1,80 mg L^{-1} . Neste estudo, o solo arenoso (Argila: 17%; Carbono orgânico: 1,07%) apresentou maior de capacidade sortiva em relação ao argiloso (Argila: 70%; Carbono orgânico: 0,81%). De acordo com os autores o mecanismo de sorção do TIA no solo é de natureza física e dependente do conteúdo da fração orgânica do mesmo. De maneira similar, Li et al. (2018) também afirmam que o potencial de sorção do TIA está correlacionado com o teor de carbono orgânico e pH do solo, sendo maior de acordo com o aumento do teor de carbono orgânico ou pH.

Han et al. (2019) desenvolveram estudo em cinco diferentes solos agrícolas. De maneira similar ao presente estudo, as isotermas de sorção obtidas foram mais bem ajustadas pelo modelo de Freundlich, com valores de K_f entre 1,19-4,03 mg L^{-1} . De acordo com os resultados, a capacidade sortiva do TIA para os cinco tipos de solo é dependente do teor de matéria orgânica.

Schmidt et al. (2015) também observaram baixa retenção de TIA em Latossolo Vermelho. Em amostras de solo coletadas em profundidades entre 0-30 cm sob diferentes manejos agrícolas, foram constatados valores de K_f entre 0,87 e 4,30 L kg^{-1} .

De acordo com os resultados é possível notar que o aumento da temperatura pouco interfere na retenção de TIA no solo em sua condição natural (amostras não-calcinadas), além disso sugere que a fração mineral, principalmente argila seja responsável por sua retenção, seguido da MOS. O elevado teor de argila do solo estudado (Tabela 4) contribui para a sorção de TIA, principalmente em função da alta superfície específica destes minerais (Carvalho et al., 2013). Os Latossolos são reconhecidos por apresentarem óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio (DE URZEDO et al., 2006). No solo estes compostos apresentam caráter anfótero, podendo apresentar cargas positivas ou negativas a depender do pH do meio, sendo que se estiverem em meio com $\text{pH} > \text{PCZ}$ do material, estes irão apresentar carga negativa e quando $\text{pH} < \text{PCZ}$ carga positiva. Conforme apresentado na Tabela 4, o pH (CaCl_2

0,01 mol L⁻¹) na camada 0-20 cm é de 4,25 sugerindo a predominância de cargas positivas nos argilominerais, o que pode neutralizar as cargas negativas da fração orgânica do solo, desta maneira reduzindo a importância da fração orgânica na sorção de TIA, associado a natureza pouco polar do inseticida (log K_{ow} = -0,13), conforme também observado por De Urzedo et al. (2006).

Em sua maioria a natureza da retenção de TIA no solo é irreversível. Segundo Lavorenti, Prata e Regitano (2003) e Vanloon e Duffy (2005) a interação entre defensivos agrícolas e a fração orgânica do solo (substâncias húmicas) por meio do compartilhamento de um par de elétrons forma ligações covalentes que dificilmente são rompidas, o que caracteriza a irreversibilidade da interação solo-pesticida. A presença de cloro (Cl) na estrutura da molécula de TIA (Tabela 1) pode contribuir para este fenômeno, fato que corrobora com a ausência de detecção do inseticida nas amostras de água de escoamento superficial ou percolação.

3.4 CURVA DE DISSIPAÇÃO DE TIA EM LATOSSOLO – LABORATÓRIO

A Figura 8 apresenta a curva de dissipação para TIA em Latossolo (0-20 cm) realizadas em laboratório.

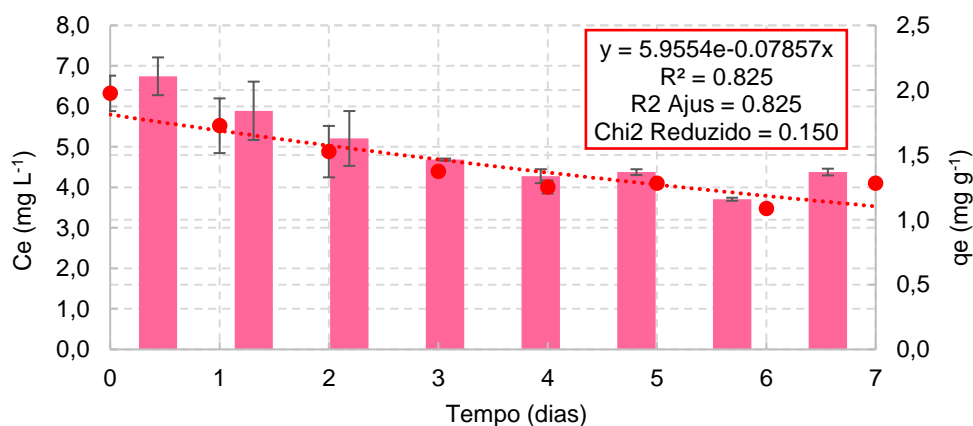


Figura 4 - Curva de dissipação para TIA em Latossolo obtida pela equação de pseudo-primeira ordem ($C_t = C_0 e^{-Kt}$). $T_{1/2}$ Tiametoxam = 4,98 d⁻¹; $K_{Tiametoxam}$ = 0,13928 d⁻¹. Condições experimentais: 20 °C; ausência de luz; aeróbico. Fonte: O autor, 2023.

O tempo de meia-vida ($T_{1/2}$) obtido foi de 4,98 dias. O $T_{1/2}$ refere-se à quantidade de tempo necessária para degradação de metade da concentração do pesticida (HANSON et al., 2015). O resultado obtido é similar ao apresentado pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), conforme Tabela 1. Em função de suas características o TIA é rapidamente dissipado no ambiente.

Ge et al. (2017) avaliaram a absorção, translocação e dissipação de dois inseticidas neonicotinóides (imidacloprido, tiametoxam) e um fungicida triazol (difenoconazol) na cultura do arroz. Os resultados obtidos sugerem processo cinético de primeira-ordem, sendo obtido $T_{1/2}$ no solo de 19,3 a 20,4 dias para imidacloprido, 25,7 a 30,1 dias para tiametoxam e 36,5 a 40,8 dias para difenoconazol, com 89% da concentração inicial de TIA dissipada após 90 dias. Outros estudos relatam $T_{1/2}$ do TIA no solo na cultura do arroz variando entre 5,2 a 5,8 dias em condições de campo (BARIK et al., 2010).

Em solo franco argiloso, (areia 57,7%, silte 23,5%, argila 18,8%, teor de matéria orgânica 2,19% e pH 4,66), Wang et al. (2013) obtiveram $T_{1/2}$ de 12,0 a 19,1 dias. Kumar et al. (2014), conduziram estudos sobre a dissipação do inseticida TIA em dois solos diferentes e seu resíduo na cultura da batata. Os resultados do estudo sugerem a ocorrência de processo cinético de primeira-ordem e $T_{1/2}$ de 15,0 a 18,8 dias em solo franco-argiloso siltoso e 20,1 a 21,5 dias em solo argiloso solo, sem resíduos detectáveis ($< 0,05 \mu\text{g g}^{-1}$) de TIA em solo ou batata após 90 dias. Li et al. (2019) conduziram estudo com solos de quatro locais da China, obtendo tempo de meia vida com variação de 2,04 a 4,25 dias.

He et al. (2016) estudaram o $T_{1/2}$ dos inseticidas tiametoxam (neonicotinóide) e clorraniliprole (ranóide) na palhada de milho e no solo em áreas agrícolas chinesas. As meias-vidas do clorraniliprole na palha de milho e no solo foram de 9,0 a 10,8 e 9,5 a 21,7 dias, respectivamente. As meias-vidas do tiametoxam na palha de milho e no solo foram de 8,4 a 9,8 e 4,3 a 11,7 dias, respectivamente

Alguns trabalhos também indicaram que a dissipação foi mais rápida em solo cultivado e coberto do que em solo descoberto ou não cultivado (BONMATIN et al., 2015; WANG et al., 2012). Isso sugere que as plantas desempenham papel importante na dissipação de defensivos agrícolas do solo, podendo absorver contaminantes e acelerar a degradação desses contaminantes (GE et al., 2017).

3.5 TIAMETOXAM EM ÁGUA, SOLO E PLANTA

De acordo com as análises cromatográficas não foram observadas concentrações de TIA nas matrizes água e solo acima do Limite de Detecção (LD): $0,042 \text{ mg L}^{-1}$ e do Limite de Quantificação (LQ): $0,141 \text{ mg L}^{-1}$ em nenhuma das

simulações de chuva realizadas. No Brasil, a Portaria de Consolidação nº 888, de 4 de maio de 2021 do Ministério da Saúde apresenta o valor máximo permitido (VMP) para TIA de 36 $\mu\text{g L}^{-1}$ em água potável (BRASIL, 2021). Os limites máximos estabelecidos para detecção de pesticidas 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).

Em amostras de planta foi detectada a presença de TIA na cultura do milho na amostragem realizada imediatamente após a pulverização do inseticida sobre a cultura (DA= 19,00 mg Kg^{-1}) e antes da simulação de chuva 24 horas após a aplicação de TIA (AS 24 h= 13,00 mg Kg^{-1}). Segundo Antunes-Kenyon e Kennedy (2001) é normal que 15 e 40% do inseticida TIA seja translocado para as folhas pouco depois da aplicação.

Tabela 6 - Concentrações residuais de TIA nas matrizes solo, planta e água durante o ciclo da cultura do milho.

Amostras de solo		----- Estruturas da planta -----		-----Residual em amostras de água-----		
Amostras	TIA (mg kg^{-1})	Amostras	TIA (mg kg^{-1})	Amostras obtidas durante os 60 minutos de simulação de chuva	Carga de TIA no escoamento superficial (mg L^{-1})	Carga de TIA no percolado (mg L^{-1})
AA TIA	<LQ	AA TIA – Folhas	<LQ	5 min	<LQ	<LQ
DA TIA	<LQ	DA TIA – Folhas	19,00	10 min	<LQ	<LQ
AS 24 h	<LQ	AS 24 h – Folhas	13,00	15 min	<LQ	<LQ
DS 24 h	<LQ	DS 24 h – Folhas	<LQ	20 min	<LQ	<LQ
AS 48 h	<LQ	AS 48 h – Folhas	<LQ	25 min	<LQ	<LQ
DS 48 h	<LQ	DS 48 h – Folhas	<LQ	30 min	<LQ	<LQ
Solo R	<LQ	Residual nas folhas do milho 93 DAS	<LQ	35 min	<LQ	<LQ
		Residual no caule do milho 93 DAS	<LQ	40 min	<LQ	<LQ
		Residual nos grãos do milho 93 DAS	<LQ	45 min	<LQ	<LQ
				50 min	<LQ	<LQ

Notas: Limite de Quantificação (LQ): 0,141 mg L^{-1} .

Observações:

AA = Antes da Aplicação de TIA; DA = Depois da Aplicação de TIA (24 h ou 48 h); AS= Antes da simulação de chuva (24 h ou 48 h); DS= Depois da simulação de chuva (24 h ou 48 h); Solo R = Residual de TIA no solo ao final do ciclo do milho; DAS= Dias após semeadura.

Nota: Todas as amostras de solo e planta foram analisadas em triplicata.

Um dos fatores que contribuem para não quantificação de TIA nas amostras de solo e água de percolado e escoamento superficial do estudo de campo é a quantidade aplicada (dose recomendada). Na área de estudos, foi aplicado a dose de 0,25 L ha^{-1} do produto comercial *Engeo Pleno*TM (concentração de 140 g L^{-1} i.a.) foi aplicada aos 17 DAE e correspondeu a 2,82 g de TIA m^{-2} (área do lisímetro de drenagem). Segundo Schreiber et al. (2018) apenas 1% do total aplicado do produto atinge o alvo desejado (0,035 mg), enquanto 45% atingem a cultura (1,57 mg), 30%

(1,05 mg) são perdidos por deriva, 10% (0,35 mg) por processos de transporte (lixiviação, volatilização e escoamento), enquanto 15% atingem o solo (0,525 mg), sendo que ao atingir cada matriz, o pesticida está imediatamente sujeito a processos de transformação, transporte e retenção (GONÇALVES JR. et al., 2020).

Foi detectada a presença de TIA nas folhas da planta logo após a pulverização (19,00 mg Kg⁻¹) e antes da primeira simulação de chuva (13,00 mg Kg⁻¹) (24 horas após a pulverização). Na Tabela 6, nota-se que a concentração de TIA na estrutura da planta sofre redução 24h após de sua pulverização, e após isso não foi mais detectado em concentrações acima do LD e LQ. O TIA após degradado dá origem ao seu metabólito clotianidina (CLO), sendo este também um ingrediente ativo inseticida (REEMTSMA et al., 2013). Entretanto a determinação de CLO não foi realizada. Outro aspecto relevante é a grande mobilidade dos inseticidas neonicotinóides nas plantas, uma vez que são defensivos agrícolas sistêmicos principalmente utilizados do controle de insetos sugadores, se translocam para distintas partes da planta e portando se redistribuem em menores concentrações interferindo na sua detecção e quantificação.

