

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
GOIANO – CAMPUS RIO VERDE  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROQUÍMICA

SORÇÃO-DESSORÇÃO E MINERALIZAÇÃO DE  
PESTICIDAS CLASSIFICADOS COMO PRIORITÁRIOS EM  
SOLOS DO MUNICÍPIO DE RIO VERDE, GOIÁS

Autora: Indi Assis Rodrigues  
Orientador: Dr. Rafael Marques Pereira Leal

Rio Verde – GO

Julho de 2016

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
GOIANO – CAMPUS RIO VERDE  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROQUÍMICA

SORÇÃO-DESSORÇÃO E MINERALIZAÇÃO DE  
PESTICIDAS CLASSIFICADOS COMO PRIORITÁRIOS EM  
SOLOS DO MUNICÍPIO DE RIO VERDE, GOIÁS

Autora: Indi Assis Rodrigues  
Orientadora: Prof. Dr. Rafael Marques Pereira Leal

Dissertação apresentada, como parte das exigências para obtenção do título de MESTRE EM AGROQUÍMICA, no Programa de Pós-Graduação em Agroquímica do Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde – Área de concentração Agroquímica.

Rio Verde – GO

Julho de 2016

Rodrigues, Indi Assis

R696s Sorção-dessorção e mineralização de pesticidas classificados como prioritários em solos do município de Rio Verde, Goiás / Indi Assis Rodrigues. Rio Verde. - 2016.  
87 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde, 2016.

Orientador: Dr. Rafael Marques Pereira Leal.

#### Bibliografia

1. Contaminação do solo. 2. Dinâmica de pesticidas. 3. Ingrediente ativo. 4. Solos tropicais. I. Título. II. Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde.

CDD: 631.4

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
GOIANO – CAMPUS RIO VERDE  
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROQUÍMICA

**SORÇÃO-DESSORÇÃO E MINERALIZAÇÃO DE  
PESTICIDAS CLASSIFICADOS COMO  
PRIORITÁRIOS EM SOLOS DO MUNICÍPIO DE RIO  
VERDE, GOIÁS**

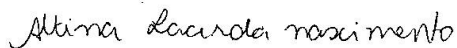
Autora: Indi Assis Rodrigues  
Orientador: Rafael Marques Pereira Leal

*TITULAÇÃO:* Mestre em Agroquímica – Área de concentração  
Agroquímica.

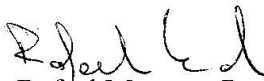
APROVADA em 07 de julho de 2016.



Dr.<sup>a</sup> Eliane Vieira  
*Avaliadora externa*  
Instituto Biológico de São  
Paulo



Dr.<sup>a</sup> Altina Lacerda Nascimento  
*Avaliadora interna*  
IF Goiano/RV



Prof. Dr. Rafael Marques Pereira Leal  
*Presidente da banca*  
IF Goiano/RV

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da sabedoria e por ter me iluminado e abençoado ao longo deste processo. Que a graça de Deus sempre me acompanhe!

Aos meus amados pais Nilva e Gilmar, que sempre estão em todos os momentos e etapas da minha vida, sempre contribuindo para o meu progresso com todo carinho e dedicação que podem me oferecer.

À minha querida irmã Gilni, que sempre me deu suporte emocional nos momentos mais exatos. Obrigada, irmã!

A todos os meus tios, Zenilda, Valdiney, Marta, Lazineho e primos que vivenciaram comigo os momentos mais importantes da minha vida.

A todos os meus amigos que participaram direta e indiretamente na realização deste trabalho e na conclusão desta nova etapa que se finda.

Aos professores que tive ao longo da minha vida, todos vocês têm uma parcela nessa conquista.

Ao meu professor orientador Dr. Rafael Marques Pereira Leal, pelas orientações e empenho prestados durante todo este processo.

À professora Dr<sup>a</sup>. Eliane, pelo apoio, paciência, dedicação, pela ajuda na realização deste trabalho e pelas dúvidas sanadas durante todo este processo. Ao professor Dr. Luchini, pela disposição e auxílio prestados. Ao Laboratório de Ecologia dos Agroquímicos do Instituto Biológico de São Paulo e às meninas Gisele e Regina que sempre estiveram presentes e prontas para me ajudar. Enfim, sem vocês a realização deste trabalho não seria possível e vocês foram peça chave para o meu crescimento e serei eternamente grata!

Às meninas do alojamento do IB, por todo companheirismo, pela amizade, pelas jantas maravilhosas, pelos bolos de cenoura, por toda a gordice feita, haha, e principalmente por toda a ajuda e suporte dedicados! A Josi, pela amizade ao longo deste seis meses de convivência. E a Elaine, pela ajuda na confecção das tabelas e gráficos do trabalho. Você é fera, amiga! Meu muito obrigada a todas vocês e que Deus as ilumine imensamente! Sucesso sempre!

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Goiás (Fapeg), pela bolsa de mestrado concedida.

Ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica e ao Instituto Federal Goiano Campus Rio Verde, pelo espaço, oportunidade e experiência.

Os meus mais sinceros agradecimentos a todos que me auxiliaram nesta jornada tão importante da minha vida!

## **BIOGRAFIA DO AUTOR**

Em 22 dezembro de 1990, no Hospital Municipal de São Simão, nasceu Indi Assis Rodrigues, filha de Nilva Neide Campos de Assis e Gilmar Rodrigues.

No ano de 2009, iniciou os estudos no curso de Licenciatura e Bacharelado em Química, no Instituto Federal Goiano Câmpus Rio Verde, Goiás. E quatro anos e meio depois, recebeu grau conferido pelo Instituto.

Em março de 2014, ingressou no Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Agroquímica, do Instituto Federal Goiano – Câmpus Rio Verde, sob a orientação do Professor Dr. Rafael Marques Pereira Leal, submetendo-se à defesa de dissertação em julho de 2016.

## ÍNDICE

	Página
ÍNDICE DE TABELAS.....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIACÕES E UNIDADES.....	x
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiv
INTRODUÇÃO.....	1
<i>1.1 O estado de Goiás e a cidade de Rio Verde</i> .....	2
<i>1.2 Utilização e efeito residual de pesticidas no solo</i> .....	4
<i>1.3 Retenção/Sorção de pesticidas no solo</i> .....	8
<i>1.4 Transformação de pesticidas no solo</i> .....	11
<i>1.5 Atrazina</i> .....	13
<i>1.6 Clorpirifós</i> .....	17
2.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	20
3.OBJETIVOS .....	28
CAPÍTULO I: Avaliação do Potencial de Contaminação dos Pesticidas Comercializados no Município de Rio Verde, Goiás .....	29
RESUMO .....	29
ABSTRACT .....	29
1.1 INTRODUÇÃO.....	30
1.2. MATERIAL E MÉTODOS.....	31
1.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	33
<i>1.3.1. Análise dos pesticidas utilizados no município de Rio Verde, Goiás</i> .	33



1.3.2. <i>Potencial de contaminação ambiental</i> .....	41
1.4. CONCLUSÃO .....	43
1.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	43
CAPÍTULO II: Sorção, Dessorção e Mineralização dos Pesticidas Atrazina e Clorpirifós em Solos Característicos do Município de Rio Verde – Goiás .....	47
RESUMO .....	47
ABSTRACT .....	47
2.1 INTRODUÇÃO.....	48
2.2. MATERIAL E MÉTODOS.....	50
2.2.1. <i>Herbicida atrazina e inseticida clorpirifós</i> .....	50
2.2.2 <i>Amostras de solos</i> .....	51
2.2.3. <i>Ensaio de sorção e desorção</i> .....	54
2.2.4. <i>Sorção do herbicida <sup>14</sup>C-atrazina</i> .....	54
2.2.5 <i>Sorção do inseticida <sup>14</sup>C-clorpirifós</i> .....	54
2.2.6 <i>Cálculo das quantidades de atrazina e clorpirifós sorvidas em solos</i> .....	55
2.2.7 <i>Dessorção da atrazina e clorpirifós</i> .....	55
2.2.8. <i>Ensaio de mineralização</i> .....	56
2.2.9 <i>Capacidade máxima de retenção de água (CMRA)</i> .....	56
2.2.10. <i>Conteúdo de água presente no solo</i> .....	56
2.2.11. <i>Mineralização do herbicida atrazina</i> .....	56
2.2.12. <i>Extração de <sup>14</sup>C-atrazina e <sup>14</sup>C-clorpirifós das amostras de solo</i> ....	57
2.2.13. <i>Determinação dos resíduos ligado <sup>14</sup>C-atrazina e <sup>14</sup>C-clorpirifós das amostras de solo</i> .....	57
2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	58
2.3.1. <i>Sorção e desorção dos pesticidas atrazina e clorpirifós</i> .....	58
2.3.2. <i>Mineralização dos pesticidas atrazina e clorpirifós</i> .....	61
2.4. CONCLUSÕES .....	65
2.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	66
CONCLUSÃO GERAL .....	70

## ÍNDICE DE TABELAS

	Página
<b>INTRODUÇÃO</b>	
<b>Tabela 1</b> - Produção agrícola de grãos do estado de Goiás dos anos 2000, 05, 08 – 13 .....	3
<b>Tabela 2</b> - Municípios Goianos: Ranking de produção dos principais produtos agrícolas – 2013 e 2014 .....	4
<b>Tabela 3</b> - Classificação da volatilidade de pesticidas de acordo com seus valores de pressão de vapor (P) .....	7
<b>Tabela 4</b> - Propriedades físico-químicas do herbicida atrazina .....	14
<b>Tabela 5</b> - Propriedades físico-químicas do inseticida clorpirifós .....	18
<b>CAPÍTULO I</b>	
<b>Tabela 1</b> - Critérios utilizados para avaliação do potencial de contaminação de sedimentos por pesticidas .....	32
<b>Tabela 2</b> - Comercialização de ingredientes ativos de herbicidas, inseticidas e fungicidas do município de Rio Verde no período de jan/2013 a dez/2013 .....	33
<b>Tabela 3</b> - Quantidades de ingredientes ativos comercializados no município de Rio Verde em 2013, organizados por classe em ordem decrescente .....	33
<b>Tabela 4</b> - Critérios utilizados para a avaliação do potencial de contaminação dos quinze pesticidas mais comercializados no município de Rio Verde, divididos por classe.....	42
<b>CAPÍTULO II</b>	
<b>Tabela 1</b> - Nomenclatura e especificações dos solos utilizados para estudo .....	51
<b>Tabela 2</b> - Caracterização química e física dos solos .....	53
<b>Tabela 3</b> - Parâmetros avaliados nos ensaios de sorção dos pesticidas atrazina e clorpirifós .....	58
<b>Tabela 4</b> - Parâmetros avaliados nos ensaios de dessorção dos pesticidas atrazina e clorpirifós .....	60
<b>Tabela 5</b> - Recuperação após aplicação de <sup>14</sup> C-atrazina nos solos argilosos e arenosos .....	63

<b>Tabela 6</b> - Recuperação após aplicação do $^{14}\text{C}$ -clorpirifós nos solos argilosos e arenosos .....	64
--	----

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
<b>INTRODUÇÃO</b>	
<b>Figura 1</b> - Localização geográfica do estado de Goiás e do município de Rio Verde ...	3
<b>Figura 2</b> - Dinâmica de pesticidas no ambiente .....	6
<b>Figura 3</b> - Fórmula estrutural da Atrazina.....	13
<b>Figura 4</b> - Mecanismo de sorção da ATZ com a matéria orgânica do solo através de ligações de hidrogênio .....	15
<b>Figura 5</b> - Principais produtos de degradação da ATZ .....	17
<b>Figura 6</b> - Fórmula estrutural do clorpirifós .....	18
<b>Figura 7</b> - Degradação do CPF no solo .....	19
 <b>CAPÍTULO I</b>	
<b>Figura 7</b> - Percentual em relação ao total dos cinco herbicidas mais comercializados no município de Rio Verde .....	38
<b>Figura 8</b> - Percentual em relação ao total dos cinco inseticidas mais comercializados no município de Rio Verde .....	39
<b>Figura 9</b> - Percentual em relação ao total dos cinco fungicidas mais comercializados no município de Rio Verde .....	40
 <b>CAPÍTULO II</b>	
<b>Figura 1</b> - Fórmula estrutural do herbicida atrazina radiomarcada .....	51
<b>Figura 2</b> - Fórmula estrutural do inseticida clorpirifós radiomarcado .....	51
<b>Figura 3</b> - Mineralização da <sup>14</sup> C-atrazina .....	61
<b>Figura 4</b> - Mineralização do <sup>14</sup> C-clorpirifós .....	62

## LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

<b>pH</b>	Potencial hidrogeniônico
<b>K<sub>ow</sub></b>	Coefficiente de partição octanol-água
<b>K<sub>H</sub></b>	Lei de Henry
<b>K<sub>d</sub> e K<sub>f</sub></b>	Coefficientes de sorção
<b>K<sub>oc</sub> e K<sub>foc</sub></b>	Coefficientes de sorção normalizado ao carbono orgânico do solo
<b>pK<sub>a</sub> e pK<sub>b</sub></b>	Dissociação ácido/base
<b>Anvisa</b>	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
<b>IBAMA</b>	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
<b>IUPAC</b>	União Internacional de Química Pura e Aplicada
<b>P</b>	Pressão de vapor
<b>S</b>	Solubilidade em água
<b>t<sub>1/2</sub></b>	Tempo de meia vida
<b>CO</b>	Carbono orgânico
<b>T</b>	Temperatura
<b>CTC</b>	Capacidade de troca catiônica
<b>MO</b>	Matéria orgânica
<b>ATZ</b>	Atrazina
<b>CPF</b>	Clorpirifós
<b>CO<sub>2</sub></b>	Gás carbônico
<b>H<sub>2</sub>O</b>	Água
<b>HA</b>	Hidroxiatrazina
<b>DIA</b>	Desisopropilatrazina
<b>AMPc</b>	Adenosina monofosfato cíclico

<b>TCP</b>	3, 5, 6 tricolor-2-piridinol e
<b>TMP</b>	3, 5, 6 tricolor-2-metoxipiridina
<b>CCL</b>	Contador de cintilação líquida
<b>BOD</b>	Câmara de incubação

## RESUMO

RODRIGUES, INDI ASSIS. Instituto Federal Goiano - Câmpus Rio Verde, Rio Verde – GO, julho de 2016. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Agroquímica). **Sorção-dessorção e mineralização de pesticidas classificados como prioritários em solos do município de Rio Verde, Goiás.** Orientador: Dr. Rafael Marques Pereira Leal, Coorientadora: Dr<sup>a</sup>. Ana Carolina Ribeiro Aguiar.

O município de Rio Verde se destaca entre as cidades do sudoeste goiano pelas atividades agropecuárias, principalmente pela produção de soja e milho. Com isso, o uso de pesticidas nas áreas agrícolas faz-se necessário para uma melhor produção. Entretanto, seu uso inadequado pode causar impactos negativos ao ambiente terrestre, aquático e à saúde humana. De forma geral, compostos muito usados, fortemente retidos, lixiviáveis e persistentes e tóxicos, devem receber atenção prioritária, pois sua dinâmica será controlada pelos processos de retenção, transformação e transporte, que ditarão sua disponibilidade, persistência e as possibilidades de transferência para outros meios. Objetivou-se com este estudo gerar informações básicas acerca do potencial de contaminação ambiental dos pesticidas mais comercializados no município de Rio Verde – GO, aplicando-se os índices de Gus e de Goss para os produtos comercializados no ano de 2013. Dois dos pesticidas classificados como prioritários foram escolhidos e submetidos a ensaios laboratoriais (sorção-dessorção e mineralização) em amostras de solos argilosos e arenosos, provenientes de três profundidades. Foram identificados 117 ingredientes ativos comercializados em 2013, e os cinco mais comercializados foram: glifosato, atrazina, paraquat, imazetapir e 2,4-D, da classe dos herbicidas; acefato, metomil, clorpirifós, malationa e imidacloprido,

da classe dos inseticidas; e carbendazim, tiofanato-metílico, tebuconazol, azoxistrobina, piraclostrobina, da classe dos fungicidas. Entre os ingredientes ativos identificados como prioritários para os estudos de dinâmica, foram selecionados a atrazina e o clorpirifós. Nos estudos de sorção, os coeficientes Kf variaram de 3,69 a 10,09 mL g<sup>-1</sup> para a atrazina e de 21,56 a 41,77 mL g<sup>-1</sup> para o clorpirifós. Ambos os pesticidas tiveram uma taxa de mineralização, inferior a 21% durante 62 dias de estudo, e o clorpirifós foi mais rapidamente mineralizado, com uma taxa máxima de mineralização de 20,33%. Em contrapartida, a atrazina teve somente 4,71% de mineralização da concentração inicial aplicada. Conclui-se que o clorpirifós é mais sorvido e mineralizado do que a atrazina, tendo maior afinidade com a quantidade de argila e a MO do solo, que exercem influência direta na dinâmica destes pesticidas no solo.

**Palavras-chave:** Contaminação do solo, dinâmica de pesticidas, ingrediente ativo, solos tropicais.



## ABSTRACT

RODRIGUES, INDI ASSIS. Instituto Federal Goiano - Câmpus Rio Verde, Rio Verde – GO, julho de 2016. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Agroquímica). **Sorption-desorption and mineralization of pesticides classified as priorities in soils of Rio Verde municipality, Goiás.** Orientador: Dr. Rafael Marques Pereira Leal, Coorientadora: Dr<sup>a</sup>. Ana Carolina Ribeiro Aguiar.

The use of pesticides in agricultural areas is necessary in order to improve production, but its misuse can cause negative impacts on the terrestrial and aquatic environment, and human health. In general, compounds that so used, sorbed, leaching, persistent and toxic should receive priority attention, because their dynamic will be controlled by the retention, transformation and transport processes, which dictate their availability, persistence and the possibilities of transference to other environments. The objective of this study was to generate basic information about the potential environmental contamination from pesticides commercialized in Rio Verde – GO, applying GUS and GOSS index. Two of the pesticides classified as priority were tested on their dynamic in soil (sorption-desorption and mineralization) in a clayey and sandy soil, at three different depths. There were commercialized 117 active ingredients, and the most used ones were: glyphosate, atrazine, paraquat, imazethapyr and 2,4-D, belonging to herbicide class; acephate, methomyl, chlorpyrifos, malathion and imidacloprid, belonging to the insecticide class; and carbendazim, thiophanate-methyl, tebuconazole, azoxystrobin and pyraclostrobin, belonging to fungicide class. Among the active ingredients identified as priorities, atrazine and chlorpyrifos were selected for the laboratory studies. K<sub>f</sub> coefficients ranged from 3.69 to 10.09 mL g<sup>-1</sup> for atrazine and

21.56 to 41.77 mL g<sup>-1</sup> for chlorpyrifos. Both pesticides had a low mineralization rate, < of 21% for 62 days of the study, and chlorpyrifos mineralized faster, with a maximum rate of 20.33%. On the other hand, only 4.71% of the initially applied atrazine concentration mineralized. It can be concluded that chlorpyrifos is more sorbed and mineralized than atrazine, because it has greater affinity with soil clay and organic matter content, which directly influence the dynamics of these pesticides in the soil.

**Keywords:** Soil contamination, pesticide dynamic, active ingredient, tropical soils.

## INTRODUÇÃO

O uso de pesticidas em áreas agrícolas vem se intensificando nos últimos anos, desempenhando um papel fundamental no controle de plantas daninhas, doenças e pragas que possam vir a atacar as plantações e provocar prejuízos na produção final das culturas (Oliveira Jr e Regitano, 2009; Kumari *et al.*, 2012).

No Brasil, o comércio de pesticidas ultrapassa mais de um milhão de toneladas de produtos vendidos anualmente. Nos últimos dez anos, enquanto a nível mundial o crescimento do mercado foi de 93%, no Brasil esse crescimento foi de mais de 190%, colocando-o no topo da lista do ranking mundial desde o ano de 2008 (SINDAG, 2012; ANVISA, 2013).

O Brasil colheu na safra do ano de 2015 aproximadamente 204,3 milhões de toneladas, 5,9% a mais em relação ao ano de 2014, em que foram colhidas em torno de 192,9 milhões de toneladas, destacando-se as culturas de soja e milho (Caoli, 2015).

A microrregião do Sudoeste de Goiás, onde se localiza o município de Rio Verde, teve um crescimento expressivo no ramo do agronegócio. O município é o maior produtor de grãos do estado de Goiás. Sua área plantada ultrapassa 567 mil hectares, com produção agrícola principalmente das culturas soja e milho. Com isso, o uso de pesticidas nestas áreas torna-se indispensável para uma maior produtividade e qualidade dos produtos comercializados (IBGE, 2013; Pedroso, 2005).

A intensificação na utilização de pesticidas é uma estratégia para garantir e/ou aumentar a produção, mas, apesar de sua utilização ser de suma importância, o uso intensivo e, muitas vezes incorreto, pode provocar diversos impactos ambientais negativos, tais como a contaminação da atmosfera, do solo, das águas superficiais e subterrâneas. Por exposição direta ou indireta, pelo consumo de alimentos e/ou de água

potável contaminados e pelos efeitos tóxicos diretos e indiretos a organismos não alvo, essa contaminação ambiental pode ocasionar efeitos prejudiciais que representam um grave risco para o meio ambiente e para a saúde humana (Tankiewicz *et al.*, 2011; Lambropoulou e Albanis, 2007; Francisco, 2014).

Diante da impossibilidade de se estudar e monitorar a totalidade dos pesticidas empregados na agricultura é importante estabelecer critérios que possam classificar os compostos quanto à sua prioridade para avaliação mais detalhada de risco ecológico, com base no seu potencial de dano ambiental. Neste contexto, compostos muito usados, fortemente retidos, persistentes e tóxicos podem ser considerados os mais problemáticos, sendo sua escolha prioritária para estudos sobre sua dinâmica no ambiente (Inoue *et al.*, 2003; Spadotto, 2002).

Considerando que a região de Rio Verde está em constante crescimento agrícola e que pesticidas são largamente empregados nessas áreas e ainda que a região carece de dados de ocorrência, da dinâmica e do impacto desses compostos no ambiente, é fundamental definir os compostos prioritários na região e, então, estudar sua dinâmica no ambiente (Kumari *et al.*, 2012; Gustafson, 1989; Goss, 1992).

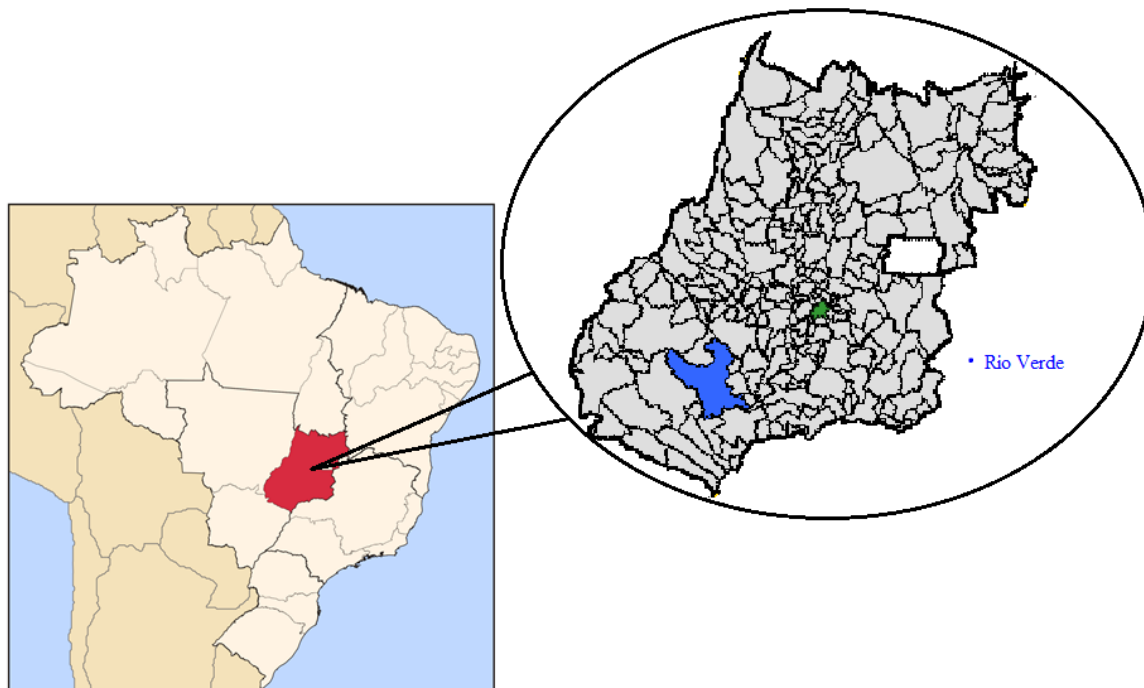
Atualmente não existem informações de monitoramento que apontam as concentrações desses resíduos no solo, assim como pouco se conhece sobre as condições locais de clima e solos que afetam a dinâmica desses compostos no ambiente, sendo essas informações importantes e necessárias para conhecer o potencial de transferência desses resíduos para o ambiente aquático e as concentrações a que os organismos terrestres estão potencialmente expostos. Sem essas informações, não podem ser conhecidos os possíveis efeitos negativos associados a essa contaminação. Portanto, estudos sobre a dinâmica de pesticidas no ambiente e a avaliação de risco desses compostos em condições tropicais são importantes e necessários (Oliveira Jr e Regitano, 2009; Kumari *et al.*, 2012).

