

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

**COMPORTAMENTO E ECOTOXICOLOGIA DE
PESTICIDAS EM SOLOS DO CERRADO**

Autor: Murilo Martins Bernardino
Orientador: Prof. Dr. Rafael Marques Pereira Leal
Prof. Dr. João Carlos Perbone de Souza

Rio Verde – GO
Abril - 2019

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

**COMPORTAMENTO E ECOTOXICOLOGIA DE
PESTICIDAS EM SOLOS DO CERRADO**

Autor: Murilo Martins Bernardino
Orientador: Prof. Dr. Rafael Marques Pereira Leal
Prof. Dr. João Carlos Perbone de Souza

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
Abril - 2019

Sistema desenvolvido pelo ICMC/USP
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas - Instituto Federal Goiano

B 523c Bernardino, Murilo Martins
COMPORTAMENTO E ECOTOXICOLOGIA DE PESTICIDAS EM
SOLOS DO CERRADO / Murilo Martins
Bernardino; orientador Rafael Marques Pereira Leal;
co-orientador Adriano Jakelaitis. -- Rio Verde,
2019.
58 p.

Dissertação (Mestrado em Mestrado em Agroquímica) --
Instituto Federal Goiano, Campus Rio Verde, 2019.

1. Herbicida. 2. Inseticida. 3. Coeficientes de
sorção. 4. Ecotoxicologia. 5. Mobilidade. I. Marques
Pereira Leal, Rafael, orient. II. Jakelaitis,
Adriano, co-orient. III. Título.



INSTITUTO FEDERAL
Goiano

Repositório Institucional do IF Goiano - RIIF Goiano
Sistema Integrado de Bibliotecas

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR PRODUÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL DO IF GOIANO

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610/98, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, a disponibilizar gratuitamente o documento no Repositório Institucional do IF Goiano (RIIF Goiano), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, em formato digital para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IF Goiano.

Identificação da Produção Técnico-Científica

- | | |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> Tese | <input type="checkbox"/> Artigo Científico |
| <input checked="" type="checkbox"/> Dissertação | <input type="checkbox"/> Capítulo de Livro |
| <input type="checkbox"/> Monografia – Especialização | <input type="checkbox"/> Livro |
| <input type="checkbox"/> TCC - Graduação | <input type="checkbox"/> Trabalho Apresentado em Evento |
| <input type="checkbox"/> Produto Técnico e Educacional - Tipo: _____ | |

Nome Completo do Autor: Muilo Martins Barandino
Matrícula: 2017103310310030
Título do Trabalho: Comportamento e ecotoxicologia de pesticidas em solos do Cerrado

Restrições de Acesso ao Documento

Documento confidencial: Não Sim, justifique: _____

Informe a data que poderá ser disponibilizado no RIIF Goiano: 19/06/19

O documento está sujeito a registro de patente? Sim Não
O documento pode vir a ser publicado como livro? Sim Não

DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

O/A referido/a autor/a declara que:

- o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
- obteve autorização de quaisquer materiais inclusos no documento do qual não detém os direitos de autor/a, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
- cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano.

Rio Verde, GO , 19,06,19
Local Data

Muilo Martins Barandino

Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais

Ciente e de acordo:

Rafael Leal
Assinatura do(a) orientador(a)

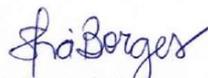
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
GOIANO – CAMPUS RIO VERDE
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROQUÍMICA

**COMPORTAMENTO E ECOTOXICOLOGIA DE
PESTICIDAS EM SOLOS DO CERRADO**

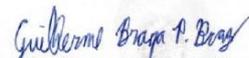
Autor: Murilo Martins Bernardino
Orientadores: Rafael Marques Pereira Leal
João Carlos Perbone de Souza

TITULAÇÃO: Mestre em Agroquímica – Área de concentração
Agroquímica.

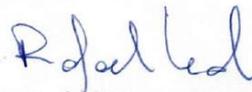
APROVADA em 23 de abril de 2019.



Prof.^a Dr.^a Lia Raquel de Souza Santos
Avaliadora externa
IF Goiano - Rio Verde



Prof. Dr. Guilherme Braga Pereira
Braz
Avaliador externo
UniRV



Prof. Dr. Rafael Marques Pereira Leal
Presidente da banca
IF Goiano - Rio Verde

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado o dom da vida e da sabedoria, para que eu pudesse conseguir realizar este feito.

Aos meus amados pais, José Alvones e Lucia Helena, por terem sempre me dado apoio incondicional, por não medirem esforços para que eu pudesse alcançar todos os meus sonhos, por terem aceitado minhas vontades e compreendido os meus medos e minhas inseguranças, por serem meus melhores amigos e por todos os ensinamentos que me deram, moldando meu caráter.

Ao meu irmão Danillo, pelo companheirismo e por ter me apoiado durante todo esse período.

Aos meus tios, tias, primos e primas pelo incentivo, pela ajuda e pelos conselhos que me deram ao longo da minha vida e dos meus estudos.

Ao meu amigo Álefe, por ter sido o maior apoiador e incentivador da minha decisão de fazer o mestrado, pelos conselhos, pelos bons momentos juntos, enfim, pela amizade e parceria de sempre.

Aos meus amigos Natália Couto, Nathália Lopes, João Paulo, Karina, pela amizade e apoio sempre.

Aos meus colegas de laboratório, Mailon, Danrley, Mirna, Fernanda, Ingrid e Ranusa, que me acompanharam e ajudaram durante este trabalho.

Aos professores que tive ao longo da minha vida, que contribuíram para minha formação pessoal e profissional.

Ao meu orientador, Professor Rafael Marques Pereira Leal, pela disposição em me orientar, pelos ensinamentos compartilhados, pelas oportunidades que me proporcionou, pela confiança em mim depositada para a realização desse estudo, pelo trato sempre amigável e solícito, por toda paciência, compreensão, pela naturalidade com a qual ensina sobre ciência, e principalmente pela bela amizade. Grande exemplo profissional.

Ao meu coorientador Professor Adriano Jakelaitis, pelos ensinamentos, pela paciência e pelo apoio dado a mim, durante todo o mestrado.

À professora Julia Carina, por todo tempo e paciência dedicados a mim, para que eu pudesse realizar os meus experimentos, pelos ensinamentos, pelos bons momentos e boas conversas.

Ao laboratório de Ecotoxicologia Terrestre da Universidade Federal de Santa Catarina, pela disponibilização de estrutura e qualificação.

Ao Laboratório de Ecotoxicologia do CENA – USP, pela disponibilização de estrutura e qualificação, para realização dos experimentos.

Aos membros dos Laboratórios de Ecotoxicologia da UFSC e do CENA, pelo convívio e trocas de ensinamentos no dia a dia.

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudos ao longo do mestrado.

Ao Instituto Federal Goiano, por tudo que proporcionou a mim, pelas oportunidades, pelos ensinamentos, pelos momentos maravilhosos, pelos amigos que aqui fiz, por ser peça fundamental na minha formação profissional e pessoal.

Enfim, agradeço a todos que de alguma maneira tornaram possível a realização desse trabalho e a concretização de um sonho meu. Muito obrigado a todos.

BIOGRAFIA DO AUTOR

Murilo Martins Bernardino, nasceu em 24 de abril de 1992, na cidade de Cachoeira Alta – GO, filho de José Alvones Bernardino e Lucia Helena Martins Bernardino.

Terminou o Ensino Médio no ano de 2009 na Escola Estadual Jacy Paraguassu, e no ano de 2010 ingressou como aluno do curso de Bacharelado em Agronomia, no Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde, onde, no ano de 2014, recebeu grau de Bacharel em Agronomia.

Em março de 2017, ingressou no Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Agroquímica, no Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde, como aluno de Mestrado, sob a orientação do Professor Dr. Rafael Marques Pereira Leal, submetendo-se à defesa de dissertação em abril de 2019.

ÍNDICE

	Página
ÍNDICE DE TABELAS.....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIACÕES, E UNIDADES.....	ix
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. <i>Dinâmica de pesticidas no solo</i>	3
1.2. <i>Ecotoxicologia de pesticidas</i>	5
1.3. <i>Mesotriona</i>	7
1.4. <i>Imidacloprido</i>	9
2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	12
3. OBJETIVOS.....	20
CAPÍTULO I: Cinética de sorção/dessorção e mobilidade de mesotriona em solos com frequência de aplicação de dejetos líquidos de suínos.....	21
RESUMO.....	21
ABSTRACT.....	21
1.1. INTRODUÇÃO.....	22
1.2. MATERIAL E MÉTODOS.....	23
1.2.1. <i>Fracionamento e caracterização do solo</i>	23
1.2.2. <i>Herbicida Mesotriona</i>	26
1.2.3. <i>Experimento de sorção-dessorção de mesotriona</i>	26
1.2.4. <i>Lixiviação de mesotriona</i>	28
1.2.4.1. <i>Preparação das colunas de vidro</i>	28
1.2.4.2. <i>Aplicação e condução do experimento</i>	29
1.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
1.3.1. <i>Sorção da mesotriona</i>	30
1.3.2. <i>Dessorção da mesotriona</i>	32
1.3.3. <i>Balanço de massa da mesotriona</i>	34
1.3.4. <i>Lixiviação da mesotriona</i>	35
1.4. CONCLUSÃO.....	39
1.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	39
CAPÍTULO II: Ecotoxicidade de imidacloprido para colêmbolos e minhocas: fuga e reprodução.....	42
RESUMO.....	42
ABSTRACT.....	42
2.1. INTRODUÇÃO.....	43
2.2. MATERIAL E MÉTODOS.....	44

2.2.1. <i>Organismos teste</i>	44
2.2.2. <i>Solos testes</i>	45
2.2.3. <i>Produtos químicos</i>	46
2.2.4. <i>Testes de comportamento de fuga</i>	47
2.2.5. <i>Testes de reprodução com colêmbolos</i>	47
2.2.6. <i>Análise estatística</i>	48
2.3. RESULTADOS E DUSCUSSÃO.....	48
2.3.1. <i>Testes de fuga</i>	48
2.3.2. <i>Testes de reprodução</i>	52
2.4. CONCLUSÃO.....	54
2.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	55
CONCLUSÃO GERAL.....	59

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
INTRODUÇÃO	
Tabela 1: Propriedades físicas e químicas do herbicida mesotriona.....	8
Tabela 2: propriedades físicas e químicas do inseticida imidacloprido.....	11
CAPÍTULO I	
Tabela 1: Caracterização química do dejetos líquido de suíno.....	23
Tabela 2: Nomenclatura e especificações dos solos utilizados para estudo.....	24
Tabela 3: Caracterização química e física dos solos.....	25
Tabela 4: Parâmetros de sorção para 14C-mesotriona aplicado em solos com quatro tempos de aplicação de DLS, em três profundidades.....	31
Tabela 5: Parâmetros de dessorção para 14C-mesotriona aplicado em solos com quatro tempos de aplicação de DLS, em três profundidades.....	33
CAPÍTULO II	
Tabela 1: Caracterização química e física dos solos.....	45
Tabela 2: Concentração mediana efetiva de imidacloprido a <i>F. candida</i> em testes de reprodução com diferentes solos.....	53

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
INTRODUÇÃO	
Figura 1: Destino ambiental e comportamento de pesticidas (●) no solo.....	3
Figura 2: Fórmula estrutural do herbicida mesotriona.....	8
Figura 3: Estrutura molecular do imidacloprido.....	10
CAPÍTULO I	
Figura 1: Fórmula estrutural do herbicida mesotriona radiomarcado.....	26
Figura 2: Balanço de massa pelo total aplicado do herbicida ¹⁴ C-mesotriona no experimento de sorção em três profundidades: (A) 0-10 cm, (B) 10-20 cm e (C) 20-30 cm.....	34
Figura 3: Porcentagem de ¹⁴ C-mesotriona aplicada isoladamente em colunas de vidro com diferentes profundidades, com simulação de 200 mm de lâmina de água por 48 h após a aplicação.....	36
Figura 4: Porcentagem de ¹⁴ C-mesotriona lixiviada aplicada em colunas de vidro (0-30 cm) preenchidas de solos tropicais, com simulação 200 mm. de lâmina de água.....	38
CAPÍTULO II	
Figura 1: Testes de fuga com <i>F. candida</i> . Porcentagem de organismos em solo controle (barras pretas) comparados ao solo contaminado com imidacloprido (barras cinzas) em diferentes concentrações.....	49
Figura 2: Testes de fuga com <i>E. andrei</i> . Porcentagem de organismos em solo controle (barras pretas) comparados ao solo contaminado com imidacloprido (barras cinzas) em diferentes concentrações.....	51
Figura 3: Reprodução de <i>F. candida</i> exposto a diferentes concentrações de Evidence® 700 WG em solo contaminado em laboratório.....	52

LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AMBA	Ácido 2-amino-4-metilsulfonilbenzóico
Anvisa	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CCL	Contador de cintilação líquida
CE ₅₀	Dose mediana efetiva a 50% de uma população
CF ₅₀	Concentração induzindo uma taxa de fuga de 50%
CO	Carbono orgânico
CTC	Capacidade de troca catiônica
DL ₅₀	Dose letal a 50% de uma população
DLS	Dejeto líquido de suínos
DT ₅₀	Meia-vida de dissipação
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético
HPPD	4-hidroxifenil-piruvato dioxigenase
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis
IMB	Instituto Mauro Borges
IMI	Imidacloprido
ISO	Organização Internacional para Padronização
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
K _d e K _f	Coefficientes de Sorção
K _H	Lei de Henry
K _{oc}	Coefficiente de sorção normalizado ao carbono orgânico do solo
K _{ow}	Coefficiente de partição água-octanol
MNBA	Ácido 4-metilsulfonil-2-nitrobenzóico
MO	Matéria orgânica
NBR	Norma Brasileira

OECD	Organização para a Cooperação Econômica e Desenvolvimento
P	Pressão de vapor
pH	Potencial hidrogeniônico
pK _a e pK _b	Dissociação ácido/base
S	Solubilidade em água
SAT	Solo artificial tropical
T	Temperatura
t _{1/2}	Tempo de meia vida

RESUMO

BERNARDINO, MURILO MARTINS. Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde. Rio Verde – GO, abril de 2019. (Programa de Pós-Graduação em Agroquímica). **Comportamento e ecotoxicologia de pesticidas em solos do Cerrado.** Orientadores: Rafael Marques Pereira Leal e João Carlos Perbone de Souza.

A utilização intensiva e muitas vezes irracional de pesticidas pode resultar em problemas ambientais, tais como contaminação das águas, do solo, do ar e alimentos, além da possibilidade de efeitos adversos em organismos não alvo. As características químicas e físicas do solo, bem como as condições climáticas e propriedades físico químicas dos pesticidas, influenciam fortemente o comportamento dos mesmos no solo. Essa dinâmica ambiental pode influenciar significativamente as concentrações encontradas no ambiente e, conseqüentemente, a intensidade com que os pesticidas afetam os organismos não alvo. Em função disso, torna-se importante o estudo sobre as interações pesticida-solo-ambiente em solos tropicais. Avaliou-se em um experimento a sorção-dessorção e a lixiviação do herbicida mesotriona em um Neossolo Quartzarênico com diferentes históricos de aplicação de dejetos líquidos de suíno. Em outro experimento, foram avaliados em laboratório os efeitos do imidacloprido no comportamento de fuga e na reprodução de minhocas (*Eisenia andrei*) e colêmbolos (*Folsomia candida*), em solos de textura contrastante do Cerrado brasileiro (Latossolo Vermelho distroférico e Neossolo Quartzarênico órtico típico). Para o ensaio de comportamento de mesotriona foram utilizados solos sem aplicação e com 01, 05 e 12 anos de histórico de aplicação de dejetos, em três profundidades (0-10, 10-20 e 20-30 cm). Os valores de K_f para a sorção variaram de 0,08 a 3,14, sendo que os maiores valores foram encontrados nos tratamentos com 01 ano de aplicação de DLS. Quanto a dessorção, os valores de K_f variaram de 1,28 a 5,26. A maior lixiviação ocorreu no solo sem adição de DLS, em que 13,43% do herbicida aplicado foi lixiviado ao longo da coluna, explicado principalmente pelo pH mais elevado

deste solo, evidenciando que a mesotriona possui potencial de lixiviação. No solo com 1 ano de aplicação de DLS, ocorreu a menor lixiviação de mesotriona. Com relação aos ensaios de ecotoxicologia do imidacloprido, comportamento de fuga foi observado para os colêmbolos, sendo mais expressivo (até 75% de fuga) no solo argiloso. No solo arenoso, apenas nas duas maiores concentrações testadas foi observada a fuga (até 63% de fuga). Nas minhocas, foi observado o comportamento de fuga acima de 80%, nos dois solos, em todas as concentrações testadas, demonstrando a perda de função de hábitat em ambos os solos e evidenciando a ecotoxicidade do imidacloprido para esses organismos. Já na reprodução de colêmbolos, os valores de CE_{50} obtidos no solo argiloso foram de $0,255 \text{ mg kg}^{-1}$, enquanto para o solo arenoso esse valor foi menor ($0,015 \text{ mg kg}^{-1}$), demonstrando maior sensibilidade dos organismos ao segundo solo testado. A grande diferença entre os solos pode ser explicada pelas propriedades do solo, indicando baixa capacidade de retenção do contaminante no solo arenoso, aumentando sua disponibilidade no solo. Conclui-se então que o pH do solo foi fator determinante no comportamento da mesotriona, que a adição de DLS favoreceu a sorção da mesotriona, diminuindo a mobilidade da mesma, e que o imidacloprido é altamente tóxico para os invertebrados do solo, causando a fuga e inibindo a reprodução desses organismos.

Palavras-chave: Herbicida, inseticida, coeficientes de sorção, mobilidade, efeitos ecotoxicológicos, neonicotinoides

ABSTRACT

BERNARDINO, MURILO MARTINS. Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde. Rio Verde – GO, abril de 2019. (Programa de Pós-Graduação em Agroquímica). **Comportamento e ecotoxicologia de pesticidas em solos do Cerrado.** Orientadores: Rafael Marques Pereira Leal e João Carlos Perbone de Souza

Intensive and often unreasonable use of pesticides can result in environmental problems such as contamination of water, soil, air and food, and the possibility of adverse effects on non-target organisms. The pesticides behavior in soil is strongly influenced by its chemical and physical characteristics, as well as by the climatic conditions and pesticides physico-chemical properties. This environmental dynamic can significantly influence pesticides environmental concentrations and, consequently, the intensity of pesticides effects on non-target organisms. So, it is important to study the pesticide-soil-environment interactions in tropical soils. One experiment evaluated the sorption-desorption and leaching of the mesotrione herbicide in a Quartzarênico Neossolo with different rates of liquid swine manure. A second experiment evaluated the imidacloprid effects on the avoidance behavior and reproduction of earthworms (*Eisenia Andrei*) and collembolans (*Folsomia candida*) in soils with contrasting texture of the Brazilian Cerrado (dystrophic red latosol and typical ortic quartzarenic neosol). For the mesotrione behavior tests, soils (0-10, 10-20 and 20-30 cm) with no application and 01, 05 and 12 years use of liquid swine manure LSM were used. Sorption K_f values ranged from 0.08 to 3.14, and the highest values were found in the treatments with 01 year of LSM application. Desorption K_f values ranged from 1.28 to 5.26. The highest leaching occurred in the soil without LSM addition, where 13.43% of the applied herbicide leached along the column, mainly related to the higher pH value of this soil, showing that mesotrione has leaching potential. In the soil with 1 year of LSM application, the lowest mesotrione leaching occurred. Concerning imidacloprid ecotoxicology assays avoidance behavior

was observed for the collembolans, being more expressive (up to 75% of avoidance) in the clayey soil. In the sandy soil, only in the two highest concentrations tested avoidance was observed (up to 63% avoidance). In the earthworms assay, avoidance behavior above 80% in both soils was observed, in all tested concentrations, demonstrating the loss of habitat function in both soils and evidencing the ecotoxicity of imidacloprid for these organisms. On the other hand, the EC_{50} values obtained in the clay soil were 0.255 mg kg^{-1} , whereas for the sandy soil, this value was lower, 0.015 mg kg^{-1} , showing a higher sensitivity of the organisms to the second soil tested. The strong difference between the soils can be explained by soil properties, indicating a low herbicide retention capacity and a higher pesticide availability in the sandy soil. It was concluded that soil pH was a determinant factor in the mesotone behavior, that the LSM addition favored herbicide sorption, reducing its mobility. Also, imidacloprid is highly toxic to soil invertebrates, causing avoidance and reproduction inhibition of these organisms.

Keywords: Herbicide, insecticide, sorption coefficients, mobility, ecotoxicological effects, neonicotinoids

1. INTRODUÇÃO

A busca constante por aumento de produtividade, diminuição dos custos e maximização dos lucros, tem estimulado a utilização cada vez maior de pesticidas na agricultura (MARTINS, 2010). A utilização desses pesticidas se justifica pelo fato de serem altamente eficientes, terem custo relativamente baixo e serem de fácil aplicação. Todavia, a utilização intensiva e muitas vezes irracional destes pode resultar em problemas ambientais, tais como contaminação das águas, do solo, do ar e alimentos, além da possibilidade de efeitos adversos em organismos não alvo.

Atualmente, existem no Brasil 450 ingredientes ativos registrados para uso agrícola, comercializados em 2123 formulações (AGROFIT, 2019). Os dados mais recentes relacionados a comercialização de pesticidas no Brasil, divulgados pelo IBAMA, mostram uma comercialização de aproximadamente 540 mil toneladas de ingredientes ativos no ano de 2017, sendo que, os herbicidas foram responsáveis por cerca de 58% do total comercializado, seguido pelos fungicidas com 12%, e inseticidas com 10% (IBAMA, 2019). O glifosato foi o ingrediente ativo mais comercializado, com cerca de 173 mil toneladas, representando cerca de 32% do total anual.

O solo é o destino direto e indireto da maioria dos pesticidas aplicados na agricultura. Apesar de utilizados em larga escala, pode-se afirmar que poucos são os estudos disponíveis sobre o comportamento de pesticidas em solos tropicais, tanto em relação às concentrações encontradas, quanto aos potenciais impactos negativos a qualidade do solo e, mais especificamente, a comunidade biológica presente nos solos.

Atualmente, o estado de Goiás é um dos principais produtores agrícolas do Brasil, com estimativa de produção na safra 2018/2019 de 22,17 milhões de toneladas de grãos (CONAB, 2019), sendo os principais cultivos a soja e o milho. O sudoeste Goiano é a principal região produtora do estado, liderando o ranking de produção de vários produtos

agrícolas, como soja, milho e cana-de-açúcar (IMB, 2017). Nessa região, destaca-se o município de Rio Verde, responsável pela produção de aproximadamente 1,7 milhão de toneladas de grãos, com área plantada de cerca de 570 mil hectares (IBGE, 2019). Desse modo, a região é também grande consumidora de pesticidas, utilizados em larga escala. Segundo Pignati *et al.* (2017), o município é ainda um dos 10 maiores consumidores de pesticidas do país, com consumo estimado de 7,3 milhões de litros de agrotóxicos.