Conforme apresentado na Figura 8, o ($T_{1/2}$) obtido nas condições deste estudo foi de 4,98 dias, sendo semelhante ao observado em outros trabalhos. Bhattacharjee e Dikshit (2016), avaliaram a persistência de TIA no tecido vegetal de frutos de manga. De acordo com os resultados, a taxa de dissipação sugere ocorrência de processo cinético de primeira-ordem, com meia-vida de 4,0 a 4,5 dias. De maneira similar, Wang et al. (2013) obtiveram tempo de meia-vida de 3,9 a 4,4 dias em folhas de tabaco, sendo as taxas de dissipação também descritas por cinética de primeira-ordem. Liu et al. (2018) avaliaram a dissipação de TIA em morango, obtendo $T_{1/2}$ de 9 dias.

A ausência de TIA nas amostras de solo e água do escoamento superficial e percolado está atrelada a inúmeros fatores. Na Tabela 6 são apresentados os valores de $1/n$. Na maioria das amostras de solo (solo calcinado e não-calcinado) são observados valores de $1/n$ inferiores a unidade, entretanto, próximos de 1, indicando a natureza irreversível da retenção de TIA no solo, semelhante ao observado por Banerjee et al. (2008) em três tipos de solos indianos. Além disso, segundo Carvalho et al. (2013) a presença de ácidos orgânicos no solo diminui a dessorção de TIA. Desta maneira, o elevado teor de matéria orgânica da área de estudo, pode também favorecer o processo de fixação do inseticida ao solo.

Portanto apesar da reduzida capacidade de sorção de TIA ao solo (0,587 a 1,385 mg L⁻¹), uma vez retido o pesticida torna-se indisponível para ser transportado no perfil do solo ou ser absorvido pelas plantas, sendo, no entanto, passível de transporte associado aos sedimentos. De acordo com a classificação dos índices de GUS e GOSS realizada com base nas propriedades físicas e químicas da molécula (Tabela 1), o TIA é pouco lixiviável e apresenta baixo potencial de transporte dissolvido em água ou associado aos sedimentos.

Gupta et al. (2008) estudaram a persistência e lixiviação do TIA no solo em condições de laboratório ao lixiviar a coluna de solo com água. O experimento mostrou que com 65 mm de chuva, 66 a 79% do TIA aplicado foi recuperado nos volumes de água percolada, enquanto nenhum resíduo foi detectado no solo. Esses resultados sugerem que o TIA tem potencial para lixiviar sob condições de precipitação de menor intensidade, condição distintas a do presente estudo.

Frame et al. (2021) realizaram estudo em lisímetros cultivados com milho (*Zea mays* L.) utilizando sementes revestidas com TIA em áreas agrícolas da Pensilvânia - Estados Unidos. De acordo com o trabalho, nas amostras de escoamento superficial e transporte subsuperficial, o inseticida foi detectado em concentrações mais altas durante os primeiros eventos de chuva após a semeadura e geralmente diminuindo no restante do estudo. No entanto, o metabólito CLO, persistiu ao longo do período avaliado. A massa de TIA e CLO exportada durante o período estudado representou 1,09% da massa aplicada, sendo que desse montante, mais de 90% foi transportada no percolado (águas subterrâneas) e menos de 10% no escoamento superficial. Estes resultados sugerem que apenas uma pequena fração da quantidade aplicada inicialmente é recuperada, enquanto o restante é dissipado no ambiente, o que corrobora com o a ausência de detecções com valores >LQ nas condições deste estudo.

Morrison et al. (2022) estudaram a influência da matéria orgânica do solo no processo de lixiviação de TIA e CLO em condições de campo utilizando sementes de soja revestidas com o inseticida. Os resultados destacam que os maiores teores de matéria orgânica foram associados às menores concentrações de CLO detectadas nos volumes de lixiviado, sendo uma tendência similar observada para TIA, no entanto não sendo observada diferença estatística significativa.

Em trabalho realizado por Gong et al. (2020) foi observado que mesmo quando utilizado o dobro da dose recomendada de TIA, o metabólito CLO permaneceu em concentrações superiores ao limite máximo de resíduos (LMR), apesar de a concentração residual de TIA ser inferior ao LMR, o que indica que o TIA é mais rapidamente dissipado no ambiente, quando comparado ao seu metabólito.

Na simulação de chuva e nova amostragem de solo e planta realizada ao final do ciclo da cultura (93 dias após pulverização de TIA), também não foi detectada a presença de TIA em solo, planta, escoamento superficial ou percolado.

Portanto, de acordo com os resultados, não foi observada a presença de TIA em concentrações superiores ao LQ ($0,141 \text{ mg L}^{-1}$) nas condições estudadas, contudo menores concentrações podem haver sido transportadas. Além disso, não é possível afirmar se há risco de contaminação pelo metabólito CLO.

Desta forma, estes resultados reforçam a importância da utilização de doses tecnicamente recomendadas, uma vez que esta ação é capaz de reduzir a possibilidade de transporte de elevadas cargas de TIA especialmente em profundidade em eventos de chuva em intervalo de tempo próximo à sua pulverização.

3.6 PARÂMETROS ASSOCIADOS À EROSÃO DO SOLO E LIXIVIAÇÃO DE TIA

O Anexo I mostra as medições do fluxo de água, condutividade elétrica (CE), temperatura da água, pH da água, P_{total} , voláteis, fixos e sólidos totais, K, Ca e Mg em amostras de escoamento e água lixiviada durante as simulações de chuva de 60 min 24 e 48 h após pulverização de TIA.



Figura 5 - Localização da área de estudo na unidade hidrográfica. Fonte: O autor, 2023.

O lisímetro representa uma amostra ou unidade de simulação dentro da unidade hidrográfica (Figura 9). De acordo com o resultado obtido pela estimativa de perda de solo (Equação 1), 0,216 t ha⁻¹ ano⁻¹ podem ser perdas por erosão nas condições do local de estudo. Segundo Omafra (2012) perdas de solo inferiores a 6,7 t ha⁻¹ ano⁻¹ são classificadas como muito baixas ou toleráveis.

Equação 1. Estimativa da erosão do solo no local do estudo pela E.U.P.S.

$$A = R \cdot K \cdot LS \cdot C \cdot P$$

$$A = 0,216 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$$

Na Tabela 7 são apresentados teores de sólidos totais, fixos e voláteis presentes nas amostras de escoamento superficial e percolado durante a simulação de chuva. De acordo com Hasan et al. (2019), os sólidos voláteis representam a fração orgânica, relacionados a quantidade de matéria biodegradável de uma determinada amostra, enquanto os sólidos fixos relacionam-se à parte inorgânica ou mineral. Os resultados apresentados na Tabela 7, demonstram maior teores de sólidos totais em escoamento superficial e percolado na segunda simulação de chuva (48h), o que sugere que a desagregação e transporte de partículas do solo pode ser facilitada em decorrência da maior umidade inicial do solo em função da primeira simulação de chuva realizada 24 horas antes.

Tabela 7 - Quantificação de sólidos fixos (SF), sólidos voláteis (SV) e sólidos totais (ST) em amostras de escoamento superficial e percolado durante a simulação de chuva 24 h e 48 h após a aplicação de TIA.

Parâmetros	E. Superficial 24h (mg L ⁻¹)	Percolado 24h (mg L ⁻¹)	E. Superficial 48h (mg L ⁻¹)	Percolado 48h (mg L ⁻¹)
SF	0,128	0,12	0,384	0,38
SV	1,24	0,484	1,044	0,648
ST	1,368	0,604	1,428	1,028

Na Figura 1a – Anexo I, é apresentado o fluxo de água em escoamento superficial e percolado 24 e 48 h, com valores de vazão entre 0,5 e 1,0 L min⁻¹. Portanto pode ser estimado o transporte de até 1,07 gramas por minuto de sólidos totais com uma vazão média de 0,75 L min⁻¹, o que representa 10,71 gramas por hectare por minuto na condição avaliada, correspondendo a uma relação de 4,3 gramas de sólidos totais por milímetro de chuva, totalizando 645 gramas por hectare ao fim da simulação de chuva de 150 mm h⁻¹.

De acordo com os dados históricos apresentados na Figura 5, a precipitação anual média no local de estudo é de 1470,84 mm. Portanto estima-se a perda de aproximadamente 6,3 kg de sólidos totais no período de um ano, constituído por aproximadamente 4,59 kg de sólidos voláteis e 1,71 kg de sólidos fixos, divergindo do resultado obtido pela equação universal de perda de solo.

Ainda que não tenha sido detectado TIA em concentrações superiores ao LQ nas amostras de solo, inclusive 93 DAE da cultura/76 dias após sua pulverização, de acordo com os valores de $K_{\text{Freundlich}}$ (Tabela 5) o TIA apresenta capacidade de sorção ao solo variando entre 0,587 e 1,385 mg L⁻¹. Desta maneira, mesmo que em reduzida concentração, parte do TIA aplicado pode ser transportado junto das frações orgânicas e inorgânicas do solo que são carregadas na forma de sedimentos para águas subterrâneas ou superficiais, sendo que a maior possibilidade de transporte nessa condição está relacionada ao transporte em escoamento superficial (ST 24h = 1,368 mg L⁻¹ e ST 48h = 1,428 mg L⁻¹), corroborando com o resultado obtido pela E.U.P.S. As Figuras 9 e 10 apresentam a localização do lísimetro, ocupação do solo e recursos hídricos presentes na região. Portanto, ainda que o potencial erosivo seja reduzido, em função da grande ocupação agrícola e abundância hídrica, o transporte de sedimentos pode corroborar com a contaminação de águas pelo inseticida dentro da unidade hidrográfica, lixiviando para os recursos hídricos adjacentes até 1,97 mg L⁻¹ ha⁻¹ ano⁻¹ de TIA.

Em relação aos demais atributos físicos e químicos das amostras, são observados valores mais altos de CE nas amostras de percolado do que no escoamento superficial, sugerindo uma maior perda de produtos químicos eletricamente condutores por lixiviação. Os valores de pH são superiores em amostras de escoamento superficial quando comparados aos observados em percolado. Os valores de pH inferiores a 7,0 observados nestas amostras podem favorecer a solubilização e perda de metais. Segundo Liqing et al. (2006) o TIA apresenta estabilidade até pH 8,0, sendo bastante instável, especialmente em temperaturas superiores a 35°C e mais rapidamente hidrolisado quando em pH maior que 8,0, semelhante ao observado em outros estudos (KLARICH et al., 2017). Nas Figura 1c – Anexo I, pode-se observar que a temperatura das amostras de escoamento superficial e percolado atinge o máximo de 28°C, desta forma mantendo estabilidade e hidrolização mais lenta para TIA.

No que se refere à nutrientes do solo, os valores de fósforo total (P total) são maiores para amostras de escoamento superficial durante as simulações de chuva. Em função da reduzida mobilidade de fósforo no solo, os resultados sugerem perda desse elemento por erosão, ou seja, é transportado ligado às partículas do solo. Os resultados de sólidos totais apresentados na Figura 1f – Anexo I e a perda de solo estimada pela Equação 1 ($0,216 \text{ t}^{-1} \text{ ano}^{-1}$), comprovam o transporte de sólidos dissolvidos em água especialmente nas amostras de escoamento superficial obtidas durante as simulações de chuva.

Embora o inseticida TIA seja classificado como “baixo potencial” de transporte associado aos sedimentos, segundo o índice de GOSS (Tabela 1), parte desta substância pode haver sido transportada com escoamento superficial, no entanto não sendo detectada em quantidades superiores ao LQ.

4 CONCLUSÃO

Nas condições avaliadas neste experimento, quando realizadas pulverizações de acordo com a recomendação agrônômica em sistema de sucessão de culturas o risco de transporte de elevadas concentrações de TIA para água superficiais (escoamento superficial) ou água subterrâneas (percolado) é pequeno, mesmo em condição de precipitação intensa em curto intervalo de tempo após a pulverização.

Os resultados do estudo indicam que o TIA apesar de apresentar baixa capacidade sortiva, é retido no solo de maneira irreversível com formação de multicamadas, estando principalmente ligado a óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio. Os argilominerais presentes no Latossolo Vermelho apresentam grande relevância na retenção do pesticida, seguidos pelo conteúdo de matéria orgânica do solo. Apesar de variações na média sorvida e valores de K_f , o aumento da temperatura do sistema pouco interfere no processo sortivo em amostras de solo com ou sem matéria orgânica.

O estudo mostra que a molécula é rapidamente degradada e translocada nas plantas e a sorção de TIA à camada superficial do solo associada ao curto tempo de meia vida do pesticida em solo e plantas, podem reduzir o risco de transporte via escoamento superficial ou percolação em situações de precipitação intensa, mesmo em situações extremas (150 mm h^{-1} 24 e 48 h após aplicação). Entretanto, apesar da ausência de detecção de valores superiores aos limites de quantificação em solo e escoamento superficial e percolado, menores concentrações podem haver sido

transportadas junto às partículas de solo no processo erosivo, destacando a relevância de técnicas de conservação de solo e manejo que possam mitigar a perda de solo e a possibilidade de contaminação de recursos hídricos.