## **1.1. O estado de Goiás e a cidade de Rio Verde**

O estado de Goiás é um dos maiores produtores de grãos do território brasileiro, tendo sido o quarto maior produtor nacional de milho no ano de 2013, segundo IBGE (2013). Os destaques de produção foram os municípios de Jataí, sexto maior produtor nacional (873.600 t), e de Rio Verde, sétimo maior produtor (870.000 t).

Rio Verde tem 39,1% de sua área ocupada com pastagens e 15,22%, com agricultura (Silva, 2013; IBGE, 2013).

A Figura 1 mostra a localização do estado de Goiás no Brasil e do município de Rio Verde em Goiás.



**Figura 1** - Localização geográfica do estado de Goiás e do município de Rio Verde.

A Tabela 1 mostra a produção no estado em toneladas dos principais produtos agrícolas em diferentes anos, no período de 2000 a 2013.

**Tabela 1** - Produção agrícola de grãos do estado de Goiás.

Ano	Produção (t)							
	Algodão Herbáceo	Arroz (em casca)	Café	Feijão	Milho	Soja	Sorgo	Trigo
2000	254.476	294.629	5.877	200.415	3.659.475	4.092.934	287.502	8.509
2005	432.045	374.627	16.022	280.461	2.855.538	6.983.860	510.869	49.885
2008	286.750	238.565	19.129	220.449	5.101.543	6.604.805	814.969	86.465
2009	227.307	252.582	18.802	261.929	4.980.834	6.809.187	757.927	84.472
2010	180.404	221.419	22.835	288.816	4.759.013	7.252.926	611.665	79.776
2011	425.825	201.198	19.411	311.837	5.743.622	7.703.982	813.944	49.138
2012	352.514	182.385	19.598	336.304	8.230.069	8.398.891	808.130	42.880

2013 | 205.167    146.643    16.285    294.027    7.686.971    8.913.069    923.304    19.543  
**Fonte:** Adaptado de IMB (2015).

A microrregião do município de Rio Verde tem uma população estimada de 207.296 mil habitantes, uma área territorial de 8.388,295 km<sup>2</sup>, correspondendo a 2,47% de todo o estado de Goiás (IBGE, 2014).

Segundo dados divulgados pelo IMB – Instituto Mauro Borges de Estatística e Estudos Socioeconômicos, em 2014 o município de Rio Verde foi o 2º maior produtor estadual de milho e soja do Estado de Goiás (IMB, 2013; IMB, 2014) (Tabela 2).

**Tabela 2** - Municípios Goianos: ranking de produção dos principais produtos agrícolas – 2013 e 2014.

Produtos	Principais Municípios	Produção 2013 (t)	Posição da produção no Ranking Estadual 2013	Produção 2014 (t)	Posição da produção no Ranking Estadual 2014
Sorgo (em grão)	<i>Cristalina</i>	180.000	1º	278.000	1º
Milho (em grão)	<i>Jataí</i>	1.335.000	1º	1.476.000	1º
	<i>Rio Verde</i>	1.036.800	2º	1.234.500	2º
Soja (em grão)	<i>Jataí</i>	873.600	1º	767.280	1º
	<i>Rio Verde</i>	870.000	2º	750.000	2º

**Fonte:** Adaptado IMB (2013; 2014). PAM – Produção Agrícola Municipal, 2013 e 2014.

Em Rio Verde, utiliza-se o plantio direto para a maioria das culturas, o que favorece a preservação ambiental, visto o plantio ser feito diretamente sobre a palhada da última colheita, evitando erosões e assoreamento, reduzindo consideravelmente as agressões ao meio ambiente.

## 1.2. Utilização e efeito residual de pesticidas

De acordo com a Lei Federal n.º 7.802, de 11 de julho de 1989, regulamentada através do Decreto n.º 98.816, no seu art. 2º, inciso I, o termo agrotóxicos e afins é definido como,

Os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas, e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora e fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos (Brasil, 1989).

O processo produtivo agrícola brasileiro está cada vez mais dependente dos pesticidas e fertilizantes químicos. O boletim IBAMA do ano de 2013 apresentou um total de 372 ingredientes ativos utilizados no Brasil, porém foram divulgados somente 85 para maior sigilo das empresas. Os 85 ingredientes ativos divulgados corresponderam a uma venda de aproximadamente 445.863 mil toneladas no mercado interno, cerca de 90% do total de vendas, que foi de aproximadamente 495.764 mil toneladas. A classe dos inseticidas teve um aumento de 53% em relação às vendas de 2012, estando o principal motivo relacionado à resistência adquirida pelas pragas ao longo dos anos (IBAMA, 2016).

O boletim de 2013 também aponta que a região Centro-Oeste teve um aumento de 22,9% nas vendas de pesticidas em relação a 2012. Em contrapartida, no ano de 2014, o total de i.a. comercializado caiu para 317, mas somente 76 ingredientes ativos foram divulgados, que corresponderam a um volume de aproximadamente 453.048 mil toneladas, equivalendo a 89% do total das vendas nacionais (IBAMA, 2016).

Os pesticidas, que são aplicados na agricultura, podem seguir trajetórias distintas, sendo que, no geral, aproximadamente 12% conseguem entrar em contato direto com as pragas. Conseqüentemente, a maior parte destes produtos atinge direta ou indiretamente o solo, que é o principal receptor onde esses compostos irão se acumular (Laabs *et al.*, 2002; Chaim, 2003).

Os herbicidas, responsáveis em controlar, matar e/ou suprimir o crescimento de plantas daninhas, são a classe de maior uso no Brasil, representando 57,99% de todo volume consumido, seguido pelos inseticidas (12,30%) e fungicidas (10,62%) (Oliveira Jr e Regitano, 2009; IBAMA, 2016).

Scorza Júnior *et al.* (2010) discutem que os pesticidas são aplicados de forma direta nas plantas ou no solo, sendo que os produtos com aplicação foliar acabam tendo como destino final o solo pela ação da chuva ou da água de irrigação, que acabam lavando-os e depositando-os no solo, enquanto uma parte atinge as plantas, outra, o solo, e a outra parte evapora para a atmosfera.

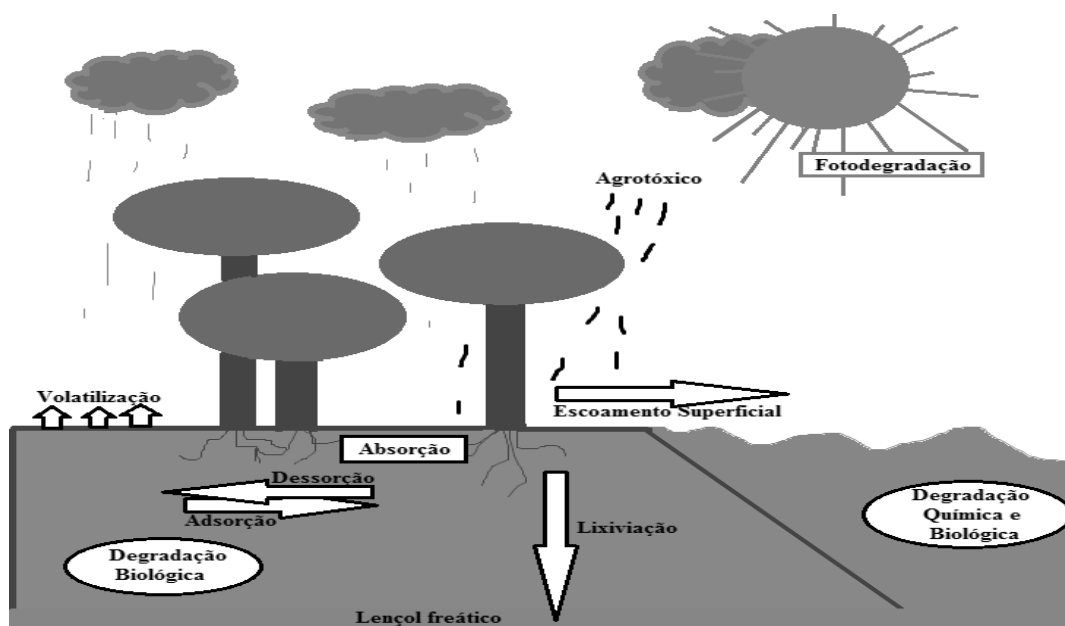
No Brasil, alguns estudos têm sido feitos para a determinação de resíduos de pesticidas em solos. Pinheiro *et al.* (2011) avaliaram diferentes concentrações dos herbicidas 2,4-D, alaclor, atrazina, diurom, dos fungicidas azoxistrobina, metalaxil, metoconazol, tebuconazol e do inseticida lambda-cialotrina em três profundidades de solo, relatando sua presença nas três profundidades avaliadas, com uma frequência variando entre 0 e 77,8%. A maior concentração encontrada foi do herbicida 2,4 D na

profundidade de 0 a 20 cm com  $847,5 \text{ ng g}^{-1}$ , e a menor concentração detectada foi do herbicida ATZ na profundidade de 80 a 100 cm ( $2,1 \text{ ng g}^{-1}$ ).

A permanência e degradação de pesticidas no solo são processos importantes na determinação do seu efeito residual, sendo fundamentais para avaliar a eficiência no controle de pragas e o seu potencial de intoxicação ambiental (Doran e Parking, 1994).

A estrutura molecular dos pesticidas influencia diretamente na sua degradabilidade. Quanto mais estável for a molécula, menor será a sua degradação pelos micro-organismos do solo e maior será o seu efeito residual, podendo ter reflexos tóxicos às culturas que serão cultivadas neste mesmo solo caso elas sejam sensíveis, além dos riscos de contaminação ambiental e humana (Cobbuci e Machado, 1999).

Uma vez no solo, são os processos de retenção, transformação e transporte que controlarão a dinâmica dos resíduos de pesticidas, ditando sua disponibilidade na solução do solo, sua persistência e as possibilidades de transferência para o meio aquático (Figura 1). Estes resíduos poderão ser sorvidos, lixiviados e/ou degradados, além de serem absorvidos pelas plantas (Oliveira Jr e Regitano, 2009).



**Figura 2-** Dinâmica de pesticidas no ambiente. Adaptado de Oliveira Jr e Regitano (2009).

Estes processos, por sua vez, são governados pelas propriedades físicas e químicas do contaminante, propriedades do solo e condições climáticas (Oliveira Jr e Regitano, 2009).

As principais propriedades físicas e químicas que governam a dinâmica dos pesticidas no solo são: constante da Lei de Henry ( $K_H$ ), coeficiente de partição octanol-



água ( $K_{ow}$ ), coeficiente de sorção ( $K_d$ ,  $K_{oc}$ ), dissociação ácido/base ( $pK_a$  e  $pK_b$ ), pressão de vapor (P), solubilidade em água (S) e o tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) (Lavorenti *et al.*, 2003; Oliveira Jr e Regitano, 2009; Sarmah *et al.*, 2006).

As propriedades específicas do solo e os fatores climáticos influenciam grandemente no comportamento do pesticida no solo. As principais propriedades envolvidas nesse processo são: textura (teor da fração argila), teor de carbono orgânico (CO), atividade microbiana, capacidade de troca catiônica, teor de matéria orgânica (MO), temperatura, pluviosidade, velocidade do vento, luminosidade e umidade. (Oliveira Jr e Regitano, 2009; Silva, 2007).

Segundo Luchini Andréa (2002), a contaminação ambiental pode ocorrer, principalmente, quando o processo de transporte atua na molécula de pesticida assim que lançada no ambiente, pela lixiviação da molécula do pesticida através do perfil do solo, atingindo as águas subterrâneas, e/ou pelo carreamento de resíduos de pesticidas pela superfície do solo (escoamento superficial), pela ação da água da chuva e/ou água de irrigação.

A volatilização, isto é, a capacidade de a molécula ser transformada em gás, pode acontecer se a molécula do pesticida for altamente volátil, sendo transportada para outros ambientes e para a atmosfera (Luchini e Andréa, 2002; Spadotto *et al.*, 2004). Os parâmetros  $K_H$  e P estão relacionados à volatilidade do composto. A classificação preconiza que quanto maior o valor de P, maior o potencial de volatilização da molécula (Silva *et al.*, 2010) (Tabela 3).

**Tabela 3** - Classificação da volatilidade de pesticidas de acordo com seus valores de pressão de vapor (P).

Classificação	Categoria	Pressão de Vapor	
		(mmHg)	Pascal (Pa)
1	Não volátil	$< 10^{-8}$	$< 10^{-6}$
2	Pouco volátil	$10^{-7} - 10^{-5}$	$10^{-5} - 10^{-3}$
3	Mediamente volátil	$10^{-4} - 10^{-3}$	$10^{-2} - 10^{-1}$
4	Muito volátil	$< 10^{-2}$	$> 1$

**Fonte:** Adaptado de Rosa (2010).

De acordo com Chaim (2003), na cultura do feijão, apenas 12% do ingrediente ativo atinge a planta alvo, 73% atinge diretamente o solo e os outros 15% são evaporados para o meio ambiente, totalizando uma perda de 88% de ingrediente ativo (Chaim, 2003).

A lixiviação da molécula de pesticida no perfil do solo é influenciada pela capacidade de retenção da molécula ao solo. Quanto maior forem os coeficientes  $K_d$ ,  $K_f$ ,  $K_{oc}$  e/ou  $K_{foc}$ , menor será a mobilidade deste pesticida no perfil do solo. Tanto a sorção quanto a lixiviação são processos altamente dependentes das características físicas e químicas do pesticida e do solo (Marchese, 2007).

Khairatul *et al.* (2013) fizeram um estudo de lixiviação em solos agrícolas usando o molinato, carbofuran e propiconazol com concentrações de  $1,03 \text{ kg ha}^{-1}$ ;  $0,42 \text{ kg ha}^{-1}$  e  $0,042 \text{ kg ha}^{-1}$ , respectivamente. Os autores utilizaram colunas de 60 cm recheadas de solo e adicionaram no topo de cada coluna 5 g de solo fortificado com os pesticidas estudados. Foi adicionada água destilada durante sete dias no topo da coluna e alíquotas foram coletadas diariamente. Após os sete dias de coleta, os autores notaram que não havia quantidades significativas de resíduos de molinato ( $<1,0 \text{ ng ml}^{-1}$ ), carbofurano ( $<3,2 \text{ ng ml}^{-1}$ ) e propiconazol ( $<0,1 \text{ ng ml}^{-1}$ ) no lixiviado, concluindo que isto era devido ao alto teor de argila nas amostras de solo.

Vivian *et al.* (2007) avaliaram a persistência e o potencial de lixiviação do ametryn e trifloxysulfuron-sodium em solo cultivado com cana-de-açúcar, detectando grande afinidade do trifloxysulfuron-sodium com a matéria orgânica do solo, sendo este produto pouco lixiviável, enquanto o ametryn apresentou maior capacidade de lixiviação para o lençol freático.

Deste modo, os conhecimentos básicos das interações entre pesticidas e solo são de fundamental importância para um melhor entendimento do comportamento destes compostos no ambiente (Oliveira e Brighenti, 2011).

### **1.3. Retenção/Sorção de pesticidas no solo**

O processo de retenção refere-se à habilidade do solo em reter/fixar uma substância, no caso um pesticida, diminuindo sua disponibilidade na solução do solo, portanto, evitando que ele se mova tanto para dentro quanto para fora da matriz do solo. O processo de adsorção é frequentemente denominado pelo termo sorção por se referir ao processo de retenção geral, sem distinção entre os processos específicos, como a adsorção, absorção, precipitação e partição hidrofóbica (Oliveira e Brighenti, 2011; Scorza Jr e Regitano, 2012).

O caminho contrário à sorção é denominado de dessorção, ou seja, é o processo pelo qual a substância consegue ser liberada da matriz em que foi retida anteriormente.

Normalmente, a quantidade de matéria que consegue ser sorvida pelo solo é maior do que a quantidade que consegue ser liberada posteriormente (Adreu e Picó, 2004; Scorza Jr e Regitano, 2012).

Wu *et al.* (2011) avaliaram o processos de sorção do herbicida monosulfuron-ester em sete solos diferentes, como pH variando de 5,89 a 8,23, coletados na profundidade de 0-15 cm. Os resultados de  $K_f$  variaram de 0,88 a 5,66. Os autores concluíram que o pH teve influência negativa na sorção do herbicida, pois o monosulfuron-ester é considerado um herbicida ácido fraco, indicando que a extensão de sorção aumenta à medida que diminui o pH do solo. Em contrapartida, os teores de CO dos solos estudados (0,86% a 2,19%) foram os que mais influenciaram na sorção, indicando que quanto maior o teor de CO, MO e argila, maior será sua retenção no solo.

Neste mesmo estudo, os autores avaliaram o processo de dessorção do monosulfuron-ester e notaram que a quantidade sorvida previamente não foi dessorvida com facilidade, ou seja, o processo não foi reversível, com valores de  $K_f$  de dessorção variando de 1,23 a 25,60 (Wu *et al.*, 2011).

A sorção é um fenômeno físico-químico reversível que acontece por meio de ligações químicas que ocorrem entre as moléculas de pesticidas com a fase sólida do solo e está diretamente relacionada com a fração coloidal do solo (quantidade e qualidade de MO e argila), que tem grande área superficial ativa, favorecendo a Capacidade de Troca Catiônica - CTC, o que pode aumentar interação entre a molécula e o solo (Adreu e Picó, 2004).

No caso de moléculas ionizáveis, o pH do solo exerce grande influência na retenção, podendo aumentar ou diminuir. Em contrapartida, este atributo não afeta a retenção no caso de moléculas apolares (Luchini e Andréa, 2002).

Segundo Luchini e Andréa (2002), os grupos reativos  $-COOH$  (ácidos carboxílicos), cadeias  $-OH$  fenólicas alifáticas e o grupamento  $C=O$  (carbonila) presentes na M.O do solo formam ligações químicas estáveis com as moléculas do contaminante, contribuindo com a sorção. As ligações responsáveis por esta interação são as ligações de Van der Waals, ligações eletrostáticas e ligações de hidrogênio.

Neste contexto, a retenção controla processos de dissipação tais como: degradação biológica, transporte de pesticidas para a atmosfera (volatilização) e para o meio aquático, tanto superficial (escoamento superficial) quanto subterrâneo (lixiviação). Por sua vez, os processos de transformação e transporte também

influenciam a quantidade de pesticida retida na matriz do solo (Scorza Jr e Regitano, 2012).

Martinazzo (2011) estudou a capacidade de sorção e a estimativa do potencial de contaminação dos herbicidas atrazina e mesotriona em seis tipos diferentes de solos e concluíram que a atrazina é mais sorvida em solos ricos em matéria orgânica e com baixa quantidade de água (hidrofobicidade). Essa correlação indica que, com o aumento do tamanho da cadeia alquila, a sorção de atrazina pela matéria orgânica é favorecida. No caso da mesotriona, os principais fatores que influenciaram na sorção foram a quantidade de argila e o pH pela interação entre as cargas, não pelo teor de matéria orgânica, estimulando o aumento da funcionalização da cadeia alifática a sorção do herbicida. No geral, os coeficientes de sorção de ambos os herbicidas foram relativamente baixos, variando de 0,5 a 17,9 L Kg<sup>-1</sup>, evidenciando que a atrazina apresenta risco potencial elevado de contaminação de águas superficiais e subterrâneas para todos os solos avaliados. Por sua vez, a mesotriona apresenta elevado risco de contaminação de águas subterrâneas e risco intermediário de contaminação de águas superficiais (Martinazzo *et al.*, 2011).

Florido *et al.* (2015) avaliaram a mobilidade e a lixiviação do herbicida imazaquim nos solos Latossolo Vermelho Eutrófico (LVe), Nitossolo Háplico Eutrófico (NXe), Argissolo Vermelho Amarelo Eutrófico (PVAe) e Neossolo Quartzarênico Órtico (RQo). Os autores notaram que o herbicida apresenta alto potencial de mobilidade em todos os solos estudados, com um coeficiente de mobilidade (Rf) variando de 0,803 a 1. Concluíram também que os valores de pH (Lve = 5,09; NXe = 5,93; PVAe = 5,11 e RQo = 4,96) dos solos contribuíram na mobilidade deste herbicida no perfil do solo, pois o imazaquim é um herbicida ácido (pKa = 3,8), apresentando-se na sua forma aniônica (pH dos solos > pKa da molécula). Nessas situações, ocorre a repulsão entre as moléculas de imazaquin de caráter aniônico e os sítios de carga negativa dos coloides do solo, ocasionando menor sorção, portanto, maior mobilidade. Outro fator que contribuiu para a baixa sorção do herbicida foi a grande afinidade com a água (> S), tornando-o lixiviável. Os autores concluíram que a mobilidade do imazaquim foi maior no solo Latossolo Vermelho, solo com maior pH e menor MO. A menor mobilidade ocorreu no solo LVe, que apresentou menor pH e maior MO.

Freitas *et al.* (2014) fizeram um estudo para avaliar o potencial de sorção e dessorção do herbicida sulfentrazone em quatro diferentes solos - Planossolo Háplico,

Argissolo Vermelho, Cambisol Húmico e Neossolo Regolítico e Latossolo Vermelho-Amarelo - da região sul do Brasil. A sorção do sulfentrazone foi maior no Neossolo Regolítico e menor no Planossolo, devido à grande quantidade de MO presente no Neossolo Regolítico e ao maior teor de areia e menor teor de argila e MO no Planossolo. Já o processo de dessorção foi influenciado pela quantidade de MO e pH dos solos, visto que o solo de maior quantidade de MO foi o que apresentou menor dessorção, e o solo com menor pH foi o que sofreu maior dessorção.

#### **1.4. Transformação de pesticidas no solo**

A degradação completa ou mineralização está relacionada à transformação biológica de pesticidas no solo em produtos menos tóxicos, normalmente gás carbônico (CO<sub>2</sub>), água (H<sub>2</sub>O) e sais, sendo geralmente governada pela atividade microbiana. Desse modo, muitos destes compostos são sensíveis às reações enzimáticas mediadas pela microbiota do solo, que consegue transformá-los em energia e nutrientes responsáveis pela sua sobrevivência (Araújo, 2002; Dellamatrice *et al.*, 2014).

Luchini e Andréa (2002) afirmam que as moléculas de pesticidas podem passar por diferentes vias de degradação como: degradação microbiana, feita por bactérias e/ou fungos, sendo essa a principal via de degradação de pesticidas no solo; e degradação química, ocasionada por processos químicos, tais como a hidrólise e a fotólise. Com relação à persistência de contaminante no ambiente, ela depende de diversos parâmetros como as condições de oxirredução, temperatura, umidade, vento, luz solar e atividade microbiana, ou seja, muitos destes compostos são sensíveis às reações enzimáticas mediadas pela microbiota do solo, assim como as propriedades do solo (pH, textura, quantidade de argila e MO, entre outras) e as características da molécula (tamanho, a forma, a estrutura química, os grupos funcionais e a carga) (Tejada, 2009; Zhao *et al.*, 2009; Moreira e Siqueira, 2006; Loke *et al.*, 2000).

Como consequência dos processos de transformação, os compostos podem se transformar em metabólitos mais ou menos tóxicos - normalmente os metabólitos originados são compostos menos tóxicos que a molécula original - podendo permanecer no solo na forma de resíduos, conservando-se na forma extraível ou ligada e/ou transformar-se em moléculas mais persistentes do que o produto original (Luchini e Andréa, 2002). A persistência é normalmente medida pelo  $t_{1/2}$  do composto, que pode

ser definido como o tempo necessário para que 50% da concentração inicial deste composto seja degradada (Oliveira Jr e Regitano, 2009).