Apesar dos inegáveis benefícios relacionados a prevenção da perda de produção dos cultivos agrícolas, a presença de resíduos de pesticidas em vários compartimentos do ambiente levanta sérias preocupações quanto ao seu uso (ALI *et al.*, 2014; SHARMA *et al.*, 2014). Os pesticidas, ao serem aplicados, podem atingir alvos não visados. São comuns casos de deriva de pesticidas durante as aplicações, mesmo a partir de equipamentos terrestres (YADAV *et al.*, 2015). Estes podem atingir o solo, e então, seguir diferentes rotas, podendo ser volatilizados, lixiviados, retidos, degradados ou ainda atingir organismos não alvo.

Os pesticidas podem provocar impactos negativos sobre os organismos do solo (LOOSER *et al.*, 2000; BARBASH, 2007; SMALLING *et al.*, 2013). O solo é um habitat único e complexo para ampla gama de organismos que dão suporte as principais funções do ecossistema e contribuem para processos complexos com impactos em escala global (BLUM, 2006; BONDEAU *et al.*, 2007; GRAHAM *et al.*, 2016), como por exemplo regulação do clima, proteção de plantas contra as pragas e ciclagem de nutrientes (LAVELLE *et al.*, 2006). A maneira como os pesticidas afetam diferentes grupos taxonômicos dependerá de características específicas do organismo, como tamanho corporal, características fisiológicas e sensibilidade, além da biodisponibilidade de doses e da toxicidade do produto (BAIRD e DEN BRINK, 2007; SÁNCHEZ-BAYO, 2011).

Ao atingirem o solo, os pesticidas podem ser sorvidos, transformados ou transportados, sendo que esses processos controlarão a dinâmica dos resíduos de pesticidas, ditando, respectivamente, sua biodisponibilidade na solução do solo, sua persistência e sua mobilidade. Estes processos, por sua vez, são influenciados pelas propriedades físicas e químicas do contaminante, propriedades do solo e condições climáticas (OLIVEIRA JR e REGITANO, 2009).

Nesse contexto, levando em consideração a importância agrícola do sudoeste Goiano, e também a ausência de estudos a respeito do comportamento de pesticidas e seus possíveis efeitos ecotoxicológicos nos solos dessa região, ressalta-se a relevância deste estudo, cujos objetivos envolveram ensaios de comportamento (sorção e lixiviação)

e ecotoxicológicos (crônicos e agudos) com solos da região. Com isso, procurou-se contribuir para a geração de informações sobre o potencial impacto ambiental da utilização destes pesticidas nestes locais.

2.1. Dinâmica de pesticidas no solo

O solo é o destino mais provável de um pesticida ao ser aplicado, seja por aplicação direta ou indiretamente pela deriva ou incorporação de restos culturais. Os principais fatores que influenciam o comportamento de pesticidas no solo são as propriedades físico-químicas das moléculas, as propriedades físicas, químicas e microbiológicas do solo, e as condições ambientais no local de aplicação. Esses fatores regem o potencial de sorção, lixiviação e degradação biótica ou abiótica das moléculas (LEWIS *et al.*, 2016).

As principais propriedades físicas e químicas que governam a dinâmica dos pesticidas no solo são: constante da Lei de Henry (KH), coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), coeficiente de sorção (K_d , K_{oc}), constante de ionização ácida/básica (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; SARMAH *et al.*, 2006; OLIVEIRA JR E REGITANO, 2009; RODRIGUES, 2014).

Quando um pesticida é aplicado, várias forças podem influenciar seu destino (JOERN e LOHMAN, 1994). Qualquer pesticida ou resíduo remanescente ao que atingiu o alvo, pode ser exposto a uma, várias ou todas as vias mostradas na Figura 1.

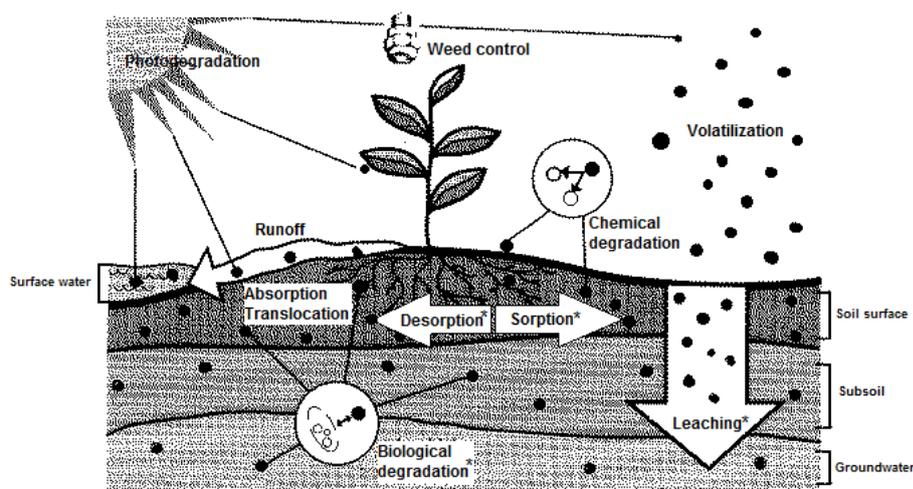


Figura 1: Destino ambiental e comportamento de pesticidas (●) no solo. Fonte: Adaptado de Joern e Lohman (1994).

A retenção de pesticidas ocorre por meio de dois processos, a sorção e a dessorção, sendo que estes dois processos influenciam diretamente os demais processos envolvidos no comportamento de pesticidas no solo (OLIVEIRA *et al.*, 2011). O processo de sorção refere-se a ligação do pesticida à fase sólida do solo (KOSKINEN & HARPER, 1990). O termo sorção descreve o processo geral que envolve o contato do pesticida com a matriz do solo, sem fazer distinção entre os processos específicos de partição, adsorção, absorção e/ou difusão (REGITANO, 2002).

A retenção de pesticidas através da fase sólida do solo, teoricamente conhecida por sorção, é medida pelos coeficientes de partição K_d , K_{oc} e K_f . O K_d quantifica a distribuição do pesticida entre os sólidos do solo e a fase aquosa, em situação de equilíbrio (SCHWARZENBACH, *et al.*, 1993), dada pela seguinte equação:

$$K_d = \frac{\text{Concentração do composto sorvido nos colóides do solo}}{\text{Concentração do composto na fase aquosa}}$$

Tipicamente, a sorção do pesticida aumenta com o aumento do teor de carbono orgânico e argila mineral no solo, e pode retardar o movimento deste no solo (MENDES *et al.*, 2014). As moléculas adsorvidas podem retornar à solução do solo por dessorção, ou permanecer retidas em forma não disponível, chamada resíduo ligado (CHRISTOFFOLETI *et al.*, 2008).

A presença de matéria orgânica dissolvida no solo pode afetar significativamente a sorção-dessorção dos pesticidas (BARRIUSO *et al.*, 1992; BENOIT *et al.*, 1996; LI *et al.*, 2015). A matéria orgânica dissolvida é o principal componente responsável pela distribuição, mobilização e degradação de poluentes do solo, como pesticidas e outros poluentes orgânicos (MA *et al.* 2001; HUO *et al.* 2008; CHEN *et al.* 2010; TIAN *et al.*, 2019). Por outro lado, o tamanho molecular e a abundância de matéria orgânica no solo são afetados por vários fatores ambientais, como a população microbiana, o nível de oxigênio e até mesmo a concentração e especiação de alguns íons metálicos (GAO E ZEPP, 1998). Quando os poluentes orgânicos interagem com a matéria orgânica no solo, podem ser fixados, ficando indisponíveis na solução de solo (ZSOLNAY, 2003).

Mendes *et al.* (2019), ao avaliarem a sorção de mesotriona e aminociclopiracloro em solos brasileiros com deposição de lodo de esgoto urbano, relataram que o lodo de esgoto pode afetar ligeiramente a sorção-dessorção de aminociclopiraclor e mesotriona. Rodríguez-Liébana *et al.* (2018), ao avaliarem a cinética de sorção desses mesmos

pesticidas em solos com baixos teores de Ph, tratados com lodo de esgoto, observaram aumento da sorção do herbicida dimetanamida e do fungicida fenarimol. Esses autores relatam que o conteúdo de matéria orgânica no solo é um dos principais fatores envolvidos na retenção desses pesticidas no solo, afetando, conseqüentemente, sua biodisponibilidade para transporte ou absorção pela planta ou organismo não alvo.

O transporte de pesticidas no solo é fortemente influenciado pela textura, estrutura, densidade, teor de matéria orgânica e o pH do solo (PRATA *et al.*, 2003). O movimento de pesticidas no solo ocorre principalmente por escoamento superficial ou lixiviação. Existem evidências de que os pesticidas no solo tendem a ser transportados rapidamente para as águas subterrâneas. As hipóteses propostas para explicar esse transporte incluem fluxo preferencial, cotransporte com materiais coloidais ou uma combinação desses processos (MENDES *et al.*, 2016).

Os sistemas de manejo também podem interferir na lixiviação de pesticidas. Assim, áreas onde as práticas agrônômicas aumentam o teor de matéria orgânica no solo, como por exemplo nos sistemas integrados e/ou conservacionistas de produção, podem apresentar redução do movimento de pesticidas no solo (BARRIUSO *et al.*, 1997). Isso ocorre pelo fato dessas práticas interferirem diretamente na permeabilidade e na condutividade desses solos.

2.2. Ecotoxicologia de pesticidas

O controle químico em áreas agrícolas é uma das principais práticas de proteção de cultivos utilizadas atualmente. Todavia, a variedade de produtos químicos liberados no ambiente por atividades antrópicas resulta em cenários de exposição complexos, causando toxicidade (aditiva, sinérgica ou antagônica) a organismos (LOUREIRO *et al.*, 2010).

A ecotoxicologia pode ser utilizada na observação do risco ambiental oferecido por diferentes agentes poluentes, como pesticidas (YANG *et al.*, 2016; KOBASHI *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2019), fármacos (GODOY *et al.*, 2015; GANCHEV *et al.*, 2016), metais pesados (GUTIÉRREZ-GINÉS *et al.*, 2015; BUCH *et al.*, 2017; CONTI, 2017), entre outros.

Os ensaios são realizados expondo-se os organismos testes a um determinado contaminante, com o objetivo de avaliar o efeito da contaminação na sobrevivência, crescimento, reprodução, mudanças comportamentais, dentre outros fatores (RIBEIRO,

2016). Os testes de toxicidade podem ser classificados de acordo com o tempo de exposição (agudo ou crônico), com o modo de ação (mortalidade, crescimento ou reprodução) ou com o efeito de resposta (letal ou subletal) (KAPANEN; ITAVÄÄRA, 2001).

No solo, a ecotoxicologia é também um método eficiente para estimar o perigo potencial de substâncias tóxicas (TEREKHOVA, 2011). Esse perigo potencial pode ser mensurado através de ensaios científicos, como ensaios de reprodução, e através da avaliação das concentrações de efeito, ou das concentrações letais, utilizando diversos organismos, dentre os quais estão os colêmbolos (ZORTÉA *et al.*, 2018), as minhocas (BUCH *et al.*, 2017), os enquitreídeos (ROEMBKE *et al.*, 2017) e ácaros (ZANARDI *et al.*, 2017).

O ensaio de fuga é um dos testes ecotoxicológicos mais comumente utilizados. Os contaminantes interferem na distribuição das espécies, sendo que a fuga é a resposta de um organismo em escolher ocupar ou não ocupar um determinado habitat (WANG *et al.*, 2019).

O teste de fuga é a exposição simultânea dos organismos ao solo contaminado e ao solo referência (não contaminado), durante um período de tempo pré-determinado, normalmente de 48 horas. Posteriormente, é feita a contagem dos indivíduos que estão em cada solo e determinado o comportamento de fuga dos mesmos (NIEMEYER *et al.*, 2010). O comportamento de evitação dos organismos aos poluentes depende da sua percepção e das propriedades desses poluentes (GAO *et al.*, 2016).

Silva *et al.* (2018), ao avaliarem a fuga de minhocas (*Eisenia andrei*) em solos agrícolas e não agrícolas contaminados com glifosato e um inseticida organofosforado, observaram fuga desses organismos dos solos contaminados, que foram de 45 e 73%, respectivamente. Esses autores relatam que as minhocas foram mais sensíveis ao organofosforado, e que *E. andrei* é uma espécie que tem importância em estudos ecotoxicológicos. Já Wang *et al.* (2019), avaliando a fuga de minhocas ao inseticida imidacloprido, encontraram valores de CF_{50} de 1,34 mg i.a. kg^{-1} , afirmando ainda que em todas as concentrações de imidacloprido avaliadas as minhocas mostraram comportamento de fuga.

Assim como o teste de fuga, outro teste bastante utilizado no monitoramento de pesticidas é o teste de toxicidade reprodutiva, podendo revelar mudanças quantitativas e qualitativas da população de organismos (WANG *et al.*, 2015). Os testes de reprodução são testes de toxicidade crônica realizados em médio prazo para determinar os efeitos

subletais de compostos nocivos para a reprodução (HOFFMAN *et al.*, 2003).

Wang *et al.* (2019), ao avaliarem os efeitos do imidacloprido sobre a reprodução de minhocas, relataram que após 28 dias de exposição ao pesticida, a taxa de crescimento das minhocas mostrou tendência decrescente com o aumento da concentração de imidacloprido, e todos os tratamentos apresentaram diminuição significativa em comparação com o grupo controle. Duo *et al.* (2019), avaliando os efeitos de um quelante, o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), observaram também efeitos negativos sobre a taxa de crescimento e sobrevivência das minhocas, indicando ainda a redução enzimática das mesmas, evidenciando alta toxicidade do EDTA para as minhocas.

Apesar de fornecerem importantes informações ecológicas, os resultados obtidos nos estudos ecotoxicológicos utilizando espécies e populações, não podem ser representativos dos possíveis efeitos de contaminantes sobre toda comunidade ou ecossistema (MANSANO, 2016). Dessa forma, para prever os efeitos em escala ambiental, os dados obtidos em testes laboratoriais devem ser conectados aos modelos populacionais (COSTA *et al.*, 2008). Assim, a associação de mais de um modelo de estudo contribui para a robustez das análises ambientais.

2.3. Mesotriona

Herbicidas inibidores da biossíntese de carotenoides (4-hidroxifenil-piruvato dioxigenase (HPPD) representam uma das mais recentes e bem-sucedidas classes de herbicidas para o controle de plantas daninhas folhas largas e gramíneas em culturas de cereais (MATRINGE *et al.*, 2005). Os quatro principais herbicidas HPPD são mesotriona isoxaflutole, tembotrione e topramezone, representando mais de 80% de vendas (KAUNDUN *et al.*, 2017). A demanda por herbicidas HPPD deverá aumentar ainda mais, resultante do desenvolvimento de soja tolerante a HPPD como alternativa para gerenciar a crescente resistência ao glifosato em plantas daninhas chave, como o *Amaranthus spp* (DUKE, 2015). O sucesso comercial dos herbicidas HPPD em agrossistemas de milho se deve principalmente aos vários atributos destes, incluindo amplo espectro de controle de plantas daninhas, flexibilidade no tempo de aplicação, e a possibilidade de uso em misturas com compostos pertencentes a vários mecanismos de ação herbicida (HUGIE *et al.*, 2008).

A mesotriona [2-[4-(metilsulfonyl)-2-nitrobenzoyl]-1,3-ciclohexanodiona] é um herbicida seletivo com amplo espectro de uso no controle a plantas daninhas de folhas largas e também gramíneas, utilizado em pré e pós-emergência, principalmente na cultura

do milho (MITCHELL *et al.*, 2001). Este herbicida é pertencente ao grupo das tricetonas, com fórmula molecular $C_{14}H_{13}NO_7S$ (Figura 2).

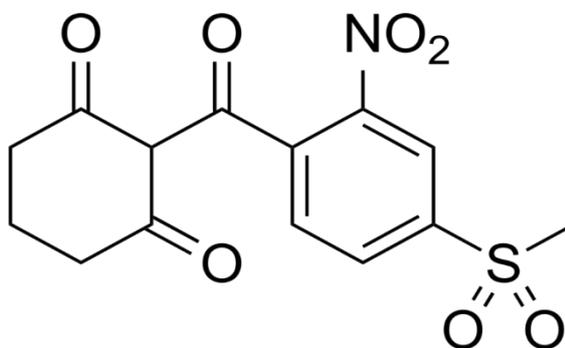


Figura 2 – Fórmula estrutural do herbicida mesotriona. (Adaptado de Mitcheel, 2001).

A mesotriona é um ácido fraco, com uma constante de dissociação (pKa) de 3,12 a 25°C (Tabela 1). Devido a fraca acidez, seu grau de ionização é dependente do pH, resultando em dependência do pH para a solubilidade em água e especiação iônica do composto.

Tabela 1: Propriedades físicas e químicas do herbicida Mesotriona (IUPAC, 2019).

Nome comum	Mesotriona
Nome IUPAC	[2-[4-(metilsulfonyl)-2-nitrobenzoyl]-1,3-ciclohexanodiona]
Fórmula Molecular	$C_{14}H_{13}NO_7S$
Massa Molecular	339,32 g mol ⁻¹
Constante de dissociação (pka) a 25°C	3,12
Densidade Relativa	1,49 g ml ⁻¹
Solubilidade em Água a 20°C	1500 mg L ⁻¹
Ponto de Fusão	165,3°C
Ponto de Ebulição	Decompõe-se antes de entrar em ebulição
Coefficiente de adsorção normalizado ao carbono orgânico do solo (K_{oc})	122 m g ⁻¹
Tempo de meia-vida no solo ($t_{1/2}$) (típico)	19,6 dias
Tempo de meia-vida no solo ($t_{1/2}$) (laboratório)	19,6 dias

A sorção de mesotriona depende do teor de CO e do pH do solo. Sua dissipação no solo é por causa do metabolismo microbiano-dependente e ao tempo de sorção ao solo (SHANER *et al.*, 2012). Chen *et al.* (2012) encontraram valores de DT₅₀ de mesotriona no solo variando de 1,37 a 4,31 d em Beijing, e 0,97 a 1,80 d em Shandong, China, respectivamente.

Chaabane *et al.* (2008) avaliaram a sorção da mesotriona em dois tipos de solos. Estes autores observaram valores de K_d variando de 0,22 a 0,44 L Kg⁻¹, indicando afinidade muito baixa entre o herbicida e o solo, observando a diminuição dessa afinidade à medida que se aumenta a concentração da mesotriona na solução.

Milan *et al.* (2015) observaram a lixiviação de mesotriona aplicada em mistura com S-metolaclo-ro e terbutilazida em solos arenosos e argilosos. Na média, os valores foram de 24 a 39% do inicialmente aplicado em colunas de 0 a 40 cm de solo arenoso. Todavia não foi possível quantificar as concentrações pela aplicação de baixa dose (150 g ha⁻¹) e dissipação rápida (DT50 = 3-7 dias).

Mendes *et al.* (2018), estudando a sorção e a lixiviação da mesotriona isolada e em mistura com metalacloro e terbutilazine, em sete solos brasileiros, encontraram valores de K_f variando de 0,10 até 4,46 $\mu\text{mol}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$, e os maiores valores foram observados em solos com baixos valores de pH. Neste mesmo estudo, a lixiviação foi maior em solos com altos valores de pH, o que é explicado pelo fato da mesotriona ser um ácido fraco com pKa de 3,1. Assim, sua forma molecular tem a capacidade de doar prótons e formar íons com cargas negativas em ambientes com pH maior que o pKa da molécula, gerando repulsão pelas partículas eletricamente carregadas do solo que terão aumento da carga líquida negativa em função do aumento do pH.

2.4. Imidacloprido

Os neonicotinoides são inseticidas que atuam como agentes neuroativos com estruturas moleculares semelhantes à nicotina, ligando-se seletivamente aos receptores nicotínicos da acetilcolina no sistema nervoso central dos insetos, interrompendo assim a transmissão neural (DURO *et al.*, 2013). Em altas concentrações causam o bloqueio dos receptores, levando ao acúmulo de acetilcolina e a consequente paralisia e/ou à morte dos insetos (TOMIZAWA *et al.*, 2005). Além de seu uso na agricultura, os neonicotinoides são usados para controlar parasitas humanos e animais, como percevejos, mosquitos e pulgas (BASS *et al.*, 2018).

Um dos neonicotinoides mais importantes comercialmente e mais comumente utilizado é o Imidacloprido. Seu nome químico é (1-[(6-cloro-3-piridinil)metil]-N-nitro-2-imidazolidinimina) (Figura 3), possuindo modo de ação sistêmico, interferindo no sistema nervoso por meio do bloqueio dos receptores pós-sinápticos da acetilcolina e matando os insetos via ingestão ou contato (TOMIZAWA *et al.*, 2005). É um inseticida

sistêmico e de contato com alta atividade contra ampla gama de pragas, tais como afídeos, pulgões, cigarrinhas, mosca-branca e tripses (MAHAPATRA *et al.*, 2017; SI *et al.*, 2018).

O imidacloprido é um dos pesticidas mais frequentemente utilizados no Brasil, tendo sido o 9º mais comercializado do país no ano de 2017, com cerca de dez mil toneladas de ingrediente ativo (IBAMA, 2019). O imidacloprido representa ainda de 11% a 15% do total do mercado mundial de inseticidas, e aproximadamente 41,5% de todo o mercado de neonicotinoides (JESCHKE *et al.*, 2011).

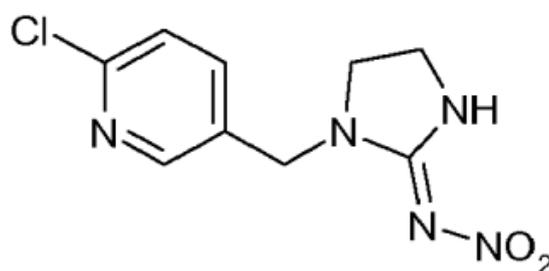


Figura 3: estrutura molecular do imidacloprido. Adaptado de Bizerra, 2018.

Sua fórmula química é $C_9H_{10}ClN_5O_2$, possui massa molecular de $255,66 \text{ g mol}^{-1}$, solubilidade em água igual a $0,61 \text{ g L}^{-1}$ a 20°C e fotólise aquosa (50%) em pH 7 igual a 0,2 dias (BONMATIN *et al.*, 2015). Segundo classificação toxicológica da ANVISA pertence à Classe III (medianamente tóxico), cuja dose letal fica compreendida entre 50 e 500 mg kg^{-1} .

Tabela 2: propriedades físicas e químicas do inseticida Imidacloprido (IUPAC, 2019).