Além disso, os resultados alertam para a necessidade de novos estudos na condição de campo, que avaliem a possibilidade de contaminação de águas pelos metabólitos da molécula. Destaca-se que estudo difere da bibliografia ao estudar a dinâmica de TIA pulverizado via foliar, enquanto boa parte dos estudos ambientais com esta molécula, avaliam sua aplicação e destinação ambiental quando empregado no revestimento de sementes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU-VILLAÇA, Y.; LEVIN, E. D. Developmental neurotoxicity of succeeding generations of insecticides. **Environment International**, v. 99, p. 55–77, 2017. DOI 10.1016/j.envint.2016.11.019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0160412016308364>. Acesso em: 20 jan. 2023.
- AGUILAR-GARDUÑO, C.; LACASAÑA, M.; BLANCO-MUÑOZ, J.; RODRÍGUEZ-BARRANCO, M.; HERNÁNDEZ A. F.; BASSOL S. Changes in male hormone profile after occupational organophosphate exposure. A longitudinal study. **Toxicology**, v. 307, p. 55-65, 2013. DOI 10.1016/j.tox.2012.11.001. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23153546>. Acesso em: 22 jan. 2023.
- ALVES, L. M.; CHADWICK, R.; MOISE, A.; BROWN, J.; MARENGO, J. A. Assessment of rainfall variability and future change in Brazil across multiple timescales. **International Journal of Climatology**, v. 41, p. E1875-E1888, 2021. DOI 10.1002/joc.6818. Disponível em: <https://rmets.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/joc.6818>. Acesso em: 20 jan. 2023.
- AMADORI, C.; CONCEIÇÃO, P. C.; CASALI, C. A.; CANALLI, L. B. D. S.; CALEGARI, A.; DIECKOW, J. Soil organic matter fractions in an Oxisol under tillage systems and winter cover crops for 26 years in the Brazilian subtropics. *Bragantia*. 2022. v. 3622. DOI 10.1590/1678-4499.20210352. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/brag/a/VD3C98LTVtd7Z7T6fjCrcjJ/?lang=en>. Acesso em: 15 jan. 2023.
- ANTUNES-KENYON, S.; KENNEDY, G. Thiamethoxam: a new active ingredient review. Boston: **Massachusetts Pesticide Bureau**, v.37, p. 2001, 37 p.
- ARIAS, L. A.; GARZÓN, A.; AYARZA, A.; AUX, S.; BOJACÁ, C. R. Environmental fate of pesticides in open field and greenhouse tomato production regions from Colombia. **Environmental Advances**, v. 3, p. 100031, 2021. DOI 10.1016/j.envadv.2021.100031. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666765721000028>. Acesso em: 18 jan. 2023.
- ARIENZO, M.; SANCHEZ-CAMAZANO, M.; HERRERO, T. C.; SANCHEZ-MARTIN, M.J. Effect of organic cosolvents on adsorption of organophosphorus pesticides by soils. **Chemosphere**, v. 8, p. 1409-1417, 1993. DOI 10.1016/0045-6535(93)90234-V. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/004565359390234V>. Acesso em: 20 jan. 2023.
- BANERJEE, K.; PATIL, S. H.; DASGUPTA, S.; OULKAR, D. P.; ADSULE, P. G. Sorption of thiamethoxam in three Indian soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 2, p. 151-156, 2008. DOI 10.1080/03601230701795130. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03601230701795130>. Acesso em: 22 jan. 2023.

BASLEY, K.; GOULSON, D. Neonicotinoids thiamethoxam and clothianidin adversely affect the colonisation of invertebrate populations in aquatic microcosms. **Environmental Science and Pollution Research**, v.10, p.9593-9599, 2018. DOI 10.1007/s11356-017-1125-5. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-017-1125-5>. Acesso em: 20 jan. 2023.

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**, nº1, v. 41, p. 70-82, 2015. Disponível em: http://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1669-23142015000100011. Acesso em: 22 jan. 2023.

BERGSTRÖM, L. Use of Lysimeters to Estimate Leaching of Pesticides in Agricultural Soils. **Environmental Pollution**, v. 67, p. 325–347, 1990. DOI 10.1016/0269-7491(90)90070-S. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/026974919090070S>. Acesso em: 20 jan. 2023.

BERTONI, J.; LOMBARDI NETO, F. **Conservação do solo**. São Paulo: Ícone, 1990.

BHATTACHERJEE, A. K.; DIKSHIT, A. Dissipation kinetics and risk assessment of thiamethoxam and dimethoate in mango. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 3, p. 1-6, 2016. DOI 10.1007/s10661-016-5160-3. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10661-016-5160-3>. Acesso em: 20 jan. 2023.

BONMATIN, J. M.; GIORIO, C.; GIROLAMI, V.; GOULSON, D.; KREUTZWEISER, D. P.; KRUPKE, C.; TAPPARO, A. Environmental fate and exposure; neonicotinoids and fipronil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 1, p. 35-67, 2015. DOI 10.1007/s11356-014-3332-7. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-014-3332-7>. Acesso em: 19 jan. 2023.

BRIEDIS, C., BALDOCK, J., MORAES, SÁ J. C.; SANTOS, J. B.; MCGOWAN, J.; MILORI, D. M. B. P. Organic carbon pools and organic matter chemical composition in response to different land uses in southern Brazil. **European Journal of Soil Science**, v. 3, p. 1083-1100, 2020. DOI 10.1111/ejss.12972. Disponível em: <https://bsssjournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/ejss.12972>. Acesso em: 20 jan. 2023.

CAMAZANO, M. S.; POZUELO, J. M. G.; MARTIN, M. J. S.; CRISANTO, T. Adsorption and mobility of acephate in soils. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 9, p. 61–69, 1994. DOI 10.1016/0147-6513(94)90030-2. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0147651394900302>. Acesso em: 20 jan. 2023.

CARBO, L.; MARTINS, E. L.; DORES, E. F.; SPADOTTO, C. A.; WEBER, O. L.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Acetamiprid, carbendazim, diuron and thiamethoxam sorption in two Brazilian tropical soils. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 5, p. 499-507, 2007. DOI 10.1080/03601230701389439. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/03601230701389439>. Acesso em: 20 jan. 2023.

CARVALHO, F. P. Pesticides, environment, and food safety. **Food Energy Security**, v. 6, p. 48–60, 2017. DOI 10.1002/fes3.108. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/fes3.108>. Acesso em: 20 jan. 2023.

CARVALHO, S. A.; LIMA, J. M. D.; CURI, N.; SILVA, C. A.; TOLEDO, J. P. V. F.; SOARES, F. V. Coeficiente de distribuição do inseticida tiametoxam na fração mineral de solos sob efeito de ácidos orgânicos mono, di e tricarbóxicos. **Química Nova**, v. 36, p. 1323-1331, 2013. DOI 10.1590/S0100-40422013000900008. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/V3Jk4YfZT965Mv538p7gMyQ/?lang=pt>. Acesso em: 14 jan. 2023.

CALZAVARA, S. F. Uso e cobertura do solo e escoamento superficial nas bacias hidrográficas urbanas de Marechal Cândido Rondon/PR. **Dissertação, mestrado em Espaço de Fronteira: Território e Ambiente**. Marechal Cândido Rondon: Colegiado de Geografia, *campus* de Marechal Cândido Rondon, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2015. 141 p.

CHAI, L. K.; WONG, M. H.; MOHD-TAHIR, N.; HANSEN, H. C. B. Degradation and mineralization kinetics of acephate in humid tropic soils of Malaysia. **Chemosphere** v. 79, p. 434–440, 2010. DOI 10.1016/j.chemosphere.2010.01.046. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653510000949>. Acesso em: 15 jan. 2023.

CHEN, M.; CHANG, C. H.; TAO, L.; LU, C. Residential exposure to pesticide during childhood and childhood cancers: A meta-analysis. **Pediatrics**. 2015. v. 136, 719–729. DOI 10.1542/peds.2015-0006. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/26371195>. Acesso em: 11 jan. 2023.

CHEN, Y.; Yu, K.; HASSAN, M.; XU, C.; ZHANG, B.; GIN, K. Y. H.; HE, Y. Occurrence, distribution and risk assessment of pesticides in a river-reservoir system. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 166, p. 320-327, 2018. DOI 10.1016/j.ecoenv.2018.09.107. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0147651318309801>. Acesso em: 18 jan. 2023.

CHUANJIANG, T.; DAHUI, L.; XINZHONG, Z.; SHANSHAN, C.; LIJUAN, F. Residue analysis of acephate and its metabolite methamidophos in open field and greenhouse pakchoi (*Brassica campestris* L.) by gas chromatography-tandem mass spectrometry. **Environmental Monitoring Assessment**, v. 165, p. 685–692, 2010. DOI 10.1007/s10661-009-0979-5. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10661-009-0979-5>. Acesso em: 18 jan. 2023.

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

CUNHA, S. C.; LEHOTAY, S. J.; MASTOVSKA, K.; FERNANDES, J. O.; BEATRIZ, M.; & OLIVEIRA, P. P. Evaluation of the QuEChERS sample preparation approach for the analysis of pesticide residues in olives. **Journal of Separation Science**, v. 30, n. 4, p. 620-632, 2007. DOI 10.1002/jssc.200600410. Disponível em: <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jssc.200600410>. Acesso em: 16 jan. 2023.

CULLINEY, T. W. Crop losses to arthropods. Integrated Pest Management: **Pesticide Problems**. In: PIMENTEL, D., PESHIN, R., EDS. Springer: Dordrecht, The Netherlands, v. 3, p. 201–225, 2014. DOI 10.1007/978-94-007-7796-58. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-007-7796-5_8. Acesso em: 12 jan. 2023.

DE SOUZA, R.; SEIBERT, D.; QUESADA, H.; DE JESUS BASSETTI, F.; FAGUNDES-KLEN, M.; BERGAMASCO, R. Ocorrência, impactos e aspectos gerais de agrotóxicos em águas superficiais: Uma revisão. **Segurança de Processo e Proteção Ambiental**. 2020. v. 135, p. 22-37. DOI 10.1016/j.psep.2019.12.035. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0957582019318683>. Acesso em: 12 jan. 2023.

DE URZEDO, A.; DE OLIVEIRA RIGITANO, R.; DE LIMA, J.; DO AMARAL CASTRO, N. Sorção do inseticida tiametoxam em amostras de solos da região de Lavras-MG. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 1, 16 p., 2006. DOI 10.5380/pes.v16i0.7481. Disponível em: <https://revistas.ufpr.br/pesticidas/article/view/7481>. Acesso em: 16 jan. 2023.

DOUGLAS, M. R.; TOOKER, J. F. Large-scale deployment of seed treatments has driven rapid increase in use of neonicotinoid insecticides and preemptive pest management in US field crops. **Environmental Science and Technology**, v. 49, p. p. 5088-5097, 2015. DOI 10.1021/es506141g. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es506141g>. Acesso em: 18 jan. 2023.

DOWNING, E. **Environmental fate of Acephate**. Environmental Monitoring and Pest Management. Department of Pesticide Regulation. Sacramento, CA, 11p, 2000.

DPR. DPR Study 252. **Long-Term Monitoring, Central Coast and Imperial Valley, Year 2**. In: Surface Water Monitoring of Pesticides Database. Department of Pesticide Regulation, State of California, USA, 2012.

European Comission. Council Directive 98/83/EC of November 3 1998 on the quality of water Intended for Human Consumption. 1998. Disponível em: <https://eurlex.europa.eu/legal-content/en/txt/?uri=celex:31998l0083>. Acesso em 2 set 2022.

Food and Agriculture Organization of the United Nations. FAOSTAT. Rome, Italy, 2022. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data>. Acesso em: 22 set. 2022.

FERNANDEZ, O. V. Q. Caracterização morfológica das bacias hidrográficas urbanas e periurbanas de Marechal Cândido Rondon, Paraná. **Geografia em Questão**, v. 9, n. 2, 2016.

FERNANDES, L. G.; GRIMM, A. M. Global ENSO Modulation of MJO and its Impacts on South America, v. 1, p. 1-48, 2023. DOI 10.21203/rs.3.rs-908939/v1. Disponível em: <https://journals.ametsoc.org/view/journals/clim/aop/JCLI-D-22-0781.1/JCLI-D-22-0781.1.xml>. Acesso em: 14 jan. 2023.

FERREIRA, W. P. M. **Radiação solar em Sete Lagoas**. Minas Gerais: Embrapa Milho E Sorgo, 2006.

FLURY, M. Experimental Evidence of Transport of Pesticides through Field Soils—A Review. **Journal of Environmental Quality**, v. 25, p. 25–45, 1996. DOI 10.2134/jeq1996.00472425002500010005x. Disponível em: <https://access.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.2134/jeq1996.00472425002500010005x>. Acesso em: 17 jan. 2023.

FRAME, S. T.; PEARSONS, K. A.; ELKIN, K. R.; SAPORITO, L. S.; PREISENDANZ, H. E.; KARSTEN, H. D.; TOOKER, J. F. Assessing surface and subsurface transport of neonicotinoid insecticides from no-till crop fields. **Journal of Environmental Quality**, v. 2, p. 476-484, 2021. DOI 10.1002/jeq2.20185. Disponível em: <https://access.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jeq2.20185>. Acesso em: 16 jan. 2023.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **Journal Of Physical Chemistry**. 1996. v. 57, p. 385- 471. DOI 10.1264/jsme2.ME19143. Disponível em: <https://www.jstage.jst.go.jp/article/jsme2/35/2/35ME19143/article>. Acesso em: 13 jan. 2023.