De acordo com Suett (1996), a maioria dos pesticidas pode ser degradada inteira ou parcialmente no ambiente por processos microbianos, e vários trabalhos têm sido feitos durante os últimos anos para estabelecer os mecanismos biológicos dessa degradação. No entanto, a degradação de compostos orgânicos no ambiente continua sendo uma questão complexa, necessitando de mais pesquisas em condições de solos diversos, com atributos contrastantes, para melhor poder entender os fatores que influenciam o destino destes resíduos no solo (Adreu e Picó, 2004; Monteiro e Boxall, 2009).

De acordo com Oliveira Jr e Regitano (2009), na Inglaterra a classificação em relação à persistência de uma molécula de pesticida no solo é dada em função do  $t_{1/2}$  de dissipação da molécula, sendo as moléculas classificadas como: não persistentes ( $t_{1/2} < 5$  dias), levemente persistentes ( $5 > t_{1/2} > 22$  dias), moderadamente persistente ( $22 > t_{1/2} > 60$  dias) e muito persistentes ( $t_{1/2} > 60$  dias). Já no Brasil, de acordo com o IBAMA, uma molécula considerada persistente deve ter um  $t_{1/2}$  de mineralização entre 180 a 360 dias, acima disto ela é considerada altamente persistente. Com um  $t_{1/2}$  inferior a 30 dias, considera-se a molécula como não persistente e entre 30 a 180 dias, mediamente persistente.

Silva *et al.* (2010) estudaram a influência da temperatura, umidade e da profundidade do solo na degradação do herbicida diuron e sulfato de endossulfam, concluindo que o sulfato de endossulfam foi degradado mais rapidamente em condições de menor umidade (50%), temperatura mais elevada (40 °C) e maior profundidade do solo (38-83 cm). Por sua vez, a degradação do diuron foi maior em condições de maior umidade (70%), temperatura mais baixa (30 °C) e na camada superficial do solo (0-30 cm), devido à maior atividade microbiana na superfície do solo.

No geral, ocorre diminuição nas taxas de biodegradação de compostos orgânicos com o aumento da profundidade, o que se deve principalmente à redução da atividade microbiana nas camadas subsuperficiais do solo, uma vez que a atividade microbiana é geralmente o principal fator envolvido na transformação destes compostos. No entanto, em alguns casos, o oposto também é possível ocorrer, sendo que maiores taxas de degradação em subsuperfície estão diretamente associadas com a diminuição da sorção em paralelo com a redução nos teores de matéria orgânica em profundidade, o que, por sua vez, ocasiona maior disponibilidade do contaminante para

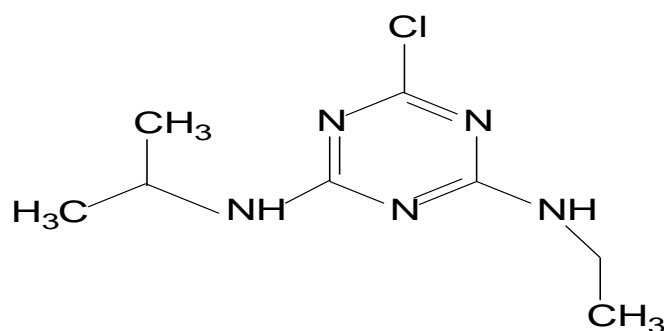
a biodegradação, ainda que a atividade microbiana seja menor (Rodríguez-Cruz *et al.*, 2006; Dellamatrice *et al.*, 2014).

Lavorenti *et al.* (2003b) avaliaram o comportamento do herbicida diclosulam em um Latossolo sob sistema de plantio direto e plantio convencional, obtendo maior dissipação do composto em sistema de plantio direto, o que foi atribuído à maior atividade biológica bem como à maior formação de resíduo ligado a esta modalidade de plantio.

Chirukuri e Atmakuru (2015) avaliaram a persistência do herbicida bispyribac sodium em 21 amostras de solos de diferentes países e com teores diferentes de argila (0 – 43%), silte (1 – 53%), areia (18 – 96%), carbono orgânico (0,41 – 4,4%) e pH (5 – 8,3). Os solos com maior degradação foram os que tinham maior teor de carbono orgânico e pH mais ácido. Solos com teor de carbono orgânico (CO) variando de 1,1 a 1,8% e pH ácido apresentaram valores de  $t_{1/2}$  variando de 6,1 a 10 dias. Os solos com  $t_{1/2}$  superior a 14 dias apresentavam pH neutro a básico e continham menor teor de CO. Os autores observaram que a dissipação bispyribac sodium é altamente influenciada pelo teor de CO e pH do solo.

### 1.5. Atrazina

Entre os herbicidas mais utilizados no mundo, destaca-se a atrazina (ATZ), Figura 2, herbicida sistêmico indicado no controle das plantas daninhas. Seu nome químico é 2-cloro-4- etilamina-6-isopropilamina-s-triazina (IUPAC) e é pertencente ao grupo das triazinas, com fórmula molecular  $C_8H_{14}ClN_5$ , sendo derivado das s-triazinas, fabricadas pela a reação do cloreto cianúrico com aminas apropriadas (IUPAC, 2016; Javaroni *et al.*, 1999; Agrofit, 2015).



**Figura 3** - Fórmula estrutural da atrazina. Adaptado de Sene *et al.* (2010).

Por apresentar o elemento químico cloro (Cl) em sua estrutura, a ATZ é considerada um composto organoclorado, com massa molecular de  $215,68 \text{ g mol}^{-1}$ . É um composto polar, fracamente básico e altamente estável, pois apresenta em sua estrutura química um anel heterocíclico com três átomos de carbono e três de nitrogênio em posições alternadas (IUPAC, 2016; Javaroni, 1999).

A Tabela 4 apresenta algumas propriedades físico-químicas da ATZ.

**Tabela 4** - Propriedades físicas e químicas do herbicida atrazina (IUPAC, 2016).

NOME COMUM	ATRAZINA
<b>Nome (IUPAC)</b>	2-cloro-4- etilamina-6-isopropilamina-s-triazina
<b>Grupo</b>	Triazinas
<b>Fórmula Molecular</b>	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ClN}_5$
<b>Massa Molecular</b>	$215,68 \text{ g.mol}^{-1}$
<b>Constante de dissociação (pka) a 25 °C</b>	1,7
<b>Densidade relativa</b>	$1,23 \text{ g ml}^{-1}$
<b>Solubilidade em água a 20 °C</b>	$35 \text{ mg L}^{-1}$
<b>Solubilidade em solventes orgânicos</b>	$24.000 \text{ mg L}^{-1}$
<b>Ponto de fusão</b>	$175,8 \text{ °C}$
<b>Ponto de ebulição</b>	Decompõe-se antes de entrar em ebulição
<b>Coefficiente de adsorção normalizado ao Carbono Orgânico do Solo (Koc)</b>	$100 \text{ m .g}^{-1}$
<b>Tempo de meia-vida no solo (<math>t_{1/2}</math>) (típico)</b>	75 dias
<b>Tempo de meia-vida no solo (<math>t_{1/2}</math>) (laboratório)</b>	28 – 150 dias (depende do tipo de solo)
<b>Tempo de meia-vida à hidrólise a 20 °C e pH= 7,0</b>	86 dias

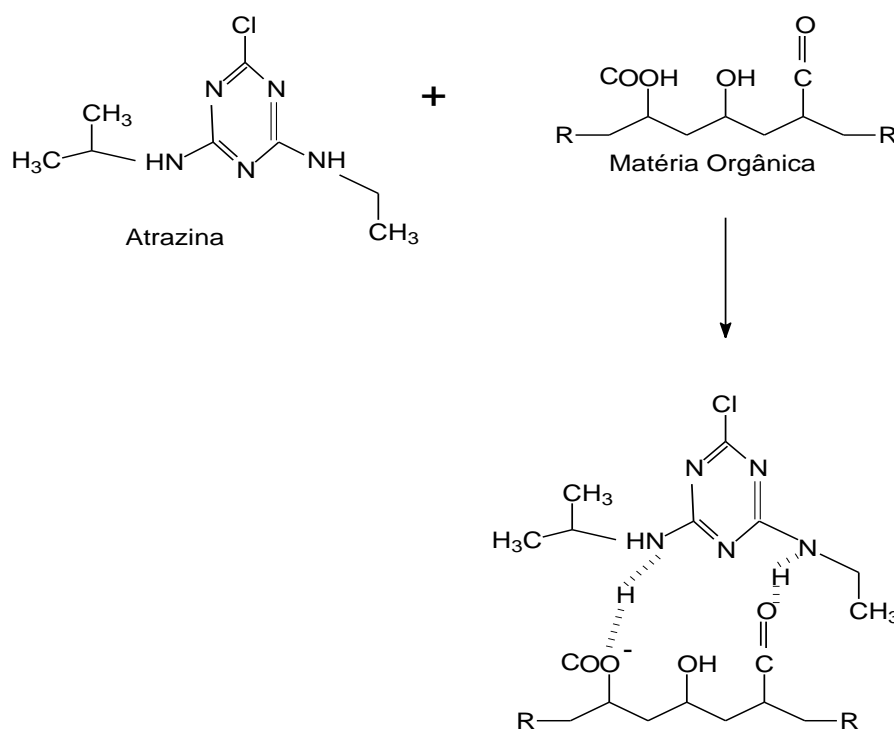
A ATZ é um sólido branco cristalino, apresenta solubilidade moderada em água e alta solubilidade em alguns solventes orgânicos como éter, diclorometano, acetona, benzeno, clorofórmio, acetato de etila, tolueno e hexano (IUPAC, 2016; Agrofit, 2015).

É considerado um produto não inflamável e não corrosivo e se enquadra na classificação toxicológica III – mediantemente tóxico, e na classificação de periculosidade ambiental como classe II – produto muito perigoso ao meio ambiente (Agrofit, 2015). Segundo a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA - United States Environmental Protection Agency), esse composto está na lista de poluentes prioritários pela sua persistência ambiental e toxicidade (Oliveira, 2008).

Apresenta baixos valores de Kd, variando de 0,4 a  $4,5 \text{ L kg}^{-1}$ , estando sua retenção mais intimamente ligada ao teor de MO e ao teor de argila do solo, Figura 3, com  $t_{1/2}$  variando entre 28 e mais de 100 dias, dependendo do tipo de solo. Essas características sugerem um elevado potencial de lixiviação e escoamento superficial,



resistência à degradação microbiana, hidrólise lenta e moderada solubilidade em água. Estudos de monitoramento ambiental têm mostrado presença da ATZ e de seus metabólitos em águas superficiais e subterrâneas, em solos e sedimentos de diversas partes do mundo, acima dos níveis toleráveis pelas agências de controle ambiental, cujo nível máximo tolerado de ATZ em água é de  $2\mu\text{g L}^{-1}$ , segundo o Ministério da Saúde (IUPAC, 2016; Graymore *et al.*, 2001; Coelho e Bernardo, 2012; CONAMA, 2005).



**Figura 4-** Mecanismo de sorção da atrazina com a matéria orgânica do solo através de ligações de hidrogênio. Adaptado de Javaroni *et al.* (1999).

Moreira *et al.* (2012) avaliaram a contaminação de águas superficiais, de chuvas e de poços artesianos por pesticidas em dois municípios do estado do Mato Grosso, Lucas do Rio Verde e Campo Verde. Na cidade de Lucas do Rio Verde, de 200 amostras de água coletadas, em 50 foram detectados resíduos de ATZ, com concentrações variando de 0,01 a  $47,21\mu\text{g L}^{-1}$ . Já em Campo Verde, do total de 102 amostras, em 34 foram detectados resíduos de ATZ, com concentrações variando de 0,21 a  $75,43\mu\text{g L}^{-1}$ . De acordo com a Portaria MS 2.914/11, que segue as recomendações da OMS, o padrão de potabilidade de água para a ATZ é de  $2\mu\text{g L}^{-1}$ , ou seja, os valores encontrados estavam acima do permitido para algumas amostras (Brasil, 2011).

Cerejeira *et al.* (2003) fizeram um estudo com amostras de água em três bacias hidrográficas entre os anos de 1983 a 1999 em Portugal. Os herbicidas mais

encontrados foram atrazina -  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  (64%), simazina -  $0,4 \mu\text{g L}^{-1}$  (45%) e alachlor -  $13 \mu\text{g L}^{-1}$  (25%), e todas as amostras estavam acima do limite máximo de detecção de acordo com a legislação de Portugal, que é de  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  em águas.

Em relação aos baixos valores de  $K_d$  que a ATZ apresenta, Correia *et al.* (2007) avaliaram o potencial de sorção da atrazina em um Latossolo Vermelho distroférrico de textura muito argilosa (70%) em diferentes manejos: sistema de plantio direto (PD) (teor de MO =  $33,3 \text{ g dm}^{-3}$ ), plantio convencional (SC) (teor de MO =  $59,0 \text{ g dm}^{-3}$ ), vegetação nativa (SN) (teor de MO =  $31,3 \text{ g dm}^{-3}$ ) e solo subsuperficial (SUB) (teor de MO =  $31,3 \text{ g dm}^{-3}$ ). O PD apresentou o maior potencial de sorção de atrazina, com valores de  $K_d$  variando de  $4,77$  a  $15,70 \text{ mg L}^{-1}$ , seguido pelo SN ( $4,48 - 5,86 \text{ mg L}^{-1}$ ), SC ( $2,29 - 2,64 \text{ mg L}^{-1}$ ) e SUB ( $2,32 - 2,57 \text{ mg L}^{-1}$ ). A maior sorção no PD se deu não só pela quantidade de MO, mas pela qualidade e pelo grau de humificação da MO incorporada ao solo.

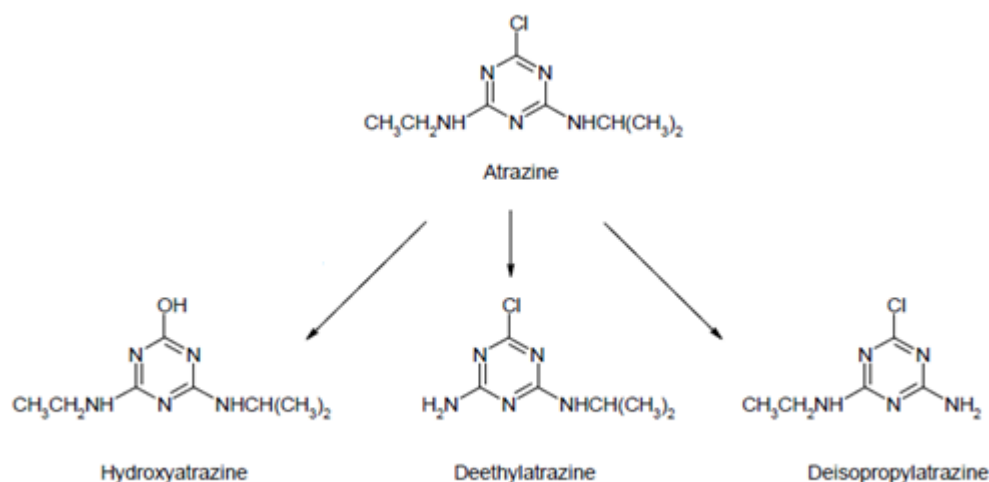
Archangelo *et al.* (2005) avaliaram o potencial de sorção da ATZ em solos brasileiros, tendo encontrado baixos valores de  $K_f$ . Os valores de  $K_{foc}$  variaram de  $70,37$  a  $201,47$  nas amostras superficiais dos solos estudados. Já na avaliação do potencial de lixiviação, a ATZ pode ser classificada como herbicida móvel em todos os solos analisados.

Martin-Neto *et al.* (2001) mostraram que a transferência de prótons entre a ATZ e MO do solo pode contribuir na transformação de ATZ em um dos seus produtos de degradação, a hidroxiatrazina (HA), podendo também aumentar sua sorção e atuar no retardamento da lixiviação.

Já em relação à toxicidade da ATZ aos seres humanos, Fan *et al.* (2007) notaram que a ATZ é um desregulador endócrino, inibindo a ativação da enzima fosfodiesterase, responsável em hidrolisar o AMPc (Adenosina Monofosfato Cíclico). Aumento nos níveis de AMPc ativa a expressão da enzima aromatase, aumentando a produção de estrogênio, o que pode provocar câncer. Em San Gabriel, Louisiana, EUA, MacLennan *et al.* (2002) estudaram os danos causados pela exposição à ATZ em homens que trabalhavam com esse herbicida e associaram um aumento de 8,4 vezes de riscos de câncer de próstata nesses trabalhadores expostos à ATZ.

A degradação da ATZ, Figura 4, pode variar de acordo com o tipo de solo, disponibilidade dos nutrientes e da atividade microbiana. A via de degradação mais conhecida é a transformação da molécula de ATZ em HA pela descloração (Sene *et al.*, 2010).

Ma e Selim (1996) avaliaram, no meio ambiente, o mecanismo primário de dissipação da ATZ, que ocorre pela degradação biológica feita pelos micro-organismos do solo. Outro meio de dissipação da molécula é pela hidrólise química, que produz um de seus mais abundantes produtos de degradação, a HA. Mahía *et al.* (2007) também constataram através de estudo de degradação em dois tipos de solos distintos que os principais produtos da degradação da ATZ são a HA e a DIA (desisopropilatrazina).



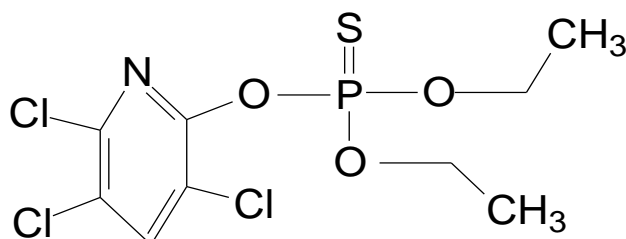
**Figura 5-** Principais produtos de degradação da atrazina. Adaptado de Sene *et al.* (2010).

Os metabólitos clorados da degradação da ATZ apresentam toxicidades muito parecidas com a molécula mãe, enquanto os produtos hidroxilados de degradação apresentam toxicidades inferiores, tanto da própria ATZ quanto dos seus produtos clorados de degradação (Coelho e Bernardo, 2012).

## 1.6. Clorpirifós

O clorpirifós (CPF) foi introduzido em 1965 pela Dow Chemical Company, sendo classificado com inseticida e acaricida pertencente ao grupo químico dos organofosforados. Tem como nome químico *O,O*-Dietil *O*-3,5,6-tricloropiridin-2-il fosforotioato, fórmula molecular C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>PS e massa molecular de 350,89 g mol<sup>-1</sup> e, de acordo com sua ficha de informação de segurança de produtos químicos (FISPQ), tem classificação toxicológica I – Extremamente tóxico, e classificação ambiental I – Altamente perigoso ao meio ambiente (IUPAC, 2016; Adapar, 2016; Agrofit, 2015).

Sua estrutura química é constituída por um anel aromático com um átomo de nitrogênio, Figura 5, apresenta baixa solubilidade em água e alta solubilidade em solventes orgânicos como hexano, metanol, acetato de etila e tolueno. É lipossolúvel, podendo ser absorvido pela pele, bem como pelas membranas mucosas e vias respiratórias (Pena *et al.*, 2003; IUPAC, 2016).



**Figura 6-** Fórmula estrutural do clorpirifós. Adaptado de Silvério *et al.* (2012).

Tem alto potencial de se ligar aos coloides do solo ( $K_{oc} = 8151 \text{ mL g}^{-1}$ ), o que lhe confere baixo potencial de mobilidade e alta retenção. O  $t_{1/2}$  em solo varia normalmente entre 11 e 141 dias, dependendo muito do tipo de solo onde ele se encontra. Assim como o herbicida ATZ, os fatores que mais influenciam na sorção do CPF no solo são os teores de MO do solo e a quantidade de argila (Fang *et al.*, 2009; IUPAC, 2016; Anwar *et al.*, 2009).

A Tabela 5 apresenta algumas propriedades físico-químicas do CPF.

**Tabela 5** - Propriedades físico-químicas do inseticida clorpirifós.

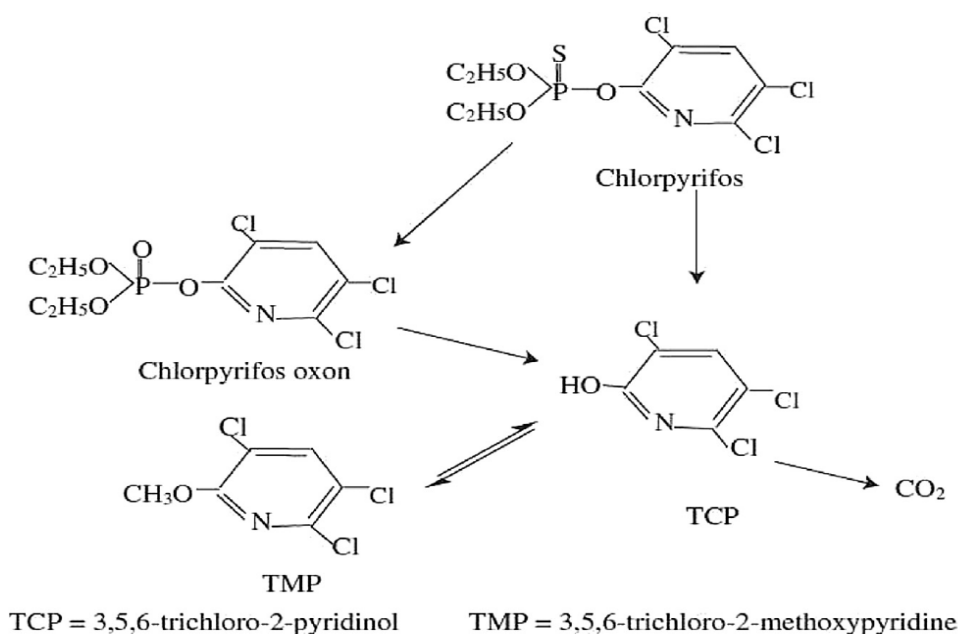
NOME COMUM	CLORPIRIFÓS
<b>Nome (IUPAC)</b>	<i>O,O</i> -dietil <i>O</i> -(3,5,6-tricloro-2-piridil)-fosforo-tionato
<b>Grupo</b>	Organofosforado
<b>Fórmula Molecular</b>	$C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$
<b>Massa Molecular</b>	$350.89 \text{ g mol}^{-1}$
<b>Constante de dissociação (pka) a 25 °C</b>	-
<b>Densidade relativa</b>	$1,51 \text{ g ml}^{-1}$
<b>Solubilidade em água a 20 °C</b>	$1,05 \text{ mg L}^{-1}$
<b>Solubilidade em solventes orgânicos</b>	$774.000 \text{ mg L}^{-1}$
<b>Ponto de fusão</b>	$41,5^\circ \text{C}$
<b>Ponto de ebulição</b>	Decompõe-se antes de entrar em ebulição
<b>Coefficiente de adsorção normalizado ao Carbono Orgânico do Solo (<math>K_{oc}</math>)</b>	$8151 \text{ mL g}^{-1}$
<b>Tempo de meia-vida no solo (<math>t_{1/2}</math>) (típico)</b>	50 dias
<b>Tempo de meia-vida no solo (<math>t_{1/2}</math>) (laboratório)</b>	11 – 141 dias (depende do tipo de solo)

Tempo de meia-vida à hidrólise a 20 °C  
e pH= 7,0

25,5 dias

Fonte: IUPAC (2016).

Fatores como temperatura e umidade favorecem a degradação do CPF, Figura 6, pelos micro-organismos do solo e, conseqüentemente, a produção dos seus metabólitos 3, 5, 6 tricolo-2-piridinol (TCP) e 3, 5, 6 tricolo-2-metoxipiridina (TMP) também é favorecida. O TCP é conhecido pela sua atividade antimicrobiana, podendo inibir a proliferação de microrganismos que degradam a molécula inicial do CPF, tendo ainda maior solubilidade em água do que a própria molécula mãe, o que pode provocar a contaminação do solo e do ambiente aquático (Coppola *et al.*, 2007; Das e Adhya, 2015).



**Figura 7-** Degradação do clorpirifós no solo. Das e Adhya, 2015.

Liang *et al.* (2011) avaliaram o potencial de sorção dos pesticidas triazofos, clorpirifós e seus metabólitos TMP e TCP em um solo coletado na camada de 0 – 20 cm em Chaohu, China. Os valores de  $K_d$  foram 7,91; 38,99; 4,84 e 2,73 L Kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Os autores concluíram que o CPF foi o pesticida que teve a maior afinidade com o solo e o menor potencial de mobilidade. Já o seu metabólito TCP foi o que teve a menor capacidade de retenção e a maior tendência à lixiviação, assim como TMP. No estudo de degradação, os autores observaram um  $t_{1/2}$  de degradação de TMP em solo estéril de 225,73 dias e de 60,95 dias para o TCP. Já no solo não estéril, o  $t_{1/2}$  foi de 38,46 dias para TMP e de 44,34 dias para TCP, indicando que a atividade

microbiana desempenha papel fundamental na degradação destes compostos (Liang *et al.*, 2011).