Nome comum	Imidacloprido
Nome IUPAC	(1-[(6-cloro-3-piridinil)metil]-N-nitro-2-imidazolidinimina)
Fórmula Molecular	$C_9H_{10}ClN_5O_2$
Massa Molecular	$255,66 \text{ g mol}^{-1}$
Constante de dissociação (pka) a 25°C	-
Densidade Relativa	$1,54 \text{ g ml}^{-1}$
Solubilidade em Água a 20°C	610 mg L^{-1}
Ponto de Fusão	144°C
Ponto de Ebulição	Decompõe-se antes de entrar em ebulição
Coefficiente de adsorção normalizado ao carbono orgânico do solo (K_{foc})	225
Tempo de meia-vida no solo ($t_{1/2}$) (típico)	191 dias
Tempo de meia-vida no solo ($t_{1/2}$) (laboratório)	187 dias

O imidacloprido é rapidamente absorvido pelo trato gastrointestinal dos organismos, sendo rápida e uniformemente distribuído nos órgãos e tecidos (NORTOX, 2017). Entretanto, também há relatos na literatura em que o imidacloprido apresentou efeito neurotóxico (LONARE *et al.*, 2014; CROSBY *et al.*, 2015), genotóxico (STIVAKTAKIS *et al.*, 2016; ITURBURU *et al.*, 2017) e ainda efeitos sobre o sistema reprodutor (BAL *et al.*, 2012; HAFEZ *et al.*, 2016; XIA *et al.*, 2016).

Em virtude de sua excelente potência e toxicidade seletiva para insetos, o imidacloprido tem sido amplamente utilizado para proteção de cultivos (XIA *et al.*, 2016; RENAUD *et al.*, 2017). No entanto, a dispersão contínua de tal pesticida no ambiente pode resultar em poluição ambiental e efeito prejudicial sobre os organismos não alvo no solo (WANG *et al.*, 2018). A maioria dos organismos que habitam o solo em terras agricultáveis convencionais são expostos cronicamente a imidacloprido, em concentrações variando de 0,001 a $> 0,1 \text{ mg kg}^{-1}$, podendo chegar a até $0,66 \text{ mg kg}^{-1}$ de peso seco (DITTBRENNER *et al.*, 2011).

Além dos organismos de solo, são relatados também efeitos ecotoxicológicos do imidacloprido em insetos não alvo, como as abelhas. Segundo Sánchez-Bayo e Goka (2014), em regiões onde polinizadores como as abelhas selvagens, borboletas, mariposas e moscas, são expostos ao imidacloprido, 11-24% do pólen e 17-65% do néctar estão contaminados com esse inseticida. Além dos riscos aos ecossistemas terrestres, os efeitos adversos dos neonicotinoides estendem-se aos agroecossistemas aquáticos (MORRISSEY *et al.*, 2015).

Wang *et al.* (2018), ao avaliarem os efeitos do imidacloprido sobre a sobrevivência, reprodução, expressão gênica e o comportamento de fuga de minhocas (*Eisenia fetida*), observaram que houve correlação positiva entre a mortalidade das minhocas e as concentrações e o tempo de exposição das mesmas ao imidacloprido. Esses mesmos autores relatam ainda os efeitos negativos desse inseticida sobre a reprodução e a atividade enzimática das minhocas, com redução da atividade das enzimas carboxilesterase (CarE) e glutathione-S-transferase (GST).

Lima e Silva *et al.* (2017), determinando a toxicidade de imidacloprido e triaclopride a cinco espécies de invertebrados do solo: minhocas (*Eisenia andrei*), enquitreídeos (*Enchytraeus crypticus*), colêmbolos (*Folsomia candida*), ácaros (*Oppia nitens*) e isópodes (*Porcellio scaber*), utilizando testes de sobrevivência e reprodução, relataram que as espécies mais sensíveis ao imidacloprido foram as minhocas e os colêmbolos, com CL_{50} de 0,20 a $0,62 \text{ mg kg}^{-1}$ de solo seco para o imidacloprido.

2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agrofit. Sistemas de Agrotóxicos Fitossanitários. Disponível em: http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons [Accessed Feb 15, 2019].
- Ali, U.; Syed, J. H.; Malik, R. N.; Katsoyiannis, A.; Li, J.; Zhang, G.; Jones, K. C. 2014. Organochlorine pesticides (OCPs) in South Asian region: A review. *Science of Total Environment* 476-477: 705-7017.
- Baird, D. J.; Van der Brink, P. J. 2007. Using biological traits to predict species sensitivity to toxic substances. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 64(2): 296-301.
- Bal, R.; Turk, G.; Tuzcu, M.; Yilmaz, O.; Kuloglu, T. 2012. Assessment of imidacloprid toxicity on reproductive organ system of adult male rats. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 47: 334-344.
- Barbash, J.E., 2007. The geochemistry of pesticides. *Treatise on Geochemistry* 9: 1-43.
- Barriuso, E.; Houot, S.; Serra-Wittling, C. 1997. Influence of Compost Addition to Soil on the Behaviour of Herbicides. *Pesticides Science* 49: 65-75.
- Barriuso, E.; Baer, U.; Calvet, R. 1992. Dissolved organic matter and adsorption-desorption of dimefuron, atrazine, and carbetamide by soils. *Journal of Environment Quality* 21: 359–367.
- Bass, C.; Field, L. M. 2018. Quick guide neonicotinoids. *Current Biology*, 28: 772– 773.
- Benoit, P.; Barriuso, E.; Houot, S.; Calvet, R. 1996. Influence of the nature of soil organic matter on the sorption-desorption of 4-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol and the herbicide 2,4-dichlorophen-oxyacetic acid (2,4-D). *European Journal of Soil Science*, 47: 567–578.
- Bizerra, P. F. V. 2018. Mecanismos de toxicidade do inseticida imidacloprido no fígado de rato. 86p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Animal) – Universidade Estadual Paulista – Dracena/SP.
- Blum W. E. H. 2006. Soil resources - the basis of human society and the environment. *Bodenkultur* 57, 197–202.
- Bondeau, A.; Smith, C. M.; Zaehle, S.; Schapfhoff, S.; Lucht, W.; Cramer, W. (2007). Modelling the role of agriculture for the 20th century global terrestrial carbon balance. *Global Change Biology* 13, 679–706.
- Bonmatin, J. M.; Giorio, C.; Girolami, V.; Goulson. D.; Kreutzweiser, D. P.; Krupke, C.; Liess, M.; Long, E.; Marzaro, M.; Mitchell, E. A.; Noome, D. A.; Simon-Delso, N.; Tapparo, A. 2015. Environmental fate and exposure; neonicotinoids and fipronil. *Environmental Science and Pollution Research*, 22: 35–67.
- Buch, A. C.; Brown, G. G.; Correia, M. E. F.; Lourençato, L. F.; Silva-Filho, E. V. 2017. Ecotoxicology of mercury in tropical forest soils: Impact on earthworms. *Science of Total Environment*, 589: 222-231.
- Chaabane, H.; Vulliet, E.; Calvayrac, C.; Coste, C. M.; Cooper, J. F. 2008. Behaviour of sulcotrione and mesotriona in two soils. *Pest Management Science*, 64(1): 86-93.

Chen, X.; Li, W.; Wu, Q.; Chen, W.; Han, L. 2012. Dissipation and residues of the herbicide mesotriona in maize and soil in open field. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 88 (5): 772-775.

Chen G.; Lin C.; Chen L.; Yang H. 2010. Effect of size-fractionation dissolved organic matter on the mobility of prometryne in soil. *Chemosphere* 79: 1046–1055

Christoffoleti, P.J.; López-Ovejero, R.F.; Damin, V.; Carvalho, S.J.P.; Nicolai, M. 2008. Comportamento dos herbicidas aplicados ao solo na cultura da cana-de-açúcar. Piracicaba: CP 2, 85 p.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Boletim de Monitoramento Verão Janeiro/2019. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos/monitoramento-agricola> [Accessed Fev 15, 2019].

Conti, E. 2017. Ecotoxicological Evaluation of *Parallelomorphus laevigatus* (Coleoptera, Carabidae) as a Useful Bioindicator of Soil Metal Pollution. *Advanced Techniques in Biology & Medicine*, 5(3).

Costa, C. R.; Olivi, P.; Botta, C. M.; Espindola, E. L. 2008. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. *Química Nova* 31(7): 1820-1830.

Crosby, E. B.; Bailey, J. M.; Oliveri, A. N.; Levin, E. D. 2015. Neurobehavioral impairments caused by developmental imidacloprid exposure in zebrafish. *Neurotoxicology and Teratology*, 49: 81-90.

Dittbrenner, N.; Schmitt, H.; Copewiez, Y. 2011. Sensitivity of *Eisenia fetida* in comparison to *Aporrectodea caliginosa* and *Lumbricus terrestris* after imidacloprid exposure. Body mass change and histopathology. *Journal of Soils and Sediments*, 11: 1000-1010.

Duke S. 2015. Perspectives on transgenic, herbicide-resistant crops in the United States almost 20 years after introduction. *Pest Management Science*, 71: 652–7.

Duo, L.; Zhang, C.; Zhao, S. 2019. Ecotoxicological responses of the earthworm *Eisenia fetida* to EDTA addition under turfgrass growing conditions. *Chemosphere*, 220: 56-60.

Duro, P. N.; Teixeira, J. G.; Pinto, A. P. 2013. Desenvolvimento de métodos eletroquímicos para quantificação de neonicotinoides em amostras de água contaminadas. 82p. Dissertação (Mestrado em Análises Químicas Ambientais) - Universidade de Évora. – Évora/Portugal.

Ganchev, D. H.; Marinov, M. N.; Stoyanov, N. M. 2016. toxicity research of some spirohydantoin derivatives towards *Lumbricus terrestris*. *Journal scientific and applied research*, 10: 30-38.

Gao, H.; Zepp, R. G. 1998. Factors Influencing Photoreactions of Dissolved Organic Matter in a Coastal River of the Southeastern United States. *Environmental Science e Technology* 31(19): 2940-2946.

Godoy, A. A.; Kummrow, F.; Pamplin, P. A. Z. 2015. Ecotoxicological evaluation of propranolol hydrochloride and losartan potassium to *Lemna minor* L. (1753) individually and in binary mixtures. *Ecotoxicology*, 24(5): 1112-1123.

- Graham, E. B.; Knelman, J. E.; Schindlbacher, A.; Siciliano, S.; Breulmann, M.; Yannarell, A. 2016. Microbes as engines of ecosystem function: when does community structure enhance predictions of ecosystem processes? *Frontiers in Microbiology* 7: 214.
- Gutiérrez-Ginés, M. J.; Pastor, J.; Hernandez, A. J. 2015. Heavy Metals in Native Mediterranean Grassland Species Growing at Abandoned Mine Sites: Ecotoxicological Assessment and Phytoremediation of Polluted Soils. *Heavy Metal Contamination of Soils*, 44: 159-178.
- Hugie, J. A.; Bollero, G. A.; Tranel, P. J.; Riechers, D. 2008. Defining the rate requirements for synergism between mesotriona and atrazine in redroot pigweed (*Amaranthus retroflexus*). *Weed Science*, 56: 265–270.
- Huo S. L.; Xi B. D.; Yu H. C.; He L. S.; Fan S. L.; Liu H. L. 2008. Characteristics of dissolved organic matter (DOM) in leachate with different landfill ages. *Journal of Environment Sci-Chinese* 20: 492–498
- 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/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#boletinsanuais> [Accessed Fev 14, 2019].
- IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção Agrícola – Lavoura Temporária. 2017. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/go/rio-verde/pesquisa/14/10193> [Accessed Fev 16, 2019].
- IMB. Instituto Mauro Borges de Estatística e Estudos Socioeconômicos. PAM – Produção Agrícola Municipal. 2017. Disponível em http://www.imb.go.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=1397:produ%C3%A7%C3%A3o-agr%C3%ADcola-municipal-2017&catid=209&Itemid=284 [Accessed Fev 14, 2019].
- Iturburu, F. G.; Zomisch, M.; Panzeri, A. M.; Crupkin, A. C.; Contardo-Jara, V.; Pflugmacher, S.; Menone, M. L. 2016. Uptake, distribution in different tissues, and genotoxicity of imidacloprid in the freshwater fish *Australoheros facetus*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 36(3): 699-708.
- IUPAC. União Internacional de Química Pura e Aplicada. 2019. Pesticide Properties Database. Disponível em: <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/> [Accessed Fev 12, 2019].
- Jeschke, P.; Nauen, R.; Schindler, M.; Elbert, A. 2011. Overview of the Status and Global Strategy for Neonicotinoids. *Journal of agricultural and food chemistry*, 59: 2897–2908.
- Joern, B.; Lohman, B. 1994. *Pesticides and the environment*. West Lafayette, IN: Cooperative Extension Service Purdue University West Lafayette.
- Kapanen, A.; Itävaara, M. 2001. Ecotoxicity Tests for Compost Applications. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 49: 1-16.
- Kaundun, S. S.; Hutchings, S. J.; Dale, R. P.; Howell, A.; Morris, J. A.; Kramer, V. C.; Shivrain, V. K.; Mcindoe, E. 2017. Mechanism of resistance to mesotriona in an *Amaranthus tuberculatus* population from Nebraska, USA. *Plos one*, 12 (6): <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0180095>.

- Kobashi, K.; Harada, T.; Adashi, Y.; Mori, M.; Ihara, M.; Haiasaka, D. 2017. Comparative ecotoxicity of imidacloprid and dinotefuran to aquatic insects in rice mesocosms. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 138: 122-129.
- Koskinen, W. C.; Harper, S. S. 1990. The retention process: mechanisms. In: Cheng, H. H. et al. (Eds.). *Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling*. 51-78.
- Lavelle, P.; Decaens, T.; Aubert, M.; Barot, S.; Blouin, M.; Bureau, F.; Margerie, P.; Mora, P.; Rossi, J. P. 2006. Soil invertebrates and ecosystem services. *European Journal of Soil Biology*, 42: S3-S15.
- 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.
- Lewis, S. E.; Silburn, D. M.; Kookana, R. S.; Shaw, M. 2016. Pesticide Behavior, Fate, and Effects in the Tropics: An Overview of the Current State of Knowledge. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 64(20): 3917-3924.
- Li, Y.L.; He, W.; Liu, W.X.; Kong, X.Z.; Yang, B.; Yang, C. 2015. Influences of binding to dissolved organic matter on hydrophobic organic compounds in a multi-contaminant system: Coefficients, mechanisms and ecological risks. *Environmental Pollution* 206: 461-468.
- Lima e Silva, C.; Brennan, N.; Brouwer, J. M.; Commandeur, D.; Verweij, R. A.; Gestel, C. A. M. V. 2017. Comparative toxicity of imidacloprid and thiacloprid to different species of soil invertebrates. *Ecotoxicology*, 26: 555-564.
- Lonare, M.; Kumar, M.; Raut, S.; Badgular, P.; Doltade, S.; Telang, A. 2014. Evaluation of imidacloprid-induced neurotoxicity in male rats: A protective effect of curcumin. *Neurochemistry International*, 78: 122-129.
- Looser, R.; Froescheis, O.; Cailliet, G.M.; Jarman, W.M.; Ballschmiter, K. 2000. The deep-sea as a final global sink of semivolatile persistent organic pollutants? Part II: organochlorine pesticides in surface and deep-sea dwelling fish of the north and South Atlantic and the Monterey Bay canyon (California). *Chemosphere* 40 (6): 661-670.
- Loureiro, S.; Svendsen, C.; Ferreira, A. L. G.; Pinheiro, C.; Ribeiro, F.; Soares, A. M. V. M. 2010. Toxicity of three binary mixtures to *Daphnia magna*: comparing chemical modes of action and deviations from conceptual models. *Environmental Toxicology Chemistry* 29 (8) 1716-1726.
- Ma H. Z.; Allen H. E.; Yin Y. J. 2001. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent. *Water Research* 35: 985-996.
- Mahapatra, B.; Adak, T.; Patil, N. K. B.; Pandi, G. P.; Gowda, G. B.; Jambhulkar, N. N.; Yadav, M. K.; Panneerselvam, P.; Kumar, U.; Munda, S.; Jena, M. 2017. Imidacloprid application changes microbial dynamics and enzymes in rice soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 144: 123-130.
- Mansano, A. S. 2016. Efeitos dos agrotóxicos diuron e carbofuran, isolados e em mistura, sobre organismos aquáticos e avaliação de risco ecológico. 262p Tese (Doutorado em Ecologia e Recursos Naturais) – Universidade Federal de São Carlos – São Carlos/SP.

- Martins, G. L. 2014. Determinação de resíduos de pesticidas em solos de lavoura de arroz irrigado empregando QuEChERS modificado e LC/MS. 149 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Santa Maria – RS.
- Matringe M.; Sailland A.; Pelissier B.; Rolland A.; Zink O. 2005. p-Hydroxyphenylpyruvate dioxygenase inhibitor-resistant plants. *Pest Management Science* 61(3): 269–76.
- Mendes, K. F.; Alonso, F. G.; Mertens, T. B.; Inoue, M.; Oliveira, M. G.; Tornisielo, V. L. 2019. Aminocyclopyrachlor and mesotriona sorption–desorption in municipal sewage sludge-amended soil. *Bragantia Epub* January 17.
- Mendes, K. F.; Hall K. E.; Takeshita, V.; Rossi, M. L.; Tornisielo, V. L. 2018. Animal bonechar increases sorption and decreases leaching potential of aminocyclopyrachlor and mesotriona in a tropical soil. *Geoderma* 316: 11-18.
- Mendes, K. F.; dos Reis, M. R.; Inoue, m. H.; Pimpinato, R. F.; Tornisielo, V. L. 2016. Sorption and desorption of mesotriona alone and mixed with S-metolachlor + terbuthylazine in Brazilian soils. *Geoderma* 280: 22-38.
- Mendes, K. F.; Reis, M. R.; Dias, A. C. R.; Formiga, J. A.; Christoffoleti, P. J.; Tornisielo, V. L. 2014. A proposal to standardize herbicide sorption coefficients in Brazilian tropical soils compared to temperate soils. *Journal of Food, Agricultural and Environment* 12: 424-433.
- Milan, M.; Ferrero, A.; Fogliatto, S.; Piano, S.; Vidotto, F. 2015. Leaching of S-metolachlor, terbuthylazine, desethylterbuthylazine, mesotriona, flufenacet, isoxaflutole, and diketonitrile in field lysimeters as affected by the time elapsed between spraying and first leaching event. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 50 (12): 851–861.
- Mitchell, G., Bartlett, D.W., Fraser, T.E.M., Hawkes, T.R., Holt, D.C., Townson, J.K., Wichert, R.A., 2001. Mesotriona: a new selective herbicide for use in maize. *Pest Management Science* 57: 120–128.
- Morrissey, C. A.; Mineau, P.; Devries, J. H.; Sánchez-Bayo, F.; Liess, M.; Cavallaro, M. C.; Liber, K. 2015. Neonicotinoid contamination of global surface waters and associated risk to aquatic invertebrates: A review. *Environmental International*, 74: 291-303.
- Niemeyer, J. C.; Santos, M. M.; Nogueira, M. A.; Carvalho, G. M.; Ribeiro, R.; Silva, E. M.; Souza, J. P. 2010. Environmental risk assessment of a metal-contaminated area in the Tropics. Tier I: screening phase. *Journal of Soils and Sediments*, 10(8): 1557-1571.
- Nortox. Imidacloprid. 2017. Disponível em: < <http://www.nortox.com.br/wp-content/uploads/2017/05/Norton-Bula-VER-07-03.08.2017.pdf> >. [Accessed Feb 16, 2019].
- 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.; Brighenti, A. M. 2011. Comportamento dos herbicidas no ambiente. *Biologia e Manejo de Plantas Daninhas* 11: 263-304.

Pignati, W. A.; Lima, F. A. N. S.; Lara, S. S.; Correa, M. L. M.; Barbosa, J. R.; Leão, L. H. C.; Pignati, M. G. 2017. Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde. *Ciência e Saúde Coletiva*, 22: 3281-3293.

Prata, F.; Lavorenti, A.; Regitano, J. B.; Tornisielo, V. L. 2003. Degradação e sorção de ametrina em dois solos com aplicação de vinhaça. *Pesquisa Agropecuária Brasileira* 36: 975-981.

Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos (PARA), 2016. Disponível em < http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/0/Relat%C3%B3rio+PARA+2013-2015_VERS%C3%83O-FINAL.pdf/494cd7c5-5408-4e6a-b0e5-5098cbf759f8 > [Accessed Fev 12, 2019].

Regitano, J.B. 2002. Sorção-dessorção do fungicida clorotalonil em solos com diferentes teores de matéria orgânica. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* 26: 267-274.

Renaud, M.; Akeju, T.; Natal-da-luz, T.; Leston, S.; Rosa, J.; Ramos, F.; Sousa, J. P.; Azevedo-Pereira, H. M. V .S. 2018. Effects of the neonicotinoids acetamiprid and thiacloprid in their commercial formulations on soil fauna. *Chemosphere*, 194: 85-93.

Ribeiro, L. V. 2016. Contribuição ao estudo do extrato pirolenhoso no ambiente: ecotoxicologia, histopalogia e análise de parâmetros espermáticos em *Eisenia andrei*. 89p. Dissertação (Mestrado em Sistemas de Produção Agrícola Familiar) – Universidade Federal de Pelotas – Pelotas/RS.

Rodríguez-Liébana, J. A.; Mingorance, M. D.; Pena, A.; 2018. Thiacloprid adsorption and leaching in soil: Effect of the composition of irrigation solutions. *Science of Total Environment* 610: 367-376.

Rodrigues, I. A. 2016. Sorção-dessorção e mineralização de pesticidas classificados como prioritários em solos do município de Rio Verde, Goiás. 88p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Instituto Federal Goiano (IFGoiano)– Rio Verde/GO.

Rombke, J.; Schmelz, R. M.; Pelosi, C. 2017. Effects of Organic Pesticides on Enchytraeids (Oligochaeta) in Agroecosystems: Laboratory and Higher-Tier Tests. *Frontiers in Environmental Science*, 5: 20.

Sánchez-Bayo, F.; Goka, K. 2014. Pesticide Residues and Bees – A Risk Assessment. *Plos One*, 9(4). doi:10.1371/journal.pone.0094482

Sánchez-Bayo, F. 2011. Impacts of Agricultural Pesticides on Terrestrial Ecosystems. *Ecological Impact of Toxic Chemicals*, 63-87.

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.

Shaner, D.; Brunk, G.; Nissen, S.; Westra, P.; Chen, W. 2012. Role of soil sorption and microbial degradation on dissipation of mesotriona in plant-available soil water. *Journal of Environmental Quality*, 41(1): 170-178.

Schwarzenbach, R. P.; Gschwend, P. M., Imboden, D. M. Environmental organic chemistry. J. Wiley & Sons, 681p, 1993.

Sharma, B.M., Bharat, G.K., Tayal, S., Nizzetto, L., Čupr, P., Thorjörn, L. 2014. Environment and human exposure to persistent organic pollutants (POPs) in India: a systematic review of recent and historical data. *Environment International* 66: 48–64.

Si, F.; Zou, R.; Jiao, S.; Qiao, X.; Guo, Y.; Zhu, G. 2018. Inner filter effect-based homogeneous immunoassay for rapid detection of imidacloprid residue in environmental and food samples. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148: 862-868.

Silva, J. M.; Silva, L. M. M. M.; Guedes, E. L F.; Santos, T. M. C.; Oliveira, J. U. L.; Santos, J. M. S. M.; Vigoderis, R. B. Use of *Eisenia andrei* as Bioindicator of Soil Toxicity of Agrochemicals. *International Journal of Agriculture Innovations and Research*, 6(5): 160-163.