FUENTES-LLANILLO, R.; TELLES, T.; JUNIOR, D.; MELO, T.; FRIEDRICH, T, KASSAM, A. Expansion of no-tillage practice in conservation agriculture in Brazil. **Soil Till Res**. v. 208, p. 104877, 2021. DOI 10.1016/j.still.2020.104877. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167198720306590>. Acesso em: 20 jan. 2023.

GE, J.; CUI, K.; YAN, H.; LI, Y.; CHAI, Y.; LIU, X.; YU, X. Uptake and translocation of imidacloprid, thiamethoxam and difenoconazole in rice plants. **Environmental Pollution**, v. 226, p. 479-485, 2017. DOI 10.1016/j.envpol.2017.04.043. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0269749117302956>. Acesso em: 16 jan. 2023.

GONÇALVES JR, A. C.; CONRADI, E. J.; ZIMMERMANN, J.; PINHEIRO, A.; KAUFMANN, V, ZIEMER, G. L, ZENNI, C. D. Atrazine fate in Rhodic Ferralsol grown with corn under high-intensity rainfall conditions. **Agricultural Water Management**, v. 276, p. 108065, 2023. DOI 10.1016/j.agwat.2022.108065. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037837742200612>. Acesso em: 20 jan. 2023.

GONG, W.; JIANG, M.; ZHANG, T.; ZHANG, W.; LIANG, G.; LI, B.; HAN, P. Uptake and dissipation of metalaxyl-M, fludioxonil, cyantraniliprole and thiamethoxam in greenhouse chrysanthemum. **Environmental Pollution**, v. 257, p. 113499, 2020. DOI 10.1016/j.envpol.2019.113499. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0269749119333627>. Acesso em: 22 jan. 2023.

GOSS, D. W. Screening procedure for soils and pesticides for potential water quality impacts. **Weed Technology**, v. 6, p. 701-708, 2020. DOI 10.1017/S0890037X00036083. Disponível em: <https://www.cambridge.org/core/journals/weed-technology/article/abs/screening-procedure-for-soils-and-pesticides-for-potential-water-quality-impacts/9D451A6C6E0FC46CFAAD226DCCAD7D57>. Acesso em: 13 jan. 2023.

GUPTA, S.; GAJBHIYE, V. T.; GUPTA, R. K. Soil dissipation and leaching behavior of a neonicotinoid insecticide thiamethoxam. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 80, p. 431-437, 2008. DOI 10.1007/s00128-008-9420-y. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00128-008-9420-y>. Acesso em: 12 jan. 2023.

GUPTA, R. C., MILATOVIC, D. **Toxicology of organophosphates and carbamates**. In: Marrs, T.C. (Ed.), *Mammalian Toxicology of Insecticides*. RSC Publishing, Cambridge, p.104-136, 2012.

GUSTAFSON, D. I. Groundwater Ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology And Chemistry**, v. 8, p. 339-357, 1989. DOI 10.1002/etc.5620080411. Disponível em: <https://setac.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/etc.5620080411>. Acesso em: 15 jan. 2023.

GUSTAFSON, D. I.; HOLDEN, L. R. Dissipação não linear de pesticidas no solo: um novo modelo baseado na variabilidade espacial. **Ciência e Tecnologia Ambiental**, v.7, p.1032-1038, 1990. DOI 10.1002/etc.5620080411. Disponível em: <https://setac.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/etc.5620080411>. Acesso em: 21 jan. 2023.

HAN, L.; GE, Q.; MEI, J.; CUI, Y.; XUE, Y.; YU, Y.; FANG, H. Adsorption and desorption of carbendazim and thiamethoxam in five different agricultural soils. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 102, p. 550-554, 2019. DOI 10.1007/s00128-019-02568-3. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00128-019-02568-3>. Acesso em: 20 jan. 2023.

HANSON, B.; BOND, C.; BUHL, K.; STONE, D. **Pesticide half-life fact sheet**. National Pesticide Information Center, Oregon State University Extension Services, Corvallis, OR, 2015.

HASAN, C.; FEITOSA, A. K.; DE ALMEIDA, M. C. Produção de biogás a partir de resíduos agroindustriais: Análise dos teores de sólidos totais, voláteis e fixos em

amostras pré e pós digestão anaerobia. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 8, n. 1, p. 257-273, 2019.

HE, M.; SONG, D.; JIA, H. C.; ZHENG, Y. Concentration and dissipation of chlorantraniliprole and thiamethoxam residues in maize straw, maize, and soil. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 9, p. 594-601, 2016. DOI 10.1080/03601234.2016.1181903. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/03601234.2016.1181903>. Acesso em: 14 jan. 2023.

HEGERL, G. C.; ZWIERS, F. W.; STOTT, P. A.; KHARIN, V. V. Detectabilidade de mudanças antropogênicas em temperaturas anuais e extremos de precipitação. **Journal of Climate**, v. 17, p. 3683-3700, 2004. DOI [https://doi.org/10.1175/1520-0442\(2004\)017%3C3683:DOACIA%3E2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0442(2004)017%3C3683:DOACIA%3E2.0.CO;2). Disponível em: https://journals.ametsoc.org/view/journals/clim/17/19/1520-0442_2004_017_3683_doacia_2.0.co_2.xml. Acesso em: 15 jan. 2023.

HLADIK, M. L.; KOLPIN, D. W.; KUIVILA, K. M. Widespread occurrence of neonicotinoid insecticides in streams in a high corn and soybean-producing region, **Environmental Pollution**, v. 193, p. 189-196, 2014. DOI 10.1016/j.envpol.2014.06.033. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0269749114002802>. Acesso em: 14 jan. 2023.

HUDSON, N. **Conservacion del suelo**. Barcelona: Reverte, 1982.

IUPAC - **Sistema International Union of Pure and Applied Chemistry**, 2018. Disponível em: <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/43.htm>. Acesso em: 20 jan. 2019.

KAUR, R.; KAUR, S.; MANDAL, K.; SINGH, B. Dissipation behavior and risk assessment of acephate in brinjal using GLC with FPD. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 2, p. 1-7, 2015. DOI 10.1007/s10661-015-4279-y. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10661-015-4279-y>. Acesso em: 17 jan. 2023.

KHALIL, S. R.; AWAD, A.; MOHAMMED, H. H. Imidacloprid insecticide exposure induces stress and disrupts glucose homeostasis in male rats. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 55, p. 165e174, 2017. DOI 10.1016/j.etap.2017.08.017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S13826689173023>. Acesso em: 17 jan. 2023.

KLARICH, K. L.; PFLUG, N. C.; DEWALD, E. M.; HLADIK, M. L.; KOLPIN, D. W.; CWIERTNY, D. M.; LEFEVRE, G. H. Occurrence of neonicotinoid insecticides in finished drinking water and fate during drinking water treatment. **Environmental Science e Technology Letters**, v. 4, p. 168-173, 2017. DOI 10.1021/acs.estlett.7b00081. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.estlett.7b00081>. Acesso em: 19 jan. 2023.

KUCHLER CALVANO, P.; SIMÕES, M.; FERRAZ, R. P.; ARVOR, D.; OLIVEIRA DE ALMEIDA MACHADO, P. L.; ROSA, M. R.; BÉGUÉ, A. **Monitoramento de complexos sistemas integrados lavoura-pecuária em escala regional no Brasil: Uma abordagem de dados de observação da grande terra**, 2022.

KUMAR, V.; UPADHAY, N. Chemical and biochemical mechanistic fate of acephate. **International Journal of Scientific e Engineering**, v. 4, nº 6, p. 2674-8, 2013. Disponível em: <https://www.ijser.org/researchpaper/Chemical-and-Biochemical-Mechanistic-Fate-of-Acephate.pdf>. Acesso em: 17 jan. 2023.

KUMAR, N.; SRIVASTAVA, A.; CHAUHAN, S. S.; SRIVASTAVA, P. C. Studies on dissipation of thiamethoxam insecticide in two different soils and its residue in potato crop. **Plant, Soil and Environment**, v. 60, p. 332-335, 2014. DOI 10.17221/106/2014-PSE. Disponível em: https://pse.agriculturejournals.cz/artkey/pse-201407-0008_studies-on-dissipation-of-thiamethoxam-insecticide-in-two-different-soils-and-its-residue-in-potato-crop.php. Acesso em: 19 jan. 2023.

KUMAR, V.; UPADHYAY N.; KUMAR, V.; SHARMA, S. A review on sample preparation and chromatographic determination of acephate and methamidophos in diferent samples. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 8, p. 624–631, 2015. DOI 10.1016/j.arabjc.2014.12.007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535214003578>. Acesso em: 19 jan. 2023.

KUMAR, R.; MANDAL, K.; TAGGAR, G. K.; SINGH, R.; SINGH, B. Bioefficacy and persistence of acephate in mungbean *Vigna radiata* (L.) Wilczek. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 7, p. 1-9, 2016. DOI 10.1016/j.arabjc.2014.12.007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535214003578>. Acesso em: 19 jan. 2023.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J. Comportamento de Pesticidas em solos - Fundamentos. In: CURI, N.; MARQUES, J. J.; GUILHERME, L. R. G.; LIMA, J. M.; LOPES, A. S. e ALVAREZ V. VH eds. *Tópicos Ciência em fazer carreira solo*. Viçosa, MG, **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, v.3. p.346-348, 2003.

LEIVA, J. A.; WILSON, P. C.; ALBANO, J. P.; NKEDI-KIZZA, P.; O'CONNOR, G. A. Pesticide sorption to soilless media components used for ornamental plant production and aluminum water treatment residuals. **ACS Omega**, v. 4, p. 17782-17790, 2019. DOI 10.1021/acsomega.9b02296. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.9b02296>. Acesso em: 16 jan. 2023.

LI, Y.; SU, P.; LI, Y.; WEN, K.; BI, G.; COX, M. Adsorption-desorption and degradation of insecticides clothianidin and thiamethoxam in agricultural soils. **Chemosphere**, v. 207, p. 708-714, 2018. DOI 10.1016/j.chemosphere.2018.05.139. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653518309895>. Acesso em: 19 jan. 2023.

LI, W.; SHEN, S.; CHEN, H.; GUO, Q. Simultaneous determination of thiamethoxam and its metabolite clothianidin by LC-MS/MS in goji berry and soil. **International**

Journal of Environmental Analytical Chemistry, v. 8, p. 767-775, 2019. DOI 10.1080/03067319.2019.1609463. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03067319.2019.1609463?journalCode=geac20>. Acesso em: 15 jan. 2023.

LIMA, E. C.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.; E ANASTOPOULOS, I. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria wrong use of equilibrium constant in the van't Hoff equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal Of Molecular Liquids**. v. 273, p. 425-434, 2019. DOI 10.1016/j.molliq.2018.10.048. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167732218346014>. Acesso em: 10 jan. 2023.

LIQING, Z.; GUO GUANG, L.; DEZHI, S.; KUN, Y. Hydrolysis of thiamethoxam. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 76, p. 942-949, 2006. DOI 10.1007/s00128-006-1009-8. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/16855899/>. Acesso em: 17 jan. 2023.

LIU, N.; PAN, X.; YANG, Q.; JI, M.; ZHANG, Z. The dissipation of thiamethoxam and its main metabolite clothianidin during strawberry growth and jam-making process. **Scientific Reports**, v. 1, p. 1-7, 2018. DOI 10.1038/s41598-018-33334-w. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-018-33334-w>. Acesso em: 10 jan. 2023.

LOPES-FERREIRA, M.; MALESKI, A. L. A.; BALAN-LIMA, L.; BERNARDO, J. T. G.; HIPOLITO, L. M.; SENI-SILVA, A. C.; LIMA, C. Impact of pesticides on human health in the last six years in Brazil. **International Journal of Environmental research and Public Health**, v. 6, p. 3198, 2022. DOI 10.3390/ijerph19063198. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1660-4601/19/6/3198>. Acesso em: 11 jan. 2023.

MAIN, A. R.; HEADLEY, J. V.; PERU, K. M.; MICHEL, N. L.; CESSNA, A. J.; MORRISSEY, C. A. Widespread use and frequent detection of neonicotinoid insecticides in wetlands of Canada's prairie pothole region. **PLoS ONE**, v. 9, e 92821, 2014. DOI 10.1371/journal.pone.0101400. Disponível em: <https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0101400>. Acesso em: 11 jan. 2023.

MAPA. Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento. **Sistema de Pesticidas Fitossanitários (AGROFIT)**, 2016. Disponível em: <http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofitcons/principalagrofitcons>. Acesso em: 29 jan 2023.

MARCHETTI, M.; LUCHINI, L. C. Sorção/dessorção e mineralização do inseticida acefato em solo. Pesticidas: **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 14, 2004.

MEYER, L. D.; HARMON, W. C. Multiple-intensity rainfall simulator for erosion research on row sideslopes. **Transactions Of The Asae**, v. 22, p. 100-103, 1979. DOI

10.13031/2013.34973. Disponível em: <https://elibrary.asabe.org/abstract.asp??JID=3&AID=34973&CID=t1979&v=22&i=1&T=1>. Acesso em: 15 jan. 2023.