Dores *et al.* (2015) avaliaram a sorção dos pesticidas clorpirifós e endossulfan em um Latossolo Amarelo em Mato Grosso - GO, Brasil. O experimento foi conduzido em laboratório, em três profundidades (solo Ap: 0-30 cm; BA: 30-42 cm e Bw1: 42-83 cm). Os coeficientes de sorção ( $K_{oc}$ ) variaram de 1671 a 2896 mL g<sup>-1</sup> para o CPF. Essa alta retenção está relacionada ao teor de CO do solo (Ap= 1,55%; BA= 0,79% e Bw1=0,47%). Com o aumento da profundidade, o valor de CO diminuiu e, conseqüentemente, o valor de  $K_{oc}$  também diminuiu, mas, apesar desta pequena diminuição, o CPF é altamente sorvido, apresentando baixa mobilidade no perfil do solo (lixiviação).

Em relação à toxicidade aos seres vivos, devido à sua lipossolubilidade, a absorção do CPF pelo organismo acontece principalmente pela pele, pelas membranas mucosas e pela via respiratória. Ele pode atacar o fígado, onde ocorre a metabolização do composto, podendo ainda causar uma série de outros problemas tais como: neurológicos, defeitos de nascimento, baixo peso ao nascer, menor circunferência da cabeça, distúrbios do sistema nervoso, déficit de atenção, anormalidades do sistema imunológico, distúrbios no sistema endócrino, além de prejudicar os rins, responsáveis pela excreção (Rauh *et al.*, 2011; Ventura *et al.*, 2016).

Ventura *et al.* (2016) estudaram os efeitos causados pela exposição ao CPF em glândulas mamárias, nos receptores de hormônios esteroides e nos níveis de hormônios esteroides. O experimento foi conduzido pela exposição de ratos fêmeas de 40 dias de idade da raça Sprague-Dawley a doses ambientais de CPF de 0,01 e 1 mg kg<sup>-1</sup> ao dia durante 100 dias. Os resultados mostraram efeitos do CPF sobre as glândulas mamárias, sugerindo que este composto pode agir como fator de risco para câncer de mama.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Adapar. Clorpirifós Fersol 480 EC, 2016. Disponível em: <http://www.adapar.pr.gov.br/arquivos/File/defis/DFI/Bulas/Inseticidas/CLORPIRIFOSFERSOL480EC.pdf> [Accessed Mar 02, 2016].

Adreu, V e Picó, Y. 2004. Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods. Trends in Analytical Chemistry 23: 772-789.

Agrofit. Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários. Disponível em: [http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit\\_cons/principal\\_agrofit\\_cons](http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons) [Accessed Out 03, 2015].

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA). Relatório de Atividades de 2011 e 2012. Brasília, 2013.

Anwar, S; Liaquat, F; Khan, Q. M; Khalid, Z. M; Iqbal, S. 2009. Biodegradation of chlorpyrifos and its hydrolysis product 3,5,6-trichloro-2-pyridinol by *Bacillus pumilus* strain C2A1. *Journal of Hazardous Materials* 168: 400–405.

Araújo, A. S. F. 2002. Biodegradação, extração e análise de glifosato em dois tipos de solos. 72 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) apresentada a Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, BRA.

Archangelo, E. R; Prates, H. T; Ferreira, F. A; Karam, D. Ferreiras, L. R; Cardoso, A. A. 2005. Sorção, dessorção e potencial de lixiviação de atrazine em solos brasileiros. *Revista Brasileira de Milho e Sorgo* 4: 14-27.

Brasil. Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. In: Presidência da República Casa Civil Subchefia para Assuntos Jurídicos. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/Leis/L7802.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L7802.htm) [Accessed Ago 10, 2014].

Brasil. Ministério da Saúde. Portaria nº 2914 de 2011. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Disponível em: [http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914\\_12\\_12\\_2011.html](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html) [Accessed Ago 10, 2014].

Caoli, C. Uso de agrotóxico mais que dobrou de 2000 a 2012, aponta IBGE. 2015. *Globo Rural*. Disponível em: <http://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2015/06/uso-de-agrotoxico-mais-que-dobrou-de-2000-2012-aponta-IBGE.html> [Accessed Out 17, 2015].

Cerejeira, M. J; Viana P; Batista, S; Pereira, T; Silva, E; Valério, M. J; Silva, A; Ferreira, M; Silva-Ferrees, A. M. 2003. Pesticides in Portuguese surface e ground waters. *Water Research* 37: 1055-1063.

Chaim, A. 2003. Tecnologia de aplicação de agrotóxicos: fatores que afetam a eficiência e o impacto ambiental. p. 289-317. In: Silva CMMS, Fay EF. *Agrotóxicos e Ambiente*. Embrapa, Brasília, DF, BRA.

Chirukuri. R e Atmakuru, R. 2015. Sorption characteristics and persistence of herbicide bispyribac sodium in different global soils. *Chemosphere* 138: 932-939.

Cobbuci, T.; Machado, E. 1999. Seletividade, eficiência de controle de plantas daninhas e persistência no solo de imazamox aplicado na cultura do feijoeiro. *Planta Daninha* 17: 419-432.

Coelho, E. R. C. e Bernardo, L. D. 2012. Remoção de atrazina e metabólitos pela filtração lenta com leito de areia e carvão ativado granular. *Engenharia Sanitária e Ambiental* 17: 269-276.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n° 357/05. Estabelece a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. Brasília, SEMA, 2005.

Coppola, L.; Castillo, M. D. P.; Monaci, E.; Vischetti, C. 2007. Adaptation of the biobed composition for chlorpyrifos degradation to Southern Europe conditions. *Journal of Agricultural e Food Chemistry* 55: 396–401.

Correia, F. V; Mercante, F. M; Fabrício, A. C; Campos, T. M. P; Vargas Jr, E; Langebach, T. 2007. Adsorção de atrazina em solo tropical sob plantio direto e convencional. *Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente* 17: 37-46.

Das, S. e Adhya, T. K. 2015. Degradation of chlorpyrifos in tropical rice soils. *Journal of Environmental Management* 152: 36-42.

Dellamatrice *et al.*, P. M.; Costa, L. S.; Sousa, M. V.; Marques, A. S.; Araújo, R. S. 2014. Degradação do pesticida metamidofós no solo utilizando biossurfactantes. *Revista Tecnologia e Ambiente* 20: 1-11.

Doran, J.W. E Parkin, T.B. 1994. Defining e assessing soil quality. p. 1-20. In: Doran, J.W.; Coleman, D.C.; Bezdicek, D.F. E Stewart, B.A., eds. *Defining soil quality for a sustainable environment*. SSSA, Madison, Wisconsin, USA.

Dores, E. F. G. C; Spadotto, C. A; Weber, O. L. S; Villa, R. D; Ecchiato, A. B; Pinto, A. A. 2015. Environmental Behavior of Chlorpyrifos and Endosulfan in a Tropical Soil in Central Brazil. *Journal of Agricultural e Food Chemistry* DOI: 10.1021/acs.jafc.5b04508.

Dores, E. F. G. De C.; De-Lamonica-Freire, E. M. 2001. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – análise preliminar. *Química Nova* 24: 27-36.

Fan, W; Yanese, T; Morinaga, H; Gondo, S; Okabe, T; Nomura, M; Komatsu, T; Morohashi, K; Hayes, T. B; Takayanagi, R; Nawata, H. 2007. Atrazine-Induced Aromatase Expression Is SF-1 Dependent: Implications for Endocrine Disruption in Wildlife and Reproductive Cancers in Humans. *Environmental Health Perspectives* 11: 720-727.

Fang, H; Yu, Y; Chu, X; Wang, X; Yang, X; Yu J. 2009. Degradation of chlorpyrifos in laboratory soil and its impact on soil microbial functional diversity. *Journal of Environmental Sciences* 21: 380-386.

Florido, F; Dias, A. C. R; Monquero, P. A; Tornisielo, V. 2015. Mobilidade do herbicida imazaquin em diferentes solos. *Revista Caatinga* 28: 54-60.

Francisco, J. G. Estudo de mineralização, degradação, sorção – dessorção e lixiviação do herbicida aminociclopiraclor em solos brasileiros. 2014. 78 f. Dissertação (Mestrado



em Ciências) – Centro de Energia Nuclear da Universidade de São Paulo (CENA), Piracicaba - SP.

Freitas, M.A.M.; Passos, A.B.R.J.; Torres, L.G.; Moraes, H.M.F.; Faustino, L.A.; Rocha, P.R.R.; Silva, A.A. 2014. Sorção do Sulfentrazone em diferentes tipos de solo determinada por bioensaios. *Planta Daninha* 32: 385-392.

Goss, D.W. 1992. Screening procedure for soils and pesticides for potential water quality impacts. *Weed Technology* 6: 701-70.

Graymore, M; Stagnitti, F; Allinson, G. 2001. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. *Environment International* 26: 483-495.

Gustafson, D.I. 1989. Groundwater ubiquity score: A simple method for assessing pesticide leachability, *Environmental Toxicology e Chemistry* 8: 339-357.

IBAMA. Relatórios de Comercialização de Agrotóxicos - Boletim Anual de Produção, Importação, Exportação e Vendas de Agrotóxicos no Brasil. Disponível em: <http://www.IBAMA.gov.br/areas-tematicas-qa/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos/pagina-3> [Accessed Abr 06, 2016].

IBGE - Instituto Brasileiro De Geografia E Estatística. 2013. Produção agrícola municipal: Culturas temporárias e permanentes. 40: 1-102.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Goiás, Rio Verde. Disponível em: <http://www.cidades.IBGE.gov.br/xtras/perfil.php?lang=ecodmun=521880&search=goias|rio-verde> [Accessed Out 14, 2014].

IMB – Instituto Mauro Borges de Estatística e estudos Socioeconômicos. PAM – Produção Agrícola Municipal. 2014. Disponível em: [http://www.IMB.go.gov.br/viewrele.asp?cd\\_assunto=5ecd\\_anomes=20140000](http://www.IMB.go.gov.br/viewrele.asp?cd_assunto=5ecd_anomes=20140000) [Accessed Mar 06, 2016].

IMB – Instituto Mauro Borges de Estatísticas e Estudos Socioeconômicos. 2014. Goiás em Dados 2013 1-127.

IMB – Instituto Mauro Borges de Estatísticas e Estudos Socioeconômicos. 2015. Goiás em Dados, 2014 1-127.

Inoue, M.H.; Oliveira, J.R.; Regitano, J.B.; Tormena, C.A.; Tornisielo, V.L. 2003. Critérios para avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas comercializados no estado do Paraná. *Planta Daninha* 21: 313-323.

IUPAC - Global Availability of Information On Agrochemicals. THE PPDB, A To Z List Of Active Ingredients. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/IUPAC/atoz.htm> [Accessed Jan 11, 2016].

Javaroni, R. C. A; Legraf, M. D; Resende, M. O. O. 1999. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. *Química Nova* 22: 58-64.

Khairatul A.M; Ngan, C.K; Ismail, B.S. 2013. Adsorption and leaching studies of molinate, carbofuran e propiconazole in Muda agricultural soils. *Journal of Tropical Agriculture e Food Science* 41: 127-136.

Kumari, B.R.; Rao, G.V.R.; Sahrawat, K.L.; Rajasekhar, P. 2012. Occurrence of insecticide residues in selected crops and natural resources. *Bulletin of Environmental Contamination e Toxicology* 89: 187-192.

Laabs, V.; Ameling, W.; Pinto, A. A.; Wartzen, M.; Silva, C. J.; Zech, W. 2002. Pesticides in surface water, sediment, rainfall of the northeastern Pantanal Basin, Brazil. *Journal of Environmental Quality* 31: 1636-1648.

Lambropoulou, D.A. e Albanis, T.A. 2007. Liquid-phase micro-extraction techniques in pesticide residue analysis. *Journal of Biochemical e Biophysical Methods* 70: 195-228.

Lavorenti, A.; Prata, F.; Regitano, J. B. 2003. Comportamento de pesticidas em solos - Fundamentos. *Tópicos em Ciência do Solo*. Viçosa, MG, BRA.

Lavorenti, A.; Rocha, A.A.; Prata, F.; Regitano, J.B.; Tornisielo, V.L.; Pinto, O.B. 2003b. Comportamento do diclosulam em amostras de um Latossolo Vermelho Distroférico sob plantio direto e convencional. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* 27: 183-190.

Liang, B; Yang, C; Gong, M; Zhao, Y; Zhu, C; Jiang, J; Li, S. 2011. Adsorption and degradation of triazophos, chlorpyrifos and their main hydrolytic metabolites in paddy soil from Chaohu Lake, China. *Journal of Environmental Management* 92: 2229-2234.

Loke, M.L.; Ingerslev, F.; Halling-Sørensen, B.; Tjørnelund, J. 2000. Stability of tylosin A in manure containing test systems determined by high performance liquid chromatography. *Chemosphere* 40: 759-765.

Luchini, L. C; Andréa, M. M. 2002. Dinâmica de Agrotóxicos no Ambiente. p. 27-44. Fórum Nacional de Secretários de. (Org.). Programa de Defesa Ambiental Rural - Textos Orientadores, Brasília, DF, BRA.

Ma, L; Selim, H. M. 1996. Solute Transport in Soils Under Conditions of Variable Flow. *Water Resources Research* 32: 3277-3283.

Mahía J; Martín, A. T; Carballas, M; Díaz-Raviña. 2007. Atrazine degradation and enzyme activities in an agricultural soil under two tillage systems. *The Science of Total Environment* 378: 187-194.

Marchese, L. 2007. Sorção/dessorção e lixiviação do herbicida ametrina em solos canavieiros tratados com lodo de esgoto. Dissertação (Mestrado em Ciências) Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, BRA.

Martinazzo, R.; Dick, D. P.; Hirsch, M. M.; Leite, S. B.; Peralba, M. C. R. 2011. Sorção de atrazine e mesotriona em latossolos e estimativa do potencial de contaminação. *Química Nova* 34: 1378-1384.

Martin-Neto, L. Traghetta, D. G; Vaz, C. M. P; Crestana, S; Sposito, G. 2001. On the interaction mechanisms of atrazine e hydroxyatrazine with humic substances. *Journal of Environmental Quality* 30: 520-525.

Monteiro, S.C.; Boxall, A.B.A. 2009. Factors affecting the degradation of pharmaceuticals in agricultural soils. *Environmental Toxicology e Chemistry* 28: 2546-2554.

Moreira, F.M.S; Siqueira, J.O. 2006. *Microbiologia e Bioquímica do Solo*. 2.ed. Editora UFLA, Lavras, MG, BRA.

Moreira, J. C; Peres, F; Simões, A. C; Pignati, W. A; Dores, E. C; Vieira, S. N; Strussmann, C; Mott, T. 2012. Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso, *Ciência e Saúde Coletiva* 17: 1557-1568.

Oliveira Jr, R.S.; Regitano, J.B. 2009. Dinâmica de pesticidas no solo. p. 187-248. In: Alleoni, L.R.F; Melo, V.F., eds. *Química e Mineralogia do Solo, Parte II*. SBCS, Viçosa, MG, BRA.

Oliveira, J.L.M. 2008. Comportamento do dicofol e da atrazina nos processos de tratamento de esgoto por lodo ativado e de pós-tratamento do lodo por biodigestores anaeróbios. 138f. Tese (Doutorado em Microbiologia) - Instituto de Microbiologia Prof. Paulo de Góes, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, BRA.

Oliveira, M.F; Brighenti, A.M. 2011. Comportamento dos herbicidas no ambiente. p. 263-304. In; Oliveira Jr., R.S.; Constantin. J. *Biologia e manejo de plantas daninhas*. Editora Omnipax, Curitiba, PR, BRA.

Pedroso, I. L. P. B. 2005. Meio ambiente, agroindústria e ocupação dos cerrados: O caso do município do Rio Verde no sudoeste de Goiás. *Revista Urutaguá*: 1-10.

Pena, M. F; Amaral, E. H; Sperling, E. V; Cruz, I. 2003. Método para determinação de resíduos de clorpirifós em alface por cromatografia a líquido de alta eficiência. *Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente* 13: 37-44.

Pinheiro, A.; Moraes, J. C. S; Silva, M.R. 2011. Pesticidas no perfil de solos em áreas de plantação de cebolas em Ituporanga, SC. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* 15: 533-538.

Prefeitura de Rio Verde. A cidade: Agricultura e Pecuária. Disponível em: <http://www.rioverdegoias.com.br/i.php?si=acieid=5> [Accessed Out 15, 2014].

Rauh, V; Arunajadai, S; Horton, M; Perera, F; Hoepner, L; Barr, D. B; Whyatt, R. 2011. Seven-year neurodevelopmental scores and prenatal exposure to chlorpyrifos, a common agricultural pesticide. *Environmental Health Perspectives* 119: 1196-1201.

Rodriguez-Cruz M.S., Jones, J.E., Bending, G.D. 2006. Field-scale study of the variability in pesticide biodegradation with soil depth and its relationship with soil characteristics. *Soil Biology e Biochemistry* 38: 2910-2918.

Rosa, A. C. P. 2010. Avaliação dos teores de resíduos do pesticida ditiocarbamato no solo de uma cultura de couve (*Brassica oleracea* L.), utilizando cloridrato de L-cisteína para preservação das amostras. 90f. Dissertação de Mestrado. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, RJ.

Sarmah, A.K.; Meyer, M.T.; Boxall, A.B.A. 2006. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (Vas) in the environment. *Chemosphere* 65: 725-759.

Scorza Jr, R.O. e Regitano, R.L.O. 2012. Sorção, degradação e lixiviação do inseticida tiametoxam em dois solos de Mato Grosso do Sul. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* 16: 564-572.

Scorza Junior, R. P.; Névola, F. A.; Ayelo, V. S. 2010. Avaliação da contaminação hídrica por agrotóxico. *Boletim de pesquisa e desenvolvimento. EMBRAPA Agropecuária Oeste, Dourados, MT, BRA.*

Sene, L; Converti, A; Secchi, G. A. R; Simão, R. C; G. 2010. New Aspects on Atrazine Biodegradation. *Brazilian Archives of Biology e Technology* 53: 487-496.

Silva, A. M. Rentabilidade da cultura de soja: um estudo de caso na fazenda coqueiros em Rio Verde - Goiás. 2013. 45 f. Trabalho de conclusão de curso – UniRV – Universidade de Rio Verde, Rio Verde – GO.

Silva, F. A.; Lourencetti, C.; Dores, E. F. G. C. 2010. Influência da temperatura, umidade e profundidade do solo na persistência do diurom e sulfato de endossulfam em um solo tropical. *Química Nova* 33: 1457-1463.

Silvério, F. O; Silva, J. G. S; Aguiar, M. C. S; Cacique, A. P; Pinho, G. P. 2012. Análise de agrotóxicos em água usados na extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura por cromatografia líquida de alta eficiência. *Química Nova* 35: 2052-2056. SINDAG - Sindicato Nacional Da Indústria De Produtos Para Defesa Agrícola. Vendas de defensivos agrícolas por classes - 2.007/11. Disponível em: [juliana@SINDAG.com.br](mailto:juliana@SINDAG.com.br) [Accessed Set 17, 2012].

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

Spadotto, C.A.; Gomes, M.A.F.; Luchini, L.C.; De Andréa, M.M. 2004. Monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos: princípios e recomendações. *Embrapa Meio Ambiente. Documentos.*

Suett, D. L.; Fournier, J. C.; Papadopolou-Mourkidou, Ussemier, L.; Smelt, J. 1996. Accelerated degradation: the European dimension. *Soil Biology e Biochemistry* 28: 1741-1748.

Tankiewicz, M.; Fenik, J.; Biziuk, M. 2011. Solventless and solvent-minimized sample preparation techniques for determining currently used pesticides in water samples: A review. *Talanta* 86: 8-22.

Tejada, M. 2009. Evolution of soil biological properties after addition of glyphosate, diflufenican and glyphosate+diflufenican herbicides. *Chemosphere* 76: 365-373.

Ventura, C; Nieto, M. R; Bourquingnon, N; Lux-Lantos, V; Rodriguez, H; Cao, G; Rei, A; Cocca, C; Nunes, M. 2016. Pesticide chlorpyrifos acts as an endocrine disruptor in adult rats causing changes in mammary gland hormonal balance. *The Journal of Steroid Biochemistry e Molecular Biology* 156: 1-9.

Vivian, R.; Queiroz, M. E. L. R.; Jakelaitis, A.; Guimarães, A. A.; Reis, M. R. Carneiro, P. M.; Silva, A. A. 2007. Persistência e lixiviação de ametryn e trifloxysulfuron-sodium em solo cultivado com cana-de-açúcar. *Planta Daninha* 25: 111- 124.

Wu, C.; Zhang, S.; Nie, G.; Zhang, Z.; Wang, J. 2011. Adsorption e desorption of herbicide monosulfuron-ester in Chinese soils. *Journal of Environmental Sciences* 23: 1524-1532.

Zhao, B.; Zhang, J.; Gong, J.; Zhang, H.; Zhang, C. 2009. Glyphosate mobility in soils by phosphate application: Laboratory column experiments. *Geoderma* 149: 290-297.

## **OBJETIVOS**

### **Geral**

- Avaliar o potencial de contaminação ambiental dos pesticidas utilizados e comercializados no município de Rio Verde e estudar o comportamento da atrazina e clorpirifós em solo através de estudos de sorção e mineralização.

### **Específicos**

- Aplicar os índices de Gus e modelo Goss para avaliação de risco ambiental.
- Caracterizar as amostras de solos (atributos químicos e físicos);
- Gerar valores de  $K_f$  da atrazina e clorpirifós em Latossolo Vermelho distroférico e Neossolo Quartzarênico órtico típico nas profundidades de 0-10 cm, 10-20 cm e 20-40 cm;
- Avaliar a mineralização da atrazina e clorpirifós nas profundidades de 0-10 cm, 10-20 cm e quantificar a porcentagem de resíduos extraíveis e não extraíveis (resíduo ligado) dos solos.

## CAPÍTULO I

(Normas de acordo com a revista Scientia Agricola)

### AValiação DE RISCO DOS Pesticidas MAIS COMERCIALIZADOS NO Município DE RIO VERDE – GOIÁS

**RESUMO:** O uso de pesticidas nas áreas agrícolas faz-se necessário para uma melhor produção, entretanto seu uso inadequado pode causar impactos negativos ao ambiente terrestre, aquático e à saúde humana. Com isso, compostos muito usados, fortemente retidos, persistentes e tóxicos, devem receber atenção prioritária em estudos de monitoramento ambiental. Objetivou-se com este trabalho gerar informações básicas acerca do potencial de contaminação ambiental dos pesticidas mais comercializados no município de Rio Verde – GO. Foram aplicados os critérios de GUS e de Goss para a classificação dos pesticidas foi feito um levantamento de dados na AGRODEFESA da cidade pela checagem dos receituários agrônômicos quanto aos produtos comercializados e suas respectivas quantidades de i.a para o ano de 2013. Foram identificados 117 ingredientes ativos, sendo que Rio Verde foi responsável por 0,57% das vendas em relação ao mercado brasileiro. Entre os herbicidas, os cinco mais comercializados foram glifosato, atrazina, paraquat, imazetapir e 2,4-D. Com relação aos inseticidas, os mais utilizados, em ordem decrescente, foram o acefato, metomil, clorpirifós, malationa, imidacloprido. E, por fim, os cinco fungicidas mais utilizados foram carbendazim, tiofanato-metílico, tebuconazol, azoxistrobina, piraclostrobina. Os ingredientes ativos identificados como prioritários quanto ao seu potencial de contaminação ambiental foram atrazina, paraquat, imazetapir, clorpirifós, imidacloprid, tebuconazol e azoxistrobina.