Smalling, K.L.; Fellers, G.M.; Kleeman, P.M.; Kuivila, K.M. 2013. Accumulation of pesticides in pacific chorus frogs (*Pseudacris regilla*) from California's Sierra Nevada Mountains, USA. *Environment Toxicology and Chemistry* 32 (9) :2026–2034.

Stivaktakis, P. D.; Kavvalakis, M. P.; Tzatzarakis, M. N.; Alegakis, A. K.; Panagiotakis, M. N.; Fragkiadaki, P.; Vakonaki, E.; Hayes, W. A.; Rakitskii, V. N.; Tsatsakis, A. M. 2016. Long-term exposure of rabbits to imidacloprid as quantified in blood induces genotoxic effect. *Chemosphere*, 149: 108-113.

Terekhova, V. A. 2011. Soil Bioassay: Problems and Approaches. *Eurasian Soil Science*, 44:173-179.

Tian, B. B.; Zhou, J. H.; Xie, F.; Guo, Q. N.; Zhang, A. P.; Wang, X. Q.; Yu, Q. Q.; Li, N.; Yang, H. 2019. Impact of surfactant and dissolved organic matter on uptake of atrazine in maize and its mobility in soil. *Journal of Soils and Sediments* 19: 599-608.

Tomizawa, M.; LEE, D. L.; Casida, J. E. 2005. Neonicotinoid insecticide toxicology: mechanisms of selective action. *Annual Review of Pharmacology and Toxicology*, 45: 247–268.

Wang, X.; Zhu, J.; Peng, Q.; Wang, Y.; Ge, J.; Yang, G.; Wang, X.; Cai, L.; Shen, W. 2019. Multi-level ecotoxicological effects of imidacloprid on earthworm (*Eisenia fetida*). *Chemosphere*, 219: 923-932.

Wang, K.; Zhand, M.; Huang, Y.; Yang, Z.; Su, S.; Chen, M.; Characterisation of imidacloprid resistance in the bird cherry-oat aphid, *Rhopalosiphum padi*, a serious pest on wheat crops. *Pest Management Science*, 74: 1457-1465.

Wang, Y.; Chen, C.; Qian, Y.; Zhao, X.; Wang, Q.; Kong, X. 2015. Toxicity of mixtures of λ -cyhalothrin, imidacloprid and cadmium on the earthworm *Eisenia fetida* by combination index (CI)-isobologram method. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 111: 242-247.

Xia, X.; Xia. X.; Huo, W.; Dong, H.; Zhang, L.; Chang, Z. 2016. Toxic effects of imidacloprid on adult loach (*Misgurnus anguillicaudatus*). *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 45: 132-139.

Yadav, I. C.; Devi, N. L.; Syed, J. H.; Cheng, Z.; Li, J.; Zhang, G.; Jones, K. C. 2015. Current status of persistent organic pesticides residues in air, water, and soil, and their possible effect on neighboring countries: A comprehensive review of India. *Science of Total Environment* 511: 123-137.

Yang, Y.; Owino, A. A.; Gao, Y.; Yan, X.; Xu, C.; Wang, J. 2016. Occurrence, composition and risk assessment of antibiotics in soils from Kenya, Africa. *Ecotoxicology* 25(6): 1194-1201.

Zanardi, O. Z.; Bordini, G. P.; Franco, A. A.; Jacob, C. R. O.; Yamamoto, P. T. 2017. Sublethal effects of pyrethroid and neonicotinoid insecticides on *Iphiseiodes zuluagai* Denmark and Muma (Mesostigmata: Phytoseiidae). *Ecotoxicology*, 26(9): 1188-1198.

Zortea, T.; Reis, T. R.; Serafini, S.; Sousa, J. P.; Silva, A. S.; Baretta, D. 2018. Ecotoxicological effect of fipronil and its metabolites on *Folsomia candida* in tropical soils. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 62: 203-209.

Zsolnay, A. 2003. Dissolved organic matter: artefacts, definitions, and functions. *Geoderma* 113: 187-209.

OBJETIVOS

Geral

- Avaliar, por meio de ensaios laboratoriais, o comportamento e os efeitos ecotoxicológicos de pesticidas em solos representativos do Cerrado.

Específicos

- Caracterizar amostras de um Neossolo Quartzarênico em diferentes profundidades (0-10, 10-20 e 20-30 cm), com aplicações de 0, 1, 5 e 12 anos de dejetos líquidos de suíno.
- Avaliar a sorção, dessorção e lixiviação de mesotriona em um Neossolo Quartzarênico com histórico variado de aplicação de dejetos líquidos de suíno, e em um Neossolo Quartzarênico sem histórico de aplicação, correlacionando com as propriedades físicas e químicas desses solos.
- Avaliar o impacto do inseticida imidacloprido na reprodução de colêmbolos em dois solos com texturas contrastantes (Latosolo Vermelho distroférico, com textura argilosa e Neossolo Quartzarênico órtico típico, de textura arenosa).
- Avaliar o comportamento de fuga de colêmbolos e minhocas quando expostos ao inseticida imidacloprido em dois solos com texturas contrastantes.

CAPÍTULO I

(Normas de acordo com a revista Scientia Agricola)

SORÇÃO/DESSORÇÃO E MOBILIDADE DE MESOTRIONA EM NEOSSOLO QUARTZARÊNICO COM HISTÓRICO DE USO DE DEJETO LÍQUIDO DE SUÍNO

RESUMO: O comportamento de herbicidas no solo é fortemente influenciado pelas características químicas e físicas deste, bem como pelas condições climáticas. O teor de matéria orgânica tem papel importante na dinâmica dos herbicidas no solo. Objetivou-se neste estudo avaliar a cinética de sorção-dessorção e a lixiviação do herbicida mesotriona em um Neossolo Quartzarênico com diferentes históricos de uso de dejetos líquidos de suínos: sem aplicação e com 1, 5 e 12 anos de aplicação, em três profundidades (0-10, 10-20 e 20-30 cm). Os valores de K_f para a sorção variaram de 0,08 a 3,14, sendo que os maiores valores foram encontrados nos tratamentos com 1 ano de aplicação de dejetos líquidos de suínos (DLS). Quanto a dessorção, os valores de K_f variaram de 1,28 a 5,26. A maior lixiviação ocorreu no solo sem adição de DLS, em que 13,43% do herbicida aplicado foi lixiviado ao longo da coluna, evidenciando que a mesotriona possui potencial de lixiviação. No solo com 1 ano de aplicação de DLS, ocorreu a menor lixiviação de mesotriona. O pH do solo foi fator determinante no comportamento da mesotriona, sendo que a adição de DLS favoreceu a sorção do herbicida, diminuindo sua mobilidade.

Palavras-Chave: Herbicida, retenção, lixiviação, coeficientes de sorção

ABSTRACT: The herbicides behavior in the soil is strongly influenced by its chemical and physical characteristics of this, as well as by the climatic conditions. The organic matter content plays an important role in the herbicide dynamics in the soil. The objective of this study was to evaluate the sorption-desorption kinetics and the leaching of the mesotrione herbicide in a soil classified as Quartzarenic Neosol with different histories of liquid swine manure (LSM) use: no application and 1, 5 and 12 years of application, at three depths (0-10, 10-20 and 20-30 cm). The sorption K_f values ranged from 0.08 to 3.14, and the highest values were found in the treatments with 1 year of LSM application.

For desorption, K_f values ranged from 1.28 to 5.26. The highest leaching occurred in the soil without LSM addition, where 13.43% of the applied herbicide leached along the column, showing that mesotrione has leaching potential. In the soil with 1 year of LSM application, the lowest mesotrione leaching occurred. Soil pH was a determinant factor in the mesotrione behavior, and the LSM addition favored mesotrione sorption, reducing its mobility.

Keywords: Herbicide, retention, leaching, sorption coefficients

1.1. INTRODUÇÃO

O comportamento ambiental de herbicidas é determinado pelas interações ocorridas na interface herbicida-solo (MENDES *et al.*, 2018). A sorção e a lixiviação de herbicidas são influenciadas pelas suas propriedades físico-químicas, bem como pelas propriedades do solo (HALL *et al.*, 2015). As condições climáticas também podem influenciar fortemente a sorção e a lixiviação de herbicidas (LANGENBACH *et al.*, 2001). Quando comparados aos solos sob clima temperado, menos intemperizados, solos sob condições tropicais tipicamente apresentam menores teores de matéria orgânica, baixo pH e altos níveis de alumínio e óxidos de ferro, (OLIVEIRA *et al.*, 2011, HALL *et al.*, 2015).

A adição de compostos orgânicos é prática comum para enriquecer solos com baixos teores de matéria orgânica, também aumentando a estabilidade de solos tropicais (GAONKAR *et al.*, 2019). Além disso, o aumento do teor de matéria orgânica nos solos pode provocar mudanças na degradação e movimentação de pesticidas, dependendo do tipo de composto e os seus efeitos sobre a atividade microbiana do solo (PAN *et al.*, 2008). Diversos estudos foram realizados para investigar as interações entre a matéria orgânica e pesticidas (SMERNIK *et al.*, 2015; WU *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2018). Wang *et al.*, (2017), avaliando o impacto da adição de matéria orgânica dissolvida (MOD) na sorção de atrazina, observou que a MOD desempenhou papel crucial no aumento da retenção do herbicida.

A aplicação de dejetos líquidos de suíno (DLS) em áreas cultivadas como fonte orgânica de nutrientes, tem sido a alternativa mais comumente utilizada pelos produtores para o descarte dos dejetos gerados pela suinocultura. Todavia, essa aplicação é feita, na maioria das vezes, de maneira desordenada, podendo causar impactos nos atributos químicos do solo e, conseqüentemente, no comportamento de pesticidas nos solos em que houve aplicações de DLS.

Mesotriona (2- [4- (methylsulfonyl) -2-nitro-benzoil] -cylohexane-1,3-dione) é um herbicida tricetona (MITCHEL, *et al.*, 2001; BEAUDEGNIES *et al.*, 2009; MENDES *et al.*, 2016), utilizado em pré e pós-emergência, e permite controlar amplo espectro de plantas daninhas (CARLES, *et al.*, 2017). A mesotriona é um ácido fraco, com uma constante de dissociação (pKa) de 3,12 a 20°C. Devido a esta acidez fraca, seu grau de ionização é dependente do pH, resultando em dependência do pH para a solubilidade em água do composto.

Por ser um ácido fraco, a sorção da mesotriona envolve os minerais do solo e os constituintes orgânicos, incluindo os ácidos fúlvicos, em que as moléculas do herbicida são retidas por meio de mecanismos que envolvem ligações covalentes, ligação iônica, pontes de hidrogênio, forças de van der Waals e interações hidrofóbicas (LAVORENTI *et al.*, 2003; PETER *et al.*, 2016). No entanto, as interações entre o herbicida e fração coloidal do solo são fracas, correlacionando-se negativamente com o pH do solo, resultando em dessorção e maior potencial de lixiviação de mesotriona com o aumento do pH (ALEKSEEVA *et al.*, 2014).

O objetivo deste estudo foi avaliar a sorção, dessorção e lixiviação do herbicida mesotriona aplicado em um Neossolo Quartzarênico com histórico variado de uso de dejetos líquido de suíno (0, 1, 5 e 12 anos).

1.2. MATERIAL E MÉTODOS

1.2.1. Fracionamento e caracterização do solo

Amostras de solo não tratadas com o herbicida mesotriona nos últimos dois anos foram coletadas no município de Rio Verde – GO, em área com histórico de aplicação de dejetos líquido de suíno (DLS). A caracterização química do dejetos líquido de suíno, coletado antes da aplicação no solo, é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1: Caracterização química do dejetos líquido de suíno:

pH	N	P	K	S	Ca	Mg	Cu
-	g L ⁻¹				mg L ⁻¹		
8,13	0,7	0,05	1,8	0,4	5,3	0,81	32
Fe	Mn	Zn	MO	Densidade	Matéria Seca		
mg L ⁻¹			g L ⁻¹	g cm ³	%		
65	49	72	991	1,03	0,55		

Foram utilizados quatro tratamentos, T0 (Solo controle, sem aplicação de DLS), T1 (Solo com aplicação de DLS à 1 ano), T2 (Solo com aplicação de DLS a 5 anos) e T3

(Solo com aplicação de DLS a 12 anos), sendo que em cada um dos tratamentos as amostras foram coletadas em três profundidades (0-10, 10-20 e 20-30 cm), totalizando 12 amostras de solo (Tabela 2), 03 por tratamento. Após a coleta, as amostras foram secas ao ar e peneiradas em malha de 2,0 mm, armazenadas a temperatura ambiente.

Tabela 2: Nomenclatura e especificações dos solos utilizados para estudo.

Solo	Profundidade	Histórico de uso de DLS
T0P1	00 – 10	Sem aplicação
T1P1	00 – 10	01 ano
T2P1	00 – 10	05 anos
T3P1	00 – 10	12 anos
T0P2	10 – 20	Sem aplicação
T1P2	10 – 20	01 ano
T2P2	10 – 20	05 anos
T3P2	10 – 20	12 anos
T0P3	20 – 30	Sem aplicação
T1P3	20 – 30	01 ano
T2P3	20 – 30	05 anos
T3P3	20 – 30	12 anos

As propriedades físico-químicas das amostras de solo são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Caracterização química e física dos solos.

Solo	pH	P	K	Ca	Mg	CTC	MO	Argila	Silte	Areia
	CaCl ₂	----- mg dm ⁻³ -----		----- cmolc dm ⁻³ -----			g dm ⁻³	----- Textura (%) -----		
T0P1	5,87	71,8	115	1,6	0,4	4,6	18,9	9	2	89
T1P1	4,66	13,1	151	0,4	0,2	4,8	19,6	9	2	89
T2P1	4,86	63	136	1,2	0,3	6,5	27,4	9	2	89
T3P1	4,98	53,6	126	1,1	0,3	5,3	21,1	9	2	89
T0P2	6,04	75,9	63	1,5	0,4	4,1	7,6	9	2	89
T1P2	4,57	9,2	197	0,4	0,1	6,1	13,1	11	2	87
T2P2	4,64	61	126	0,9	0,2	4,6	17,5	9	2	89
T3P2	4,86	54,5	181	0,7	0,2	4,7	12,6	9	2	89
T0P3	6,03	64,3	44	1,1	0,4	3,2	2,6	9	2	89
T1P3	4,38	7,7	138	0,3	0,1	5,0	7,6	11	2	87
T2P3	4,56	70,4	198	0,8	0,1	5,3	9,8	9	2	89
T3P3	4,64	44,7	161	0,6	0,2	4,8	6,5	9	2	89

1.2.2. Herbicida mesotriona

As soluções estoque (20 mL) foram preparadas utilizando padrão analítico não radiomarcado de mesotriona (150 g ha⁻¹), com pureza de 99,9% (Sigma Aldrich, Saint Louis, EUA). O padrão analítico ¹⁴C-mesotriona (Izotop, Budapeste, Hungria) apresentou 98,4% de pureza radioquímica e 3,45 MBq mg⁻¹ de atividade específica. Na Figura 1 é apresentada a fórmula estrutural da molécula radiomarcada.

Padrões radiomarcados e não radiomarcados foram cuidadosamente misturados em 0,01 mol L⁻¹ CaCl₂. As soluções de trabalho tinham concentrações de 1,25, 2,50, 5,00, 7,50 e 10,00 mg L⁻¹, e continham, respectivamente, 0,26, 0,89, 2,14, 3,38 e 4,63 MBq L⁻¹ de atividade de mesotriona.

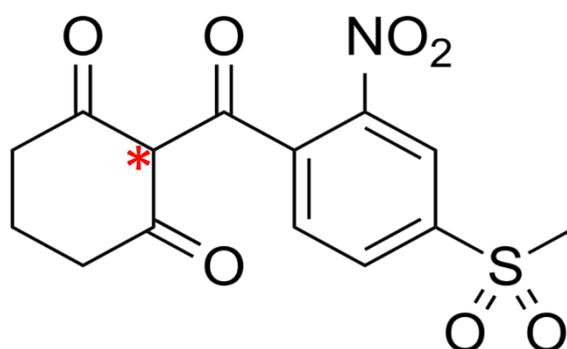


Figura 1 – Fórmula estrutural do herbicida mesotriona radiomarcado.

1.2.3. Experimento de sorção-dessorção de mesotriona

Os experimentos de sorção-dessorção e lixiviação do herbicida ¹⁴C-mesotriona foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia do Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo, Piracicaba, São Paulo, Brasil. A metodologia utilizada neste estudo seguiu as diretrizes da Organização para a Cooperação Econômica e Desenvolvimento (OCDE, 2000).

O experimento de sorção-dessorção foi instalado utilizando delineamento inteiramente ao acaso, sob arranjo fatorial de quatro tipos de solo (históricos de aplicação de DLS), três profundidades (0-10, 10-20 e 20-30 cm) e cinco concentrações (1,25, 2,50, 5,00, 7,50 e 10,00 mg L⁻¹), utilizando duas repetições. Cada unidade experimental consistiu de um tubo de Teflon de 50 mL com uma tampa de rosca. Em cada tubo foram adicionados 10 g de solo, juntamente com 10 mL de cloreto de cálcio (CaCl₂) 0,01 mol L⁻¹, resultando em uma razão solo:solução de 1:1 (m/v).

Inicialmente, alíquotas de 10 µL das soluções radiomarcadas foram transferidas, em duplicata, para frascos contendo 10 mL da solução de cintilação insta-gel plus, e a concentração inicial de ^{14}C -mesotriona foi determinada por contagem de cintilação líquida (CCL) com um contador Tri-Carb 2910 TR LSA (PerkinElmer).

Em duplicata, 10 mL das concentrações radiomarcadas de todas as soluções foram adicionadas aos tubos de Teflon contendo as amostras de solo. Os tubos foram agitados em uma mesa de agitação horizontal no escuro ($20 \pm 2^\circ \text{C}$) por 24 h (tempo determinado em experimentos preliminares) para atingir a concentração de equilíbrio (DYSON *et al.*, 2002; SHANER *et al.*, 2012). Posteriormente, os tubos foram centrifugados a 7000 rpm por 10 minutos, e alíquotas de 1 mL do sobrenadante de cada tubo foram transferidas em duplicatas para frascos de cintilação contendo 10 mL da solução de cintilação Insta-gel Plus e analisados por CCL para determinar a concentração da solução de ^{14}C -mesotriona. A quantidade sorvida do herbicida foi calculada pela diferença entre a concentração inicial e a concentração no sobrenadante após o equilíbrio.

Os experimentos de dessorção foram realizados imediatamente após a sorção, nas mesmas condições. Para isso, uma solução de CaCl_2 (10 mL, $0,01 \text{ mol L}^{-1}$) foi adicionada aos tubos de teflon contendo o solo e o herbicida radiomarcado sorvido do experimento de sorção. Os tubos foram agitados em uma mesa de agitação horizontal no escuro ($20 \pm 2^\circ \text{C}$) por 24 h para atingir a concentração de equilíbrio. Depois do reequilíbrio, os tubos foram centrifugados e alíquotas de 1 mL do sobrenadante foram pipetados em duplicata em frascos de cintilação contendo 10 mL de solução cintiladora e analisada por CCL. A quantidade dessorvida foi calculada como a diferença entre a radioatividade e o sobrenadante remanescente.

Para avaliar a possível aderência do material radiomarcado nas paredes dos tubos, foram utilizados dois controles: 1) tubos com solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e solo; e 2) tubos com a solução radiomarcada em todas as concentrações adicionadas ao tubo sem solo.

Os tubos de teflon com solo foram secos a 40°C por 48 horas. Posteriormente, as amostras de solo foram moídas e armazenadas em recipientes de plástico. Subamostras de cada solo foram pesadas em triplicata (0,2 g - base seca) e oxidadas utilizando oxidante biológico OX500 (R.J. Harvey Instrument Corporation) para determinar a quantidade de resíduos no solo que não foram extraídos. A concentração de ^{14}C -mesotriona foi determinada por CCL.

Os coeficientes de sorção K_f e $1/n$ foram calculados a partir da inclinação e interceptação da equação de Freundlich: $C_s = K_f \times C_e^{1/n}$; onde C_s é a concentração ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) de mesotriona sorvida no solo após o equilíbrio; K_f é a constante de equilíbrio de Freundlich ($\mu\text{mol}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$); C_e é a concentração de mesotriona ($\mu\text{mol L}^{-1}$) após o equilíbrio; e $1/n$ é o grau de linearidade da isoterma. O coeficiente de distribuição de sorção (K_d , L kg^{-1}), em que $K_d = C_s/C_e$, também foi calculado.

Os coeficientes de dessorção K_f e $1/n$ foram determinados de maneira semelhante aos coeficientes acima, utilizando gráfico da quantidade de substância química remanescente sorvida em cada etapa de dessorção (24 h) *versus* a concentração de equilíbrio. O valor do K_d de dessorção também foi calculado para comparação com o K_d de sorção.

O coeficiente de histerese (H) para as isotermas de sorção-dessorção foi calculado de acordo com a fórmula $H = (1/n_{\text{dessorção}})/(1/n_{\text{sorção}})$, onde $1/n_{\text{sorção}}$ e $1/n_{\text{dessorção}}$ são os declives de Freundlich obtidos para as isotermas de sorção e dessorção, respectivamente (BARRIUSO et al., 1994).

1.2.4. Lixiviação de mesotriona

1.2.4.1. Preparação das colunas de vidro com solo

Duas colunas de vidro de 50 cm de altura e 5 cm de diâmetro foram utilizadas para cada amostra de solo. A parte inferior das colunas foi preenchida com lã de quartzo, seguida por uma camada de areia de quartzo lavada antes de ser seca em estufa a 100°C. Posteriormente, as amostras de solo foram acondicionadas com altura de 30 cm, sendo que o preenchimento das colunas seguiu as mesmas profundidades coletadas. Assim, cada coluna foi composta pelas amostras de 0-10, 10-20 e 20-30 cm de profundidade de cada um dos tratamentos.

As colunas de solo foram colocadas dentro de uma proveta de 2,0 L e foram lentamente inundadas por cerca de 30 min com fluxo ascendente de solução de CaCl_2 0,01 mol L^{-1} . Posteriormente, as colunas foram removidas da proveta, instaladas num suporte e deixadas durante 2 horas para drenar a solução de CaCl_2 .

1.2.4.2. Aplicação e condução do experimento

O experimento de lixiviação foi realizado utilizando um delineamento inteiramente ao acaso, com duas repetições, que foram depois divididas em subparcelas 4 x 6, onde os tratamentos foram os diferentes tempos de aplicação de DLS, *versus* as 6 profundidades diferentes retiradas das colunas de vidro (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25 e 25-30 cm).

As soluções foram preparadas contendo mesotriona (não radiomarcada e radiomarcada) com CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. O padrão analítico de mesotriona (não radiomarcado) foi adicionado para atingir a dose máxima recomendada do ingrediente ativo para a cultura do milho (150 g ha^{-1}). Uma alíquota de $200 \mu\text{L}$ da solução herbicida foi aplicada diretamente no solo no topo de cada coluna.

Após a aplicação do herbicida, um fluxo de solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ a uma taxa de aproximadamente 8 mL h^{-1} foi adicionado por 48 horas, resultando em simulação total de aproximadamente 200 mm de lâmina d'água. Foram colocados Erlenmeyres na base inferior das colunas, para recolher o material lixiviado.