MILAN, M.; VIDOTTO, F.; FOGLIATTO, S. Leaching of Glyphosate and AMPA from Field Lysimeters. **Agronomy**, v. 2, p. 328, 2022. DOI 10.3390/agronomy12020328. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4395/12/2/328>. Acesso em: 15 jan. 2023.

MIRANDA-CONTRERAS, L.; GÓMEZ-PÉREZ, R.; ROJAS, G.; CRUZ, I.; BERRUETA, L.; SALMEN, S. Occupational exposure to OP and carbamate pesticides affect sperm chromatin integrity and reproductive hormone levels among Venezuelan farm workers. **Journal of Occupational Health**, v. 55 p. 195-203, 2013. DOI 10.1539/joh.12-0144-FS PMid:23445617 75. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23445617>. Acesso em: 15 jan. 2023.

MONDAL, A.; KHARE, D.; KUNDU, S. Mudança na erosividade da chuva no passado e no futuro devido às mudanças climáticas na parte central da Índia. **International Conservation Research**, v. 4, p. 186-194, 2016.

MORRISON, B. A.; XIA, K.; STEWART, R. D. Soil organic matter can delay - but not eliminate - leaching of neonicotinoid insecticides. **Journal of Environmental Quality**, v. 51, p. 1270-1281, 2022. DOI 10.1002/jeq2.20402. Disponível em: <https://access.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/jeq2.20402>. Acesso em: 12 jan. 2023.

MOSTAFIZ, M. M.; HASSAN, E.; LEE, K. Y. Methyl Benzoate as a Promising, Environmentally Safe Insecticide: **Current Status and Future Perspectives. Agriculture**, v. 12, p. 378, 2022. DOI 10.3390/agriculture12030378. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2077-0472/12/3/378>. Acesso em: 13 jan. 2023.

NICHOLLS, P. H. Factors Influencing Entry of Pesticides into Soil Water. **Journal of Pesticide Science**, v. 22, p. 123–137, 1988. DOI 10.1002/ps.2780220204. Disponível em: <https://www.semanticscholar.org/paper/Factors-influencing-entry-of-pesticides-into-soil-Nicholls>. Acesso em: 19 jan. 2023

National Registration Authority For Agricultural And Veterinary Chemicals, NRA. Final report review of atrazine. Nra Chemical Review Program. Canberra, Australia, p. 57, 2002. Disponível em: <https://apvma.gov.au/sites/default/files/publication/14331-atrazine-interim-review-report.pdf>. Acesso em: 12 jan. 2023.

Official Journal Of The European Union, OIEU. Commission decision concerning the non-inclusion of atrazine in Annex I to Council Directive 91/414/EEC and the withdrawal of authorisations for plant protection products containing this active substance. Bruxelas, 2004. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2004:078:0053:0055:EN:PDF>. Acesso em: 15 jan. 2023.

OKADA, E.; COSTA, J.; BEDMAR, F. Dissipação do glyphosate em diferentes solos sob plantio direto e convencional. **Pedosphere**. 2019. v. 29, p. 773-783. DOI 10.1016/S1002-0160(17)60430-2 Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1002016017604302>. Acesso em: 15 jan. 2023.

PAN, R.; CHEN, H.; WANG, C.; WANG, Q.; JIANG, Y.; LIU, X. Enantioselective dissipation of acephate and its metabolite, methamidophos, during tea cultivation, manufacturing, and infusion. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, p. 1300-1308, 2015. DOI doi.org/10.1021/jf504916b.

PANDEY, S. P.; MOHANTY, B. The neonicotinoid pesticide imidacloprid and the dithiocarbamate fungicide mancozeb disrupt the pituitary-thyroid axis of a wildlife bird. **Chemosphere**, v. 122, p. 227-234, 2015. DOI [10.1016/j.chemosphere.2014.11.061](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.11.061). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653514013848>. Acesso em: 13 jan. 2023.

PANDIT, A. A.; CHOUDHARY, S.; SINGH, R. B. Imidacloprid induced histomorphological changes and expression of TLR-4 and TNF α in lung. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 131, p. 9-17, 2016. DOI [10.1016/j.pestbp.2016.02.004](https://doi.org/10.1016/j.pestbp.2016.02.004). Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/27265821>. Acesso em: 12 jan. 2023.

PARK, Y.; KIM, Y.; KIM, J. Imidacloprid, a neonicotinoid insecticide, potentiates adipogenesis in 3T3-L1 adipocytes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, p. 255-259, 2013. DOI [10.1021/jf3039814](https://doi.org/10.1021/jf3039814). Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jf3039814>. Acesso em: 12 jan. 2023

PARKER, A. M.; LESTER, Y.; SPANGLER, E. K.; VON GUNTEN, U.; LINDEN, K. G. UV/H₂O₂ advanced oxidation for abatement of organophosphorous pesticides and the effects on various toxicity screening assays. **Chemosphere**, v. 182, p.477–482, 2017. DOI [10.1016/j.chemosphere.2017.04.150](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.150). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653517306926>. Acesso em: 16 jan. 2023.

PAVAN, M. A. **Manual de análise química de solo e controle de qualidade**. 1^a ed. Londrina: IAPAR, 1992, 38 p.

PIETRZAK, D.; KANIA, J.; KMIECIK, E.; MALINA, G.; WAŁTOR, K. Fate of selected neonicotinoid insecticides in soil–water systems: Current state of the art and knowledge gaps. **Chemosphere**, v. 255, p. 126981, 2020. DOI [10.1016/j.chemosphere.2020.126981](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126981). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653517306926>. Acesso em: 16 jan. 2023.

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 E Água**, v. 8, p. 109-123, 2013. DOI [10.4136/ambi-agua.1106](https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1106). Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ambiagua/a/349fGR4bQNK3phzLm5YSY5p/abstract/?lang=pt>. Acesso em: 12 jan. 2023.

PINJARI A. B.; NOVIKOV B.; REZENOM Y. H.; RUSSELL D. H.; WALES M. E.; SIDDAVATTAM D. Mineralization of acephate, a recalcitrant organophosphate insecticide is initiated by a pseudomonad in environmental samples. **PLoS ONE**, v. 7, p. e31963, 2012. DOI 10.1371/journal.pone.0031963. Disponível em: <https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0031963>. Acesso em: 12 jan. 2023.

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, p. 190-195. DOI 10.1590/S0100-40422011000200004. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/4ZPQLrKGnDGVP7vHwF7TW7h/?lang=pt>. Acesso em: 14 jan. 2023.

REEMTSMA, T.; ALDER, L.; BANASIAK, U. Emerging pesticide metabolites in groundwater and surface water as determined by the application of a multimethod for 150 pesticide metabolites. **Water Research**, v. 47, p. 5535-5545, 2013. DOI 10.1016/j.watres.2013.06.031. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135413005228>. Acesso em: 14 jan. 2023.

REICHERT, J. M.; REINERT, D. J.; BRAIDA, J. A. Qualidade dos solos e sustentabilidade de sistemas agrícolas. **Ciência Ambiental**. v. 20. 2003.

REINERT, D. J.; REICHERT, J. M. **Propriedades físicas do solo**. Universidade Federal de Santa Maria: Departamento de solos, p.18, 2006.

REN, J.; WANG, C.; LI, C.; FAN, B.; NIU, D. Biodegradation of acephate by *Bacillus paramycooides* NDZ and its degradation pathway. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v.36, p.1-11, 2020. DOI 10.1007/s11274-020-02931-1. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32951077/>. Acesso em: 14 jan. 2023.

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, 2005. p. 299-323. DOI 10.1007/b138187. Disponível em: <https://link.springer.com/chapter/10.1007/b138187>. Acesso em: 12 jan. 2023.

RICHARDS, L. Um aparelho de extração de membrana de pressão para solução de solo. **Soil Science**. v. 51, p. 377-386, 1941.

RICHARDS, L.; FIREMAN, M. Aparelhos de placa de pressão para medir a absorção e transmissão de umidade pelos solos. **Soil Science**. v. 56, p. 395-404, 1943.

ROBERTS, T. R.; HUTSON, D. H. **Acephate. Metabolic Pathways of Agrochemicals** - Part 2: Insecticides and Fungicides; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, p. 201–204, 1999.

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

2018. DOI 10.1016/j.landusepol.2017.11.005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0264837717300388>. Acesso em: 12 jan. 2023.

SANTOS, H. G. dos; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C. dos; OLIVEIRA, V. A. de; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A. de; ARAUJO FILHO, J. C. de; OLIVEIRA, J. B. de; CUNHA, T. J. F. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3ª ed. Brasília: Embrapa, 2013.

SCHAAFSMA, A.; LIMAY-RIOS, V.; BAUTE, T.; SMITH, J.; XUE, Y. Neonicotinoid insecticide residues in surface water and soil associated with commercial maize (corn) fields in southwestern Ontario. **PLoS ONE**, v. 2, p. 1–21, 2015. DOI 10.1371/journal.pone.0118139. Disponível em: <https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0118139>. Acesso em: 12 jan. 2023.

SCHMIDT, T. D.; SALTON, J. C.; SCORZA, P. S. [Sorption and desorption of thiamethoxam and atrazine in soil under different management systems]. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental**, v. 6, p. 613-8, 2015. DOI 10.1590/1807-1929/agriambi.v19n6p613-618. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rbeaa/a/ccB7g3HLPqxKb5Gd35BjNhr/?lang=pt>. Acesso em: 14 jan. 2023.

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, p. 71-85, 2018. DOI 10.7824/rbh.v1i1.540. Disponível em: <http://www.rbherbicidas.com.br/index.php/rbh/article/view/540>. Acesso em: 15 jan. 2023.

SINGH, S.; KUMAR, V.; SINGLA, S.; SHARMA, M.; SINGH, D. P.; PRASAD, R.; SINGH, J. Estudo cinético da biodegradação do acefato por isolados bacterianos indígenas do solo na presença de ácido húmico e íons metálicos. **Biomoléculas**, v. 3, p. 433, 2020.

SOARES, A. S.; LEÃO, M. M. D.; NETO, M. V. Environmental fate of pesticides applied on coffee crops in southeast of Brazil. **African Journal of Environmental Science and Technology**, v. 2, p. 103-112, 2017. DOI 10.5897/AJEST2016.2187. Disponível em: <https://academicjournals.org/journal/AJEST/article-abstract/DAF807F62453>. Acesso em: 14 jan. 2023.

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

STIVAKTAKIS, P. D.; KAVVALAKIS, M. P.; TZATZARAKIS, M. N. Long-term exposure of rabbits to imidacloprid as quantified in blood induces genotoxic effect. **Chemosphere**, v. 149, p. 108e113, 2016. DOI 10.1016/j.chemosphere.2016.01.040. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S004565351630039X>. Acesso em: 14 jan. 2023.

STONE, R. P.; HILBORN, D. O.M.A.F.R.A. **Ontario Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs. Universal Soil Loss Equation (U.S.L.E.)**. Last reviewed: October 2015. Disponível em: omafra.gov.on.ca/english/engineer/facts/12-051.htm. Acesso em: 12 jan. 2023.

TAKAYASU, T.; YAMAMOTO, H.; ISHIDA, Y.; NOSAKA, M.; KUNINAKA, Y.; SHIMADA, E.; KAWAGUCHI, M.; KIMURA, A.; KONDO, T. Postmortem distribution of acephate and its metabolite methamidophos in body fluids and organ tissues of an intoxication case. **Forensic Science International**, v. 300, p. 38–e43, 2019. DOI 10.1016/j.forsciint.2019.02.015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0379073818304171>. Acesso em: 16 jan. 2023.

TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. **Manual de Métodos de Análise de Solo**, 3ª ed. Brasília: Embrapa, 2017, 574 p.

THERMO SCIENTIFIC. **Chromeleon 7.2 Chromatography Data System**. Waltham: Thermo Fischer Scientific Inc., 2017.

TOMLIN, C. D. S. **The Pesticide Manual, A World Compendium**, 14ª ed. British Crop Protection Council, Alton, Hampshire, UK, p. 5-6, 2006.

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. DOI 10.1016/j.proeps.2015.07.037. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878522015001800>. Acesso em: 14 jan. 2023.

TOOKER, J. F.; DOUGLAS, M. R.; KRUPKE, C. H. Neonicotinoid seed treatments: limitations and compatibility with integrated pest management. **Agricultural e Environmental Letters**, v. 2, p. ael2017.08.0026, 2017. DOI 10.2134/ael2017.08.0026. Disponível em: <https://access.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2134/ael2017.08.0026>. Acesso em: 15 jan. 2023.

United States Environmental Protection Agency. USEPA. **Pesticides**. 2020. Disponível em: <http://www.epa.gov/pesticides/about/index.htm>. Acesso em: 7 jan. 2023.

VANLOON, G.; DUFFY, S. Environmental chemistry a global perspective. **Oxford University Press**. 2ª ed. New York, 2005.

WAHIDUZZAMAN, M.; CHEUNG, K.; TANG, S.; LUO, J. J. Influence of El Niño–Southern Oscillation on the long-term record of floods over Bangladesh. **Theoretical and Applied Climatology**, v. 147, p. 173-184, 2022. DOI 10.1007/s00704-021-03814-7. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00704-021-03814-7>. Acesso em: 13 jan. 2023.

