

ALBA ROCIO AGUILAR PIRATOBA

**COMPORTAMENTO DO ATRAZINE EM HORIZONTES DE UM
LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2019

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

A283c
2019
Aguilar Piratoba, Alba Rocio, 1980-
Comportamento do atrazine em horizontes de um latossolo
vermelho-amarelo / Alba Rocio Aguilar Piratoba. – Viçosa,
MG, 2019.
xvi, 105 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Antonio Alberto da Silva.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Cromatografia a líquido de alta eficiência. 2. Atrazina
(Herbicida). 3. Águas subterrâneas - Contaminação - Análise.
4. Latossolos - Análise. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 543.84

ALBA ROCIO AGUILAR PIRATOBA

**COMPORTAMENTO DO ATRAZINE EM HORIZONTES DE UM
LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

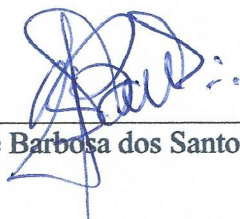
APROVADA: 1 março de 2019.




Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz



Fernanda Fernandes Heleno



José Barbosa dos Santos



Leonardo d'Antonino



Antonio Alberto da Silva
(Orientador)

Aos meus pais Patricia e Buenaventura pelo amor, incentivo e apoio incondicional durante a minha existência e especialmente nesta etapa.

À minha irmã Angela pelo apoio incondicional, por me ensinar que a família está sempre de nosso lado, mesmo que a distância seja longa em tempo e espaço, e por me fazer tia da Nya, minha sobrinha, motivo de luta de deixar um melhor ambiente.

Dedico

AGRADECIMENTOS

À vida e Deus pela força e sabedoria que me brindaram na conclusão desta importante etapa.

A toda minha família pelo carinho e apoio. Pelo exemplo de luta, por incentivar a continuar com a formação acadêmica e ultrapassar obstáculos.

À Universidade Federal de Viçosa (UFV) pela oportunidade de realizar o Doutorado no programa de Pós-graduação em Agroquímica.

Aos professores Antonio Alberto da Silva e Claudio Ferreira Lima pela orientação, oportunidade e confiança na realização desta pesquisa.

Aos membros da banca Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz, Fernanda Fernandes Heleno, José Barbosa dos Santos, e Leonardo d'Antonino, pelas sugestões apresentadas neste trabalho.

À Organização dos Estados Americanos (OEA), em convênio com a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos.

Aos meus colegas: Ana Ceci, Natalia, Luisa, Jesús, e Castelo nos períodos de disciplinas e pela ajuda no desenvolvimento desta pesquisa.

Aos colegas, professores e técnicos do Laboratório de Manejo Integrado de Plantas Daninhas (MIPD) da UFV, pela ajuda na coleta dos solos, instalação e desenvolvimento de experimentos, tratamento de dados e revisão do trabalho escrito, especialmente a Gustavo, Cristiano e Marcos.

Aos meus amigos em Brasil: Juliana, Liss, Sol, Adry, Caio, Alex, Fabricio, Amanda e Eliana, que em momentos de fraqueza me brindaram companhia e força para culminar esta etapa.

E a todos aqueles que me brindarão seu apoio incondicional, desde o momento que selecionei a UFV com o objetivo de realizar o curso de doutorado.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE FIGURAS	x
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xv
1. INTRODUÇÃO GERAL	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. ATIVIDADES AGRÍCOLAS E OS AGROTÓXICOS	3
2.2. HERBICIDAS	4
2.3. ATRAZINE	4
2.4. COMPORTAMENTO DOS HERBICIDAS NO AMBIENTE	6
LITERATURA CITADA	8
3. SORÇÃO E DESSORÇÃO DE ATRAZINE EM AMOSTRAS DE UM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO	14
RESUMO	14
ABSTRACT	15
3.1 INTRODUÇÃO	16
3.2 MATERIAL E MÉTODOS	18
AMOSTRAS DE SOLO	18
CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS	19
EXPERIMENTOS DE TEMPO DE EQUILÍBRIO, SORÇÃO E DESSORÇÃO	19
QUANTIFICAÇÃO DE ATRAZINE	21
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
ESTUDOS CROMATOGRÁFICOS	23
CINÉTICA DE SORÇÃO E TEMPO DE EQUILÍBRIO	24