As 8, 16, 24, 32, 40 e 48 horas após a implantação do experimento, três alíquotas de 10 mL do material lixiviado foram recolhidas e adicionadas a 10 mL de solução cintiladora em gel, para análise em contador de cintilação líquida (CCL) com o contador Tri-Carb 2910 TR LSA (PerkinElmer).

Após 48 horas da aplicação do herbicida, as amostras de solo foram removidas das colunas por injeção de ar no topo da coluna para forçar a saída do solo, seguida de seis seções de tamanho igual (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25 e 25-30 cm). As amostras de solo foram secas ao ar, pesadas, maceradas e homogeneizadas. Três subamostras (0,2 g) de cada camada seca de solo foram biologicamente oxidadas no oxidante OX500 (R. J. Harvey Instrument Corporation) para determinação da radioatividade total.

Os resultados foram expressos em % da radioatividade encontrada na seção e em cada segmento da coluna, em relação à radioatividade inicialmente aplicada. A recuperação dos experimentos foi avaliada pela soma das porcentagens de ^{14}C -mesotriona encontradas em cada segmento de solo e no material lixiviado. A validação do experimento foi feita segundo as diretrizes da OECD (2002), em que a recuperação deve ficar entre 90 e 110% da radioatividade aplicada.

Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA). Quando significativas, as médias foram comparadas pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

1.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.3.1. Sorção da mesotriona

Os valores de K_d da mesotriona variaram de 0,12 a 4,08 L kg⁻¹ (Tabela 4). Os menores valores de K_d foram encontrados nos solos controle (T0), com valores variando entre 0,12 e 0,35 L kg⁻¹, sendo que estes solos possuem baixo teor de matéria orgânica (TOP1 = 1,89%, TOP2 = 0,76%, TOP3 = 0,26%), combinado ainda com altos valores de pH (TOP1 = 5,84, TOP2 = 6,04, TOP3 = 6,3), quando comparados aos outros tratamentos. Por outro lado, os maiores valores de K_d foram observados nos solos com aplicação de DLS por 1 ano (T1), em que os valores variaram de 3,29 a 4,08 L Kg⁻¹, sendo que estes solos possuem os menores valores de pH dentre os solos estudados (4,38 a 4,66). Os demais tratamentos apresentaram valores de K_d intermediários (Tabela 4). Mendes *et al.* (2017), trabalhando com solos brasileiros com diferentes texturas e valores de pH, encontraram valores de K_d para mesotriona variando de 0,08 a 5,05 L Kg⁻¹.

A adsorção de herbicidas ácidos em solos tropicais é amplamente dependente do tipo e quantidade de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio presentes (ROUCHAUD *et al.*, 2001). Os ânions podem ser adsorvidos em superfícies de óxidos e hidróxidos de alumínio e ferro. Estes óxidos exibem cargas de superfície dependentes do pH, sendo que o grau de carga positiva depende do pH do sistema (MOTT *et al.*, 1981). Um valor de pH abaixo do ponto de carga zero (PCZ) resulta em excesso de íons H⁺ acumulando na superfície do coloide, criando assim carga líquida positiva, propiciando a sorção do herbicida. A matéria orgânica do solo também possui essas mesmas características, sendo protonada ou aniônica de acordo com o pH do solo (STEVENSON, 1982; HAYES *et al.*, 2018).

A influência do pH do solo e da matéria orgânica tem sido observada em vários herbicidas classificados como ácidos fracos, com comportamento aniônico no solo. Marinho *et al.* (2018), avaliando a sorção dos herbicidas imazapic (pKa = 2,0) e imazethapyr (pKa = 2,1) em solos brasileiros, observaram valores de K_f de 2,52 e 2,72 mg¹⁻ⁿ kg⁻¹ Lⁿ, para imazethapyr e imazapic, respectivamente, em um Argissolo com pH de 5,2. Segundo esses autores, o pH e o CO do solo foram os principais preditores de sorção para estes herbicidas.

Alguns autores relatam que a sorção da mesotriona é influenciada principalmente pelo pH do solo e, em menor escala, pelos teores de carbono. Dyson *et al.* (2002) afirmam que quanto menores os valores de pH e maiores os teores de carbono, maior será

a retenção da mesotriona. Todavia, ainda não foi relatado qual a contribuição dos constituintes minerais na sorção de mesotriona, embora para a sulcotriona, um herbicida de caráter ácido fraco com estrutura molecular próxima a mesotriona, essa contribuição é considerada significativa (MARTINAZZO, *et al.*, 2011).

É importante ressaltar ainda que nas áreas de produção de grãos no Centro-Oeste brasileiro a calagem é uma prática de manejo essencial, sendo que a mesma adquire suma importância na dinâmica da mesotriona no solo, uma vez que a elevação do pH para valores próximos a 6,0 pode aumentar o risco de lixiviação e de contaminação de águas subterrâneas pela mesotriona e outros pesticidas com características semelhantes.

Tabela 4: Parâmetros de sorção para ^{14}C -mesotriona aplicado em solos com quatro tempos de aplicação de DLS, em três profundidades.

Solo	$K_f(\text{sorção})$ $\mu\text{mol}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$	$K_d(\text{sorção})$ L Kg^{-1}	$1/n(\text{sorção})$	R^2	pH
T0P1	0,29	0,35	0,87	0,9620	5,87
T1P1	3,14	3,49	0,95	0,9833	4,66
T2P1	1,12	1,54	0,84	0,9882	4,86
T3P1	1,09	1,25	0,92	0,9994	4,98
T0P2	0,08	0,13	0,47	0,9830	6,04
T1P2	1,93	3,29	0,79	0,9946	4,57
T2P2	0,74	1,29	0,70	0,9515	4,64
T3P2	0,60	0,87	0,77	0,9470	4,86
T0P3	0,08	0,12	0,65	0,9303	6,03
T1P3	2,80	4,08	0,86	0,9937	4,38
T2P3	0,92	1,40	0,78	0,9731	4,56
T3P3	0,70	1,16	0,72	0,9405	4,64

As equações de Freundlich descreveram adequadamente a sorção de mesotriona aplicada em todos os solos ($R^2 \geq 0,93$, Tabela 4). A equação de Freundlich geralmente é usada para demonstrar a adsorção sobre sólidos com superfície heterogênea e frequentemente se mostra superior aos outros modelos para adsorção de cátions e ânions pelos solos (MENDES *et al.*, 2016). Os valores de K_f não foram dependentes da concentração de mesotriona, apresentando comportamento semelhante aos valores de K_d . Além disso, os valores do coeficiente de linearidade dos ensaios de sorção ficaram próximos de 1,0 (Tabela 4), indicando a partição constante da mesotriona entre o adsorvente e a solução do solo nas faixas de concentração estudadas. Em geral, os valores

de K_f de sorção foram baixos, variando de $0,08 \mu\text{mol}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$ no tratamento sem aplicação de DLS, chegando até $3,14 \mu\text{mol}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$ no tratamento com 1 ano de aplicação de DLS, na camada de 0-10 cm (Tabela 3). Mendes *et al.*, (2019), ao avaliarem a sorção de mesotriona em solos brasileiros com acréscimo de lodo de esgoto, observaram valores de K_f variando de 3,48 a $4,25 \mu\text{mol}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$. Esses valores são próximos aos encontrados nos tratamentos em que houve a aplicação de DLS.

Em relação as diferentes profundidades avaliadas, os valores de K_f foram, de maneira geral, semelhantes. Possivelmente, devendo-se ao fato dos valores de pH nas três profundidades serem próximos. Uma vez que a sorção da mesotriona é dependente do pH, solos com pH semelhantes tendem a não diferirem quanto aos valores de sorção, como foi observado nesse caso.

1.3.2. Dessorção da mesotriona

As equações de Freundlich descreveram adequadamente a desorção da mesotriona aplicada em todos os solos ($R^2 > 0,87$, Tabela 5). Os valores de $1/n$ para desorção variaram de 0,73 a 0,97 para todos os solos.

Os valores de K_f para desorção variaram de 1,28 (T3P3) a 5,26 (T0P2) $\mu\text{mol}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$ (Tabela 5). Os valores encontrados foram relativamente baixos, todavia os tratamentos comportaram-se de maneira diferente em cada uma das três profundidades. Os valores de K_d para desorção ficaram próximos aos valores de K_f , variando de 3,01 a $7,92 \text{L Kg}^{-1}$ para todos os solos (Tabela 5).

Na camada mais superficial de 0-10 cm (P1), o maior valor de K_f foi encontrado no tratamento sem aplicação de DLS (T0), chegando a $5,05 \mu\text{mol}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$, enquanto o menor valor foi encontrado no tratamento com 5 anos de aplicação de DLS (T2), com K_f de $2,49 \mu\text{mol}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$. Já na camada de 10-20 cm (P2), o maior valor observado foi de $5,26 \mu\text{mol}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$, também no tratamento sem aplicação de DLS (T0), enquanto o menor valor foi encontrado no tratamento com 12 anos de aplicação de DLS (T3). Por fim, na profundidade de 20-30 cm, o maior valor de K_f foi encontrado no tratamento com 5 anos de aplicação de DLS (T2), enquanto o menor valor foi observado também no tratamento com 12 anos de aplicação de DLS (T3).

Mendes *et al.* (2017), ao estudarem a dessorção da mesotriona em solos brasileiros com diferentes texturas e valores de pH, encontraram valores de K_f variando de 3,96 a 12,65 $\mu\text{mol} (1-1/n) \text{ L}^{1/n} \text{ kg}^{-1}$, valores um pouco mais elevados do que os deste trabalho.

Tabela 5: Parâmetros de dessorção para ^{14}C -mesotriona aplicado em solos com quatro tempos de aplicação de DLS, em três profundidades.

Solo	$K_f(\text{dessorção})$ $\mu\text{mol} (1-1/n) \text{ L}^{1/n} \text{ kg}^{-1}$	$K_d(\text{dessorção})$ L Kg^{-1}	$1/n(\text{dessorção})$	R^2	pH	H
T0P1	5,05	5,64	0,97	0,9925	5,87	1,11
T1P1	2,94	5,53	0,80	0,8743	4,66	0,84
T2P1	2,49	3,96	0,84	0,9775	4,86	1,00
T3P1	2,80	3,78	0,89	0,9520	4,98	0,97
T0P2	5,26	7,92	0,96	0,9483	6,04	2,04
T1P2	3,26	6,52	0,79	0,9902	4,57	1,00
T2P2	2,49	3,92	0,85	0,9557	4,64	1,21
T3P2	2,37	3,36	0,88	0,9538	4,86	1,14
T0P3	2,29	6,08	0,75	0,9222	6,03	1,15
T1P3	2,75	6,62	0,73	0,9828	4,38	0,85
T2P3	3,03	4,10	0,90	0,9732	4,56	1,15
T3P3	1,28	3,01	0,70	0,9259	4,64	0,97

O coeficiente de histerese (H) é uma medida da histerese durante a dessorção do herbicida (PINNA *et al.*, 2014). Valores de H abaixo de 1 indicam que a histerese ocorre uma vez que a fração dessorvida é menor que a sorvida. Assim, houve histerese apenas no tratamento com 1 ano de aplicação de DLS, em todas as profundidades, em que H variou de 0,84 a 1.

Segundo Koskinen *et al.* (2006), este fato significa que é difícil dessorver o herbicida previamente sorvido. O tratamento com 12 anos de aplicação de DLS também apresentou histerese, porém, apenas nas profundidades de 0-10 e 20-30 cm. Nos demais tratamentos, os valores de H foram iguais ou superiores a 1, indicando que não houve histerese. Segundo Mamy e Barriuso (2007), os mecanismos envolvidos para a ocorrência de histerese podem estar relacionados com a degradação da molécula, a ligação irreversível a sítios específicos de sorção (matéria orgânica, sais minerais e óxidos metálicos), a difusão da molécula para os microporos do solo e ao aprisionamento físico das moléculas sorvidas.

1.3.3. Balanço de massa da mesotriona

A recuperação da mesotriona foi expressa pelo % do total aplicado, representado pela soma da porcentagem de mesotriona sorvida, dessorvida e oxidada no solo (Figura 2). O controle de qualidade vigente atualmente admite intervalo de recuperação aceitável entre 90 e 110% para experimentos com pesticidas radiomarcados (OECD, 2000). A recuperação da mesotriona aplicada neste experimento ficou dentro dos valores aceitáveis, pois variou entre 90 (T2P1) e 110% (TOP2).

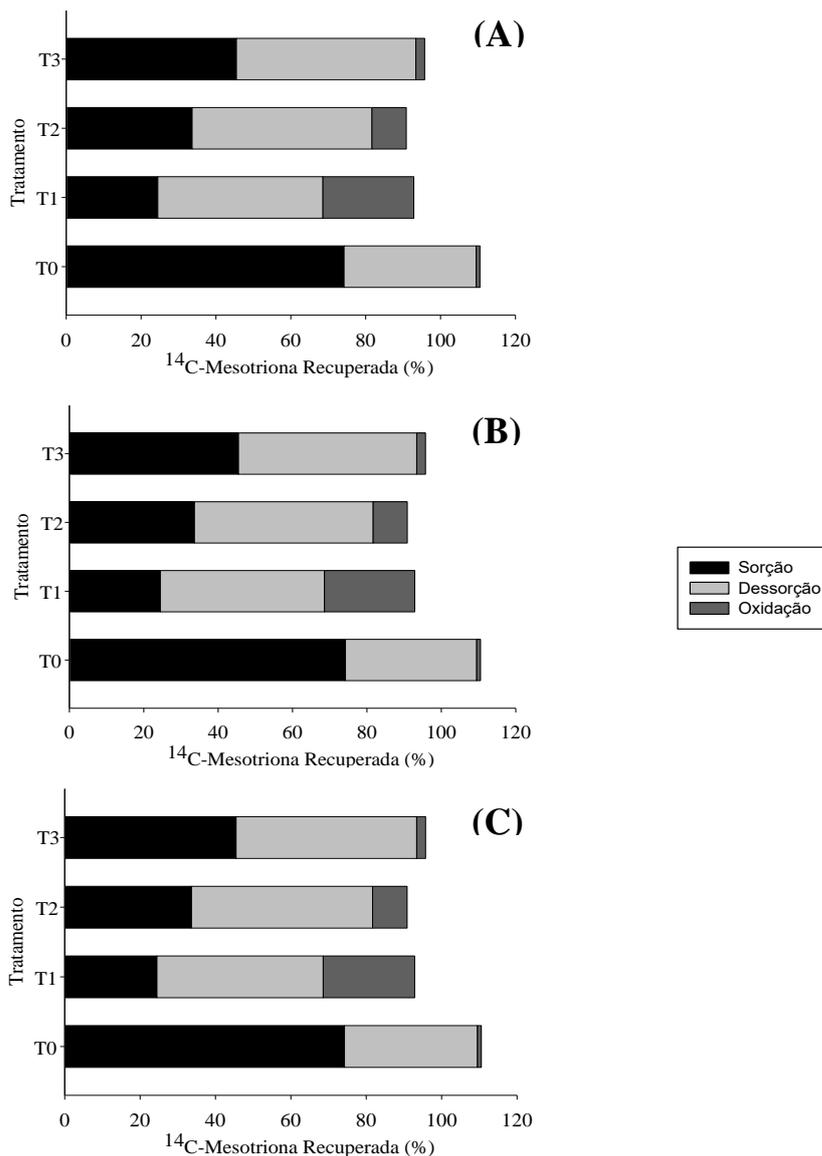


Figura 2 - Balanço de massa pelo total aplicado do herbicida ^{14}C -mesotriona no experimento de sorção em três profundidades: (A) 0-10 cm, (B) 10-20 cm e (C) 20-30 cm.

Os percentuais de sorção de mesotriona variaram de 24 (T1P2) a 75 % (TOP3), enquanto os de dessorção variaram de 31 (TOP3) a 48 % (T2P2) (Figura 2). Já as

porcentagens de resíduo ligado da mesotriona variaram de 0,8 (T0P3) a 26 % (T1P3). Ao realizarem um experimento com 7 diferentes solos brasileiros, avaliando a sorção e dessorção de mesotriona aplicada isoladamente e em mistura com metalaclor e terbutilazine, Mendes *et al.*, (2016) observaram percentuais de sorção e dessorção de mesotriona variando de 16 a 90% e de 11 a 26%, respectivamente, valores que se aproximam dos encontrados nesse trabalho. Chaabane *et al.* (2008), trabalhando com solo arenoso, relataram 30% de dessorção de mesotriona, sugerindo que o processo de sorção não foi totalmente reversível e resultou na ocorrência de histerese.

É importante observar também que estes valores de mesotriona recuperada corroboram com os resultados de sorção e dessorção encontrados neste trabalho, evidenciando maior mobilidade da mesotriona nos solos em que não houve a aplicação de DLS.

1.3.4. Lixiviação de mesotriona

A recuperação de massa (soma das porcentagens de ^{14}C -mesotriona encontradas nas profundidades e percoladas no solo) variou de 97 a 106 %, validando o método. Reis *et al.* (2017), ao avaliarem a lixiviação de diuron, hexazinona e sulfometuron em solos brasileiros de características contrastantes obtiveram balanço de massas semelhante ao observado neste trabalho, com recuperação de 95% da quantidade aplicada. Mendes *et al.* (2018), avaliando a lixiviação de mesotriona em solos tropicais com acréscimo de biochar animal, observaram recuperação de 94 a 107% do total aplicado, valores estes similares aos encontrados nesse trabalho.

A Figura 3 apresenta as porcentagens de mesotriona lixiviada ao longo das colunas de solo. Todos os solos apresentaram lixiviação de mesotriona. A lixiviação do herbicida se deu na seguinte ordem: $T0 > T3 > T2 > T1$. Em todas as profundidades do solo, e em todos os tratamentos estudados, foram encontrados resíduos de mesotriona, em diferentes concentrações. Estes resultados de lixiviação são consistentes com os resultados encontrados nos experimentos de sorção e dessorção, uma vez que os solos com os menores valores de sorção, apresentaram, conseqüentemente, os maiores valores de lixiviação.

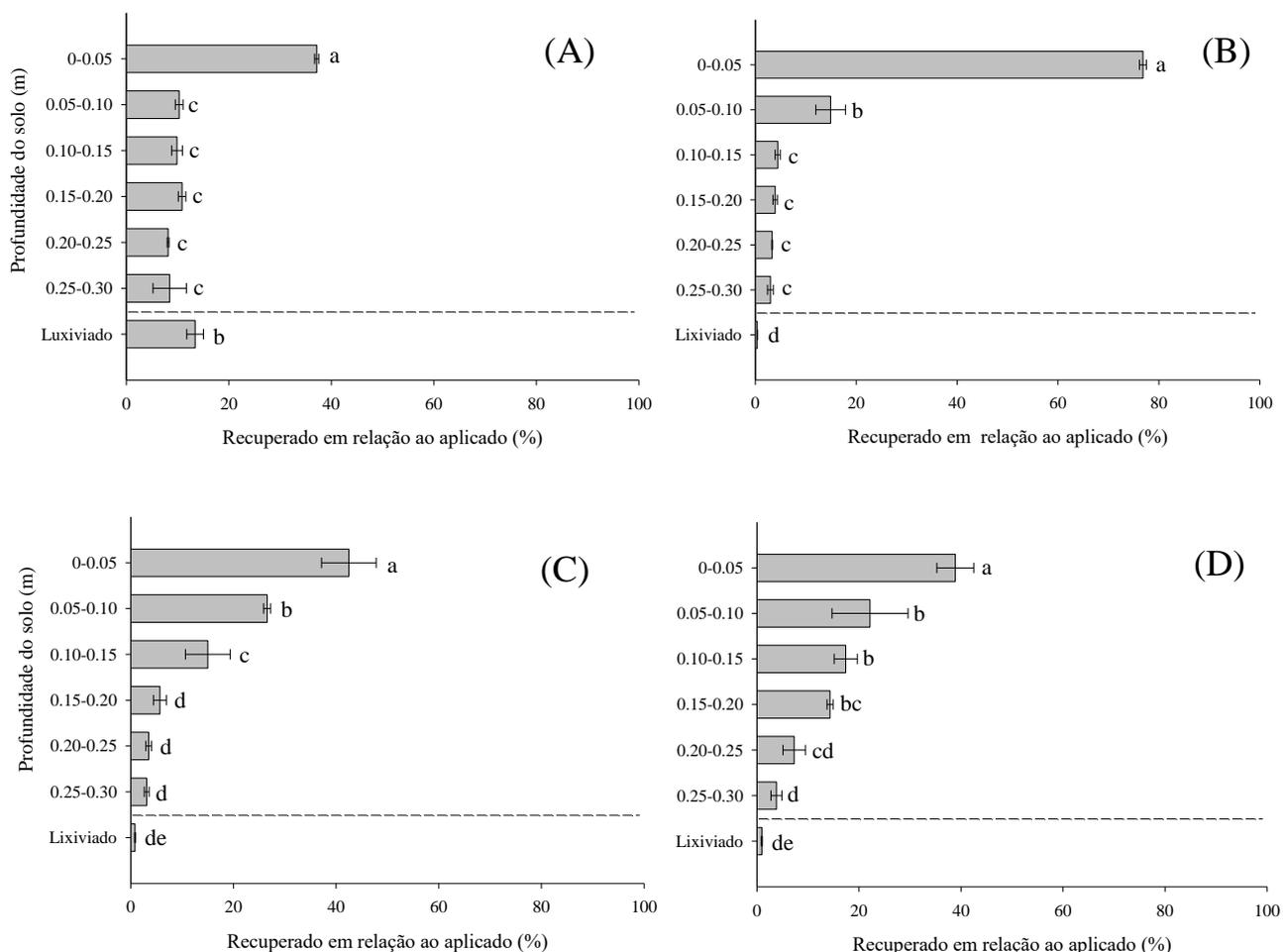


Figura 3: Porcentagem de ¹⁴C-mesotriona aplicada isoladamente em colunas de vidro com diferentes profundidades (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25 e 25-30 cm) preenchidas com os seguintes tratamentos: (A) = T0 (Solo sem aplicação DLS), (B) = T1 (Solo com aplicação de DLS a 01 ano), (C) = T2 (Solo com aplicação de DLS há 5 anos) e (D) = T3 (Solo com aplicação de DLS há 12 anos), com simulação de 200 mm de lâmina de água por 48 h após a aplicação. As barras horizontais associadas a cada coluna representam o desvio padrão (\pm DP) de cada valor médio ($n = 3$). As médias seguidas da mesma letra em cada profundidade não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Coeficiente de Variação (profundidade) = 15,70%.

No solo onde não houve aplicação de DLS (T0), ocorreu a maior lixiviação de mesotriona, sendo que, durante as 48 horas de precipitação, um total de 13,42% do produto foi percolado, havendo ainda distribuição mais uniforme da mesotriona ao longo do perfil do solo (Figura 3A). Este solo apresentou o menor coeficiente de sorção, com $K_f = 0,29 \mu\text{mol}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$ na camada mais superficial. Como a sorção foi menor neste solo, a mesotriona estava mais disponível para infiltração no perfil do solo ao longo da coluna. Todavia, a maior concentração ainda foi observada na camada mais superficial do solo (0-5 cm), com 37,13% da concentração total de mesotriona aplicada.