WANG, A.; COCKBURN, M.; LY, T. T.; BRONSTEIN, J. M.; RITZ, B. The association between ambient exposure to organophosphates and Parkinson's disease risk. **Occupational Environmental Medicine**, v. 71, p. 275-281, 2014. DOI 10.1136/oemed-2013-101394. Disponível em: <https://oem.bmj.com/content/71/4/275>. Acesso em: 13 jan. 2023.

WANG, K.; WU, J. X.; ZHANG, H. Y. Dissipation of difenoconazole in rice, paddy soil, and paddy water under field conditions. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 86, p. 111-115, 2012. DOI 10.1136/oemed-2013-101394. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23062559>. Acesso em: 14 jan. 2023.

WANG, X.; XIANG, Z.; YAN, X.; SUN, H.; LI, Y.; PAN, C. Dissipation rate and residual fate of thiamethoxam in tobacco leaves and soil exposed to field treatments. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 91, p. 246-250, 2013. DOI 10.1007/s00128-013-1043-2. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23778777>. Acesso em: 13 jan. 2023.

WALTRICK, P. C.; MACHADO, M. A. M.; DIECKOW, J.; DE OLIVEIRA, D. Estimate of rainfall erosivity in Parana, Brazil, by the pluviometry method: updating with data from 1986 to 2008. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, p. 256-267, 2018. DOI 10.1590/01000683rbcS20150147. Disponível em: <https://www.semanticscholar.org/paper/ESTIMATIVA-DA-EROSIVIDADE-DE-CHUVAS-NO-ESTADO-DO-DA-Waltrick-Machado/ee5768777b5cd3244b3b36509924ed5ac820908b>. Acesso em: 14 jan. 2023.

WEBER, O. L. D. S.; MARTINS, E. D. L.; DORES, E. F. G. D. C.; CURADO, L. D. D. A. Sorção do inseticida tiametoxam nas frações orgânica e mineral de um Latossolo Amarelo. **Química Nova**, v. 32, p. 2259-2262, 2009. DOI 10.1590/S0100-40422009000900003. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/G7y3knvqTvzTQWWVVYJX53s/?lang=pt>. Acesso em: 15 jan. 2023.

WEE, S. Y.; ARIS, A. Z.; YUSOFF, F. M.; PRAVEENA, S. M. Occurrence and risk assessment of multiclass endocrine disrupting compounds in an urban tropical river and a proposed risk management and monitoring framework. **Science of Total Environment**, v. 671, p. 431-442, 2019. DOI 10.1016/j.scitotenv.2019.03.243. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969719312355>. Acesso em: 15 jan. 2023.

WENNECK, G.; SAATH, R.; REZENDE, R.; ANDRADE GONÇALVES, A.; LOURENÇO DE FREITAS, P. Estado nutricional da soja em diferentes sistemas de sucessão agrícola no Centro-Oeste do Paraná, Brasil. **Jornal De Nutrição De Plantas**, v. 1, p. 1-9, 2021. DOI 10.1080/01904167.2022.2058544. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/01904167.2022.2058544>. Acesso em: 12 jan. 2023.

WINTON, K.; WEBER, J.B.A. Review of Field Lysimeter Studies to Describe the Environmental Fate of Pesticides. **Weed Technology**, v. 10, p. 202-209, 1996. DOI

10.1017/S0890037X00045929. Disponível em:
<https://www.cambridge.org/core/journals/weed-technology/article/abs/review-of-field-lysimeter-studies-to-describe-the-environmental-fate-of-pesticides/FE406C7C4B134CA8F114B96F5639C79A>. Acesso em: 12 jan. 2023.

WU, J.; LI, X.; HOU, R.; ZHAO, K.; WANG, Y.; HUANG, S.; ZHANG, Z. Examination of acephate absorption, transport, and accumulation in maize after root irrigation for *Spodoptera frugiperda* control. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 40, p. 57361-57371, 2021. DOI 10.1007/s11356-021-14689-6. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-021-14689-6>. Acesso em: 12 jan. 2023.

YIN, S.; WEI, J.; WEI, Y.; JIN, L.; WANG, L.; ZHANG, X.; JIA, X.; REN, A. Organochlorine pesticides exposure may disturb homocysteine metabolism in pregnant women. **Science of the Total Environment**. v. 708, p. 135146, 2020. DOI 10.1016/j.scitotenv.2019.135146. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969719351381?via%3Dihub>. Acesso em: 14 jan. 2023.

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, p. 1-10, 2020. DOI 10.1186/s12302-020-00303-y. Disponível em: <https://enveurope.springeropen.com/articles/10.1186/s12302-020-00303-y>. Acesso em: 10 jan. 2023.

ZIKANKUBA, V. L.; MWANYIKA, G.; NTWENYA, J. E.; JAMES, A. Pesticide regulations and their malpractice implications on food and environment safety. **Cogent. Food. Agric**, v. 5, p. 32, 2019. DOI 10.1080/23311932.2019.1601544. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/23311932.2019.1601544>. Acesso em: 09 jan. 2023.

ANEXO I – VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO DESENVOLVIDO PARA DETERMINAÇÃO DE TIAMETOXAM

1- PARÂMETROS ANALÍTICOS PARA VALIDAÇÃO DO MÉTODO

1.1 LINEARIDADE

Segundo a Resolução nº 899 da ANVISA (BRASIL, 2003), recomenda-se que a linearidade seja determinada pela análise de, no mínimo, cinco concentrações distintas. Para tal foram preparadas concentrações crescentes de tiametoxam em água ultrapura (tipo I) nas concentrações: 0,05, 0,10, 0,20, 0,50, 0,80, 1,00, 2,00, 5,00, 10,00, 20,00, 35,00 e 50,00 mg L⁻¹. Tais soluções foram levadas ao UPLC-DAD para determinação da resposta analítica. Os resultados constam na Tabela 1 e Figura 1.

Tabela 1 - Absorbância média de tiametoxam para a geração da curva de referência analítica.

----- Tiametoxam -----			
Concentração (mg L ⁻¹)	Absorbância média (mAU min ⁻¹)	Concentração (mg L ⁻¹)	Absorbância média (mAU min ⁻¹)
0,05	0,080±0,000	2,00	2,233±0,009
0,10	0,139±0,000	5,00	5,554±0,000
0,20	0,254±0,000	10,00	10,894±0,038
0,50	0,567±0,000	20,00	22,046±0,059
0,80	0,885±0,001	35,00	38,468±0,005
1,00	1,229±0,000	50,00	54,936±0,378

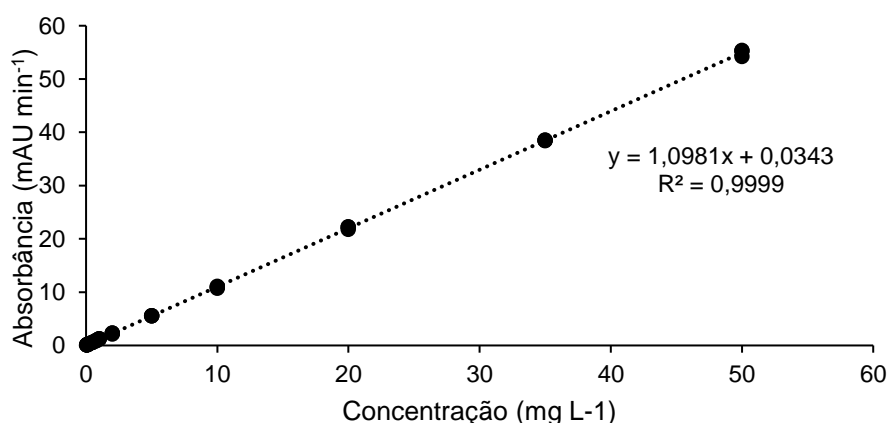


Figura 1 - Curva de referência analítica de tiametoxam.

A Resolução nº 899 da ANVISA (BRASIL, 2003), menciona que o critério mínimo aceitável para R^2 (coeficiente de determinação) é de 0,99, sendo os resultados obtidos satisfatórios quanto a este quesito utilizando concentrações em um intervalo de concentração de 0,05 a 50,00 mg L⁻¹.

1.2 PRECISÃO

Em concordância com a Resolução nº 899 (BRASIL, 2003), para a presente validação foram preparadas concentrações de tiametoxam (0,05, 0,10, 0,20, 0,50, 0,80, 1,00, 2,00, 5,00, 10,00, 20,00, 35,00 e 50,00 mg L⁻¹), com três repetições para cada concentração. Os resultados são apresentados na Tabela 2 e Figuras 2 e 3.

A precisão de um método analítico pode ser expressa como o desvio padrão relativo (DPR) ou coeficiente de variação (CV%) de uma série de medidas, seguindo a Equação 1. A Tabela 2 traz o valor de DPR para cada ponto de concentração da curva.

$$DPR = \frac{DP}{CMD} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

onde: *DP* é o desvio padrão e; *CMD* a concentração média determinada.

Tabela 2 - Ensaios de precisão intracorrida e intercorridas para tiametoxam.

Precisão intracorrida (repetibilidade)				
Tiametoxam (mg L ⁻¹)	Rep. 1 Absorbância (mAU min ⁻¹)	Rep. 2 Absorbância (mAU min ⁻¹)	Rep. 3 Absorbância (mAU min ⁻¹)	DPR (%)
0,05	0,080	0,075	0,084	5,66
0,10	0,143	0,149	0,125	8,99
0,20	0,252	0,259	0,252	1,59
0,50	0,574	0,544	0,584	3,67
0,80	0,857	0,901	0,896	2,72
1,00	1,218	1,233	1,237	0,81
2,00	2,127	2,304	2,268	4,19
5,00	5,550	5,565	5,546	0,18
10,00	11,065	10,682	10,934	1,79
20,00	22,158	22,213	21,767	1,10
35,00	38,477	38,395	38,531	0,18
50,00	55,361	54,231	55,217	1,12
Precisão intercorridas (precisão intermediária)				
Tiametoxam (mg L ⁻¹)	Rep. 1 Absorbância (mAU min ⁻¹)	Rep. 2 Absorbância (mAU min ⁻¹)	Rep. 3 Absorbância (mAU min ⁻¹)	DPR (%)
0,05	0,071	0,079	0,082	7,17
0,10	0,123	0,129	0,127	2,48
0,20	0,226	0,215	0,231	3,63
0,50	0,547	0,556	0,562	1,31
0,80	0,863	0,867	0,873	0,57
1,00	1,234	1,238	1,239	0,20
2,00	2,248	2,265	2,261	0,39
5,00	5,588	5,589	5,597	0,09

10,00	11,144	11,138	11,156	0,08
20,00	22,277	22,292	22,284	0,03
35,00	38,689	38,253	38,729	0,69
50,00	55,540	51,968	55,639	3,85

onde: *DPR*: desvio padrão relativo.

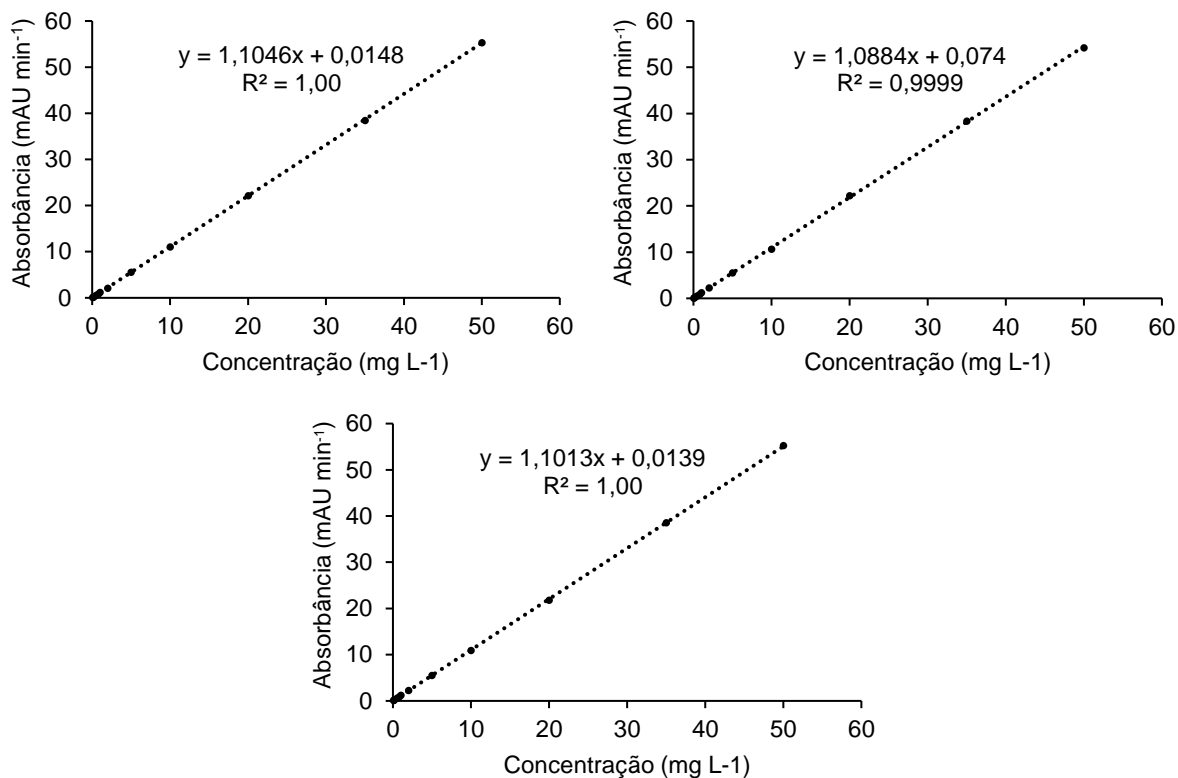


Figura 2 - Ensaio de precisão intracorrida (repetibilidade) para tiametoxam referente a curva de referência analítica.