**Palavras-Chave:** Índice de GUS, método de Goss, potencial de contaminação, ingrediente ativo, contaminação do solo.

**ABSTRACT:** The use of pesticides in agricultural areas is necessary for better production, but if incorrectly used, they can cause negative impacts on the terrestrial and aquatic environment, and on human health. Thus, highly used, sorbed, persistent and toxic compounds, persistent and toxic, they should receive priority attention This

study aimed to generate information about the environmental contamination potential of pesticides commercialized in Rio Verde - GO, and the indices of GUS e Goss were used for pesticides classification. The information was obtained in AGRODEFESA of Rio Verde, checking agronomical prescriptions regarding marketed products and their respective quantities of active ingredients for the year of 2013. There were identified 117 active ingredients and the five most used herbicides were glyphosate, atrazine, paraquat, 2,4-D e imazethapyr. The most used insecticides were acephate, methomyl, chlorpyrifos, malathion, imidacloprid. Finally, the five most used fungicides were carbendazim, thiophanate-methyl, tebuconazole, azoxystrobin, pyraclostrobin. The following active ingredients were identified as priorities: atrazine, paraquat, imazethapyr, chlorpyrifos, imidacloprid, tebuconazole e azoxystrobin.

Keywords: Indice of GUS, method of Goss, potential for contamination, active ingredient, soil contamination.

## 1.1. INTRODUÇÃO

A microrregião do Sudoeste de Goiás, que inclui a cidade de Rio Verde, é o principal polo produtor de grãos do estado de Goiás, em especial de soja e milho. A área plantada no ano de 2013 foi de 567.135 mil hectares, representando 0,5% de toda a produção nacional de grãos, sendo a cultura de soja a maior em área cultivada, seguindo-se as culturas de milho, arroz, feijão, algodão, trigo, sorgo, entre outras (IBGE, 2013).

Os pesticidas constituem parte dos insumos básicos utilizados nestes sistemas agrícolas, trazendo benefícios indiscutíveis quando adequadamente empregados. Entretanto, seu uso inadequado é causa de preocupação mundial, em razão de possíveis impactos negativos que podem causar ao ambiente terrestre e aquático, prejudicando a fauna e flora, e com possíveis impactos na saúde humana (Oliveira Jr e Regitano, 2009; Kumari *et al.*, 2012).

A importância do conhecimento acerca do comportamento destes compostos no meio ambiente está relacionada à sustentabilidade de produção e à qualidade ambiental. Por serem substâncias com grande potencial de contaminação, torna-se necessário investigar suas interações com os componentes do solo, visando a diminuir os malefícios causados ao ambiente (Oliveira Jr e Regitano, 2009; Inoue *et al.*, 2003).

Pela impossibilidade de estudar todos os contaminantes que podem estar presentes no ambiente do solo, é importante estabelecer critérios objetivos que permitam priorizar contaminantes para estudos mais detalhados, tendo por base seu potencial de dano ambiental. Nesse sentido, diversos modelos matemáticos e/ou



critérios de avaliação estão disponíveis para prever o comportamento dos pesticidas no ambiente e estimar seu potencial contaminante. Para perdas associadas ao transporte, os índices de GUS (Gustafson, 1989) e de Goss (Goss, 1992) são muito usados, avaliando os pesticidas quanto a seu potencial de lixiviação para o lençol freático e de contaminação de águas superficiais, respectivamente.

Compostos muito usados, fortemente retidos, persistentes e tóxicos, podem ser considerados os mais problemáticos nos ambientes terrestres, devendo receber atenção prioritária. Inoue *et al.* (2003) discutiram e estabeleceram critérios para a avaliação do potencial de lixiviação de herbicidas comercializados no estado do Paraná, tomando por base informações sobre as quantidades comercializadas e dados de propriedades físico-químicas destas moléculas disponíveis na literatura. Outros autores também propuseram critérios para avaliar o potencial de lixiviação de pesticidas (Spadotto, 2002; Wilkerson e Kim, 1986; Cohen *et al.*, 1984; Goss, 1992; Hornsby *et al.*, 1993).

O objetivo deste trabalho foi fazer um levantamento dos principais pesticidas comercializados no município de Rio Verde no ano de 2013 e gerar uma classificação sobre o potencial de contaminação ambiental dos pesticidas mais comercializados, pela aplicação dos índices GUS (Gustafson, 1989) e de Goss (Goss, 1992).

## 1.2. MATERIAL E MÉTODOS

As quantidades de pesticidas comercializadas na Região de Rio Verde no ano de 2013 foram obtidas por consulta a agência local AGRODEFESA (Agência Goiana de Defesa Agropecuária) de Rio Verde - GO, consultando-se os receiptuários agronômicos arquivados. Foram verificadas as quantidades e os produtos comercializados desde o dia 01 de janeiro de 2013 até o dia 31 de dezembro de 2013.

Os dados recolhidos foram organizados em planilhas excel com o nome químico de cada produto, volume comercializado, volume de ingrediente ativo (i.a) e principais propriedades físico-químicas, como o tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ),  $K_{oc}$  e a solubilidade (S) de cada composto.

O índice de GUS, descrito por Gustafson, (1989), é o critério mais adotado para classificar preliminarmente pesticidas quanto a seu potencial de lixiviação, sendo calculado de acordo com a equação abaixo:

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

Em que:

GUS = índice empírico adimensional;

$K_{oc}$  = medida da intensidade de sorção;

$t_{1/2}$  = persistência do pesticida no solo.

Segundo esse critério, pesticidas com  $GUS < 1,8$  são considerados não lixiviáveis, enquanto valores de  $GUS > 2,8$  representam compostos lixiviáveis. Os demais são classificados como intermediários (Tabela 1).

**Tabela 1** - Critérios utilizados para avaliação do potencial de contaminação de sedimentos por pesticidas.

Propriedade química do pesticida			Potencial de transporte do pesticida associado em água	Potencial de transporte do pesticida associado a sedimentos
$t_{1/2}$ (dias)	$K_{oc}$ (mL g <sup>-1</sup> de solo)	Solubilidade (mg L <sup>-1</sup> de 20 a 25°C)		
≥ 40	≥ 1000	---	---	<b>Alto</b>
≥ 40	≥ 500	≤ 0,5		
≤ 1	---	---		
≤ 2	≤ 500	---		<b>Baixo</b>
≤ 4	≤ 900	≥ 0,5	---	
≤ 40	≤ 500	≥ 0,5		
≤ 40	≤ 900	≥ 2		
> 35	< 100.000	≥ 1		
---	≤ 700	10 ≤ solubilidade ≤ 100	<b>Alto</b>	---
≤ 1	≥ 1000	---		
< 35	---	< 0,5		---
---	≥ 1000	---	<b>Baixo</b>	
Não se enquadra em nenhuma das alternativas anteriores			<b>Médio</b>	<b>Médio</b>

**Fonte:** Adaptado de Goss (1992).

Já o método desenvolvido por Goss (1992) preconiza que pesticidas com elevada persistência ( $t_{1/2} > 40$  dias), elevada sorção ( $K_{oc} \geq 500$  mL g<sup>-1</sup>) e baixa solubilidade em água ( $S \leq 0,5$  mg L<sup>-1</sup>), apresentam alto potencial de transporte por escoamento superficial.

### 1.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 1.3.1. Pesticidas utilizados no município de Rio Verde, Goiás

No município de Rio Verde, no ano de 2013, foram comercializadas aproximadamente 6.794 mil toneladas de produtos comerciais, ou 2.838 mil toneladas expressas em quantidade de ingrediente ativo (i.a).

De acordo com dados publicados no Boletim Anual de 2013, feito pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), o Brasil, no ano de 2013, foi responsável pela venda de aproximadamente 495.764 mil toneladas de i.a, sendo assim, o município de Rio Verde foi responsável por aproximadamente 0,57% das vendas de pesticidas no Brasil neste ano (IBAMA, 2013).

A Tabela 2 apresenta as quantidades de ingrediente ativo por classe de uso (herbicidas, inseticidas e fungicidas).

**Tabela 2** - Comercialização de i.a de herbicidas, inseticidas e fungicidas do município de Rio Verde no período de jan/2013 a dez/2013.

	Quantidade de i.a (t)	% em relação ao total
<b>Herbicidas</b>	1.774	62,5
<b>Inseticidas</b>	707	25
<b>Fungicidas</b>	356	12,5
<b>TOTAL</b>	2.838	100

Entre os herbicidas, os cinco ingredientes ativos mais utilizados, em ordem decrescente, foram glifosato, atrazina, paraquat, imazetapir e 2,4 D (Tabela 3). Já com relação aos inseticidas, os cinco ingredientes ativos mais utilizados, em ordem decrescente, foram acefato, metomil, clorpirifós, malation e imidacloprid (Tabela 3). No que diz respeito aos fungicidas, os cinco compostos mais utilizados, em ordem decrescente, foram carbendazim, tiofanato metílico, tebuconazol, azoxistrobina e piraclostrobina (Tabela 3).

**Tabela 3** - Quantidades de ingredientes ativos comercializados no município de Rio Verde em 2013, organizados por classe em ordem decrescente.

Classe	Princípio Ativo <sup>1</sup>	Grupo Químico <sup>1</sup>	Quantidade de i.a (t)
<b>Herbicidas</b>	Glifosato	Glicina substituída	1253,9325
	Atrazina	Triazina	283,4363
	Paraquat	Bipiridílio	69,0008
	Imazetapir	Imidazolinona	66,2634

2,4-D	Ácido ariloxialcanoico	59,7457
Tembotriona	Tricetona	4,5633
Dibrometo de diquate	Bipiridílio	4,2680
Bentazona	Benzotiadinazona	3,3330
MSMA	Organoarsênico	2,6401
Mesotriona	Tricetona	2,6366
Metolacoloro	Cloroacetanilida	2,5536
Nicossulfurom	Sulfonilureia	2,5066
Clomazona	Isoxazolidinona	2,0160
Diurum	Ureia	1,8143
S-metolacoloro	Cloroacetanilida	1,7748
Clorimurom-etílico	Sulfonilureia	1,7035
Cletodim	Oxima ciclohexanodiona	1,6603
Fluazifope-P-butílico	Ácido ariloxifenoxipropiônico	1,5350
Trifluralina	Dinitroanilina	1,1355
Lactofem	Éter difenílico	1,1316
Flumioxazina	Ciclohexenodicarboximida	1,0503
Fenoxapropo-P-etílico	Ácido ariloxifenoxipropiônico	0,8536
Carfentrazona-etflica	Triazolona	0,8496
Quizalofope-P-tefurílico	Ácido ariloxifenoxipropiônico	0,7014
Haloxifope-P-metílico	Ácido ariloxifenoxipropiônico	0,6958
Sulfentrazona	Triazolona	0,6050
Ametrina	Triazina	0,5200
Hexazinona	Triazinona	0,3907
Setoxidim	Oxima ciclohexanodiona	0,2540
Picloram	Ácido piridinocarboxílico	0,2491
Saflufenacil	Primidinadiona	0,2241

<b>Inseticida</b>	Quizalofope-P-etílico	Ácido ariloxifenoxipropiônico	0,0725
	Tepraloxidim	Oxima ciclohexanodiona	0,0580
	Glufosinato - sal de amônio	Homoalanina substituída	0,0410
	Etoxissulfurom	Sulfonilureia	0,0357
	Isoxaflutol	Isoxazol	0,0330
	Imazamoxi	Imidazolinona	0,0260
	Diclosulam	Sulfonanilida triazolopirimidina	0,0018
	Halossulfurom- metílico	Sulfoniluréia	0,0001
	Acefato	Organofosforado	196,2443
	Metomil	Metilcarbamato de oxima	131,2001
	Clorpirifós	Organofosforado	130,9397
	Malationa	Organofosforado	82,2010
	Imidacloprido	Neonicotinóide	35,4898
	Profenofós	Organofosforado	33,4565
	Diflubenzurom	Benzoilureia	11,3641
	Tiodicarbe	Metilcarbamato de oxima	11,1007
	Tiametoxam	Neonicotineide	7,3236
	Lambda-cialotrina	Piretróide	6,3501
	Fipronil	Pirazol	6,0437
	Carbofurano	Metilcarbamato de benzofuranila	5,6937
Triflumurom	Benzoilureia	5,1710	
Lufenurom	Benzoilureia	4,9410	
Cipermetrina	Piretroide	4,2157	
Flubendiamida	Diamida do ácido ftálico	4,0594	
Parationa-metflica	Organofosforado	3,7800	

Novalurom	Benzoilureia	3,6481
Bifentrina	Piretroide	3,4365
Teflubenzurom	Benzoilureia	3,3628
Clorantranilprole	Antranilamida	3,3414
Zeta-cipermetrina	Piretroide	2,9615
Alfa-cipermetrina	Piretroide	2,1180
Cadusafós	Organofosforado	1,4405
Diafentiurom	Feniltioureia	1,4200
Clorfluazurom	Benzoiluria	1,1468
Fenpropatrina	Piretróide	0,8340
Beta-ciflutrina	Piretroide	0,6845
Permetrina	Piretroide	0,6724
Metoxifenoazida	Diacilhidrazina	0,6622
Gama-cialotrina	Piretroide	0,6219
Acetamiprido	Neonicotinoide	0,4826
Tebufenozida	Diacilhidrazina	0,3982
Buprofezina	Tiadiazinona	0,2901
Piriproxifem	Éter piridiloxipropílico	0,2865
Abamectina	Avermectina	0,2366
Esfenvalerato	Piretroide	0,1014
Clorfenapir	Análogo de pirazol	0,0401
Indoxacarbe	Oxadiazina	0,0390
Fosfeto de alumínio	Inorgânico	0,0316
Dimetoato	Organofosforado	0,0305
Flonicamida	Nicotinoide	0,0050
Espiromesifeno	Cetoenol	0,0031
Deltametrina	Piretroide	0,0028

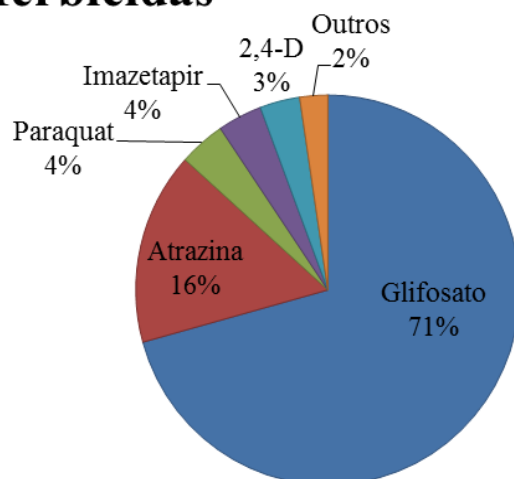
<b>Fungicida</b>	Pirimifós-metílico	Organofosforado	0,0005
	Milbemectina	Milbemicinas	0,0003
	Azadiractina	Tetranortriterpenoide	0,0001
	Carbendazim	Benzimidazol	126,5693
	Tiofanato-metílico	Benzimidazol	63,4928
	Tebuconazol	Triazol	29,2866
	Azoxistrobina	Estrobilurina	26,7714
	Piraclostrobina	Estrobilurina	20,1904
	Mancozebe	Alquilenobis(ditiocarbamat o)	15,0992
	Epoxiconazol	Triazol	12,2095
	Fluazinam	Fenilpiridinilamina	8,7730
	Trifloxistrobina	Estrobilurina	7,9102
	Ciproconazol	Triazol	7,4386
	Flutriafol	Triazol	6,0927
	Tiram	Dimetilditiocarbamato	5,4972
	Protioconazol	Triazolinthione	5,0678
	Cresoxim-metílico	Estrobilurina	4,6531
	Carboxina	Carboxanilida	3,6422
	Picoxistrobina	Estrobilurina	3,5362
	Enxofre	Inorgânico	3,4896
	Procimidona	Dicarboximida	2,6300
	Metiram	Alquilenobis(ditiocarbamat o)	1,2666
	Clorotalonil	Isoftalonitrila	0,7033
	Captana	Dicarboximida	0,6346
	Oxicloreto de cobre	Inorgânico	0,3000
	Fluxaproxade	Carboxamida	0,2264

Bentiavalicarbe isopropílico	Valinamida carbamato	0,2150
Fludioxonil	Fenilpirrol	0,1432
Triciclazol	Benzotiazol	0,0900
Metconazol	Triazol	0,0761
Propiconazol	Triazol	0,0600
Metalaxil-M	Acilalaninato	0,0573
Tetraconazol	Triazol	0,0336
Difenoconazol	Triazol	0,0100

<sup>1</sup>Agrofit (2014).

Entre os herbicidas, o glifosato (N-(fosfometil)glicina), popularmente conhecido como Roundup<sup>®</sup>, é o mais comercializado, representado 71%, Figura 1, de toda a comercialização de herbicidas feita no município de Rio Verde. De acordo com Boletim Anual de 2013, ele é responsável por aproximadamente 37,51% do mercado brasileiro de pesticidas (IBAMA, 2013).

## Herbicidas



**Figura 1** - Percentual em relação ao total dos cinco herbicidas mais comercializados no município de Rio Verde.

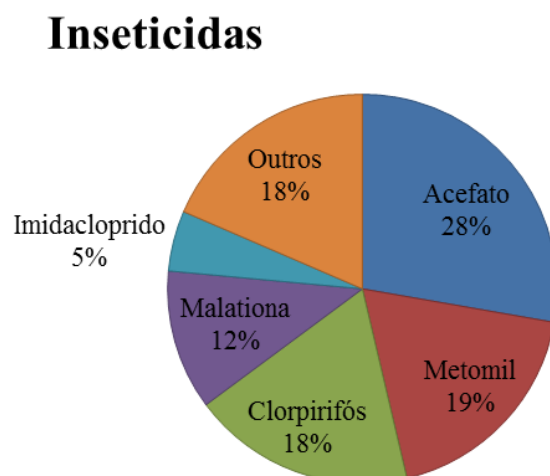
Com relação a seu perfil ecotoxicológico, apresenta toxicidade baixa a moderada aos diferentes organismos aquáticos e terrestres. No solo, o glifosato é rápida e intensamente sorvido ( $K_f > 150 \text{ L kg}^{-1}$ ), permanecendo na forma de resíduo ligado.



Quando disponível em solução, é rapidamente degradado pela microbiota do solo, com  $t_{1/2}$  médio de 32 dias (Regitano e Castro, 2009; IUPAC, 2015).

Com relação a seu perfil toxicológico ao ser humano, é classificado como pouco tóxico ( $DL_{50}$  oral e dérmica  $> 5000 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (Regitano e Castro, 2009; IUPAC, 2015). Acquavella *et al.* (2001) demonstraram que as pessoas que trabalham regularmente com glifosato apresentam exposição real muito baixa, em função da baixa toxicidade aguda, baixa absorção dérmica e, ainda, pelo fato de que, mesmo absorvido, no geral, o composto é pouco metabolizado pelo organismo. Confirmam este estudo Rebelo *et al.* (2011), que avaliaram os casos de intoxicação por pesticidas em pessoas que moravam no Distrito Federal. Dos 709 casos reportados, intencionais ou não, a quase totalidade se deu por inseticidas, especialmente organofosforados, carbamatos e piretroides. Desse modo, apesar de ser um dos compostos mais utilizados, sua intensa utilização não necessariamente apresenta correspondência em relação a seus riscos ambientais e à saúde humana.

Entre os cinco compostos mais comercializados dos inseticidas, três pertencem ao grupo químico dos organofosforados: acefato, clorpirifós e malationa (Figura 2). Eles foram responsáveis por 58% de toda comercialização de inseticidas em Rio Verde, sendo utilizados principalmente nas culturas de soja e milho.



**Figura 2** - Percentual em relação ao total dos cinco inseticidas mais comercializados no município de Rio Verde.

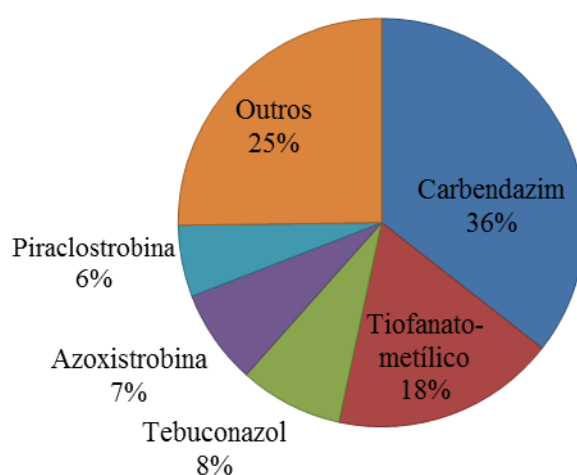
Os organofosforados atuam no sistema nervoso central, sendo, no geral, muito tóxicos ao ser humano e demais organismos que têm sistema nervoso central.

Manjabosco *et al.* (2004) mostraram que os inseticidas do grupo dos organofosforados ocasionam três tipos de sequelas neurológicas após a intoxicação aguda ou à exposição crônica em trabalhadores agrícolas. São elas: polineuropatia retardada, caracterizada por fraqueza progressiva e ataxia das pernas, podendo evoluir até uma paralisia dos músculos do pescoço, perna e pulmão e alterações nos efeitos comportamentais.

Nasr *et al.* (2016) avaliaram o efeito toxicológico dos inseticidas clorpirifós (CPF) e abamectina (ABM) em quatro grupos de ratos tratados diariamente por via oral, (CPF - 14,9 mg Kg<sup>-1</sup> de peso corporal; ABM - 30 mg Kg<sup>-1</sup> de peso corporal e CPF+ABM) durante 30 dias. Os efeitos causados pelos inseticidas foram detectados através de amostras de sangue, análise de tecidos, avaliação renal, atividade das enzimas antioxidantes, atividade de acetilcolinesterase. Os autores concluíram que o CPF, ABM e CPF+ABM, tiveram efeitos tóxicos sobre os rins e o cérebro dos ratos, tendo o CPF mostrado maiores danos que a ABM.

Já em relação aos fungicidas, o ingrediente ativo mais comercializado é o carbendazim (Metil Benzimidazol-2-il Carbamato), totalizando 36% do volume total de fungicidas comercializado (Figura 3). O carbendazim pertence ao grupo químico dos benzimidazóis, muito utilizados pela sua eficácia no controle de fitopatógenos que podem atacar as plantações (Magnucka *et al.*, 2007; Fujimura *et al.*, 1990; Di *et al.*, 2016).

## Fungicidas



**Figura 3** - Percentual em relação ao total dos cinco fungicidas mais comercializados no município de Rio Verde.

### 1.3.2. Potencial de contaminação ambiental

A Tabela 4 apresenta a avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas comercializados no município de Rio Verde, Goiás, segundo os critérios teóricos GUS (Gustafson, 1989) e do Goss (Goss, 1992).

Após a aplicação dos critérios aos i.a comercializados no ano de 2013, chegou-se a um ranqueamento de sete i.a que deveriam ser priorizados em estudos de monitoramento ambiental. Entre os cinco herbicidas mais comercializados, três foram considerados prioritários em estudos laboratoriais sobre seu potencial de contaminação: atrazina, paraquat e imazetapir. Os três compostos são considerados altamente persistentes no ambiente (meia vida de dissipação  $\geq 60$  dias), sendo que o paraquat é o composto com a maior persistência, (365 dias) e tem classificação ambiental II – produto muito perigoso ao meio ambiente (Agrofit, 2014; IUPAC, 2014).

A ATZ, classificação ambiental II – produto muito perigoso ao meio ambiente, e o imazetapir, classificação ambiental III – produto perigoso ao meio ambiente, são classificados como lixiviáveis no perfil do solo, tendo também potencial variando entre médio a alto para perdas associadas ao escoamento superficial, podendo, com isso, contaminar os recursos hídricos superficiais. Dores e De-Lamonica-Freire (2001) avaliaram o potencial de contaminação ambiental da ATZ em água e solo, que apresentou moderada adsorção à MO e argila, elevada persistência no solo e alto potencial de escoamento superficial, podendo, portanto, contaminar o solo, águas subterrâneas e rios. O imazetapir apresenta comportamento semelhante à ATZ (Oufqir *et al.*, 2013; Martini *et al.*, 2013).

O paraquat, por ser muito retido no solo, é classificado como não lixiviável, tendo, entretanto, um potencial intermediário de perdas associadas ao transporte por escoamento superficial.

A Tabela 4 apresenta os critérios utilizados para a avaliação do potencial de contaminação assim como os valores de Koc,  $t_{1/2}$  e solubilidade de cada ingrediente ativo.

**Tabela 4** - Critérios utilizados para a avaliação do potencial de contaminação dos quinze pesticidas mais comercializados no município de Rio Verde.