A menor lixiviação da mesotriona ocorreu no solo em que houve aplicação de DLS com 1 ano (T1). Neste solo, a quantidade de produto lixiviado durante as 48 horas de precipitação foi de apenas 0,37% do total aplicado (Figura 3B). Além disso, este foi o solo onde houve a menor uniformidade de resíduos de mesotriona ao longo do perfil do solo, sendo que, nas camadas mais profundas (15-30 cm), obteve-se apenas 10% do total aplicado. Assim, a maior parte da mesotriona ficou retida nas camadas mais superficiais do solo (0-05 cm), onde 76,84% do total aplicado ficou concentrado. Este solo foi o que apresentou os maiores coeficientes de sorção, principalmente nas camadas mais superficiais.

Quanto aos outros dois solos, o comportamento observado foi mais parecido com o solo T1. Todavia, estes solos apresentaram maior uniformidade de resíduos ao longo do perfil, com quantidades pouco menores de resíduo na camada mais superficial do solo, com 42,48 e 38,88% da mesotriona recuperada para T2 e T3, respectivamente (Figuras 3C e 3D). Ainda assim, esses solos não apresentaram quantidades relevantes de mesotriona lixiviada nas 48 horas sob precipitação, com apenas 0,81 e 0,96% do produto radiomarcado presente no material lixiviado.

O potencial de lixiviação de pesticidas pode ser avaliado segundo vários critérios. Um dos mais utilizados é o índice de GUS, um índice proposto por Gustafson (1989), que avalia a vulnerabilidade de águas subterrâneas por meio de cálculos a partir dos valores de meia vida e K_{oc} do pesticida. A mesotriona possui índice de GUS no valor de 2,69 (IUPAC, 2019). Segundo a classificação de GUS, pesticidas com $1,8 < GUS < 2,8$ possuem potencial de lixiviação. Os resultados deste estudo confirmam esse potencial de lixiviação da mesotriona.

Mendes *et al.*, (2018) avaliaram a lixiviação da mesotriona em um solo brasileiro com pH de 6,44 e textura argilosa (50,9%), com acréscimo de biochar de origem animal, utilizando metodologia idêntica a utilizada neste trabalho. Os mesmos observaram que nas colunas onde não houve adição de biochar, a mesotriona apresentou maior mobilidade e foi encontrada em maiores profundidades (25 cm). Todavia, a maior parte (37%) da mesotriona aplicada foi encontrada na camada mais superficial do solo. Faria (2016), estudando o potencial de lixiviação do tembotrione (um herbicida com características semelhantes a mesotriona) em Latossolos tropicais, também observou mobilidade deste herbicida, com resíduos encontrados na camada de 25-30 cm de profundidade nos solos com os menores teores de matéria orgânica. Estes resultados corroboram com os

encontrados neste trabalho, evidenciando a mobilidade do herbicida mesotriona, principalmente em solos com baixos teores de matéria orgânica.

A Figura 4 mostra a quantidade de mesotriona lixiviada ao longo das 48 h de precipitação (200 mm). Apenas no solo sem adição de DLS foi possível observar mesotriona radiomarcada em quantidades consideráveis, com aproximadamente 13% do total aplicado sendo percolado ao final das 48 h. Nos demais solos, a quantidade de mesotriona percolada não chegou a 1% do total aplicado.

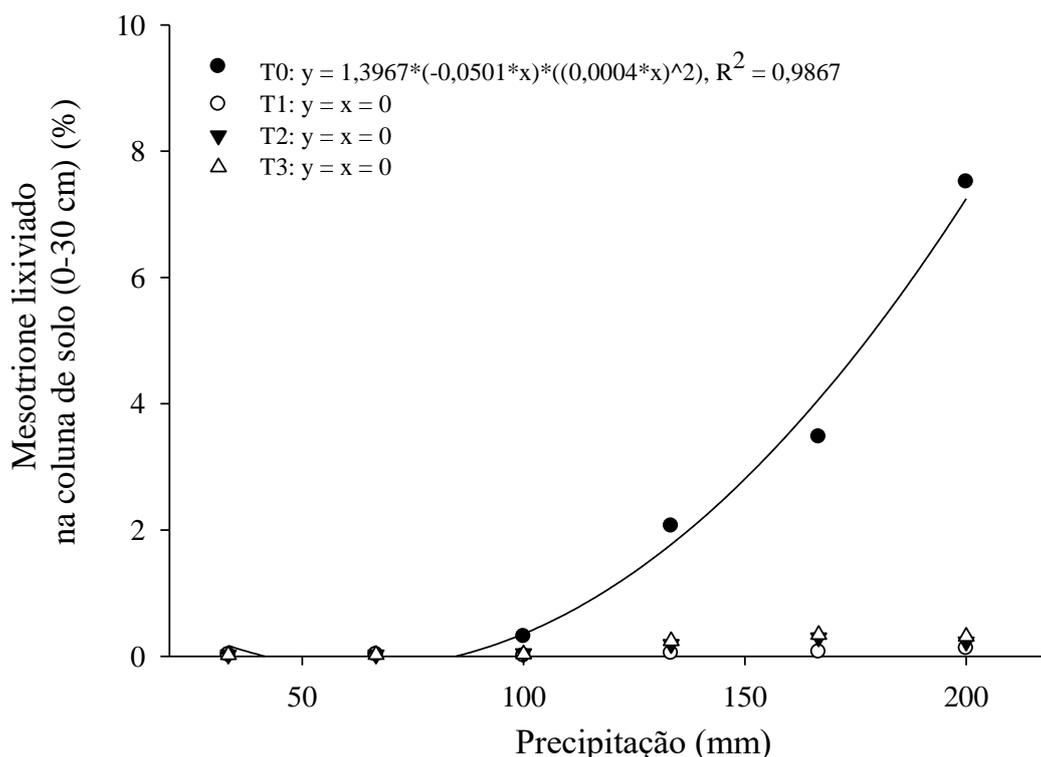


Figura 4: Porcentagem de ^{14}C -mesotriona lixiviada aplicada em colunas de vidro (0-30 cm) preenchidas de solos tropicais, representadas por T0 (Solo sem aplicação DLS), T1 (Solo com aplicação de DLS há 01 ano), T2 (Solo com aplicação de DLS há 5 anos) e T3 (Solo com aplicação de DLS há 12 anos) com simulação 200 mm de lâmina de água e coletado em 12, 18, 24, 30, 36, 42 e 48 h após a aplicação.

No solo onde houve a percolação do produto, a quantidade máxima de mesotriona observada foi na coleta realizada 48 h após a instalação do experimento, sendo que a detecção dos resíduos do produto iniciou-se 24 h após a aplicação. Mendes *et al.*, (2018), ao avaliarem a lixiviação de mesotriona em sete tipos de solos brasileiros, encontraram valores próximos aos obtidos neste trabalho, observando o início da detecção de material lixiviado também 24 h após a aplicação. Todavia, em alguns solos com pH entre 7 e 8, houve a lixiviação de até 50% da mesotriona aplicada, valores esses bem mais elevados

dos que os observados neste trabalho. Isso evidencia a importância do pH na lixiviação da mesotriona.

Portanto, dependendo do pH e do teor de material orgânico presente no solo, a mesotriona pode ser facilmente lixiviada, tendo o potencial de danos ambientais como resultado de sua mobilidade no perfil do solo.

1.4. CONCLUSÃO

A adição de dejetos líquidos de suínos nas amostras de solo favoreceu a sorção da mesotriona nas amostras de solo, diminuindo sua mobilidade. Todavia, os valores encontrados ainda indicam alta mobilidade e potencial de lixiviação da mesotriona.

Dentre as propriedades físico-químicas dos solos, o pH e a MO foram os principais parâmetros responsáveis pelo comportamento deste herbicida.

A lixiviação da mesotriona foi relativamente alta nos solos avaliados, podendo apresentar riscos potenciais de contaminação da água subterrânea. Todavia, a adição de dejetos líquidos de suínos diminuiu a lixiviação da mesotriona nestes solos.

A utilização de mesotriona em áreas agrícolas pode se tornar ineficiente, caso não haja o conhecimento das características físicas e químicas dos solos dessas áreas, podendo ainda causar a lixiviação do produto.

1.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alekseeva, T.; Kolyagin, Y.; Sancelme, M.; Besse-Hoggan, P. 2014. Effect of Soil Properties on Pure and Formulated Mesotriona Adsorption on to Vertisol (Limagne plane, Puy-de-Dome, France), *Chemosphere* 111: 177–183.
- Barriuso, E.; Laird, D. A.; Koskinen, W. C.; Dowdy, R. H. 1994. Atrazine desorption from smectites. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 58: 1632-1638, 1994.
- Beaudegnies, R., Edmunds, A. J. F., Fraser, T. E. M., Hall, R. G., Hawkes, T.R., Mitchell, G., Schaetzer, J., Wendeborn, S., Wibley, J. 2009. Herbicidal 4-hydroxyphenylpyruvate dioxygenase inhibitors – a review of the triketone chemistry story from a syngenta perspective. *Bioorganic Medicinal Chemistry*. 17: 4134–4152.
- Carles, L.; Joly, M., Joly, P. 2017. Mesotriona Herbicide: Efficiency, Effects, and Fate in the Environment after 15 Years of Agricultural Use. *Clean Soil Air Water* 45 (9).
- Chaabane, H.; Vulliet, E.; Calvayrac, C.; Coste, C. M.; Cooper, J. F. 2008. Behaviour of Sulcotrione and Mesotriona in Two Soils, *Pest Management Science*, 64 (1): 86–93.
- Dyson, J.S.; Beulke, S.; Brown, C.D.; Lane, M.C.G. 2002. Adsorption and degradation of the weak acid mesotriona in soil and environmental fate implications. *Journal of Environmental Quality*, 31: 613-618.

- Faria, A. T. 2016. Sorção, dessorção, meia-vida e lixiviação do tembotrione em solos com diferentes atributos. UFV, 87p.
- Gaonkar, O. D.; Nambi, I. M.; Govindarajan, S. K. 2019. Soil organic amendments: impacts on sorption of organophosphate pesticides on an alluvial soil. *Journal of Soils and Sediments*, 19: 566-578.
- Gustafson, D.I. 1989. Groundwater Ubiquity Score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 8: 339–357.
- Hall, K. E.; Ray, C.; Ki, S. J.; Spokas, K. A.; Koskinen, W. C. 2015. Pesticide sorption and leaching potential on three Hawaiian soils. *Journal of Environmental Management* 159: 227-234.
- Hayes, M. H. B.; Swift, R. S. 2018. An appreciation of the contribution of Frank Stevenson to the advancement of studies of soil organic matter and humic substances. *Journal of Soil and Sediments*, 18: 1212-1231.
- IUPAC - Global availability of information on agrochemicals. Atrazine. Disponível em: <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/442.htm> [Accessed Fev, 05, 2019].
- Koskinen, W. C.; Calderon, M. J.; Rice, P.; Cornejo, J. 2006. Sorption–desorption of flucarbazone and propoxycarbazono and their benzenesulfonamide and triazolinone metabolites in two soils. *Pest Management Science*, 62: 598-602.
- Langenbach, T.; Schroll, R.; Scheunert, I. 2001. Fate of the ¹⁴C-terbutylazine in Brazilian soils under various climatic conditions. *Chemosphere*, 45: 387-398.
- Lavorenti, A., Prata, F.; Regitano, J. B. 2003. Comportamento de pesticidas em solos: fundamentos. Tópicos especiais em ciência do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 03: 335-400.
- Lewis, S. E.; Silburn, D. M.; Kookana, R. S.; Shaw M. 2016. Pesticide Behavior, Fate, and Effects in the Tropics: An Overview of the Current State of Knowledge. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 64(20): 3917-3924.
- Liu, Y.; Lonappan, L.; Brar, S. K.; Yang, S. 2018. Impact of biochar amendment in agricultural soils on the sorption, desorption, and degradation of pesticides: A review. *Science of Total Environment*, 645: 60-70.
- Marinho, M. I. C.; Souza, W. M.; Cabral, M. F.; Castro Neto, M. D.; Queiroz, M. E. L. R.; Silva, A. A. 2018. Sorption-desorption behavior of imazethapyr and imazapic on six Brazilian soils. *Planta Daninha*, 36: e018177486.
- Martinazzo, R.; Dick, D.P.; Hirsch, M. M.; Leite, S. B.; Peralba, M. C. R. 2011. Sorção de atrazina e de mesotriona em latossolos e estimativa do potencial de contaminação. *Química Nova*, 34: 1378-1384.
- Mendes, K. F.; Alonso, F. G.; Mertens, T. B.; Inoue, M.; Oliveira, M. G.; Tornisielo, V. L. 2019. Aminocyclopyrachlor and mesotriona sorption–desorption in municipal sewage sludge-amended soil. *Bragantia*, Ahead of print.
- Mendes, K. F.; Hall K. E.; Takeshita, V.; Rossi, M. L.; Tornisielo, V. L. 2018. Animal bonechar increases sorption and decreases leaching potential of aminocyclopyrachlor and mesotriona in a tropical soil. *Geoderma* 316: 11-18.

Mendes, K. F.; dos Reis, M. R.; Spokas, K. A.; Tornisielo, V. L. 2017. Assessment of Mesotriona Leaching Applied Alone and Mixed in Seven Tropical Soils Columns under Laboratory Conditions. *Agriculture* 8(1): 1-10.

Mendes, K. F.; dos Reis, M. R.; Inoue, m. H.; Pimpinato, R. F.; Tornisielo, V. L. 2016. Sorption and desorption of mesotriona alone and mixed with S-metolachlor + terbuthylazine in Brazilian soils. *Geoderma* 280: 22-38.

Mitchell, G., Bartlett, D.W., Fraser, T.E.M., Hawkes, T.R., Holt, D.C., Townson, J.K., Wichert, R.A., 2001. Mesotriona: a new selective herbicide for use in maize. *Pest Management Science* 57: 120–128.

Mott C. J. B. 1981. Anion and ligand exchange. In: Greenland D. J.; Hayes M. H. B. (eds) *The chemistry of soil processes*. John Wiley & Sons, 179–219.

Oliveira Jr., R.S., Alonso, D.G., Koskinen, W.C. 2011. Sorption desorption of aminocyclopyrachlor in selected Brazilian soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 59, 4045–4050.

Organization for Economic Co-operation and Development – OECD. 2000. *Guideline for the Testing of Chemicals 106: Adsorption – Desorption Using a Batch Equilibrium Method*. OECD, 44p.

Organization for Economic Co-operation and Development - OECD. 2002. *Guideline for the Testing of Chemicals 307: Aerobic and anaerobic transformation in soil*. OECD, 17p.

Petter, F. A.; Ferreira, T. S.; Sinhorin, A. P.; Lima, L. B.; Morais, L. A.; Pacheco, L. P. 2016. Sorption and desorption of diuron in Oxisol under biochar application. *Bragantia*, 75: 4.

Pinna, M. V.; Roggero, P. P.; Seddaiu, G.; Pusino, A. 2014 Soil sorption and leaching of active ingredients of Lumax® under mineral or organic fertilization. *Chemosphere*, 111: 372-378.

Reis, F. C. 2017. Sorção, biodegradação e lixiviação de diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl isolados e em mistura e efeitos nos microrganismos dos solos. USP, 115p.

Shaner, D.; Brunk, G.; Nissen, S.; Westra, P.; Chen, W. 2012. Role of soil sorption and microbial degradation on dissipation of mesotriona in plant-available soil water. *Journal of Environmental Quality*, 41: 170-178.

Smernik, R. J.; Kookana, R. S. 2015. The effects of organic matter–mineral interactions and organic matter chemistry on diuron sorption across a diverse range of soils. *Chemosphere*, 119: 99-104.

Stevenson F. J. 1982 *Humus chemistry; genesis, composition, reactions*. Wiley, New York, 240 p.

Wu, D.; Yun, Y.; Jiang, L.; Wu, C. 2018. Influence of dissolved organic matter on sorption and desorption of MCPA in ferralsol. *Science of Total Environment*, 616-617: 1449-1456.

CAPÍTULO II

(Normas de acordo com a revista Scientia Agricola)

ECOTOXICIDADE DE IMIDACLOPRIDO PARA COLÊMBOLOS E MINHOCAS: FUGA E REPRODUÇÃO

RESUMO: O imidacloprido é um dos inseticidas mais comercializados no mundo, com amplo espectro de ação. Todavia, pouco se sabe sobre o efeito desse ingrediente ativo em organismos não alvo em solos tropicais. Em função disso, objetivou-se avaliar os possíveis efeitos do imidacloprido em diferentes concentrações no comportamento de fuga e na reprodução de minhocas e colêmbolos, em dois solos de textura contrastante do Cerrado brasileiro. Os ensaios realizados em laboratório incluíram o comportamento de fuga de minhocas (*Eisenia andrei*) e colêmbolos (*Folsomia candida*), e o teste de reprodução de colêmbolos. Para as minhocas, foi observado comportamento de fuga acima de 80% nos dois solos, em todas as concentrações testadas, demonstrando a perda de função de habitat por ambos os solos e evidenciando a ecotoxicidade do imidacloprido para esses organismos. O comportamento de fuga foi observado para os colêmbolos, sendo mais expressivo (até 75% de fuga) no solo argiloso. No solo arenoso, apenas nas duas maiores concentrações testadas foi observada a fuga (até 63%). Já na reprodução de colêmbolos, os valores de CE_{50} obtidos no solo argiloso foram de $0,255 \text{ mg kg}^{-1}$, enquanto para o solo arenoso esse valor foi menor, de $0,015 \text{ mg kg}^{-1}$, demonstrando maior sensibilidade dos organismos ao segundo solo testado. A forte diferença entre os solos pode ser explicada pelas propriedades físicas do solo, indicando baixa capacidade de retenção do contaminante no solo arenoso, aumentando sua biodisponibilidade no solo. Este estudo mostra que o imidacloprido é altamente tóxico para os invertebrados do solo, causando a fuga de ambos os organismos e inibindo a reprodução de colêmbolos.

Palavras-chave: Ecotoxicologia, Pesticidas, Neonicotinoides

ABSTRACT: Imidacloprid is one of the most widely traded pesticides in the world, with a broad spectrum of action. However, little is known about the effect of this active ingredient on non-target organisms in tropical soils. Therefore, the objective of this study

was to evaluate the possible negative effects of imidacloprid on the avoidance behavior and on the reproduction of earthworms and collembolans in two soils with contrasting texture of the Brazilian Cerrado. The tests carried out included the avoidance behavior of earthworm (*Eisenia andrei*) and collembolans (*Folsomia candida*), and the chronic reproduction test of collembolans. For earthworms, it was observed an avoidance behavior above 80% in both soils, in all concentrations tested, demonstrating the loss of habitat function by both soils and showing the imidacloprid ecotoxicity for these organisms. Avoidance behavior was observed for the collembolans, being more expressive (up to 75% of avoidance) in the clayey soil. In the sandy soil, only in the two highest concentrations tested was observed avoidance (up to 63%). The values of EC_{50} obtained in clayey soil were 0.255 mg kg^{-1} , whereas for sandy soil this value was lower, 0.015 mg kg^{-1} , which shows greater sensitivity of the organisms to the second soil tested. The strong difference between the soils can be explained by its properties, indicating a low retention capacity of the contaminant in the sandy soil, increasing their bioavailability in this soil. This study shows that imidacloprid is highly toxic to soil invertebrates, causing avoidance and inhibiting the reproduction of these organisms.

Key-words: Ecotoxicology, Pesticides, Neonicotinoids

2.1.INTRODUÇÃO

O imidacloprido [IMI; 1-(6-cloro-3-piridilmetil)-N-nitroimidazolidin-2-ilidenoamina] é um inseticida sistêmico e de contato, com estrutura semelhante à nicotina, com alta atividade contra ampla gama de pragas, tais como afídeos, pulgões, cigarrinhas, moscas-brancas e tripes (MAHAPATRA *et al.*, 2017; SI *et al.*, 2018). Faz parte do grupo dos neonicotinoides, inseticidas neuroativos que atuam nos receptores nicotínicos de acetilcolina (nAChR) na membrana sináptica, interrompendo a transmissão neural no sistema nervoso central de insetos (TOMIZAWA e CASIDA, 2003). Esses produtos são altamente neurotóxicos para insetos e outros artrópodes (KOBASHI *et al.*, 2017), podendo levar a efeitos subletais, como paralisia ou mesmo a morte do animal (SIMONDELSON *et al.*, 2015).

Segundo classificação toxicológica da ANVISA, o IMI pertence à Classe III (medianamente tóxico, com dose letal (50%) equivalente a 131 mg kg^{-1}) (BRUZACA, 2018). Em função de sua excelente potência e toxicidade seletiva para insetos, o IMI tem sido amplamente utilizado para proteção de cultivos (XIAO *et al.*, 2016; RENAUD *et al.*, 2018), sendo recomendado para culturas como a soja, o feijão e o tomate (NORTOX, 2017). O IMI pode ser utilizado também no tratamento de sementes, ou ainda como tratamento de solo e aplicação foliar (JESCHKE *et al.*, 2011).

Após a aplicação, mais de 90% da dose de IMI pode permanecer no solo, em que pode persistir e acumular, potencialmente ameaçando organismos não alvo do solo

(GOULSON, 2013). Uma vez no solo, o IMI pode se dividir entre as fases aquosa ou sólida, dependendo de suas propriedades e do solo. A extensão da partição pode influenciar sua biodisponibilidade, mobilidade, lixiviação e degradação em solos, desempenhando papel fundamental na determinação do destino, persistência e comportamento do IMI no solo (DANKYI *et al.*, 2018). O coeficiente de sorção do IMI (K_{oc}) varia de 156 a 960, com meia vida que pode variar de semanas até anos. Goulson, (2013) relata que, em geral, a persistência do IMI no solo varia de 28 a 1250 dias. Essa alta persistência no solo pode contribuir para a exposição dos organismos terrestres a estes compostos, causando potenciais efeitos a longo prazo, podendo, portanto, causar efeitos em múltiplas gerações de espécies com ciclos de vida curtos (VAN GESTEL *et al.*, 2017).

Devido aos amplos métodos de aplicação e persistência no solo do IMI, diferentes espécies de organismos não alvo podem ser afetadas, envolvendo diferentes vias de exposição, como água, alimento ou contato com a pele (LIMA e SILVA *et al.*, 2017).

Os efeitos ecotoxicológicos do IMI foram amplamente estudados em insetos polinizadores, como abelhas (KARAHAN *et al.*, 2015; BRANDT *et al.*, 2016; SÁNCHEZ-BAYO *et al.*, 2017;), joaninhas (MOSCARDINI *et al.*, 2015; XIAO *et al.*, 2016), e organismos aquáticos (KOBASHI *et al.*, 2017; HAYASAKA *et al.*, 2019). Todavia, pouco se sabe sobre os impactos ecotoxicológicos da maioria dos neonicotinoides em comunidades no solo (SÁNCHEZ-BAYO *et al.*, 2016).