ESTUDOS DE SORÇÃO E DESSORÇÃO.....	26
3.5 CONCLUSÕES.....	31
LITERATURA CITADA	31
4. ESTIMATIVA DA SORÇÃO DE ATRAZINE, POR MÉTODO BIOLÓGICO, EM AMOSTRAS DE PERFIS DE UM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO	36
RESUMO.....	36
ABSTRACT.....	37
4.1 INTRODUÇÃO.....	38
4.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	40
LOCAL DE CONDUÇÃO DO EXPERIMENTO	40
AMOSTRAS DE SOLO E MATERIAL INERTE	40
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
CONCLUSÕES.....	50
LITERATURA CITADA	51
5. PERSISTÊNCIA AGRONÔMICA DO ATRAZINE NO PERFIL DE UM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO.....	53
RESUMO.....	53
ABSTRACT.....	55
5.1 INTRODUÇÃO.....	56
5.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	58
LOCAL DE CONDUÇÃO DO EXPERIMENTO	58
SOLOS.....	58
PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS E APLICAÇÃO DO ATRAZINE	59
AVALIAÇÃO DA PERSISTÊNCIA.....	60
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
CONCLUSÕES.....	68
LITERATURA CITADA	69

6. MEIA-VIDA DO ATRAZINE EM HORIZONTES DO PERFIL DE UM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO.....	74
RESUMO.....	74
ABSTRACT.....	75
6.1 INTRODUÇÃO.....	76
6.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	78
LOCAL DE CONDUÇÃO DO EXPERIMENTO	78
PREPARO DE SOLOS, APLICAÇÃO DO ATRAZINE, COLETA E CONSERVAÇÃO	79
SELEÇÃO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO	81
DESCRIÇÃO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO	81
CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS E QUANTIFICAÇÃO DO ATRAZINE.....	82
VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO E ANÁLISES	82
DETERMINAÇÃO DA MEIA-VIDA DO ATRAZINE	84
DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE GUS.....	84
6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	84
CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS	84
VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO PROPOSTO	86
MEIA-VIDA DO ATRAZINE	93
ÍNDICE GUS.....	97
CONCLUSÕES.....	99
LITERATURA CITADA	99
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Propriedades físico-químicas do atrazine.	5
Tabela 3.1- Propriedades físico-químicas de amostras de solos coletadas nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC) e de misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo.	18
Tabela 3.2- Equações das curvas de cinética de sorção do atrazine nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC) e em misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).	25
Tabela 3.3- Estimativas do coeficiente de sorção (Kf) e coeficiente de sorção normalizado pelo teor de carbono orgânico (Koc) do atrazine nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC) e de misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).	27
Tabela 3.4- Matriz de correlação entre o coeficiente de sorção (Kf) médio do atrazine, potencial hidrogeniônico (pH), teor de matéria orgânica (MO) e capacidade de troca catiônica (CTC) do Latossolo Vermelho-Amarelo.	28
Tabela 3.5- Estimativa dos coeficientes de dessorção (Kfd) do atrazine nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC) e de misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA). Cs (Concentração sorvido no solo), Ce (Concentração em equilíbrio).....	31
Tabela 4.1- Propriedades físico-químicas de amostras de solos coletadas nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC) e de misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).	41
Tabela 4.2- Doses de atrazine aplicadas em areia lavada e nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC) e de misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).	42
Tabela 4.3- Dose de atrazine necessária para redução de 50% do acúmulo de matéria seca (C ₅₀) de plantas de pepino (<i>Cumumis sativus</i>) e razão de sorção (RS), aos 21 dias após emergência dessa planta indicadora, cultivada em areia lavada,	

horizontes A (HA), B (HB) e C (HC), e em misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA). 45