Classe	Ingrediente ativo (i.a.)	$K_{oc}$ (mL.g <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (dias)	<sup>1</sup> Solubilidade (S) (mg.L <sup>-1</sup> )	Critérios		
					GUS	Goss água	Goss sedimento
Herbicida	Glifosato	1.424	15	10.500	NL	Médio	Médio
	Atrazina	100	75	35	L	Alto	Baixo
	Paraquat	1.000.000	365	620.000	NL	Baixo	Alto
	Imazetapir	52	90	1400	L	Alto	Médio
	2,4-D	39,3	4,4	24.300	NL	Médio	Baixo
Inseticida	Acefato	302	3	790.000	NL	Médio	Baixo
	Metomil	72	7	55000	IN	Médio	Baixo
	Clorpirifós	8151	50	1,05	NL	Alto	Alto
	Malationa	1800	0,17	148	NL	Baixo	Baixo
	Imidacloprido	225 <sup>2</sup>	191	610	L	Alto	Médio
Fungicida	Carbendazim	223 <sup>3</sup>	40	8	IN	Alto	Baixo
	Tiofanato-metílico	225 <sup>3</sup>	0,6	20	NL	Alto	Baixo
	Tebuconazol	769 <sup>2</sup>	63	36	IN	Alto	Médio
	Azoxistrobina	589	78	6,7	IN	Alto	Médio
	Piraclostrobina	9304	32	1,9	NL	Médio	Médio

**NL:** Não Lixiviável; **L:** Lixiviável; **IN:** Intermediário

<sup>1</sup>Informações extraídas de IUPAC ( 2014).

<sup>2</sup> Informações extraídas de BAYER (2014).

<sup>3</sup> Informações extraídas de PAN ( 2014).

Na classe dos inseticidas, dois compostos que devem ser priorizados em estudos laboratoriais e de monitoramento são o clorpirifós e o imidacloprid. O clorpirifós, além de muito usado, tem classificação ambiental II – produto muito perigoso ao meio ambiente. É moderadamente persistente no solo ( $K_{oc}$ : 8151 mL g<sup>-1</sup>;  $t_{1/2}$ : 60-120 dias) e tem elevado potencial de contaminação de águas superficiais associado ao transporte de sedimentos (baixa solubilidade em água S: 1,05 mg L<sup>-1</sup>) (Anwar *et al.*, 2009; IUPAC, 2014).

A degradação do CPF no solo se dá principalmente pela atividade microbiana. Singh *et al.* (2006) encontraram um  $t_{1/2}$  para este inseticida variando de 60 a 120 dias. Outros autores também investigaram o comportamento do inseticida no solo (Fang *et al.*, 2009; Anwar *et al.*, 2009; Das e Adhya, 2015; Dores *et al.*, 2015; Liang *et al.*, 2011).

Em regiões agrícolas do estado da Califórnia, EUA, foram detectadas grandes quantidades, a maior foi de 3,7 µg L<sup>-1</sup>, de CPF em águas superficiais e toxicidade a invertebrados aquáticos, fazendo com que o CPF fosse reavaliado pelo California Department of Pesticide Regulation (CDPR) para maior investigação dos malefícios que ele pode causar ao ambiente (Zhang *et al.*, 2012).

Por sua vez, o imidacloprid é altamente persistente ( $K_{oc}$ : 225 mL g<sup>-1</sup>; S: 610 mg L<sup>-1</sup>;  $t_{1/2}$ : 191 dias), sendo classificado como lixiviável no perfil de solo, tendo ainda alto potencial de perda dissolvido na água de escoamento superficial (IUPAC, 2014)

Entre os fungicidas, as duas moléculas que podem ser consideradas prioritárias para estudos ambientais são o tebuconazol e a azoxistrobina. O tebuconazol, além de muito usado, é considerado altamente persistente ( $K_{oc}$ : 769 mL g<sup>-1</sup>;  $t_{1/2}$ : 63 dias) com classificação ambiental II – produto muito perigoso ao meio ambiente, tendo potencial intermediário de lixiviação no perfil do solo (S: 36 mg.L<sup>-1</sup>), bem como potencial variando de médio a alto para perdas associados ao escoamento superficial. A azoxistrobina apresenta características semelhantes ( $K_{oc}$ : 589 mL g<sup>-1</sup>;  $t_{1/2}$ : 78 dias; S: 6,7 mg.L<sup>-1</sup>) às descritas anteriormente para o tebuconazol (IUPAC, 2014; Bayer, 2014).

#### 1.4. CONCLUSÃO

Concluiu-se que, entre os 117 ingredientes ativos avaliados neste estudo, os cinco mais comercializados entre as classes dos herbicidas, inseticidas e fungicidas foram: glifosato, atrazina, paraquat, imazetapir, 2,4-D, acefato, metomil, clorpirifós, malation, imidacloprid, carbendazim, tiofanato-metílico, tebuconazol, azoxistrobina, piraclostrobrina.

Os ingredientes ativos identificados com maior potencial de contaminação ambiental, após aplicação dos critérios de GUS e de Goss, foram: atrazina, paraquat, imazetapir, clorpirifós, imidacloprid, tebuconazol e azoxistrobina.

#### 1.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Acquavella, J.F.; Cowell Jr.; Cullen, M.R.; Farmer, D.R.; Pastides, H. 2004. Implications of Glyphosate Technology e Human Biomonitoring Data for Epidemiological Research. *Journal of Agromedicine* 7: 7-27.

Agrofit. Sistema de Agrotóxicos Fitosanitários. Disponível em: [http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit\\_cons/principal\\_agrofit\\_cons](http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons) [Accessed Dez 03, 2014].

Agrofit. Sistema de Agrotóxicos Fitosanitários. Disponível em: [http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit\\_cons/principal\\_agrofit\\_cons](http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons) [Accessed Dez 20, 2015].

Amondham, W; Parkpian, P; Polprasert, C; Delaune, R. D; Jugsujinda, A. 2006. Paraquat adsorption, degradation, and remobilization in tropical soils of Thaile. *Journal of Environmental e Health, Part B* 41: 485-507.

Anwar, S; Liaquat, F; Khan, Q. M; Khalid, Z. M; Iqbal, S. 2009. Biodegradation of chlorpyrifos and its hydrolysis product 3,5,6-trichloro-2-pyridinol by *Bacillus pumilus* strain C2A1. *Journal of Hazardous Materials* 168: 400–405.

Bayer. CropScience, Portugal. Disponível em: [http://www.bayercropscience.pt/internet/produtos/selc\\_produto.asp](http://www.bayercropscience.pt/internet/produtos/selc_produto.asp) [Accessed Dez 20, 2014].

Cohen, S.Z.; Carsel, R.F.; Creeger, S.M.; Enfield, G.G. 1984. Potential for pesticide contamination of groundwater resulting from agricultural uses. p. 297-325. In: Krueger, F.F.; Seiker, J.N., eds. Treatment e dispersal of pesticides wastes. American Chemical Society, Washington, USA.

Das, S. e Adhya, T. K. 2015. Degradation of chlorpyrifos in tropical rice soils. *Journal of Environmental Management* 152: 36-42.

Di, Y-L; Lu, X-M; Zhu, Z-Q; Zhu, F-X. 2016. Time Course of Carbendazim Stimulation on Pathogenicity of *Sclerotinia sclerotiorum* Indicates a Direct Stimulation Mechanism. *APS Journals* 100: 1454-1459.

Dores, E. F. G. C; De-Lamonica-Freire, E. M. 2001. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – análise preliminar. *Química Nova* 24: 27-36.

Fang, H; Yu, Y; Chu, X; Wang, X; Yang, X; Yu J. 2009. Degradation of chlorpyrifos in laboratory soil and its impact on soil microbial functional diversity. *Journal of Environmental Sciences* 21: 380-386.

Fujimura ,M; Oeda, K; Inoue, H; Kato,T. 1990. Mechanism of action of Nphenyl carbamates in benzimidazole-resistant *Neurospora* strains. *ACS Symposium Series*, 421: 224–236.

Goss, D.W. 1992. Screening procedure for soils e pesticides for potential water quality impacts. *Weed Technology* 6: 701-770.

Gustafson, D.I. 1989. Groundwater ubiquity score: A simple method for assessing pesticide leachability, *Environmental Toxicology e Chemistry* 8: 339-357.

Hornsby, A. G; Buttler, T. M; Brown, R. B. 1993. Managing pesticides for crop production and water quality protection: practical grower guides. *Agriculture Ecosystems e Environment* 46: 187-196.

IBGE - Instituto Brasileiro De Geografia E Estatística. 2013. Produção agrícola municipal: Culturas temporárias e permanentes, 40: 1-102.

Inoue, M.H.; Oliveira, J.R.; Regitano, J.B.; Tormena, C.A.; Tornisielo, V.L. 2003. Critérios para avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas comercializados no estado do Paraná. *Planta Daninha* 21: 313-323.

IUPAC - Global availability of information on agrochemicals. Glyphosate. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/IUPAC/Reports/373.htm> [Accessed Dez 20, 2014].

IUPAC - Global availability of information on agrochemicals. THE PPDB, A to Z List of Active Ingredients. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/IUPAC/atoz.htm> [Accessed Dez 22, 2014].

Kumari, B.R.; Rao, G.V.R.; Sahrawat, K.L.; Rajasekhar, P. 2012. Occurrence of insecticide residues in selected crops e natural resources. *Bulletin of Environmental Contamination e Toxicology* 89: 187-192.

Liang, B; Yang, C; Gong, M; Zhao, Y; Zhu, C; Jiang, J; Li, S. 2011. Adsorption and degradation of triazophos, chlorpyrifos and their main hydrolytic metabolites in paddy soil from Chaohu Lake, China. *Journal of Environmental Management* 92: 2229-2234.

Magnucka, E.G; Suzuki, Y; Pietr, S. J; Kozubec, A; Zarnowski, R. 2007. Action of benzimidazole fungicides on resorcinolic lipid metabolism in rye seedlings depends on thermal and light growth conditions. *Pesticide Biochemistry e Physiology* 88: 219-225.

Manjabosco, C. W; Morata, T. C; Marques, J. M. 2004. Audiometric Findings of Agricultural Workers. *International Archives of Otorhinolaryngology*. Disponível em: [http://www.arquivosdeorl.org.br/conteudo/acervo\\_port.asp?id=293](http://www.arquivosdeorl.org.br/conteudo/acervo_port.asp?id=293) [Accessed Ago 09, 2015].

Martini, L. F. D; Mezzomoa, R. F; Avila, L.A; Massey, J. H. M; Marchesana, E; Zanella, R; Peixoto, S. C; Refatti, J. P; Cassol, G. V; Marques, M. 2013. Imazethapyr and imazapic runoff under continuous and intermittent irrigation of paddy rice. *Agricultural Water Management* 125: 26-34.

Nars, H. M; El-Demerdash, F. M; Nagar, W. A. 2016. Neuro and renal toxicity induced by chlorpyrifos and abamectin in rats. *Toxicity of insecticide mixture. Environmental Science and Pollution Research* 23: 1852-1859.

Oliveira Jr, R.S.; Regitano, J.B. 2009. Dinâmica de pesticidas no solo. p. 187-248. In: Alleoni, L.R.F; Melo, V.F., eds. *Química e Mineralogia do Solo, Parte II*. SBCS, Viçosa, MG, BRA.

Oufqir, S; Madani, M. E; Alaoui El Belghiti, M; Zrineh, A; El Azzouzi, M. 2013. Adsorption of imazethapyr on six agricultural soils of Morocco: Evaluation of the impact of soil properties. *Arabian Journal of Chemistry*. In Press. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.11.030>

Pan – Pesticides Database, Chemicals Carbendazim. Disponível em: [http://www.pesticideinfo.org/Detail\\_Chemical.jsp?Rec\\_Id=PC32862](http://www.pesticideinfo.org/Detail_Chemical.jsp?Rec_Id=PC32862) [Accessed Dez 20, 2014].

Pan – Pesticides Database, Chemicals Thiophanate-methyl. Disponível em: [http://www.pesticideinfo.org/Detail\\_Chemical.jsp?Rec\\_Id=PC34588](http://www.pesticideinfo.org/Detail_Chemical.jsp?Rec_Id=PC34588) [Accessed Dez 20, 2014].

Rebello, F. M.; Caldas, E. D.; Heliodoro, V. O. 2011. Intoxicação por agrotóxicos no Distrito Federal, Brasil, de 2004 a 2007. *Ciência e Saúde Coletiva* 16: 3493-3502.

Regitano, J.B e Castro, N.R.A. 2009. Sorção e dessorção do glyphosate no solo. p. 153-178. In: Velini, E.D.; Meschede, D.K.; Carbonari, C.A.; Trindade, M.L. *Glyphosate*. FEPAF, Botucatu, SP, BRA.

Singh, B. K.; Walker, A.; Morgan, J. A. W.; Wright, D. J. 2003. Effects of Soil pH on the Biodegradation of Chlorpyrifos and Isolation of a Chlorpyrifos-Degrading Bacterium, *Applied and Environmental Microbiology* 69: 5198-5206.

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

Wilkerson, M.R. e Kim, K.D. 1986. The pesticide contamination prevention act: setting specific numerical values. Sacramento: California Department of Food and Agriculture, Environmental Monitoring e and Pest Management.

Zhang, X.; Starner, K.; Spurlock, F. 2012. Analysis of Chlorpyrifos Agricultural Use in Regions of Frequent Surface Water Detections in California, USA. *Surface Water Protection Program* 1-12.



## CAPÍTULO II

(Normas de acordo com a revista Scientia Agrícola)

### SORÇÃO, DESSORÇÃO E MINERALIZAÇÃO DE ATRAZINA E CLORPIRIFÓS EM SOLOS DO CERRADO BRASILEIRO

**RESUMO:** Nas últimas décadas, a intensificação da agricultura no cerrado brasileiro levou ao aumento da produtividade, fazendo com que o Brasil ocupe a terceira posição no ranking de importações de pesticidas. A dinâmica dos pesticidas no solo é controlada pelos processos de retenção, transformação e transporte, que ditarão sua disponibilidade, persistência e as possibilidades de transferência para outros meios. Os objetivos deste estudo foram determinar os coeficientes de sorção ( $K_f$  e  $K_{foc}$ ) dos pesticidas atrazina e clorpirifós em dois solos e duas profundidades diferentes, quantificando a mineralização microbiológica bem como os resíduos extraíveis e não extraíveis (resíduo ligado) do solo. Os valores de  $K_f$  variaram de 3,69 a 10,09 para a atrazina. Para o clorpirifós, houve uma variação de  $K_f$  de 21,56 a 41,77. A mineralização de ambos os pesticidas teve uma taxa de mineralização inferior a 21% durante 62 dias de estudo, sendo que o clorpirifós foi mais rapidamente mineralizado, com uma taxa máxima de mineralização de 20,33%. Em contrapartida, a atrazina teve somente 4,71% de mineralização em relação à concentração inicial aplicada. Conclui-se então que o clorpirifós foi mais sorvido e mineralizado do que a atrazina, por ter maior afinidade com a quantidade de argila e MO do solo assim como o pH do solo, os quais exercem influência direta na dinâmica destes pesticidas no solo.

**Palavras-Chave:** Pesticidas, contaminação ambiental, coeficientes de sorção, retenção.

**ABSTRACT:** In recent decades, the intensification of agriculture in the Brazilian Savannah led to an increase in productivity, making the Brazil occupies the third position in the ranking of pesticides importation. The dynamics of pesticides in soil is controlled by the process of retention, transformation and transport, which will prescribe their availability, persistence and transfer possibilities for other means. The

objectives of this study were to determine the sorption coefficients ( $K_f$ ) of atrazine and chlorpyrifos in two soils and two different depths, quantifying the microbial mineralization, as well as extractable e non-extractable residues in soil.

$K_f$  values ranged from 3.69 to 10.09 for atrazine. For chlorpyrifos,  $K_f$  varied from 21.56 to 41.77. Both pesticides had a low mineralization rate, being lower than 21% in the 62 days, and chlorpyrifos mineralized faster, with a maximum rate of mineralization of 20.33%. On the other hand, only 4,71% of the initially applied ATZ concentration mineralized. Thus, chlorpyrifos is more sorbed and mineralized than atrazine, because it has greater affinity with soil clay, organic matter and pH of the soils, which directly influence the dynamics of these pesticides in the soil.

Keywords: Pesticides, environmental contamination, sorption coefficients, retention.

## 2.1. INTRODUÇÃO

A microrregião do Sudoeste de Goiás, cujo principal município é Rio Verde, é um dos principais centros produtores de grãos do país, principalmente de milho e soja (Carmo *et al.*, 2002).

Nos sistemas de produção atuais, caracterizados por grandes extensões de áreas com monocultivos, há uma grande pressão de pragas, doenças e plantas daninhas, com grande dependência do controle químico como principal estratégia de controle. Neste sentido, em 2000, a comercialização anual no Brasil foi pouco maior a 3 kg ha<sup>-1</sup>, ultrapassando 6,5 kg ha<sup>-1</sup> em 2012. O Brasil é considerado atualmente o maior mercado consumidor de pesticidas do mundo (IBGE, 2015; Inca, 2015).

Resíduos destes compostos atingirão direta ou indiretamente o solo, onde os processos de retenção, transformação e transporte controlarão sua dinâmica, ditando sua disponibilidade na solução do solo, sua persistência e as possibilidades de transferência para o meio aquático (Oliveira Jr e Regitano, 2009; Kumari *et al.*, 2012).

A movimentação de pesticidas e suas interações nos processos de dissipação ainda são pouco conhecidas nas condições de clima e solos tropicais. O processo de retenção e transformação de pesticidas no solo é dinâmico e único para cada molécula, dependendo substancialmente das propriedades físico-químicas do contaminante (estrutura molecular, tamanho, forma, solubilidade, especiação, hidrofobicidade etc.) e do solo (pH, textura, matéria orgânica etc.), além das condições climáticas locais e de manejo (Oliveira Jr e Regitano, 2009; Kumari *et al.*, 2012; Resende *et al.*, 1995).

Laabs *et al.* (2002) investigaram a ocorrência de 29 pesticidas e 3 metabólitos em um estudo de monitoramento realizado na Bacia do Pantanal. Do total de amostras analisadas, 68% das amostras de águas superficiais apresentaram concentrações

inferiores a  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ , 87% das amostras de água de chuva e 62% em sedimento apresentaram concentrações inferiores a  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Os resíduos de pesticidas mais detectados foram a atrazina, simazina, ametrina, alacloro, metolacoloro, trifluralina e endossulfam.

A sorção de moléculas de pesticidas pelo solo é um dos principais fatores que influenciam sua movimentação, pois, em geral, quanto menor a capacidade de sorção, maior seu potencial de lixiviação (Oliveira e Brighenti, 2011).

A atrazina (ATZ) (2-cloro-4- etilamina-6-isopropilamina-s-triazina) é um dos herbicidas mais utilizados no mundo, sendo seu comportamento no solo caracterizado por baixos valores de sorção ( $K_{oc} = 100 \text{ mL g}^{-1}$ ) e  $t_{1/2}$  variando entre 20 dias a mais de 100 dias. Essas características sugerem um elevado potencial de lixiviação e escoamento superficial, resistência à degradação microbiana, hidrólise lenta e solubilidade em água moderada (IUPAC, 2016; Graymore *et al.*, 2001; Coelho e Bernardo, 2012).

Correia *et al.* (2007) avaliaram o potencial de sorção da atrazina em um Latossolo Vermelho distroférrico de textura muito argilosa (70%) em diferentes manejos: sistema de plantio direto (PD) (teor de MO =  $33,3 \text{ g dm}^{-3}$ ), plantio convencional (SC) (teor de MO =  $59,0 \text{ g dm}^{-3}$ ), vegetação nativa (SN) (teor de MO =  $31,3 \text{ g dm}^{-3}$ ) e solo subsuperficial (SUB) (teor de MO =  $31,3 \text{ g dm}^{-3}$ ). O PD apresentou o maior potencial de sorção de atrazina, com valores de Kd variando de 4,77 a  $15,70 \text{ mg L}^{-1}$ , seguido pelo SN ( $4,48 - 5,86 \text{ mg L}^{-1}$ ), SC ( $2,29 - 2,64 \text{ mg L}^{-1}$ ) e SUB ( $2,32 - 2,57 \text{ mg L}^{-1}$ ). A maior sorção no PD se deu não só pela quantidade de MO, mas pela qualidade e grau de humificação da MO incorporada ao solo. Archangelo *et al.* (2005) avaliaram o potencial de sorção da ATZ em solos brasileiros, tendo os valores de  $K_{foc}$  variado de 70,37 a 201,47 nas amostras superficiais dos solos estudados. A ATZ foi avaliada pelos autores como tendo alto potencial de lixiviação, sendo assim classificada como herbicida móvel em todos os solos analisados.

Mahía *et al.* (2007) estudaram a degradação da ATZ em dois solos diferentes e encontraram como produtos de degradação a hidroxiatrazina e a desisopropilatrazina, sendo que a hidroxiatrazina é mais persistente no solo do que a própria ATZ e seus outros produtos de degradação, assim como notado por Winkelmann e Klaine (1991), que encontraram valor de  $t_{1/2}$  de 26 dias para a desetilatraxina, de 17 dias para a desisopropilatrazina e de 121 dias para a molécula de hidroxiatrazina.

O clorpirifós (CPF) (*O,O*-Dietil *O*-3,5,6-trichloropiridin-2-il fosforotioato) é um inseticida e acaricida pertencente ao grupo químico dos organofosforados. Apresenta baixa solubilidade em água ( $S = 1,05 \text{ mg L}^{-1}$ ) e alta solubilidade em solventes orgânicos,  $K_{oc} = 8151 \text{ mL g}^{-1}$  e  $t_{1/2}$  variando entre 50 a 120 dias (Pena *et al.*, 2003; Fang *et al.*, 2009; IUPAC, 2016; Anwar *et al.*, 2009).

Dores *et al.* (2015) avaliaram a sorção dos pesticidas clorpirifós e endossulfan em um Latossolo Amarelo em Mato Grosso - GO, Brasil. O experimento foi conduzido em laboratório, em três profundidades (solo Ap: 0-30 cm; BA: 30-42 cm e Bw1: 42-83 cm). Os coeficientes de sorção ( $K_{oc}$ ) variaram de 1671 a 2896  $\text{mL g}^{-1}$  para o CPF. Essa alta retenção está relacionada ao teor de CO do solo (Ap= 1,55%; BA= 0,79% e Bw1=0,47%). Com o aumento da profundidade, o valor de CO diminui e, conseqüentemente, o valor de  $K_{oc}$  também diminui. Mas, apesar desta pequena diminuição, o CPF é altamente sorvido, apresentando baixa mobilidade no perfil do solo (lixiviação).

Liang *et al.* (2011) determinaram o  $t_{1/2}$  dos produtos de degradação do CPF em solos estéril (TMP= 225,73 dias e TCP= 60,95 dias) e não estéril (TMP= 38,46 dias e TCP= 44, 34) indicando que a atividade microbiana desempenha papel fundamental na degradação destes compostos.

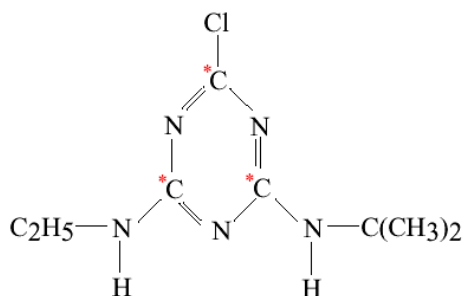
Os objetivos deste estudo foram determinar os coeficientes de sorção ( $K_f$ ) dos pesticidas atrazina e clorpirifós em Latossolo Vermelho distroférico e Neossolo Quartzarênico órtico típico nas profundidades de 0-10 cm, 10-20 cm e 20-40 cm, assim como avaliar a mineralização nas profundidades de 0-10 cm, 10-20 cm, quantificando a porcentagem de resíduos extraíveis e não extraíveis (resíduo ligado) do solo.

## 2.2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.2.1. Herbicida atrazina e inseticida clorpirifós

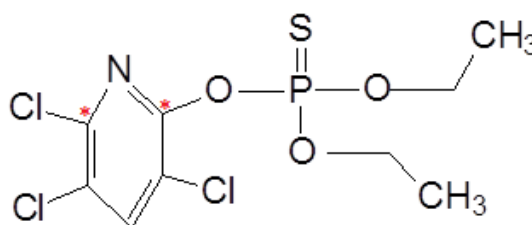
Foram utilizados os padrões analíticos atrazina e clorpirifós, com pureza superior a 99%, fornecidos pela Chem Service. Os padrões radiomarcados de atrazina e clorpirifós foram fornecidos pelo Instituto of Izotopes.

A fórmula estrutural e a posição de marcação (\*) da molécula de  $^{14}\text{C}$ -atrazina estão representadas na Figura 1.



**Figura 1-**Fórmula estrutural do herbicida atrazina radiomarcada.

A fórmula estrutural e a posição da marcação (\*) do  $^{14}\text{C}$ -clorpirifós radiomarcado estão representadas na Figura 2.