Wang *et al.*, (2019) relatam que diferentes níveis de efeitos ecotoxicológicos do IMI em organismos de solo são pouco relatados. Além disso, a maioria dos testes ecotoxicológicos de solo são realizados em substratos artificiais, não levando em consideração propriedades físico-químicas importantes do solo, como conteúdo de matéria orgânica (MO), teor de argila e pH, atributos conhecidos por influenciar o destino e a biodisponibilidade de um contaminante neste meio (BONMATIN *et al.*, 2015).

Com isso, objetivou-se avaliar os efeitos ecotoxicológicos do inseticida imidacloprido em invertebrados de solo, em dois solos de texturas contrastantes (Neossolo Quartzarênico e Latossolo Vermelho), avaliando os efeitos do inseticida no comportamento de fuga e na reprodução de colêmbolos e minhocas.

2.2.MATERIAL E MÉTODOS

2.2.1. Organismos teste

Minhocas da espécie *Eisenia andrei* Bouché, 1972 (Annelida: Lumbricidae) e colêmbolos da espécie *Folsomia candida* Willem, 1902 (Collembola: Isotomidae) foram

obtidos de culturas de laboratório, mantidos sob fotoperíodo de 12 horas de luz: 12 horas de escuro e temperatura de $20 \pm 1^\circ\text{C}$. As minhocas e colêmbolos foram cultivados de acordo com os protocolos internacionalmente recomendados, sendo estes as normas ISO 11268-2 (ISO, 2012) e ABNT NBR ISO 11267 (ABNT, 2011), respectivamente.

As minhocas foram mantidas em caixas plásticas com 10 L de capacidade, em mistura de esterco bovino livre de antibióticos e fibra de coco (1:1, v:v), umedecidos com água destilada e alimentadas semanalmente com aveia cozida. Os colêmbolos foram cultivados em meios de cultura que consistiam em uma mistura de gesso e carvão ativado na proporção de 10:1, alimentados duas vezes por semana com fermento biológico à base de *Saccharomyces cerevisiae* (NIEMEYER *et al.*, 2018).

Para os ensaios, foram utilizados organismos uniformemente padronizados: minhocas da espécie *E. andrei* (entre 2 e 12 meses de idade; com peso entre 250 e 600 mg e cliteladas) e colêmbolos das espécie *F. candida* (adultos de três meses, nos ensaios de fuga; e juvenis entre 10 e 12 dias de idade, nos ensaios de reprodução) (SANTO *et al.*, 2019).

2.2.2. Solos testes

Experimentos foram realizados utilizando dois solos com características distintas, sendo um solo argiloso (Latosolo Vermelho distroférico) coletado em área de pastagem, e um solo arenoso (Neossolo Quartzarênico órtico típico) coletado em área de mata (Tabela 1), ambos 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.

Tabela 1: Caracterização química e física dos solos.

Solo	Classificação	P ----- mg dm ⁻³ -----	K -----	Ca --- cmolc dm ⁻³ ---	Mg ---	
Argiloso	Latosolo Vermelho distroférico	2,5	65	3,6	2,2	
Arenoso	Neossolo Quartzarênico órtico típico	5,8	11	0,31	0,14	
	pH CaCl ₂	CTC cmolc dm ⁻³	MO g dm ⁻³	Argila -----	Silte Textura (%)	Areia -----
Argiloso	5,52	9,9	36,9	56	12	32
Arenoso	3,22	9,4	35,6	9	5	86

A umidade foi ajustada para 50% da capacidade de retenção de água no início dos testes, sendo posteriormente adicionada água destilada, levando em conta o volume de solução contaminante a ser adicionado

2.2.3. Produtos Químicos

Evidence[®] 700 WG (700 g kg⁻¹ imidacloprido), comercializado no Brasil pela Bayer S.A., é um inseticida sistêmico granular dispersível em água, do grupo dos neonicotinoides, com recomendações para as culturas do algodão, cana-de-açúcar e citros. Para os experimentos foi utilizada a recomendação de 400 g ha⁻¹ do produto comercial (280 g ha⁻¹ ingrediente ativo) para cana-de-açúcar. Uma solução aquosa (solução estoque) de 0,7 g L⁻¹ de imidacloprido foi preparada para contaminação do solo.

Para estimar a concentração de campo de imidacloprido, a equação descrita por Jansch *et al.*, (2005) foi utilizada:

$$MC5 = F \cdot D \frac{F \cdot D}{\frac{\Delta z}{p}}$$

Em que:

MC5 = Concentração máxima de pesticida na camada de 5 cm de solo (mg kg⁻¹);

F = Fator de conversão de kg ha⁻¹ para mg m²⁻¹

D = Tratamento nominal (concentração de aplicação em kg ha⁻¹);

Δz = Espessura da camada (0,05 m);

p = Densidade seca (kg.m³⁻¹).

Para todos os ensaios, foram utilizados dois controles: solo natural (arenoso ou argiloso) e solo artificial tropical (SAT) (75% areia fina, 20% caulim e 5% pó de casca de coco), para fins de validação. Ambos umedecidos com água destilada a 50% da capacidade de retenção. O intervalo de concentrações utilizado foi baseado na dose recomendada para 1 kg de solo de imidacloprido, que, neste caso, foi de 0,45 mg i.a. kg⁻¹. Sendo assim, a faixa de concentração utilizada para todos os ensaios ficou estabelecida entre 0, 0,11, 0,22, 0,45, 0,90 e 1,80 mg i.a. kg⁻¹, sendo as duas primeiras, 2 e 4 vezes abaixo da dose recomendada, e as duas últimas, 2 e 4 vezes acima da dose recomendada.

Foi feito o ajuste da umidade do solo, e em seguida o inseticida foi adicionado ao solo. Posteriormente os solos foram misturados, homogeneizados e introduzidos nos recipientes de teste. Os solos umedecidos com água destilada foram utilizados como solo controle em todos os ensaios.

2.2.4. Testes de comportamento de fuga

Os testes de fuga foram realizados seguindo as diretrizes da norma ABNT NBR ISO 17512-1 (ABNT, 2011) para minhocas e ISO 17512-2 (ISO, 2011) para colêmbolos.

Os testes de fuga foram realizados com as espécies *E. andrei* (minhocas) e *F. candida* (colêmbolos), combinando os solos controle com os tratamentos. O teste de fuga com minhocas foi realizado usando recipientes (25 x 15 x 5 cm) de ensaio divididos em duas seções iguais com um divisor plástico removível, em que um lado recebeu solo controle (300 g) e o outro lado, solo contaminado (300 g). Um teste de controle duplo usando o solo controle em ambos os lados foi realizado para verificar a distribuição aleatória de organismos, quando não há contaminação (ABNT, 2011), tanto para o controle com solo natural, como para o controle com SAT. Todas as concentrações foram testadas com cinco réplicas. Depois de colocar o solo, o divisor foi removido e 10 minhocas foram colocadas no centro dos recipientes de teste. As amostras foram incubadas por 48 h a $20\text{ °C} \pm 1$ com fotoperíodo de 12 h: 12 h (claro: escuro), após, o divisor foi recolocado para separar o recipiente novamente e o número de minhocas em cada um dos compartimentos foi contado.

O teste de fuga com colêmbolos foi realizado de forma semelhante ao das minhocas, diferenciando-se no conteúdo dos vasos de teste (30 g em cada lado) e no número de organismos (20 em vez de 10). No final do teste, o número de organismos em cada lado do vaso de teste foi registrado utilizando água e tinta de carimbo, seguindo as instruções descritas na norma ABNT NBR ISO.

2.2.5. Testes de reprodução com colêmbolos

Estes testes foram realizados seguindo a norma ISO 11267 (ISO, 2014) com colêmbolos da espécie *F. candida*. No início, 10 organismos foram colocados em recipientes de teste contendo 30 g de solo contaminado ou controle, com aproximadamente 2 mg de fermento biológico. Duas vezes por semana os recipientes foram abertos, permitindo a aeração e a adição de água destilada, para manutenção da umidade. Após 28 dias, o conteúdo de cada recipiente foi cuidadosamente transferido para recipientes maiores e preenchido com água e algumas gotas de tinta de carimbo para facilitar a identificação dos organismos. Após agitação cuidadosa, adultos e juvenis na superfície da água foram fotografados e contados, usando software de análise de imagem ImageJ (SCHNEIDER *et al.*, 2012).

2.2.6. Análise estatística

As análises estatísticas foram realizadas nos softwares Statistica 13.0 (Dell Inc., 2015) e R Studio (R Core Team, 2017), utilizando os pacotes car (v3.0.1; Fox; Weisberg, 2011), moments (v0.14; Komsta; Novometsky, 2015), e multcomp (v1.4.8; Hothorn et al., 2008).

Os resultados obtidos nos testes de fuga foram analisados com o teste exato de Fisher ($p < 0,05$), permitindo comparações da distribuição de animais observados em relação a distribuição esperada, assumindo a inexistência de resposta de fuga (Natal-Da-Luz *et al.*, 2004).

Os resultados do teste de reprodução com *F. candida* determinaram o número médio de juvenis e desvio padrão. Os resultados para o número médio de juvenis foram comparados usando Análise de Variância (ANOVA). Para confirmar a distribuição normal dos dados, utilizou-se o teste Shapiro-Wilk, e para verificar a homogeneidade da variância, utilizou-se o teste de Bartlett. Como um teste post-hoc para comparações múltiplas, o teste de Dunnett ($p < 0,05$) foi usado. A concentração de efeito para 50% da população (CE_{50}) foi estimada utilizando regressões não lineares, sendo o modelo de melhor ajuste definido conforme a Environment Canada (2007).

2.3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1. Testes de fuga

Após 48 h de exposição, a letalidade observada para minhocas e colêmbolos nos testes de fuga foi menor que 10% em todas as concentrações estudadas. Foi atingida a distribuição aleatória nas réplicas de duplo controle (controle x controle), atendendo os critérios de validação do teste.

Os colêmbolos apresentaram comportamento de fuga quando expostos ao imidacloprido, todavia esse comportamento não ocorreu da mesma forma em ambos os solos testados. No solo de textura argilosa, a fuga de colêmbolos variou de 46 a 75%, sendo que houve diferença entre os tratamentos em todas as concentrações testadas (Figura 1), com exceção apenas da concentração 4 ($0,90 \text{ mg i.a. kg}^{-1}$). No solo arenoso, a fuga variou de 32 a 68%, porém, apenas nas duas maiores concentrações houve diferença significativa entre o tratamento contaminado e o controle. Alves *et al.* (2019) relatam que o comportamento indiferente dos colêmbolos em relação as diferentes doses aplicadas, pode ser explicado devido a menor capacidade de seus quimiorreceptores para detectar

contaminantes no solo ou a incapacidade de considerá-los uma ameaça, levando os mesmos a não evitarem o solo contaminado.

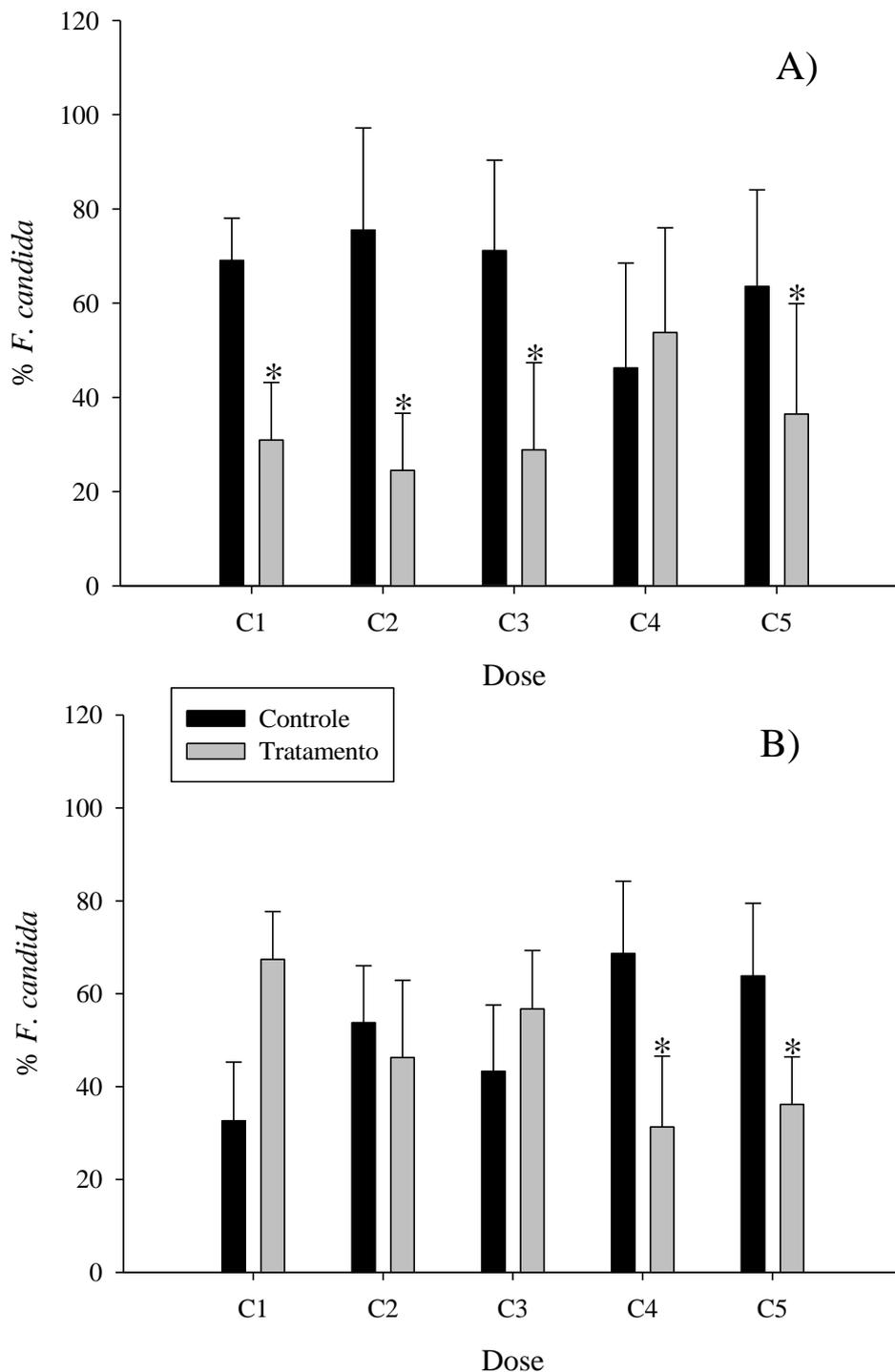


Figura 1: Testes de fuga com *F. candida*. Porcentagem de organismos em solo controle (barras pretas) comparados ao solo contaminado com imidacloprido (barras cinzas) em diferentes concentrações, sendo: C1:0,11 mg i.a. kg⁻¹, C2:0,22 mg i.a. kg⁻¹, C3:0,45 mg i.a. kg⁻¹, C4:0,90 mg i.a. kg⁻¹ e C5:1,80 mg i.a. kg⁻¹. A) Solo argiloso e B) Solo arenoso. *Os asteriscos indicam diferenças estatisticamente significativas no comportamento de fuga, segundo teste exato de Fisher ($p < 0,05$).

A literatura relacionada ao comportamento de fuga de *F. candida* utiliza o solo artificial tropical como substrato, sendo este composto por fibra de coco, caulim e areia (ALVES *et al.*, 2016; LEE *et al.*, 2018; ZORTEA *et al.*, 2018). Lima *et al.* (2017), ao avaliarem o comportamento de fuga de *F. candida* ao imidacloprido em SAT, não observaram, durante as 48 h de exposição, fuga significativa relacionada as doses de imidacloprido testadas (0,12 a 0,30 mg.kg⁻¹), com todos os dados de fuga abaixo dos 70%. Esses resultados diferem dos encontrados neste trabalho, uma vez que foi observada diferença significativa entre as doses aplicadas. Este fato pode ser um indicativo de que o substrato pode ter influência marcante nos efeitos do contaminante sobre os organismos.

Os efeitos do imidacloprido no comportamento de fuga de *E. andrei* são mostrados na Figura 2. No teste de controle duplo, obteve-se 100% de sobrevivência de *E. andrei*. Foi observada diferença significativa ($p > 0,05$) na distribuição das minhocas entre os dois lados da câmara (solo controle de um lado e tratado do outro), em todos os tratamentos utilizados. Como pode ser visto na Figura 2, a resposta de fuga de *E. andrei* ao imidacloprido foi acima de 80% nas concentrações testadas, chegando próximo de 100% na concentração de 0,22 mg i.a. kg⁻¹ no solo arenoso, indicando possível perda de função de hábitat desse solo.

Pisa *et al.* (2015) relatam que entre os efeitos comportamentais (escavação, comportamento de fuga, produção de elenco e mudança de peso) investigados anteriormente, o comportamento de fuga foi o segundo *endpoint* mais sensível, ficando atrás apenas da escavação. Desse modo, pode-se afirmar que este efeito é um bom parâmetro para se avaliar os efeitos tóxicos de pesticidas a esta classe de organismos.

Alves *et al.* (2013) relatam que em muitos casos a exposição aos solos contaminados por neonicotinoides, em concentrações abaixo àquelas de menor efeito observado para mortalidade e reprodução, ainda pode provocar uma resposta de evitação das minhocas. Isso pode explicar o fato de ter ocorrido comportamento de fuga em todas as concentrações estudadas, mesmo aquelas 4 vezes menores que a dose recomendada. Esses autores, ao avaliarem a fuga de *E. andrei* em SAT ao imidacloprido, encontraram valores muito próximos aos observados neste trabalho, com a fuga chegando também próximo a 100%, em todas as concentrações testadas.

Ge *et al.* (2018), também avaliando a fuga de *E. andrei* ao imidacloprido em solo artificial, encontraram valores de até 60% de fuga das minhocas, todavia, as concentrações utilizadas foram menores (0 a 0,8 mg.kg⁻¹) do que as utilizadas nesse trabalho. Esses autores avaliaram ainda a fuga para outros 5 neonicotinoides (clotianidina,

nitenpiram, acetamiprido, tiacloprido e dinotefuran), observando respostas próximas a 60% em todos os pesticidas testados.

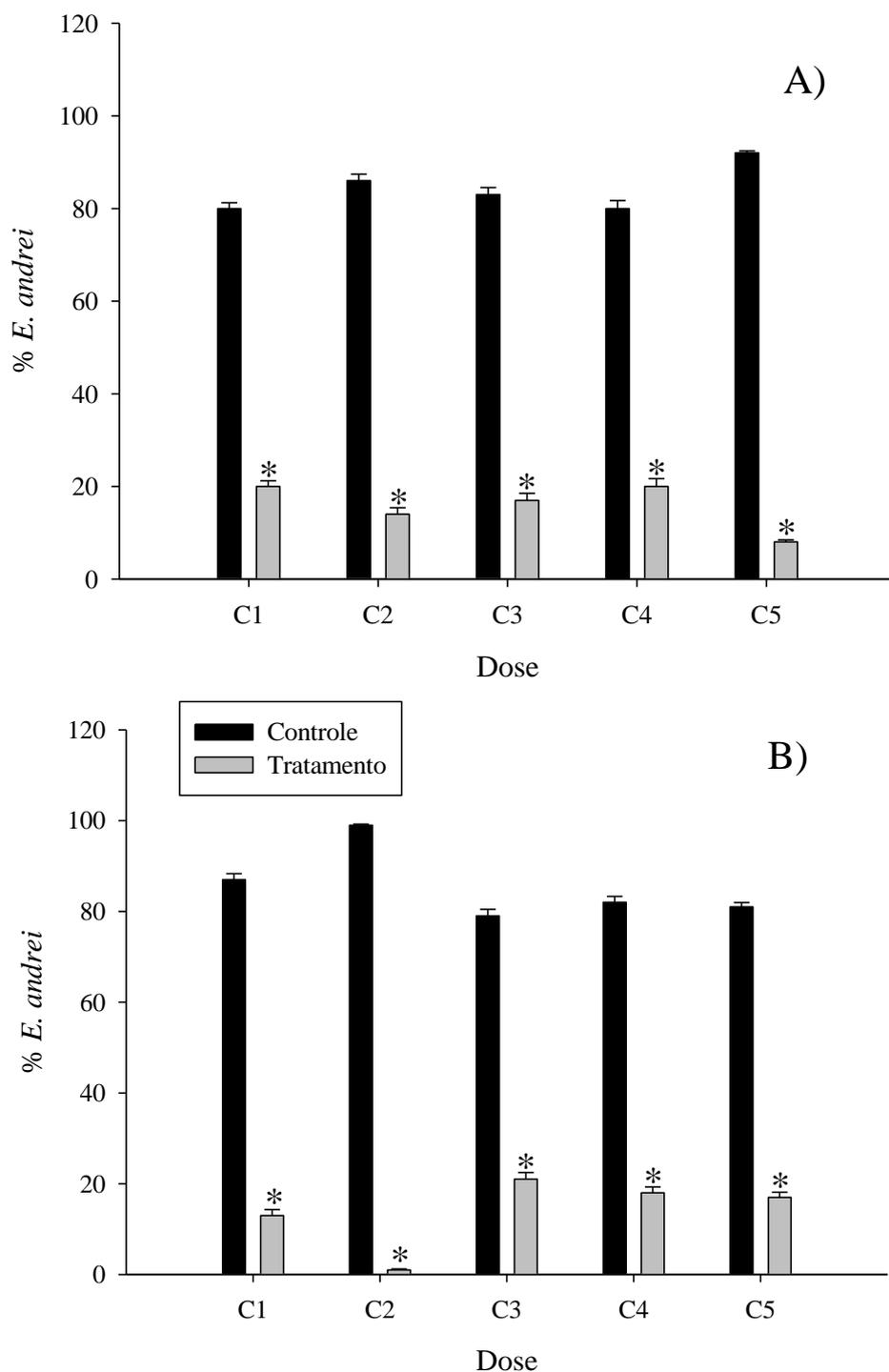


Figura 2: Testes de fuga com *E. andrei*. Porcentagem de organismos em solo controle (barras pretas) comparados ao solo contaminado com imidacloprido (barras cinzas) em diferentes concentrações, sendo: C1:0,11 mg i.a. kg⁻¹, C2:0,22 mg i.a. kg⁻¹, C3:0,45 mg i.a. kg⁻¹, C4:0,90 mg i.a. kg⁻¹ e C5:1,80 mg i.a. kg⁻¹. A) Solo argiloso e B) Solo arenoso. *Os asteriscos indicam diferenças estatisticamente significativas no comportamento de fuga, segundo teste exato de Fisher (p < 0,05).

2.3.2. Testes de reprodução

Após 28 dias de exposição, a letalidade nos controles (20%), a produção de juvenis por repetição (≥ 200) e o coeficiente de variação da reprodução (30%) preencheram os requisitos para validação no teste crônico de *F. candida*. Os resultados mostraram diferença significativa ($p < 0,05$) entre solos contaminados e controle no número de juvenis de *F. candida* (Figura 3).