Tabela 4.4- Dose de atrazine necessária para causar 50% de intoxicação (C_{50}) de plantas de pepino (*Cucumis sativus*) e razão de sorção (RS), aos 21 dias após emergência dessa planta indicadora, cultivada em areia lavada, horizontes A (HA), B (HB) e C (HC), e em misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA). 47

Tabela 4.5- Matriz de correlação entre a razão de sorção (RS) média do atrazine, potencial hidrogeniônico (pH), teor de matéria orgânica (MO) e capacidade de troca catiônica (CTC) do Latossolo Vermelho-Amarelo. 50

Tabela 5.1- Propriedades físico-químicas de amostras de solos coletadas nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC) e de misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA). 59

Tabela 6.1- Propriedades físico-químicas de amostras de solos coletadas nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC) e de misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA). 79

Tabela 6.2- Reposta analítica do instrumento ao atrazine em solução extratora: Equação de regressão linear da curva analítica, coeficiente de determinação (r^2) e limites de detecção (LD) e quantificação (LQ). 86

Tabela 6.3- Parâmetros de linearidade em resposta ao método de ESL-CLAE proposto para atrazine nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC), e em misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA). 88

Tabela 6.4- Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do método de Extração Sólido-Líquido por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (ESL-CLAE) para o atrazine nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC), e em misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA). 91

Tabela 6.5- Nível de fortificação e porcentagens de recuperação (%R) do atrazine aplicando o método de Extração Sólido-Líquido por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (ESL-CLAE) para os horizontes A (HA), B (HB) e C (HC), misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).	91
Tabela 6.6- Valores de RSDr para a repetitividade do método de Extração Sólido-Líquido por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (ESL-CLAE) em três níveis de concentração e três repetições, para a atrazine nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC), e em misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).....	92
Tabela 6.7- Valores de RSDpi para a precisão intermediária do método de Extração Sólido-Líquido por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (ESL-CLAE) em três níveis de concentração três dias diferentes e três repetições, para a atrazine nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC), e em misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).	92
Tabela 6.8- Valores médios das concentrações do atrazine em mg kg ⁻¹ , nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC), e em misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) nos diferentes dias de coleta.....	93
Tabela 6.9- Equação de regressão e meia-vida (t ^{1/2}) do atrazine nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC), e em misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA)	95
Tabela 6.10- Valores dos parâmetros utilizados para calcular o Índice GUS (Groundwater Ubiquity Score), coeficientes de sorção normalizados para o teor de carbono orgânico (Koc) e meia vida (t _{1/2}) do atrazine nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC), e em misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA). E classificação do potencial de lixiviação.....	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Fórmula estrutural do atrazine.	5
Figura 3.1- Cromatogramas do Latossolo Vermelho-Amarelo mistura A + B + C (HABC) em solução CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, com e sem presença de atrazine na concentração de 10 mg L^{-1} com tempo de retenção (t_R) 7,6 min.	23
Figura 3.2- Curva analítica do atrazine em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, obtida na cromatografia líquida de alta eficiência.	24
Figura 3.3- Cromatogramas das soluções de atrazine em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes concentrações. a) Cromatogramas no tempo total de corrida. b) Cromatogramas ampliados no tempo de retenção (t_R).	24
Figura 3.4- Estimativa das curvas de cinética de sorção do atrazine nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC) e de misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), em função do tempo de agitação. C_s (Concentração no solo).	25
Figura 3.5- Isotermas de sorção do atrazine nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC) e de misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA). C_s (Concentração sorvido no solo), C_e (Concentração em equilíbrio).	26
Figura 3.6- Isotermas de dessorção do atrazine nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC) e de misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA). C_s (Concentração sorvido no solo), C_e (Concentração em equilíbrio).	30
Figura 4.1- Acúmulo de matéria seca em relação à testemunha, de plantas de pepino (<i>Cucumis sativus</i>), aos 21 dias após emergência, cultivadas em areia lavada (a) e em amostras de solos dos horizontes A – HA (b), B – HB (c) e C – HC (d), mistura dos horizontes A+B - HAB (e) e mistura dos horizontes A+B+C – HABC (f) de um Latossolo Vermelho Amarelo (LVA), submetidos à aplicação em pré-emergência de doses crescentes de atrazine.	44