**Figura 2-**Fórmula estrutural do inseticida clorpirifós radiomarcado.

## 2.2. 2. Amostras de solo

Para o estudo de sorção e desorção, foram coletadas amostras de dois solos com características distintas, em três profundidades diferentes (Tabelas 1 e 2). No estudo de mineralização, trabalhou-se com apenas duas profundidades (0 – 10 cm e 10 – 20 cm), pois a atividade microbiana e o conteúdo de matéria orgânica são maiores.

Todos os solos foram coletados no município de Rio Verde – Goiás.

As amostras de solo foram secas ao ar e peneiradas em malha de 2 mm, sendo então encaminhadas para caracterização química e física, conforme Embrapa (2011).

**Tabela 1-** Nomenclatura e especificações dos solos utilizados para estudo.

Solo	Especificações	Classificação	Profundidades (cm)
ARG P1	Solo argiloso, coletado em antiga área de cultura de cambre.	Latossolo	0 – 10
ARG P2		Vermelho	10 – 20
ARG P3		distroférrico	20 – 40
AREN P1	Solo arenoso, coletado no interior da mata.	Neossolo	0 – 10
AREN P2		Quartzarênico	10 – 20
AREN P3		órtico típico	20 – 40

A caracterização química e física dos solos estudados se encontra na Tabela 2.

**Tabela 2** – Caracterização química e física dos solos.

	<b>pH</b> <b>CaCl<sub>2</sub></b>	<b>P</b> — mg dm <sup>-3</sup> —	<b>K</b>	<b>Ca</b> — cmolc dm <sup>-3</sup> —	<b>Mg</b>	<b>CTC</b> cmolc.dm <sup>-3</sup>	<b>MO</b> g.dm <sup>-3</sup>	<b>Argila</b>	<b>Silte</b>	<b>Areia</b>
								Textura (%)		
<b>ARG P1</b>	5,52	2,5	65	3,6	2,2	9,9	36,9	56	12	32
<b>ARG P2</b>	5,50	2,0	25	2,7	1,4	7,8	26,1	55	12	33
<b>ARG P3</b>	5,46	1,8	20	2,2	0,7	6,2	18,9	56	7	37
<b>AREN P1</b>	3,22	5,8	11	0,31	0,14	9,4	35,6	9	5	86
<b>AREN P2</b>	3,57	3,8	9	0,09	0,04	5,5	16,4	9	5	86
<b>AREN P3</b>	3,79	3,3	6	0,07	0,03	3,9	5	9	5	86

Após a coleta, as amostras de solo foram encaminhadas para o laboratório de Ecologia dos Agroquímicos do Instituto Biológico de São Paulo. As amostras utilizadas nos estudos de mineralização foram armazenadas em geladeira, à temperatura de aproximadamente 4°C, com umidade natural, por aproximadamente um mês. Quinze dias antes da realização dos ensaios, as amostras armazenadas em geladeira foram incubadas em câmara de incubação (BOD), a, aproximadamente, 20°C, com água suficiente para umedecê-las e reativá-las.

### **2.2.3. Ensaios de sorção e dessorção**

Utilizou-se o método “*batch equilibrium*” para o ensaio de sorção do herbicida <sup>14</sup>C-atrazina e do inseticida <sup>14</sup>C-clorpirifós, tendo como base o guideline 106 da OECD (OECD, 2000).

### **2.2.4. Sorção do herbicida <sup>14</sup>C-atrazina**

Pesou-se 1,0 g de solo seco em tubos de centrífuga de vidro com capacidade de 15 mL, sendo adicionados 10 mL de solução de atrazina nas concentrações de 1,95, 3,95, 5,95, 7,95 e 9,95 µg mL<sup>-1</sup>, preparadas em solução CaCl<sub>2</sub> 0,01M, utilizando o padrão analítico e <sup>14</sup>C-atrazina com atividade de 108,32 Bq g<sup>-1</sup>.

Os frascos de polietileno contendo o sistema solo/solução foram agitados por 24 horas em agitador horizontal. Após esse período, os frascos foram centrifugados a 2000 rpm por 20 minutos, e alíquotas de 2 mL do sobrenadante foram retiradas e colocadas em frasco de solução líquida cintiladora ULTIMA GOLD™ – PerkinElmer, para amostras aquosa, em triplicata. As amostras foram agitadas e mantidas no escuro por no mínimo 24 horas para a leitura em CCL (Contador de Cintilação Líquida – Equipamento Packard, 1600 TR), durante 10 minutos.

### **2.2.5. Sorção do inseticida <sup>14</sup>C-clorpirifós**

O mesmo procedimento do item anterior foi feito para o clorpirifós, porém o ensaio foi feito em tubos de vidros. As concentrações da solução de clorpirifós foram de 0,603; 1,230; 2,480; 5,00; 10,020 µg mL<sup>-1</sup>, preparadas em solução 0,01 M de CaCl<sub>2</sub>, utilizando o padrão analítico e <sup>14</sup>C-clorpirifós com atividade de 355,18 Bq g<sup>-1</sup>.



### 2.2.6. Cálculos das quantidades de atrazina e clorpirifós sorvidas aos solos.

Calculou-se a quantidade de ATZ ou CPF sorvida aos solos ( $C_s$ ) em  $\mu\text{g g}^{-1}$  pela diferença entre a quantidade de solução padrão inicialmente adicionada ao solo ( $C_i$ ), em  $\text{mg L}^{-1}$ , e a quantidade encontrada na solução de equilíbrio ( $C_e$ ), em  $\text{mg L}^{-1}$ , de acordo com a equação abaixo:

$$C_s = (C_i - C_e)v/m$$

Em que:

$C_s$  = Quantidade de atrazina ou clorpirifós sorvida ( $\mu\text{g g}^{-1}$ );

$C_i$  = Concentração inicial da atrazina ou clorpirifós a ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$C_e$  = Concentração da atrazina ou clorpirifós em equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$v$  = Volume da solução de atrazina ou clorpirifós (L); e

$m$  = massa do solo (kg).

Os resultados da sorção da ATZ e CPF foram ajustados à equação linearizada de Freundlich, de acordo com a equação:

$$\log C_s = \log K_f + 1/n \cdot \log C_e$$

Em que:

$C_s$  = Quantidade de atrazina ou clorpirifós sorvida por massa de solo ( $\mu\text{g g}^{-1}$ );

$K_f$  = Constante de Freundlich;

$C_e$  = Concentração da atrazina ou clorpirifós em equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ); e

$1/n$  = Grau de linearidade da isoterma de sorção.

### 2.2.7. Dessorção da atrazina e clorpirifós

Nos mesmos tubos dos ensaios de sorção, foram feitos os trabalhos de dessorção. A solução sobrenadante solo/solução obtida da sorção foi transferida para outros tubos e armazenada em geladeira. Aos solos remanescentes de cada frasco, adicionaram-se 10 mL de  $\text{CaCl}_2$  0,01M. Os tubos foram agitados durante 24 horas, centrifugados por 20 min a 2000 rpm, e alíquotas de 2,0 mL, em triplicata, foram analisadas por CCL (mesmo procedimento da sorção).

### **2.2.8. Ensaio de mineralização**

Os estudos de mineralização da ATZ e CPF foram feitos ao longo de 62 dias.

### **2.2.9. Capacidade máxima de retenção de água (CMRA)**

Para a determinação da capacidade máxima de retenção de água (CMRA), adaptou-se a metodologia da EMBRAPA (Frighetto e Valarini, 2000). Pesaram-se três replicatas de 10,0 g de cada solo peneirado e seco, sendo transferidas para três funis analíticos, com papel filtro, apoiados em provetas de 10,0 mL. Adicionaram-se 10,0 mL de água em cada replicata de solo, aguardando toda a água escoar.

Anotou-se o volume de água obtido na proveta e efetuou-se seu descarte. Repetiu-se o procedimento de adição de água até que o volume de 10,0 mL fosse percolado. Posteriormente, somou-se todo o volume de água retido de cada replicata e efetuou-se a média aritmética entre elas. O valor obtido representa a capacidade máxima de retenção de água (100 %) para 10,0 g de solo. Foi feita uma regra de três simples para descobrir o valor da CMRA por grama de solo.

### **2.2.10. Conteúdo de água presente no solo**

Pesaram-se três replicatas de 3,0 g de cada solo em analisador de umidade (Metler LJ16). Cada replicata permaneceu no aparelho durante 20 minutos, a 120 °C. Os valores encontrados foram utilizados para corrigir o conteúdo de água no solo e ajustar a porcentagem a 60% da CMRA.

### **2.2.11. Mineralização do herbicida atrazina**

Pesaram-se 25 g de solo (base seca) em frascos biométricos, com captura de  $^{14}\text{CO}_2$ , sendo duas replicatas para cada período de incubação ( $T_0$ ,  $T_{30}$  e  $T_{62}$  dias). Ajustou-se a umidade a 60% da CMRA. Em seguida, adicionaram-se 500  $\mu\text{L}$  de solução de ATZ, preparada com o padrão analítico e o padrão radiomarcado em acetona, com atividade de 108,32  $\text{Bq g}^{-1}$  do produto radiomarcado e concentração total de 22,83  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . Para o CPF, adicionaram-se 400  $\mu\text{L}$  de solução preparada com o padrão analítico e o padrão radiomarcado em acetona, com atividade de 355,18  $\text{Bq g}^{-1}$  do produto radiomarcado e concentração total de 20  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . Homogeneizou-se bem cada frasco, adicionando 10 mL de solução KOH 0,1M, para a captura do  $^{14}\text{CO}_2$  proveniente da mineralização da ATZ.

A cada dia de coleta, a solução de KOH 0,1 M era trocada por solução de captura recém-preparada para os dias 1, 3, 5, 7, 14, 21, 30, 37, 44, 49, 56 e 62. Da solução retirada, transferiram-se duas alíquotas de 2,0 mL de cada replicata para frascos contendo 10 mL de solução líquida cintiladora ULTIMA GOLD™ – PerkinElmer. As amostras foram agitadas, mantidas no escuro por no mínimo 24 horas, para leitura posterior no CCL por 10 minutos.

#### **2.2.12. Extração de <sup>14</sup>C-atrazina e <sup>14</sup>C-clorpirifós das amostras de solo**

Transferiram-se as amostras de solo dos frascos biométricos para frascos de vidros após cada intervalo de incubação correspondente a 0, 30 e 62 dias após a aplicação dos pesticidas ATZ e CPF. Os frascos foram devidamente fechados e armazenados em freezer no escuro, garantindo com isso a paralisação da atividade microbiana e a ocorrência de fotólise.

Os resíduos extraíveis de <sup>14</sup>C-atrazina e <sup>14</sup>C-clorpirifós foram extraídos com 50 mL de metanol (CH<sub>3</sub>OH) P.A. Os frascos foram agitados em agitador horizontal por 3 horas. Após este período, os frascos foram deixados em repouso para que o solo decantasse. Coletaram-se 2 mL do sobrenadante em frascos contendo 10 mL de solução líquida cintiladora ULTIMA GOLD™ – PerkinElmer para amostras aquosas, em duplicata. Estes frascos foram agitados, mantidos no escuro por no mínimo 24 horas e levados para leitura em CCL por 10 minutos. O restante do sobrenadante foi guardado em geladeira a 4 °C.

#### **2.2.13. Determinação dos resíduos ligados de <sup>14</sup>C-atrazina e <sup>14</sup>C-clorpirifós**

Após a extração, os solos foram secos ao ar livre. Pesaram-se então, em duplicata, 500 mg dos solos extraídos, sendo submetidos a combustão em oxidador biológico (Biological Oxidizer, OX600) a 900°C com fluxo de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> de 380 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, por 4 minutos.

O dióxido de carbono radiomarcado, proveniente da queima dos <sup>14</sup>C-compostos ainda presentes no solo, foi coletado em uma armadilha contendo 3,0 mL de monoetanolamina e 12 mL de solução cintiladora misturada com metanol na proporção 6:4, conforme Andréa *et al.* (1997). A radioatividade presente foi quantificada por CCL, para o fechamento do balanço de radioatividade com <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> + <sup>14</sup>C-extraível + <sup>14</sup>C-ligado.

As médias das replicatas dos resultados das mineralizações da ATZ e CPF foram comparadas mediante análise de variância-ANOVA pelo programa R.

## 2.3. RESULTADOS E DICUSSÃO

### 2.3.1. Sorção e dessorção dos pesticidas atrazina e clorpirifós

A Tabela 3 apresenta os resultados de sorção dos pesticidas ATZ e CPF dos dois solos e das três profundidades em que foram estudados.

**Tabela 3** - Parâmetros avaliados nos ensaios de sorção dos pesticidas atrazina e clorpirifós.

	Solos	Kf [( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )( $\text{mL}\cdot\mu\text{g}^{-1}$ ) <sup>1/n</sup> ]	N	R <sup>2</sup>
<b>Atrazina</b>	ARG P1	9,3	0,827	0,99
	ARG P2	8,85	0,784	0,99
	ARG P3	8,02	0,841	0,99
	AREN P1	10,09	0,702	0,99
	AREN P2	8,05	0,597	0,99
	AREN P3	3,69	0,977	0,99
<b>Clorpirifós</b>	ARG P1	29,85	1,189	0,99
	ARG P2	28,66	0,800	0,99
	ARG P3	23,11	0,940	0,99
	AREN P1	41,77	0,936	0,99
	AREN P2	30	0,902	0,99
	AREN P3	21,56	0,890	0,99

Os coeficientes de sorção (Kf) para os pesticidas atrazina e clorpirifós nos dois solos estudados variaram de 3,69 ml g<sup>-1</sup> a 10,09 ml g<sup>-1</sup> para a ATZ e de 21,56 ml g<sup>-1</sup> a 41,77 ml g<sup>-1</sup> para o CPF.

Houve um ótimo ajuste, R<sup>2</sup> igual a 0,99, dos dados de sorção dos dois pesticidas ao modelo da isoterma de Freundlich, para ambos os solos e para as três profundidades avaliadas. Na grande maioria dos tratamentos o coeficiente de linearidade (N) ficou abaixo de 1, Tabela 3, indicando não linearidade da isoterma na sorção de ATZ e CPF. Outros autores encontraram comportamento semelhante: Park *et al.* (2004) encontraram valores de N variando de 1,00 até 0,81; Archangelo *et al.* (2005) encontraram valores de N inferiores a 0,8; e Schmidt *et al.* (2015), valores variando de 1,07 a 0,53.

Os coeficientes de sorção (Kf) para a ATZ em ambos os solos variaram de 3,69 ml g<sup>-1</sup> a 10,09 ml g<sup>-1</sup>, valores condizentes com os valores de Kf encontrados por Correia *et al.* (2007) e Archangelo *et al.* (2005), que variaram de 2,40 a 11,2 e 1,14 a 10, 30,

respectivamente. O solo arenoso (Neossolo Quartzarênico órtico típico) foi o que mais mostrou variação nos coeficientes de sorção, provavelmente devido ao menor teor de argila presente neste solo, assim como observado por Herwig *et al.* (2001), que atribuiu a menor sorção da atrazina à baixa quantidade de argila. As profundidades superficiais foram as que mais conseguiram reter a molécula da ATZ devido ao maior teor de MO presente nestas camadas mais superficiais. Spark e Swift (2002) discutem que a sorção de ATZ em argilas é geralmente reversível, ao passo que a sorção feita pela matéria orgânica é menos reversível.

De acordo com Oliveira Jr e Regitano (2009), valores de Kf de 0 – 24 são considerados baixos, tendo que, em todos os casos, a ATZ apresentou um elevado potencial de lixiviação.

Estes resultados corroboram também documentos divulgados pela USEPA (2006), que preconiza a não aplicação de ATZ em solos arenosos onde o lençol freático é próximo à superfície, pois esses solos são muito permeáveis, facilitando sua percolação pelo perfil do solo. Desse modo, poderia haver contaminação de águas superficiais, rios e lagos, enfatizando que a ATZ é um produto muito tóxico para os organismos aquáticos ( $DL_{50} = 2 \text{ ml L}^{-1}$ ) (IUPAC, 2016).

Os coeficientes de sorção (Kf) do CPF variaram de 21,56  $\text{ml g}^{-1}$  a 41,77  $\text{ml g}^{-1}$ , sendo que nos solos AREN P1 (41,77  $\text{ml g}^{-1}$ ) e ARG P1 (29,85  $\text{ml g}^{-1}$ ) o inseticida foi mais fortemente retido. De acordo com Oliveira Jr e Regitano (2009), os valores de Kf encontrados para o CPF sugerem uma média capacidade de retenção ao solo (25 – 29). A maior sorção evidenciada nas primeiras profundidades pode ser explicada, possivelmente, pela maior quantidade de MO presente nestas camadas.

Os valores de  $1/n$  para estes solos foram mais próximos de 1, o que evidencia um aumento na intensidade de sorção juntamente com aumento da concentração nos estudos de sorção, fato também observado por Piasarolo *et al.* (2008).

Martins (2004) afirma que o CPF, devido ao maior coeficiente de sorção, é classificado como inseticida de baixo potencial de contaminação de águas subterrâneas quando aplicado em solos com características tropicais. Souza (2006) publicou um trabalho de lixiviação em colunas em que notou presença da molécula de CPF somente na primeira camada de todas as outras colunas, evidenciando pouca mobilidade nesse tipo de solo.

A Tabela 4 apresenta os resultados da dessorção dos pesticidas atrazina e clorpirifós.

**Tabela 4** - Parâmetros avaliados nos ensaios de dessorção dos pesticidas atrazina e clorpirifós.

	Solos	$Kf_{des}$ [( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )( $\text{mL}\cdot\mu\text{g}^{-1}$ ) <sup>1/n</sup> ]	N	R <sup>2</sup>
<b>Atrazina</b>	ARG P1	22,98	1,009	0,99
	ARG P2	22,65	0,9788	0,99
	ARG P3	24,78	0,9678	0,99
	AREN P1	26,77	0,5042	0,99
	AREN P2	23	0,9275	0,99
	AREN P3	8,28	1,4005	0,99
<b>Clorpirifós</b>	ARG P1	46,85	0,8869	0,99
	ARG P2	37,45	0,8335	0,99
	ARG P3	30,17	0,8757	0,99
	AREN P1	89	0,9539	0,99
	AREN P2	65,4	1,0305	0,99
	AREN P3	45,85	0,9855	0,99

Os valores do coeficiente de dessorção ( $Kf_{des}$ ) variaram de 8,28 ml g<sup>-1</sup> a 89,0 ml g<sup>-1</sup>. O parâmetro R<sup>2</sup> apresentou valores de 0,99, indicando um ótimo ajuste dos dados ao modelo da isoterma de Freundlich para ambos os solos e para as três profundidades avaliadas. Os maiores valores de  $Kf_{des}$  em relação à sorção são compatíveis com o fato de que normalmente a quantidade de produto que consegue ser sorvida pelo solo é maior do que a quantidade que consegue ser liberada posteriormente, processo esse conhecido como histerese (Carvalho *et al.*, 2013; Adreu e Picó, 2004; Scorza Jr e Regitano, 2012).

O processo de dessorção foi mais suscetível para o herbicida ATZ nos solos AREN P3 > ARG P2 > ARG P1 > AREN P2 > ARG P3 > ARG P1, com valores de  $Kf$  iguais a 8,28; 22,65; 22,98; 23; 24,78 e 26,77, respectivamente.

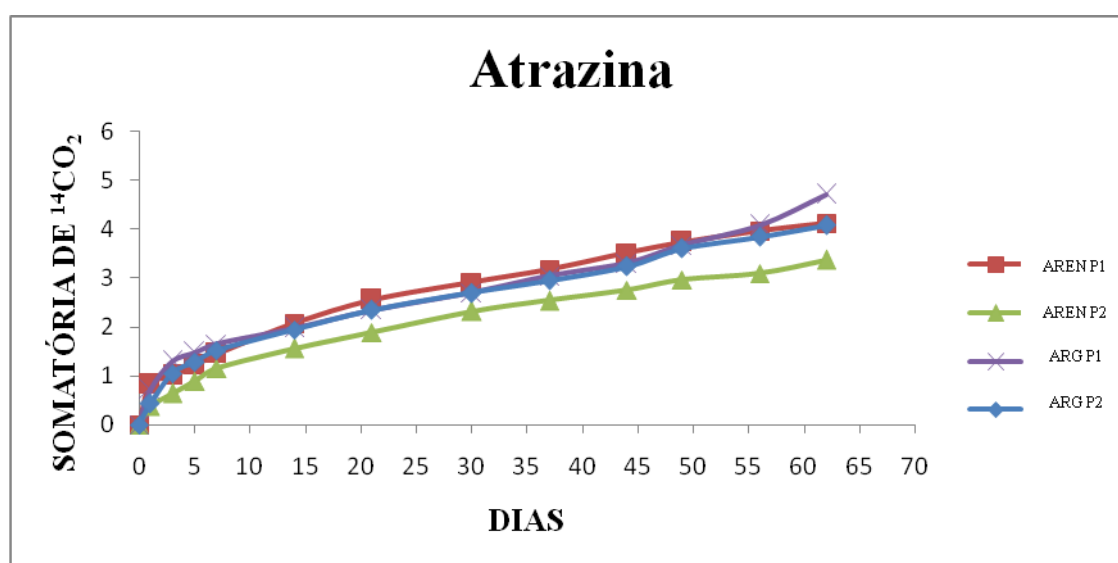
Já para o inseticida CPF, a dessorção ocorreu mais facilmente nos solos ARG P3 > ARG P2 > AREN P3 > ARG P1 > AREN P2 > AREN P1 com valores de  $Kf_{des}$  iguais a 30,17; 37,45; 45,85; 46,85; 65,4 e 89. Em comparação entre ATZ e CPF em todos os solos estudados, nota-se que os valores de  $Kf_{des}$  da ATZ foram menores quando comparados ao CPF, mostrando que a ATZ é mais facilmente dessorvida da matriz do solo, o que pode ser atribuído ao fato de a sorção da ATZ ser relativamente mais fraca do que a do CPF.

O solo AREN P3 para a atrazina apresentou o valor de  $Kf_{des}$  mais baixo entre os demais ( $Kf = 8,28$ ), mostrando que o processo de dessorção para este herbicida é mais alto e menor quantidade de ATZ conseguiu ficar sorvida no solo, possivelmente

devido ao fato de as ligações entre o solo e a molécula da atazina terem menor energia de ligação.

### 2.3.2. Mineralização dos pesticidas atrazina e clorpirifós

As Figuras 3 e 4 apresenta a produção de  $^{14}\text{CO}_2$  resultante da ação microbiana sobre os pesticidas  $^{14}\text{C}$ -atrazina e  $^{14}\text{C}$ -clorpirifós durante o período de incubação de 62 dias após a aplicação nos solos Latossolo Vermelho distroférico (ARG P1 e ARG P2) e Neossolo Quartzarênico órtico típico (AREN P1 E AREN P2).



**Figura 3-** Mineralização da  $^{14}\text{C}$ -atrazina.

Nos dias iniciais, a degradação da ATZ foi mais acelerada em todos os solos, destacando-se os solos ARG P1 e AREN P1, onde a degradação foi mais acentuada, provavelmente devido ao maior teor de MO ( $36,9$  e  $35,6 \text{ g dm}^{-3}$ ), o que pode ser verificado também pela análise de variância ( $p < 0,05$   $p = 0,007$ ), que mostrou diferença estatística entre os solos no terceiro dia de coleta .

O solo AREN P2 apresentou a menor taxa de mineralização em relação aos demais, sendo que no dia 49 de coleta houve uma diferença significativamente menor na taxa de mineralização ( $p = 0,01$ ), possivelmente devido ao menor teor de MO disponível neste solo, sendo este o principal fator responsável pela mineralização da ATZ. Já no último dia de coleta, aos 62 dias, houve diferença na interação entre a mineralização nos solos ( $p = 0,01$ ) e as profundidades ( $p = 0,007$ ) estudadas.

No geral, verifica-se que houve uma baixa taxa de mineralização em relação à quantidade de ATZ que foi adicionada inicialmente ao solo ( $< 5\%$ ), provavelmente pela

ausência ou pequena quantidade de micro-organismos responsáveis pela mineralização da ATZ nos solos (Albuquerque, 1995).

Johnson e Fuhrmann (1993) avaliaram a mineralização da atrazina e metolachlor em diferentes profundidades e notaram que quanto maior a profundidade em que a molécula se encontra, menor é seu potencial de mineralização.