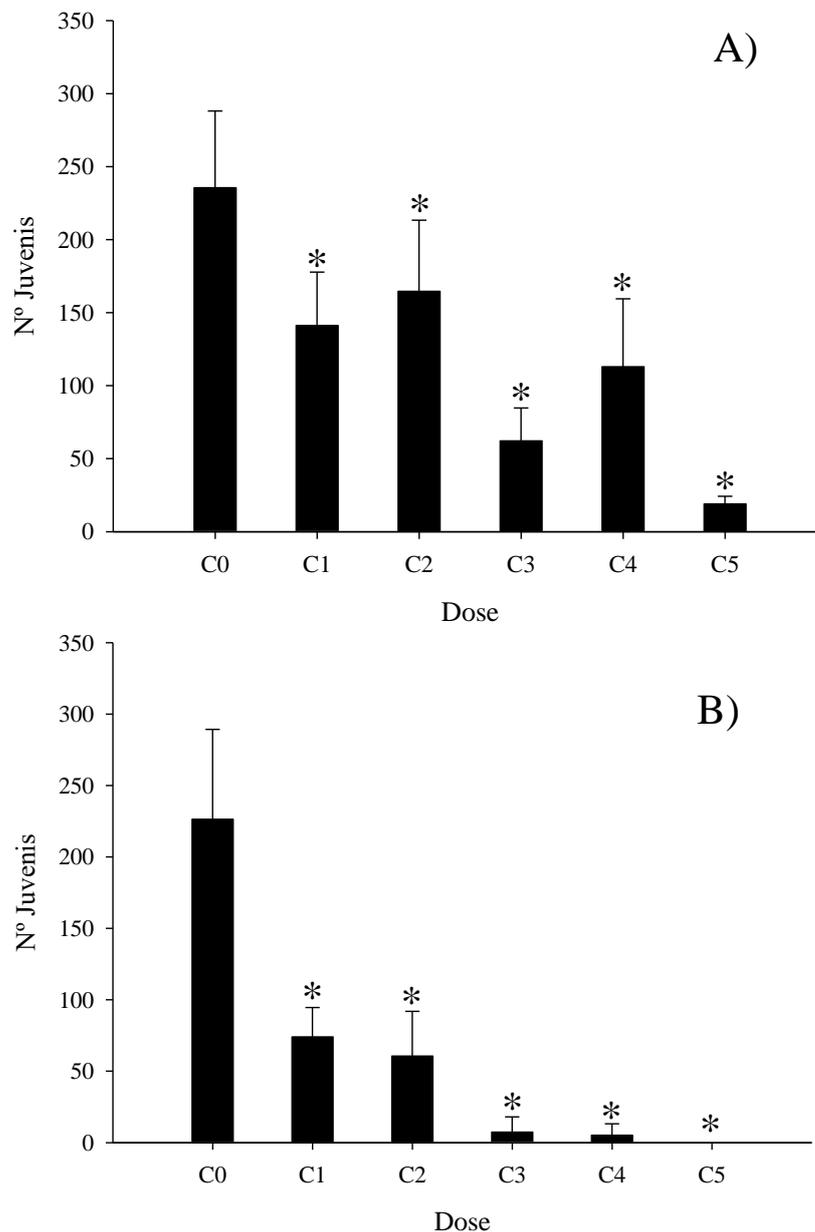


Figura 3: Reprodução de *F. candida* exposto as diferentes concentrações de imidacloprido em solo contaminado em laboratório (concentrações nominais: C1:0,11 mg i.a. kg⁻¹, C2:0,22 mg i.a. kg⁻¹, C3:0,45 mg i.a. kg⁻¹, C4:0,90 mg i.a. kg⁻¹ e C5:1,80 mg i.a. kg⁻¹). A) Solo Argiloso e B) Solo Arenoso. Os asteriscos indicam diferenças estatísticas em relação ao controle pelo teste de Dunnet ($p < 0,05$).

O maior número de juvenis foi encontrado no solo controle, para os dois solos avaliados. No solo argiloso, apesar de haver diferença significativa entre o controle e os solos contaminados, em todas as concentrações houve a reprodução dos colêmbolos, com diminuição no número de indivíduos à medida que houve o aumento da dose aplicada, havendo uma clássica curva dose-resposta. No entanto, no solo arenoso, não houve reprodução de colêmbolos na maior dose utilizada, de 4 vezes a dose recomendada (C5), havendo queda brusca no número de indivíduos a partir do tratamento utilizando a dose recomendada (C3). Rombke *et al.* (2007), em ensaios com outros pesticidas e diferentes solos, relatam que os testes em solos com maiores teores de matéria orgânica são menos sensíveis do que os realizados em solos com baixos teores, o que é explicado pela menor biodisponibilidade da substância teste nestes solos.

Os valores da CE₅₀ são apresentados na Tabela 2. Pode-se observar que os valores de CE₅₀ para os dois solos empregados foram bem diferentes, evidenciando maior sensibilidade de *F. candida* ao imidacloprido no solo arenoso, em que a CE₅₀ foi 30 vezes menor que a dose recomendada. No solo argiloso, a CE₅₀ foi próxima a metade da dose recomendada.

Tabela 2: Concentração mediana efetiva de imidacloprido a *F. candida* em testes de reprodução com diferentes solos.

Contaminante	Solo	Valor CE ₅₀ (mg kg ⁻¹)	Modelo utilizado
Imidacloprido	Argiloso	0,255 (0,0734 – 0,4367)	Exponencial
Imidacloprido	Arenoso	0,0015 (0 – 0,0015)	Exponencial

Dose Comercial Recomendada: 0,4 mg kg⁻¹

Ogungbemi *et al.* (2018), ao avaliarem o efeito de imidacloprido na reprodução de *F. candida* em solos naturais e artificiais, encontraram valores de CE₅₀ variando de 0,14 a 2,07 mg kg⁻¹ de solo seco, valores estes superiores aos observados neste trabalho. Estes autores justificam essa variação em função do comportamento deste inseticida no solo, uma vez que solos com maiores teores de matéria orgânica tendem a apresentar menor disponibilidade da substância teste.

A extensão da absorção, distribuição, metabolismo, excreção e a consequente toxicidade de um produto químico, é altamente dependente da rota de exposição do organismo (FU *et al.*, 2013). Sendo assim, a disponibilidade ou retenção do produto químico no solo é de suma importância na avaliação da toxicidade de um determinado produto.

A sorção de imidacloprido é governada pelo teor de matéria orgânica no solo, mas também pela interação com minerais presentes na fração argila (RUTHERFORD *et al.*, 1992). Uma vez que o solo argiloso possui maior quantidade de coloides, espera-se que nesse solo haja maior sorção do imidacloprido, diminuindo a quantidade de pesticida disponível na solução do solo, justificando assim o maior valor de CE_{50} nesse solo. O que ocorre de maneira contrária no solo arenoso, em que há maior quantidade de imidacloprido disponível na solução do solo. Cox *et al.* (1998), ao avaliarem a sorção do imidacloprido em solos com características contrastantes, encontraram valores de K_d de $0,39 \mu\text{L g}^{-1}$ em um solo arenoso, e de $13,3 \mu\text{L g}^{-1}$ em um solo argiloso, evidenciando o efeito da mineralogia do solo na sorção desse pesticida.

Os resultados deste trabalho reforçam a importância dos testes de reprodução na avaliação de risco de pesticidas. A legislação brasileira avalia apenas a toxicidade aguda no esquema de avaliação de risco de pesticidas (IBAMA, 1996), mesmo esta avaliação sendo considerada um *endpoint* não responsivo. Estudos anteriores que avaliam a ecotoxicidade de agrotóxicos no Brasil (ALVES *et al.*, 2013; MENEZES-OLIVEIRA *et al.*, 2018; NIEMEYER *et al.*, 2018;) já mostraram a necessidade de reavaliação da política brasileira de avaliação de risco de pesticidas, alterando o *endpoint* solicitado e adicionando outros organismos do solo na avaliação de risco de pesticidas.

2.4. CONCLUSÃO

O conjunto de parâmetros avaliados permite concluir que o neonicotinóide imidacloprido foi altamente tóxico para os invertebrados do solo. As doses recomendadas de imidacloprido provocaram o comportamento de fuga de minhocas e colêmbolos nos dois tipos de solo avaliados. Os colêmbolos apresentaram fuga na maioria das doses utilizadas no solo argiloso, e apenas nas duas maiores doses utilizadas no solo arenoso. As minhocas apresentaram comportamento de fuga em todas as doses utilizadas, nos dois solos estudados, evidenciando efeitos agudos do imidacloprido a esses organismos, na dose recomendada do produto.

O imidacloprido provocou queda da reprodução de colêmbolos, evidenciando que a exposição a longo prazo deste invertebrado ao imidacloprido pode ter impactos importantes no ecossistema solo, com possível redução da população ou da qualidade dos serviços ecossistêmicos fornecidos por essa espécie. A toxicidade direta dos neonicotinóides para espécies não alvo justifica uma avaliação do seu impacto a longo prazo nos solos agrícolas e também nos ecossistemas circundantes.

2.5.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2011. ABNT NBR ISO 11267: Qualidade do solo — Inibição da reprodução de *Collembola* (*Folsomia candida*) por poluentes do solo. ABNT, Rio de Janeiro.

Alves, P. R. L.; Bandeira, F. O.; Giralardi, M.; Presotto, R.; Segat, J. C.; Cardoso, E. J. B. N.; Baretta, D. 2019. Ecotoxicological assessment of Fluazuron: effects on *Folsomia candida* and *Eisenia andrei*. *Environmental Science and Pollution Research*, 26: 5842-5850.

Alves, P. R. L.; Silva, E. B.; Cardoso, E. J. B. N.; Alleoni, L. R. F. 2016. Ecotoxicological impact of arsenic on earthworms and collembolans as affected by attributes of a highly weathered tropical soil. *Environmental Science Pollution Research*, 25: 13217-13225.

Alves, P. R. L.; Cardoso, E. J. B. N.; Martines, A. M.; Sousa, J. P.; Pasini, A. 2013. Earthworm ecotoxicological assessments of pesticides used to treat seeds under tropical conditions. *Chemosphere* 90: 2674–2682

Bonmatin J. M.; Giorio, C.; Girolami, V.; Goulson, D.; Kreuzweiser, D. P.; Krupke, C.; Liess, M.; Long, E.; Marzaro, M.; Mitchell, E. A.; Noome, D. A.; Simon-Delso, N.; Tapparo, A. 2015. Environmental fate and exposure; neonicotinoids and fipronil. *Environmental Science Pollution Research*, 22: 35–67.

Brandt, A.; Gorenflo, A.; Siede, R.; Meixner, M.; Buchler, R. 2016. The neonicotinoids thiacloprid, imidacloprid, and clothianidin affect the immunocompetence of honey bees (*Apis mellifera* L.). *Journal of Insect Physiology*, 86: 40-47.

Bruzaca, E. E. S. 2018. Desenvolvimento de um sensor eletroquímico de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono e náfon para determinação eletroanalítica do imidacloprido em amostras de água e melão. 86p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Ceará (UFC) – Fortaleza/CE.

Cox, L.; Koshinen, W. C.; Yen, P. Y. 1998. Influence of soil properties on sorption-desorption of imidacloprid. *Journal of Environmental Science and Health*, 33: 123-134.

Dankyi, E.; Gordon, C.; Carboo, D.; Apalagya, V. A.; Fomsgaard, I. S. 2018. Sorption and degradation of neonicotinoid insecticides in tropical soils. *Journal of Environmental Science and Health*, 0: 1-8.

Dell Inc., 2015. Dell statistica (data analysis software system), version 13. software.dell.com

de Menezes-Oliveira, V. B.; Bianchi, M. O.; Espindola, E. L. G. 2018. Hazard assessment of the pesticides kraft 36 EC and score in a tropical natural soil using an ecotoxicological test battery. *Environmental Toxicology Chemistry*. 9999: 1-6.

de Santo, F. B.; Guerra, N.; Vianna, M. S.; Torres, J. P. M.; Marchioro, C. A.; Niemeyer, J. C. 2019. Laboratory and field tests for risk assessment of metsulfuron-methyl-based herbicides for soil fauna. *Chemosphere*, 222: 645-655.

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

Environment Canada, 2007. Biological test method: test for measuring survival and reproduction of springtails exposed to contaminants in soil. Environmental Technology Center. Ottawa, Ontario, Canada.

Fox, J., Weisberg, S., 2011. An {R} Companion to Applied Regression, Second Edition. Sage, Thousand Oaks, CA.

Fu, C.; Liu, T.; Li, L.; Liu, H.; Chen, D.; Tang, F. 2013. The absorption, distribution, excretion and toxicity of mesoporous silica nanoparticles in mice following different exposure routes. *Biomaterials*, 34: 2565–2575.

Ge, J.; Xiao, Y.; Chai, Y.; Yan, H.; Wu, R.; Xin, X.; Wang, D.; Yu, X. 2018. Sub-lethal effects of six neonicotinoids on avoidance behavior and reproduction of earthworms (*Eisenia fetida*). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 162: 423-429.

Goulson, D. 2013. Review: an overview of the environmental risks posed by neonicotinoid insecticides. *Journal Applied Ecology*, 50: 977–987.

Hayasaka, D.; Kobashi, K.; Hashimoto, K. 2019. Community responses of aquatic insects in paddy mesocosms to repeated exposures of the neonicotinoids imidacloprid and dinotefuran. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 175: 272-281.

Hothorn, T., Bretz, F., Westfall, P., 2008. Simultaneous inference in general parametric models. *Biom. J.* 50 (3), 346e363.

IBAMA, 1996. Portaria Normativa IBAMA No 84, de 15 de outubro de 1996. https://servicosibamagovbr/ctf/manual/html/Portaria_84pdf. [Accessed Mar, 26 2019]

ISO - International Organization For Standardization, 2008. ISO 17512-1: Soil Quality - Avoidance Test for Determining the Quality of Soils and Effects on Behaviour - Part 1: Test with Earthworms (*Eisenia fetida* and *Eisenia andrei*). Geneva.

ISO, 2011. ISO 17512-2: Soil Quality - Avoidance Test for Determining the Quality of Soils and Effects of Chemicals on Behaviour - Part 2: Test with Collembolans (*Folsomia candida*). Geneva.

ISO - International Organization For Standardization, 2012. ISO 11268-2: Soil quality—effects of pollutants on earthworms – Part 2: determination of effects on reproduction of *Eisenia fetida*/*Eisenia andrei*. ISO, Geneva.

ISO, 2014. ISO 11267: Soil Quality e Inhibition of Reproduction of Collembola (*Folsomia candida*) by Soil Contaminants. Geneva.

Jansch, S.; Garcia, M.; Rombke, J. 2005. Acute and chronic isopod testing using tropical *Porcellionides pruinosus* and three model pesticides. *European Journal of Soil Biology*. 41: 143-152.

Jeschke, P.; Nauen, R.; Schindler, M.; Elbert, A. 2011. Overview of the Status and Global Strategy for Neonicotinoids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59: 2897–2908.

Karahan, A.; Çakmak, I.; Hranitz, J. M.; Karaca, I.; Wells, H. 2015. Sublethal imidacloprid effects on honey bee flower choices when foraging. *Ecotoxicology*, 24: 2017-2025.

- Kobashi, K.; Harada, T.; Adachi, Y.; Mori, M.; Ihara, M. 2017. Comparative ecotoxicity of imidacloprid and dinotefuran to aquatic insects in rice mesocosms. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 138: 122-129.
- Komsta, L., Novomestky, F., 2015. moments: moments, Cumulants, Skewness, Kurtosis and Related Tests. R package version 0.14.
- Lee, Y. S.; Lee, S. E.; Son, J.; Kim, Y.; Wee, J.; Cho, K. 2018. Toxicity effects and biomarkers of tebufenozide exposure in *Yuukianura szepteykii* (Collembola: Neanuridae). *Environmental Geochemistry Health*, 40: 2773-2784.
- Lima e Silva, C.; Brennan, N.; Brouwer, J. M.; Commandeur, D.; Verweij, R. A.; Van Gestel, C. A. M. 2017. Comparative toxicity of imidacloprid and thiacloprid to different species of soil invertebrates. *Ecotoxicology*, 26: 555-564.
- Mahapatra, B.; Adak, T.; Patil, N. K. B.; Pandi, G. P.; Gowda, G. B.; Jambhulkar, N. N.; Yadav, M. K.; Panneerselvam, P.; Kumar, U.; Munda, S.; Jena, M. 2017. Imidacloprid application changes microbial dynamics and enzymes in rice soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 144: 123-130.
- Moscardini, V. F.; Gontijo, P. C.; Michaud, J. P.; Carvalho, G. A. 2015. Sublethal effects of insecticide seed treatments on two nearctic lady beetles (Coleoptera: Coccinellidae). *Ecotoxicology*, 24: 1152-1161.
- Niemeyer, J. C.; de Santo, F. B.; Guerra, N.; Ricardo Filho, A. M.; Pech, T. M. 2018. Do recommended doses of glyphosate-based herbicides affect soil invertebrates? Field and laboratory screening tests to risk assessment. *Chemosphere* 198: 154-160.
- Nortox. Imidacloprid. 2017. Disponível em: < <http://www.nortox.com.br/wp-content/uploads/2017/05/Norton-Bula-VER-07-03.08.2017.pdf> >. [Accessed Mar, 10 2019].
- Ogungbemi, A. O.; van Gestel, C. A. M. 2018. Extrapolation of imidacloprid toxicity between soils by exposing *Folsomia candida* in soil pore water. *Ecotoxicology*, 27: 1107-1115.
- Pisa, L. W.; Amaral-Rogers, V.; Belzunces, L. P.; Bonmatin, J. M.; Downs, C. A.; Goulson, D.; Kreutzweiser, D. P.; Krupke, C.; Liess, M.; McField, M.; Morrissey, C. A.; Noome, D. A.; Settele, J.; Simon-Delso, N.; Stark, J. D.; Van der Sluijs, J. P.; Van Dyck, H.; Wiemers, M. 2015. Effects of neonicotinoids and fipronil on non-target invertebrates. *Environmental Science Pollution Research International*, 22: 68–102.
- R Core Team, 2017. R: A language and environment for statistical computing. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing, 2013. <http://www.R-project.org/> Assessed 01 Oct 2018.
- Renaud, M.; Akeju, T.; Natal-da-luz, T.; Leston, S.; Rosa, J.; Ramos, F.; Sousa, J. P.; Azevedo-Pereira, H. M. V. S. 2018. Effects of the neonicotinoids acetamiprid and thiacloprid in their commercial formulations on soil fauna. *Chemosphere*, 194: 85-93.
- Rombke, J.; Jansch, S.; Junker, T.; Pohl, B.; Scheffczyk, A.; Schallnass, H. 2007. The effect of tributyltin-oxide on earthworms, springtails and plants in artificial and natural soils. *Arch Environmental Contaminant Toxicology*, 52: 525–534.

- Rutherford, D. W.; Chiou, C. T.; Kile, D. E. 1992. Influence of soil organic matter composition on the partition of organic compounds. *Environmental Science Technology*, 26: 336–340.
- Sánchez-Bayo, F.; Belzunces, L.; Bonmatin, J. M. 2017. Lethal and sublethal effects, and incomplete clearance of ingested imidacloprid in honey bees (*Apis mellifera*). *Ecotoxicology*, 26: 1199-1206.
- Sánchez-Bayo, F.; Goka, K.; Hayasaka, D. 2016. Contamination of the aquatic environment with neonicotinoids and its implication for ecosystems. *Frontiers in Environmental Science*, 4: 71.
- Schneider, C. A.; Rasband, W. S.; Eliceiri, K. W. 2012. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods*, 9: 671-675.
- Si, F.; Zou, R.; Jiao, S.; Qiao, X.; Guo, Y.; Zhu, G. 2018. Inner filter effect-based homogeneous immunoassay for rapid detection of imidacloprid residue in environmental and food samples. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148: 862-868.
- Simon-Delso, N.; Amaral-Rogers, V.; Belzunces, L. P.; Bonmatin, J. M.; Chagnon, M.; Downs, C.; Furlan, L.; Gibbons, D. W.; Giorio, C.; Girolami, V.; Goulson, D.; Kreuzweiser, D. P. 2015. Systemic insecticides (neonicotinoids and fipronil): trends, uses, mode of action and metabolites. *Environmental Science Pollution Research*, 22: 5-34.
- Tomizawa M.; Casida J. E. 2003. Selective toxicity of neonicotinoids attributable to specificity of insect and mammalian nicotinic receptors. *Annual Review of Entomology* 48: 339–364.
- Van Gestel, C. A. M.; Lima e Silva, C.; Lam, T.; Koekkoek, J. C.; Lamoree, M. H.; Verweij, R. A. 2017. Multigeneration toxicity of imidacloprid and thiacloprid to *Folsomia candida*. *Ecotoxicology*, 26: 320-328.
- Xiao, D.; Zhao, J.; Guo, X.; Chen, H.; Qu, M.; Zhai, W.; Desneux, N.; Biondi, A.; Zhang, F.; Wang, S. 2016. Sublethal effects of imidacloprid on the predatory seven-spot ladybird beetle *Coccinella septempunctata*. *Ecotoxicology*, 25: 1782-1793.
- Wang, X.; Zhu, J.; Peng, Q.; Wang, Y.; Ge, J.; Yang, G.; Wang, X.; Cai, L.; Shen, W. 2019. Multi-level ecotoxicological effects of imidacloprid on earthworm (*Eisenia fetida*). *Chemosphere*, 219: 923-932.
- Zortea, T.; Reis, T. R.; Serafini, S.; Souza, J. P.; Silva, A. S.; Baretta, D. 2018. Ecotoxicological effect of fipronil and its metabolites on *Folsomia candida* in tropical soils. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 62: 203-209.

CONCLUSÃO GERAL

Diante do que foi exposto conclui-se que a adição de dejetos líquidos de suínos nas amostras de solo favoreceu a sorção da mesotriona nas amostras de solo, diminuindo sua mobilidade. Todavia, os valores encontrados ainda indicam alta mobilidade do herbicida e potencial de lixiviação.

Dentre as propriedades físico-químicas dos solos, o pH foi o principal parâmetro responsável pelo comportamento deste herbicida. Esses resultados devem auxiliar na previsibilidade da sorção de mesotriona em solos com propriedades semelhantes.

A lixiviação da mesotriona é relativamente alta nos solos avaliados e, portanto, pode apresentar riscos potenciais de contaminação da água subterrânea e, conseqüentemente, de águas superficiais. Todavia, a adição de dejetos líquidos de suínos diminuiu a lixiviação da mesotriona nestes solos.

O conjunto de parâmetros avaliados permite concluir que o neonicotinoide imidacloprido foi altamente tóxico para os invertebrados do solo. As doses recomendadas de imidacloprido, provocaram o comportamento de fuga de minhocas e colêmbolos nos dois tipos de solo avaliados. Os colêmbolos apresentaram fuga na maioria das doses utilizadas no solo argiloso, e apenas em altas concentrações no solo arenoso. As minhocas apresentaram comportamento de fuga em todas as doses utilizadas, nos dois solos estudados, evidenciando efeitos agudos do imidacloprido a esses organismos, na dose recomendada do produto.

O imidacloprido provocou queda da reprodução de colêmbolos, evidenciando, que a exposição a longo prazo de *F. candida* ao imidacloprido pode ter impactos importantes no ecossistema solo, com possível redução da população ou da qualidade dos serviços ecossistêmicos fornecidos por essa espécie.