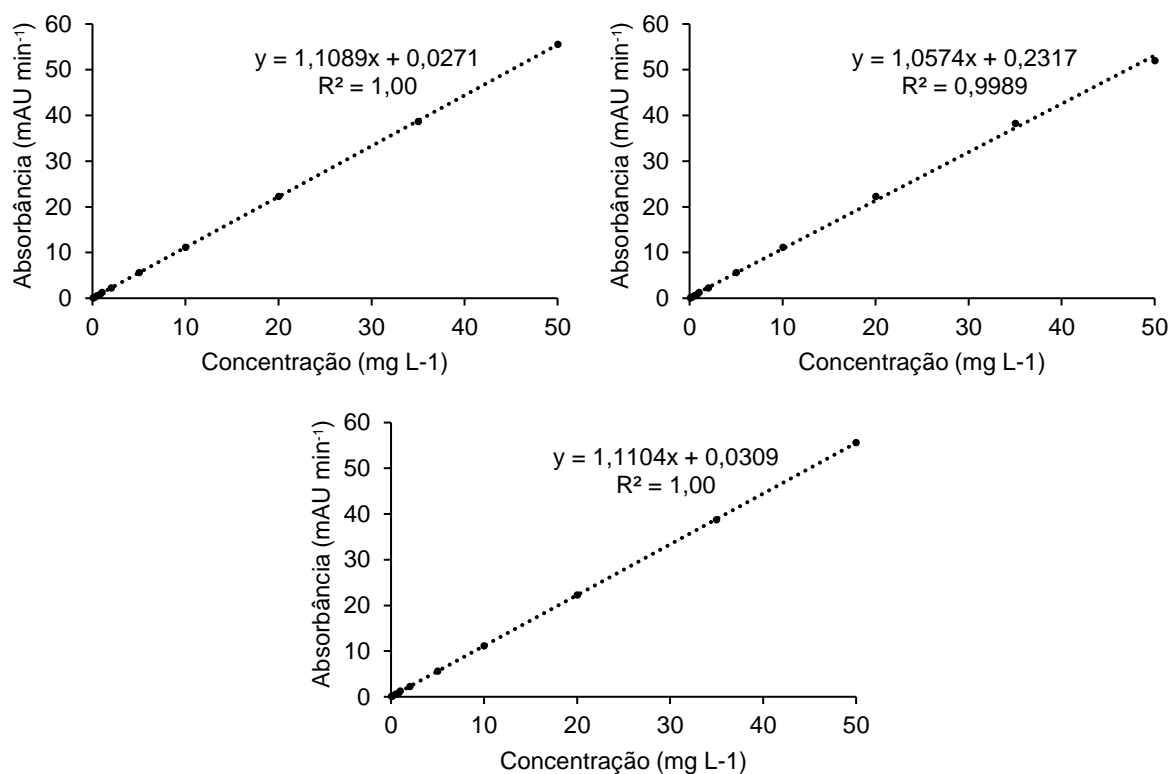


Figura 3 - Ensaio de precisão intercorrida (precisão intermediária) para tiametoxam referente a curva de referência analítica.

Observa-se que as curvas de referência analítica apresentam boa linearidade, com valores de R^2 superiores ou iguais a 0,99, ou seja, em conformidade com a Resolução nº 899 da ANVISA.

1.3 EXATIDÃO

Foram construídas três curvas analíticas para a avaliação da exatidão do método, conforme gráficos já supracitados, obtendo-se os seguintes valores para exatidão do método.

A exatidão do método proposto à curva de referência analítica para tiametoxam é de 98,40 %. A Tabela 3 traz as concentrações teóricas e as concentrações experimentais a partir da Equação 2 referente ao Y regredido.

$$Y = bx + a \quad (\text{Equação 2})$$

onde: Y é a concentração experimental (mg L^{-1}); b é o coeficiente angular obtido a partir da inclinação na reta linear (1,0027); x é a concentração teórica (mg L^{-1}) e; a é o coeficiente linear obtido a partir da interceptação na reta linear (-0,0037).

Tabela 3 - Concentração teórica e experimental de tiametoxam a partir de Y regredido.

-----Tiametoxam-----			
Concentração Teórica (mg L ⁻¹)	Concentração Experimental (mg L ⁻¹)	Concentração Teórica (mg L ⁻¹)	Concentração Experimental (mg L ⁻¹)
0,05	0,041±0,009	2,00	2,002±0,002
0,10	0,095±0,005	5,00	5,026±0,026
0,20	0,200±0,000	10,00	9,890±0,110
0,50	0,485±0,015	20,00	20,046±0,046
0,80	0,774±0,026	35,00	35,001±0,001
1,00	1,088±0,088	50,00	49,999±0,001

1.4 LIMITE DE DETECÇÃO (LD)

O limite de detecção é a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, porém não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas.

Segundo a Resolução nº 899 da ANVISA (BRASIL, 2003), para métodos instrumentais, tais como UPLC, a estimativa do limite de detecção pode ser feita com base na relação de três vezes o ruído da linha de base, ou ainda determinado pela Equação 3.

$$LD = \frac{DP_a \times 3}{IC} \quad (\text{Equação 3})$$

onde: DP_a é o desvio padrão da análise de um número apropriado de amostras do branco; IC é a inclinação da curva de calibração.

Com relação as curvas de referência analítica para o método proposto para tiametoxam o LD é de 0,042 mg L⁻¹.

1.5 LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LQ)

O limite de quantificação refere-se a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas. Seu valor pode ser obtido pela Equação 4.

$$LQ = \frac{DP_a \times 10}{IC} \quad (\text{Equação 4})$$

onde: DP_a é o desvio padrão da análise de um número apropriado de amostras do branco; IC é a inclinação da curva de calibração.

Com relação as curvas de referência analítica para o método proposto para tiametoxam o LQ é de 0,141 mg L⁻¹.

1.6 ROBUSTEZ

Para avaliação da robustez do método proposto, variou-se a composição e o fluxo da fase móvel e a temperatura do forno. Desta forma, as seguintes alterações foram provocadas ao método:

- A composição de água ultrapura e acetonitrila passou para 70,5:29,5;
- A temperatura do forno passou para 24 °C.

Após estas alterações, foi realizada determinação em triplicata da concentração do analito em amostra de 20 mg L⁻¹, cujos resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Ensaio de robustez para o método proposto para tiametoxam.

Repetições	Absorbância (mAU min ⁻¹) Tiametoxam Alteração do método	Absorbância (mAU min ⁻¹) Tiametoxam Sem alteração	Desvio
1	22,277	22,158	0,084
2	22,292	22,213	0,056
3	21,284	22,284	0,707
Desvio	0,578	0,063	-

Observa-se que mesmo com a alteração do método na composição da fase móvel, além da temperatura do forno, os desvios obtidos para as concentrações não são significativos.

ANEXO II

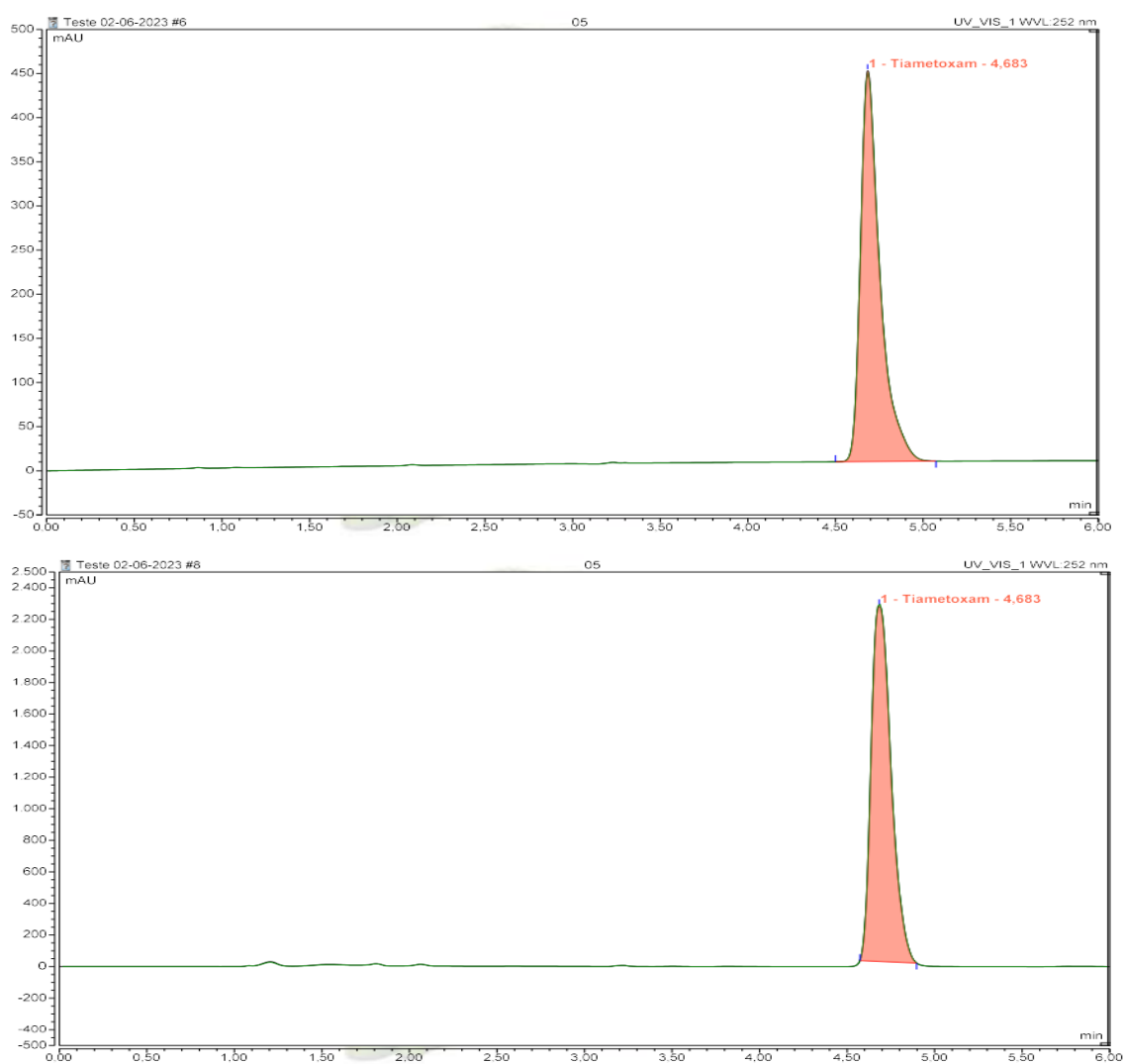


Figura 1 - Cromatogramas do produto comercial (a) e padrão analítico do inseticida TIA (b). Fonte: O autor, 2023.

CAPÍTULO V – CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho vai de encontro a questões agronômicas e ambientais e corrobora com informações sobre a dinâmica ambiental de importantes defensivos agrícolas utilizados na agricultura. O estudo visou caracterizar criteriosamente e imparcialmente a distribuição ambiental, bem como a dinâmica das moléculas de atrazina e tiametoxam na cultura do milho em um sistema de sucessão de culturas comum no cenário agrícola brasileiro, com o objetivo de contribuir com informações sobre o destino destas substâncias após sua inserção no meio ambiente. Ao que diz respeito a questões agronômicas e ambientais, estas informações ressaltam a importância da utilização de pesticidas com critérios, respeitando as indicações técnicas e bulas dos produtos.

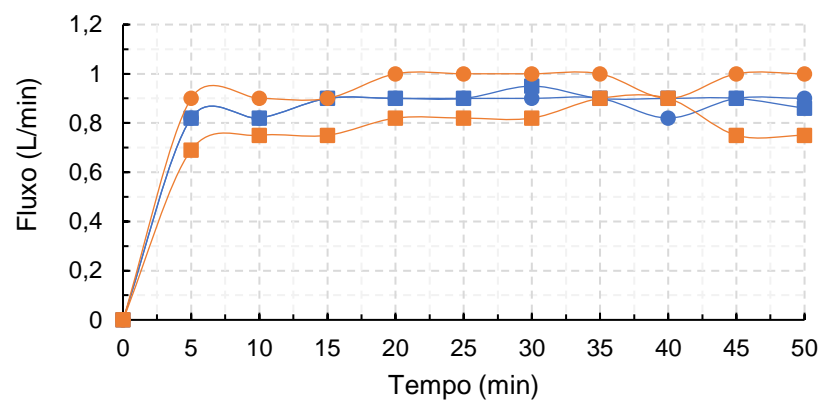
Os resultados do estudo com atrazina indicam que quando chuvas de alta intensidade ocorrem logo após a pulverização do herbicida, grandes proporções de atrazina são perdidas por escoamento superficial, enquanto perdas significativamente inferiores são observadas quando chuvas de alta intensidade ocorrem 48 h após a pulverização. Embora a meia-vida da atrazina em laboratório tenha sido curta, em condições de campo, amostras de percolado e plantas obtidas 76 dias após sua pulverização detectaram a presença da molécula, alertando para os riscos de contaminação ambiental.