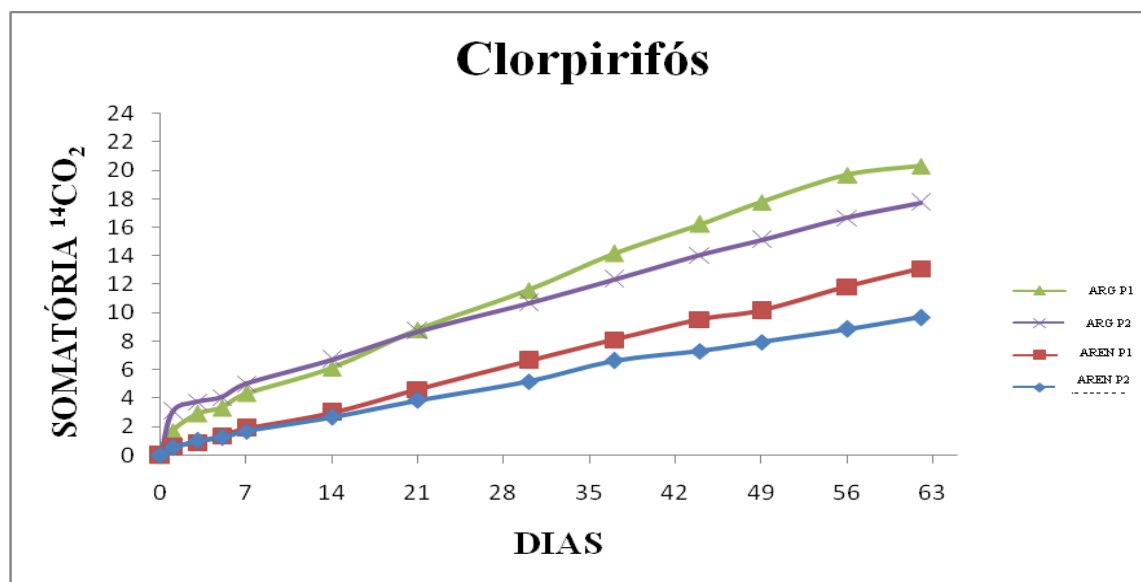


Figura 4- Mineralização do <sup>14</sup>C-clorpirifós.

O CPF foi mais rapidamente mineralizado durante o período de incubação de 62 dias. Houve diferença significativa entre os solos durante toda a condução do experimento ( $p < 0,05$ ), provavelmente devido às características distintas de cada solo.

Nota-se que a mineralização nos solos argilosos foi maior do que nos solos arenosos, correlacionando-se com os principais interferentes, ou seja, MO e pH do solo. A MO pode ter tido pequena influência, pois ambos os solos têm quantidades bem próximas (ARG= 36,9 g dm<sup>-3</sup> e AREN= 35,6 g dm<sup>-3</sup>) ou seja, a MO teve baixa influência para essa diferença. Os valores de pH nos solos argilosos variaram de 5,46 a 5,52, já para os solos arenosos, os valores de pH variaram de 3,22 a 3,79, o que pode ter sido o fator principal na influência da maior mineralização do CPF nos solos argilosos.

Corroborando com estes dados, Singh *et al.* (2003) avaliaram a degradação do CPF em diferentes solos e notaram maior degradação e formação de metabólitos nos solos com pH 5,7, com  $t_{1/2}$  de 58 dias, em comparação a uma meia-vida de 256 dias em solos com pH ácido (pH= 4,7). Os resultados aqui encontrados mostram um padrão semelhante, haja vista que a mineralização no tempo de 62 dias do inseticida foi maior



(chegando a 20,3 % e 17,4% para os solos ARG P1 e ARG P2) nos solos com os valores de pH mais elevados, (ARG P1 = 5,52 E ARG P2 = 5, 50). Já para os solos arenosos, a mineralização da molécula foi mais baixa (AREN P1= 13,09% e AREN P2= 9,67%), nos solos mais ácidos com valores de pH iguais a 3,2 e 3,5 para os solos AREN P1 e AREN P2, respectivamente.

Para o primeiro dia de incubação do solo ARG P2 em comparação com os demais solos e profundidades, notou-se um pico acentuado na taxa de mineralização da molécula, possivelmente devido à maior atividade microbiana neste período. Nos demais dias, notou-se uma mineralização gradativa em todos os solos estudados. A partir do 44º dia de incubação, começaram a ser observadas diferenças significativas nas taxas de mineralização entre os solos (ARG e AREN) e as profundidades (P1 e P2).

De acordo com Oliveira e Brighenti (2011), a atividade microbiana do solo pode ser influenciada pelo pH, assim como pela umidade e temperatura que cada solo apresenta. Dito isso, a diferença dos valores de pH dos solos estudados pode ter influenciado diretamente a atividade microbiana, por isso a diferença nos valores de mineralização do CPF. Com isso, Luchini e Andréa (2002) ressaltam que as características físicas e químicas dos solos e as características da molécula do pesticida influenciam decisivamente o comportamento e a dissipação do composto no solo.

A Tabela 5 apresenta os resultados da mineralização, extração (resíduos extraíveis) e combustão (resíduo ligado) das amostras de atrazina incubadas durante 62 dias.

**Tabela 5-** Recuperação após aplicação de  $^{14}\text{C}$ -atrazina nos solos argilosos e arenosos.

	Tempo de Incubação (dias)	Amostras	$^{14}\text{C}$ -Extraíveis (%)	$^{14}\text{C}$ -Ligados (%)	$^{14}\text{CO}_2$ (%)	$^{14}\text{C}$ - Total (%)
Atrazina	0	ARG P1	87,5	30,5	-	118,0
		ARG P2	87,3	28,2	-	115,5
	30	ARG P1	65,6	46,9	2,7	115,2
		ARG P2	65,3	44,9	2,7	112,9
	62	ARG P1	60,3	56,4	4,7	121,4
		ARG P2	54,3	51,8	4,1	110,2
	0	AREN P1	77,8	29,8	-	107,6
		AREN P2	83,7	26,9	-	110,6
	30	AREN P1	34,1	62,0	3,0	99,1
		AREN P2	40,7	61,4	2,3	104,4
	62	AREN P1	24,4	63,3	4,1	91,8
		AREN P2	29,9	76,1	3,4	109,4

Para a ATZ, no tempo de 30 dias de incubação, foram encontrados 65,6%, 65,3%, 34,1% e 40,7% de resíduos extraíveis e 46,9%, 44,9%, 62,0% e 61,4% de resíduos ligados nos solos ARG P1, ARG P2, AREN P1 E AREN P2, respectivamente. No tempo final do experimento, 62 dias, os valores dos resíduos extraíveis diminuiram (ARG P1= 60,3%, ARG P2= 54,3%, AREN P1= 24,4% e AREN P2 29,9%), em contrapartida as porcentagens de resíduo ligado encontradas nos solos foram maiores: 56,4% 51,8%, 63,3% 76,1% nos solos ARG P1, ARG P2, AREN P1 E AREN P2, respectivamente.

Os compostos originados pela mineralização normalmente costumam ser menos tóxicos ao ambiente, porém em alguns casos podem ser formados compostos mais tóxicos do que a molécula mãe. No caso da ATZ, os compostos que ficaram como resíduo ligado podem ser possivelmente produtos de degradação da ATZ (hidroxiatrazina, desisopropilatrazina, desetilatraxina) ou até mesmo a própria molécula de ATZ, devido à baixa quantidade de  $^{14}\text{CO}_2$  liberada no processo de mineralização (Nakagawa e Andréa, 2000).

A Tabela 6 mostra os resultados da mineralização, extração e combustão do CPF.

**Tabela 6-** Recuperação após aplicação do  $^{14}\text{C}$ -clorpirifós nos solos argilosos e arenosos.

	Tempo de Incubação (dias)	Amostras	$^{14}\text{C}$ -Extraíveis (%)	$^{14}\text{C}$ -Ligados (%)	$^{14}\text{CO}_2$ (%)	$^{14}\text{C}$ - Total (%)
<b>Clorpirifós</b>	0	ARG P1	93,2	25,7	-	118,9
		ARG P2	86,4	23,8	-	110,2
	30	ARG P1	67,3	39,3	11,6	118,2
		ARG P2	58,1	34,6	10,7	103,4
	62	ARG P1	47,1	45,4	20,3	112,8
		ARG P2	51,7	35,5	9,7	96,9
	0	AREN P1	106,0	13,6	-	119,6
		AREN P2	98,6	13,7	-	112,3
	30	AREN P1	79,8	23,4	6,6	109,8
		AREN P2	80,5	19,5	5,2	105,2
	62	AREN P1	66,5	26,9	13,1	106,5
		AREN P2	77,2	21,7	9,7	108,6

A mineralização do CPF foi maior do que a da ATZ, principalmente no solo ARG P1, que teve a maior porcentagem de mineralização pela microbiota do solo, tendo mais de 20% de produção de  $^{14}\text{CO}_2$  no tempo de 62 dias e 11,6% no tempo de 30 dias. Esse fato ocorreu possivelmente pela ativação dos micro-organismos responsáveis pela

degradação dessa molécula e pelo valor do pH do solo (5,52), que se encontra na faixa mais neutra, favorável à mineralização da molécula de clorpirifós.

Para o mesmo solo, a porcentagem de resíduos extraíveis no tempo de 30 dias foi de 67,3% e de resíduo ligado, de 39,3%. Para o tempo de 62 dias, a quantidade de extraíveis diminuiu para 47,1%, enquanto a de resíduo ligado aumentou para 45,4%.

Para os demais solos, foram encontrados valores de resíduos extraíveis nos tempos de 30 dias (58,1%, 79,8% e 66,5%) e 62 dias (51,7%, 80,5% e 77,2%) para os solos ARG P2, AREN P1 e AREN P1, respectivamente. As porcentagens de resíduo ligado encontradas nos solos ARG P2, AREN P1 e AREN P2 depois de 30 dias de incubação foram de 34,6%, 23,4% e 26,9%; aos 62 dias de incubação, foram de 35,5%, 19,5% e 21,7%.

Os produtos de degradação da molécula foram clopirifós-oxon, TMP e o TCP, que, possivelmente, foi o que ficou em maior quantidade como resíduo ligado, por apresentar maior resistência à degradação microbiana e maior potencial de bioacumulação. Este fato também foi reportado em alguns estudos, como o de Racke *et al.*, (1990), Xu *et al.* (2008) e Singh *et al.* (2003).

A formação de resíduo ligado foi menor para o CPF em comparação com a ATZ. Acredita-se que os micro-organismos presentes nos solos estudados tenham maior capacidade para a degradação da molécula de CPF. A temperatura, umidade e pH dos solos influenciaram positivamente na degradação da molécula. Além destes fatores, pode-se afirmar que as ligações presentes na molécula da ATZ são ligações de maior energia, mais estáveis e menos reativas do que aquelas que formam a molécula de CPF quando eles se encontram em solos tropicais (Javaroni *et al.*, 1999).

## 2.4. CONCLUSÕES

A sorção da ATZ ocorreu com maior intensidade nas camadas superiores, nos solos ARG P1 e AREN P1, em decorrência da maior presença de MO.

O pH não teve grande influência para a retenção da ATZ.

O processo de dessorção para a ATZ seguiu a tendência AREN P3 > ARG P2 > ARG P1 > AREN P2 > ARG P3 > ARG P1. Para a molécula de CPF, a dessorção ocorreu mais facilmente nos solos ARG P3, ARG P2, AREN P3, ARG P1, AREN P2, AREN P1.

A mineralização da ATZ foi baixa, com menos de 5% de produção de  $^{14}\text{CO}_2$ , classificando-a como moderadamente persistente, segundo critérios do IBAMA. A

molécula de CPF teve uma mineralização superior a 20%. O pH do solo foi um importante fator que influenciou a mineralização do CPF.

A ATZ pode ser considerada uma molécula com baixo potencial de sorção e alto potencial de lixiviação.

O CPF, nos solos estudados, teve boa capacidade de retenção e baixo potencial de mobilidade no solo.

## 2.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Adreu, V. e Picó, Y. 2004. Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods. *Trends in Analytical Chemistry* 23: 772-789.

Albuquerque, M.A. 1995. Degradation of atrazine in soil and subsurface. Reading, University of Reading, 164p. (Tese de Doutorado).

Andréa, M.M.; Matallo, M.B.; Tomita, R.Y.; Luchini, L.C. 1997. Effect of temperature on dissipation of [<sup>14</sup>C]-atrazine in a Brazilian soil. *Pesquisa Agropecuária Brasileira* 32: 95-100.

Anwar, S; Liaquat, F; Khan, Q. M; Khalid, Z. M; Iqbal, S. 2009. Biodegradation of chlorpyrifos and its hydrolysis product 3,5,6-trichloro-2-pyridinol by *Bacillus pumilus* strain C2A1. *Journal of Hazardous Materials* 168: 400–405.

Archangelo, E. R; Prates, H. T; Ferreira, F. A; Karam, D. Ferreiras, L. R; Cardoso, A. A. 2005. Sorção, dessorção e potencial de lixiviação de atrazine em solos brasileiros. *Revista Brasileira de Milho e Sorgo* 4: 14-27.

Carmo, R.L.; Guimarães, E.N.; Azevedo, A.M.M. 2002. Agroindústria, População e no Sudoeste de Goiás. p. 303-324. In: Hogan, D.J.; Do Carmo, R.L.; Da Cunha, J.M.P.; Baeninger, R. Migração e Ambiente no Centro-Oeste. Campinas: Núcleo de Estudos de População – NEPO/UNICAMP: Projeto Redistribuição da População e Meio Ambiente: São Paulo e Centro-Oeste – PRONEX/FINEP/CNPq, Campinas, SP, BRA.

Carter, C. W. e Suffet, I. H. 1982. Binding of DDT to dissolved humic materials. *Environmental Science and Technology* 16: 735–740.

Carvalho, S.A.; Lima, J.M.; Curi, N.; Silva, C.A.; Toledo, J.P.V.F.; Soares, F.V. 2013. Coeficiente de distribuição do inseticida tiametoxam na fração mineral de solos sob efeito de ácidos orgânicos mono, di e tricarbônicos. *Química Nova* 36: 1323-1331.

Coelho, E. R. C e Bernardo, L. D. 2012. Remoção de atrazina e metabólitos pela filtração lenta com leito de areia e carvão ativado granular. *Engenharia Sanitária e Ambiental* 17: 269-276.

Correia, F. V; Macrae, A; Guilherme, L. R. G; Langebbach, T. 2007. Atrazine sorption and fate in a Ultisol from humid tropical Brazil. *Chemosphere* 67: 847-854.

Correia, F. V; Mercante, F. M; Fabrício, A. C; Campos, T. M. P; Vargas Jr, E; Langebbach, T. 2007. Adsorção de atrazina em solo tropical sob plantio direto e convencional. *Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente* 17: 37-46.

Dores, E. F. G. C; Spadotto, C. A; Weber, O. L. S; Villa, R. D; Ecchiato, A. B; Pinto, A. A. 2015. Environmental Behavior of Chlorpyrifos and Endosulfan in a Tropical Soil in Central Brazil. *Journal of Agricultural e Food Chemistry* DOI: 10.1021/acs.jafc.5b04508.

EMBRAPA. Manual de Métodos de Análise de Solo. 2011. Embrapa Solos. 2ed. Rio de Janeiro, RJ, BRA.

Fang, H; Yu, Y; Chu, X; Wang, X; Yang, X; Yu J. 2009. Degradation of chlorpyrifos in laboratory soil and its impact on soil microbial functional diversity. *Journal of Environmental Sciences* 21: 380-386.

Frighetto, R. T. S.; Valarini, P. J. 2000. Indicadores Biológicos e Bioquímicos da Qualidade do Solo, Manual Técnico Embrapa, p. 37-40.

Graymore, M; Stagnitti, F; Allinson, G. 2001. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. *Environment International* 26: 483-495.

Herwig, U.; Klumpp, E.; Narres, H-D.; Schwuger, M.J. 2001. Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals. *Applied Clay Science* 18: 201-222.

Huang, X. e Lee, L. S. 2001. Effects of Dissolved Organic Matter from Animal Waste Effluent on Chlorpyrifos Sorption by Soils. *Journal of Environmental Quality* 30: 1258–1265.

IBGE - Instituto Brasileiro De Geografia E Estatística. 2015. 352p. Indicadores de Desenvolvimento Sustentável: Brasil. IBGE, Rio de Janeiro, RJ, BRA.

Inca – Instituto Nacional de Câncer José Alencar Gomes da Silva. Brasil lidera o ranking de consumo de agrotóxicos, 2015. Disponível em: [http://www2.inca.gov.br/wps/wcm/connect/comunicacaoinformacao/site/home/namidia/brasil\\_lidera\\_ranking\\_consumo\\_agrotoxicos](http://www2.inca.gov.br/wps/wcm/connect/comunicacaoinformacao/site/home/namidia/brasil_lidera_ranking_consumo_agrotoxicos) [Accessed Abr 05, 2016].

IUPAC - Global availability of information on agrochemicals. Atrazine. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/IUPAC/Reports/43.htm> [Accessed Fev 08, 2016].

IUPAC - Global availability of information on agrochemicals. Chlorpyrifos. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/IUPAC/Reports/154.htm> [Accessed Fev 08, 2016].

Javaroni, R. C. A; Legraf, M. D; Resende, M. O. O. 1999. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. *Química Nova* 22: 58-64.

Johnson, R.M. e Fuhrmann, J.J. 1993. Degradation of atrazine e metolachlor in subsoils from an Atlantic Coastal Plain Watershed. SSSA Special Publication, 32: 27-31.

Kumari, B.R.; Rao, G.V.R.; Sahrawat, K.L.; Rajasekhar, P. 2012. Occurrence of insecticide residues in selected crops and natural resources. Bulletin of Environmental Contamination e Toxicology 89: 187-192.

Laabs, V.; Ameling, W.; Pinto, A. A.; Wartzen, M.; Silva, C. J.; Zech, W. 2002. Pesticides in surface water, sediment, rainfall of the northeastern Pantanal Basin, Brazil. Journal of Environmental Quality 31: 1636-1648.

Liang, B; Yang, C; Gong, M; Zhao, Y; Zhu, C; Jiang, J; Li, S. 2011. Adsorption e degradation of triazophos, chlorpyrifos and their main hydrolytic metabolites in paddy soil from Chaohu Lake, China. Journal of Environmental Management 92: 2229-2234.

Luchini, L. C e Andréa, M. M. 2002. Dinâmica de Agrotóxicos no Ambiente. p. 27-44. Fórum Nacional de Secretários de. (Org.). Programa de Defesa Ambiental Rural - Textos Orientadores, Brasília, DF, BRA.

Martins, E. L. Interações sortivas do pesticida clorpirifós em Gleissolo e Latossolo amarelo. 2004. 50 p. Monografia (conclusão de curso de Agronomia), Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, Mato Grosso, 2004.

Nakagawa, L. E e Andréa, M, M. 2000. Degradação e formação de resíduos não-extraíveis ou ligados do herbicida atrazina em solo. Pesquisa Agropecuária Brasileira 35: 1509-1515.

OECD. OECD guidelines for testing of chemicals. Test guideline 106: Adsorption/desorption using a batch equilibrium method. Paris, 2000.

Oliveira Jr, R.S.; Regitano, J.B. 2009. Dinâmica de pesticidas no solo. p. 187-248. In: Alleoni, L.R.F; Melo, V.F., eds. Química e Mineralogia do Solo, Parte II. SBCS, Viçosa, MG, BRA.

Oliveira, M.F e Brighenti, A.M. 2011. Comportamento dos herbicidas no ambiente. p. 263-304. In; Oliveira Jr., R.S.; Constantin. J. Biologia e manejo de plantas daninhas. Editora Omnipax, Curitiba, PR, BRA.

Park, J.-H.; Feng, Y.; Yong Cho, S.; Voice, T. C.; Boyd, S. A. 2004. Sorbed atrazine shifts into non-desorbable sites of soil organic matter during aging. Water Research 38: 3881-3892.

Pena, M. F; Amaral, E. H; Sperling, E. V; Cruz, I. 2003. Método para determinação de resíduos de clorpirifós em alface Por cromatografia a líquido de alta eficiência. Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente 13: 37-44.

Piasarolo, L. Rigitano, R.L.O.; Guerreiro, M.C 2008. Influência da polaridade de pesticidas não-iônicos sobre sua sorção em um latossolo. *Ciência e Agrotecnologia* 32: 1802-1809.

Racke, K. D.; Laskowski, D. A.; Schultz, M. R. 1990. Resistance of chlorpyrifos to enhanced biodegradation in soil. *Journal of Agricultural e Food Chemistry* 38: 1430–1436.

Resende, M.; Curi, N.; Rezende, S. B.; Corrêa, G. F. 1995. Pedologia: base para Rodrigues, B.N.; Lima, J.; Yada, I.F.U. 2000. Retenção pela palhada de herbicidas aplicados em pré-emergência na cultura do milho, em plantio direto. *Revista Brasileira de Herbicidas* 1: 123-128.

Schmidt, T.D.; Salton, J.C.; Scorza Jr, R.P. 2015. Sorção e dessorção de tiametoxam e atrazina em solo sob diferentes sistemas de manejo. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* 19: 613-618.

Scorza Jr, R.O. e Rigitano, R.L.O. 2012. Sorção, degradação e lixiviação do inseticida tiametoxam em dois solos de Mato Grosso do Sul. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* 16: 564–572.

Singh, B. K.; Walker, A.; Morgan, J. A. W.; Wright, D. J. 2003. Effects of Soil pH on the Biodegradation of Chlorpyrifos and Isolation of a Chlorpyrifos-Degrading Bacterium, *Applied Environmental Microbiology* 69: 5198-5206.

Souza, L. Previsão da lixiviação de pesticidas usados na cultura de algodão no Estado de Mato Grosso, 2006. 86 p. Dissertação (Mestrado Em Agricultura Tropical) - Faculdade de Agronomia E Medicina Veterinária, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, Mato Grosso, 2006.

Spark, K.M. e Swift, R.S. 2002. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. *The Science of the Total Environment* 298: 147–161.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. US EPA Archive Document, Decision Documents for Atrazine, 2006. Disponível em: [https://archive.epa.gov/pesticides/reregistration/web/pdf/atrazine\\_combined\\_docs.pdf](https://archive.epa.gov/pesticides/reregistration/web/pdf/atrazine_combined_docs.pdf) [Accessed Mar 22, 2016].

Xu, G.; Zheng, W.; Li, Y.; Wang, S.; Zhang, J.; Yan, Y. 2008. Biodegradation of chlorpyrifos 3,5,6-trichloro-2-pyridinol by a newly isolated *Paracoccus* sp. strain TRP. *International Biodeterioration e Biodegradation* 62: 51–56.

## CONCLUSÃO GERAL

Diante do que foi exposto, pode-se concluir que o levantamento dos pesticidas mais comercializados no município de Rio Verde contou com 117 ingredientes ativos, e os cinco mais comercializados entre as classes dos herbicidas, inseticidas e fungicidas foram: atrazina, paraquat, imazetapir, 2,4-D, acefato, metomil, clorpirifós, malationa, imidacloprido, carbendazim, tiofanato-metílico, tebuconazol, azoxistrobina, piraclostrobina.

Os ingredientes ativos identificados com maior potencial de contaminação ambiental após aplicar os critérios de GUS e de Goss foram: atrazina, paraquat, imazetapir, clorpirifós, imidacloprid, tebuconazol e azoxistrobina.

As moléculas priorizadas para os estudos de sorção-dessorção e mineralização foram o herbicida atrazina e o inseticida clorpirifós.

A sorção da ATZ ocorreu com maior intensidade nas camadas superiores, nos solos ARG P1 e AREN P1, devido à maior presença de MO.

Os solos argilosos foram os de maior retenção da molécula pela maior quantidade de argila presente no solo.

O pH não teve grande influência para a retenção da ATZ.

O processo de dessorção para a ATZ seguiu a tendência AREN P3 > ARG P2 > ARG P1 > AREN P2 > ARG P3 > ARG P1. Para a molécula de CPF, a dessorção ocorreu mais facilmente nos solos ARG P3, ARG P2, AREN P3, ARG P1, AREN P2, AREN P1.

A mineralização da ATZ foi baixa, com menos de 5% de produção de  $^{14}\text{CO}_2$ , classificando-se como moderadamente persistente, segundo critérios do IBAMA.



A molécula de CPF teve uma mineralização superior a 20%. O pH do solo foi um importante fator que influenciou a mineralização do CPF.

A ATZ pode ser considerada uma molécula com baixo potencial de sorção, alto potencial de lixiviação e moderadamente persistente.

O CPF pode ser considerado uma molécula com boa capacidade de retenção e baixo potencial de mobilidade no solo.