Figura 4.2- Porcentagem de intoxicação, comparado à testemunha, de plantas de pepino (<i>Cucumis sativus</i>), aos 21 dias após emergência, cultivadas em areia lavada (a) e em amostras de solos dos horizontes A – HA (b), B – HB (c) e C – HC (d), mistura dos horizontes A+ B - HAB (e) e mistura dos horizontes A+B+C – HABC (f) de um Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) submetidos a aplicação de doses crescentes de atrazine em pré-plantio.	46
Figura 4.3- Sintomas de intoxicação de plantas de pepino (<i>Cumumis sativus</i>), aos 21 dias após emergência, cultivadas em areia lavada (ARE), horizontes A (HA), B (HB) e C (HC), e em misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), submetidos a aplicação de doses crescentes de atrazine em pré-plantio.	48
Figura 5.1- Distribuição de precipitações pluviiais, temperaturas máximas e mínimas diárias registradas para o local e período do experimento de persistência do atrazine nos solos estudados.	60
Figura 5.2- Acúmulo de matéria seca em relação à testemunha, de plantas de pepino (<i>Cucumis sativus</i>), aos 21 dias após emergência, cultivadas em amostras de solos dos horizontes A – HA (a), B – HB (b) e C – HC (c), mistura dos horizontes A+B - HAB (d) e mistura dos horizontes A+B+C – HABC (e) de um Latossolo Vermelho Amarelo (LVA), em diferentes dias após a aplicação do atrazine.....	62
Figura 5.3- Porcentagem de intoxicação, comparado à testemunha, de plantas de pepino (<i>Cucumis sativus</i>), aos 21 dias após emergência, cultivadas em amostras de solos dos horizontes A – HA (a), B – HB (b) e C – HC (c), mistura dos horizontes A+B - HAB (d) e mistura dos horizontes A+B+C – HABC (e) de um Latossolo Vermelho Amarelo (LVA), em diferentes dias após a aplicação do atrazine.....	63
Figura 5.4- Sintomas de intoxicação de plantas de pepino (<i>Cumumis sativus</i>), aos 21 dias após emergência, cultivadas em amostras de solos dos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC), e em misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), em diferentes dias após a aplicação do atrazine.....	64

Figura 6.1- Distribuição de precipitações pluviais, temperaturas máximas e mínimas diárias registradas para o local e período do experimento de meia-vida do atrazine nos solos estudados.	80
Figura 6.2- Cromatogramas sobrepostos dos extratos do Latossolo Vermelho-Amarelo: extrato fortificado com atrazine (ATZ) e extrato isento de atrazine.	85
Figura 6.3- Linearidade de resposta do instrumento (a) Curva analítica do atrazine no solvente extrator; (b) gráfico de resíduos da curva analítica.	85
Figura 6.4- Cromatogramas em diferentes concentrações do atrazine, na solução extratora, (a) Tempo de total da corrida (b) Pico atribuído ao atrazine.....	86
Figura 6.5- Cromatogramas sobrepostos dos extratos obtidos após a aplicação do método de ESL-CLAE para atrazine (ATZ) nos horizontes do Latossolo Vermelho-Amarelo, com e sem fortificação do herbicida. (a) Solvente extrator (b) HA – horizonte A, (c) HB – horizonte B, (d) HC – horizonte C, (e) HAB – mistura dos horizontes A+B e (f) HABC - mistura dos horizonte A+B+C.	87
Figura 6.6- Linearidade do método de Extração Sólido-Líquido por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (ESL-CLAE) para atrazine nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC), e em misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).....	89
Figura 6.7- Dispersão de resíduos da resposta analítica, após aplicação do método de Extração Sólido-Líquido por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (ESL-CLAE), em função de doses crescentes de atrazine nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC), e em misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).....	90
Figura 6.8- Comportamento da concentração de atrazine, após aplicação de 3000 g i.a ha ⁻¹ , em função do tempo, nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC), e em misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).....	94