Já o estudo com inseticida tiametoxam sugere que quando realizadas aplicações de acordo com as recomendações agronômicas (dose e número de aplicações) não há o transporte de elevadas concentrações do inseticida mesmo em condições de precipitações intensas em curto intervalo de tempo após a pulverização e corroboram com os índices teóricos de GUS e GOSS, confirmando o baixo potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas pelo pesticida. Estes dados evidenciam a necessidade da condução deste tipo de estudos, além da importância da utilização de lisímetros de percolação para esta finalidade, uma vez que em determinadas situações a predição dos índices teóricos e modelos matemáticos não condizem com os fenômenos observados em condições de campo. Para ambas as moléculas é válido destacar a importância do manejo do solo e utilização de técnicas de conservação, com o objetivo de mitigar a perda de solo, que apesar de reduzida é existente, conforme dados apresentados neste estudo, e podem contribuir para o transporte destas moléculas para os recursos hídricos. Por fim, verifica-se que a

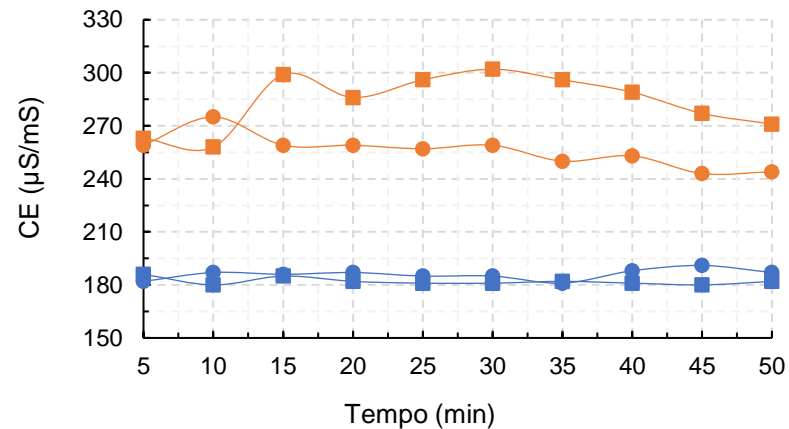
aplicabilidade deste estudo pode complementar resultados já existentes, uma vez que a relação de defensivos agrícolas e condições edafoclimáticas dependem de inúmeras combinações. Além disso, novos estudos que permitam analisar a presença de metabólitos de atrazina e tiametoxam são fundamentais para determinar o risco de contaminação por estas substâncias. Trabalhos sob outras condições ambientais, diferentes classes de solo e manejos são fundamentais para contribuir com informações relevantes em relação à dinâmica e mobilidade de moléculas pesticidas.

ANEXO I

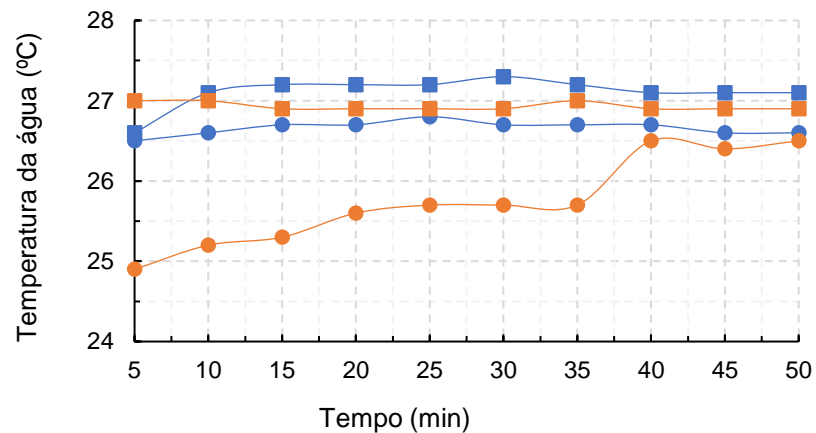
(a) Fluxo 24 h - Escoamento Superficial Fluxo 48 h - Escoamento Superficial
Fluxo 24 h - Percolado Fluxo 48 h - Percolado



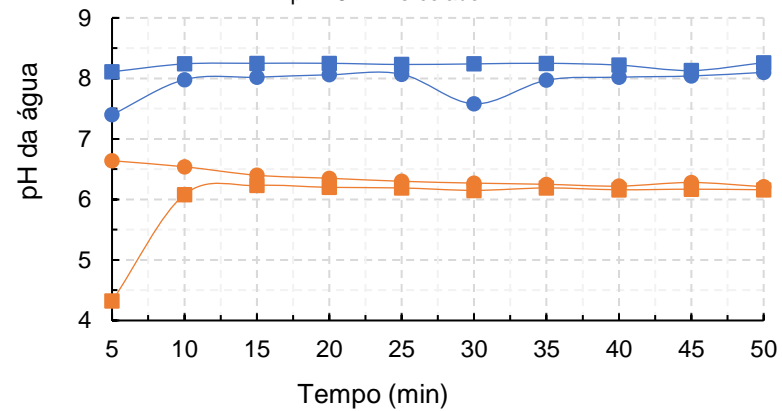
(b) CE 24h - Escoamento Superficial CE 48h - Escoamento Superficial
CE 24h - Percolado CE 48h - Percolado

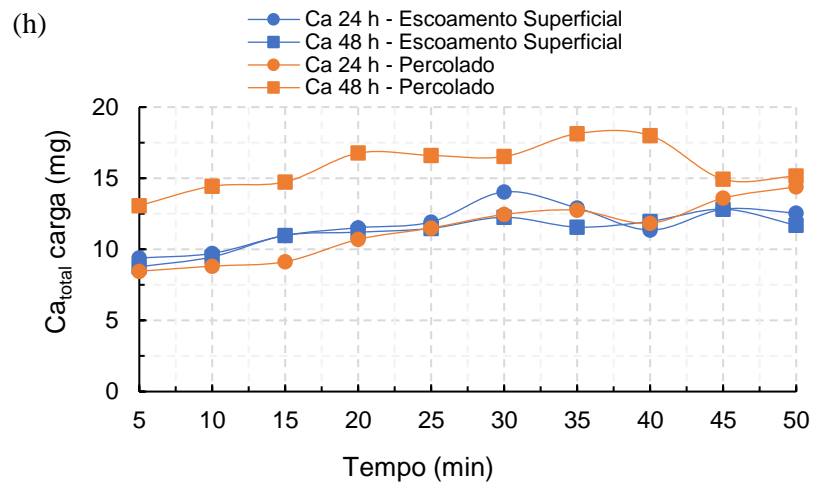
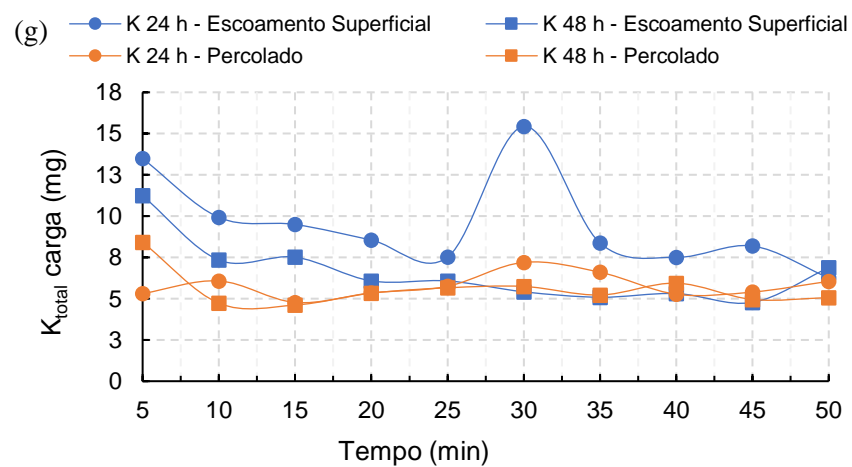
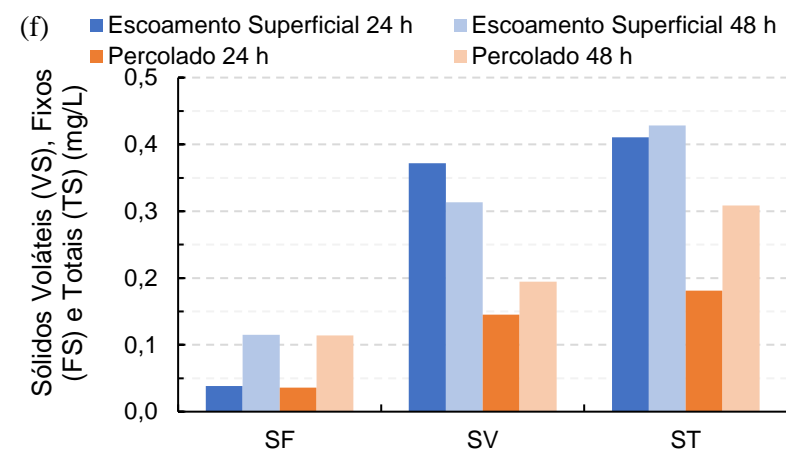
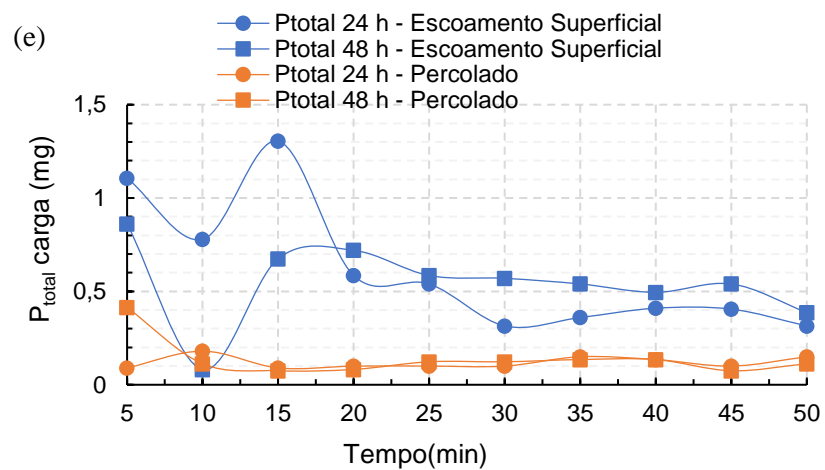


(c) T. °C 24 h - Escoamento Superficial T. °C 48 h - Escoamento Superficial
T. °C 24 h - Percolado T. °C 48 h - Percolado



(d) pH 24 h - Escoamento Superficial pH 48 h - Escoamento Superficial
pH 24 h - Percolado pH 48 h - Percolado





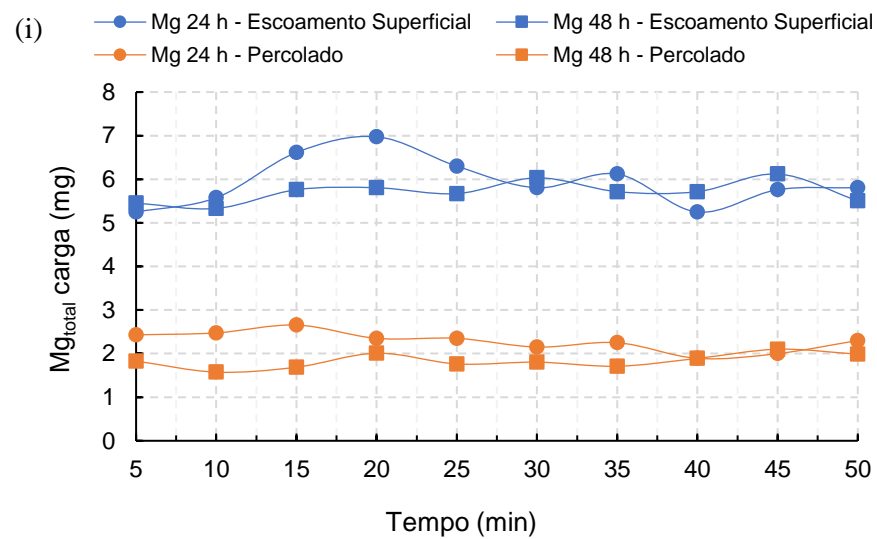


Figura 1 - Atributos químicos e físicos da água de amostras de escoamento superficial e percolado no cultivo de milho. (a) fluxo de água; (b) condutividade elétrica; (c) temperatura ($^{\circ}$ C); (d) pH ;(e) fósforo total; (f) sólidos totais, fixos e voláteis. Fonte: O autor, 2023.