RESUMO

PIRATOBA, Alba Rocio Aguilar, D.Sc, Universidade Federal de Viçosa, março de 2019. **Comportamento do atrazine em horizontes de um Latossolo Vermelho-Amarelo.** Orientador: Antonio Alberto da Silva.

Em diversos países do mundo onde o atrazine é muito utilizado, tem-se constatado com frequência a presença desse herbicida em corpos de águas subterrâneas. Acredita-se que as alterações observadas nas camadas em profundidade do solo interferam na sorção, meia-vida e persistência do herbicida no solo. Isto pode ser atribuído às diferenças marcantes na textura e no teor de matéria orgânica dos horizontes dos principais tipos de solos utilizados em grandes áreas de cultivo do mundo. Deste modo, amostras de solos provenientes das camadas superiores (0-20 cm de profundidade) quando utilizadas para determinação da sorção e a meia-vida do herbicida (variáveis utilizadas em todos os modelos matemáticos disponíveis), podem gerar resultados não representativos da realidade ou falsos, quanto à predição dos riscos de contaminação de águas subterrâneas. Nesta pesquisa foi avaliado o comportamento do atrazine em amostras de horizontes de um Latossolo Vermelho-Amarelo e, também, em misturas dos diferentes horizontes desse solo. Isto teve como objetivo confirmar a hipótese da importância da qualidade da amostra do solo quanto à origem, profundidade e, ou misturas de horizontes visando a utilização de modelos matemáticos para predição de risco ambiental decorrentes do uso do atrazine. Nestas amostras coletadas foram realizados estudos de sorção, dessorção, persistência e meia-vida do atrazine por métodos analíticos e biológicos. Para os estudos de sorção e dessorção foi utilizada a metodologia do *Batch Equilibrium* e quantificada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - CLAE. Para a determinação da meia-vida do atrazine foram realizados ensaios analíticos para selecionar um método de extração do herbicida no solo que foi validado, e por fim o atrazine foi quantificado por CLAE. Em paralelo a sorção do atrazine pelos colóides do solo e sua persistência agrônômica foram estimadas por métodos biológicos. O potencial de contaminação de águas subterrâneas pelo atrazine foi estimado utilizando o modelo matemático denominado índice de GUS, oficialmente adotado no Brasil pelo IBAMA, utilizando as variáveis, constante de sorção normalizada para carbono orgânico (Koc) e meia-vida previamente determinadas por CLAE. Os valores da dose que inibe em 50% (C₅₀) o crescimento

da planta indicadora e a razão de sorção (RS) apresentaram correlação positiva com o teor de matéria orgânica das amostras. Maiores teores de matéria orgânica ocorreram no horizonte superficial do perfil do solo. Verificou-se relação inversa entre teor de matéria orgânica no solo e a persistência do atrazine. Esta persistência foi maior em amostras de horizontes mais profundos que apresentam menores teores de matéria orgânica. O atrazine foi extraído das amostras de solo com o método de extração sólido-líquido utilizando como solvente extrator uma solução preparada com acetonitrila, metanol e água. O método mostrou ser seletivo, eficiente, preciso e exato e assim foi utilizado para estimar a meia-vida do atrazine. Esta, no perfil do solo variou de 7 a 57 dias, sendo que a meia-vida foi maior nas amostras dos horizontes mais profundos do solo. O índice de GUS variou entre 1,55 e 4,25, valores de potencial de lixiviação baixo, alto e intermédio. Pelo índice de GUS constatou-se alto risco de lixiviação do herbicida quando presente nos horizontes mais profundos. Concluiu-se que existe relação direta entre a sorção do atrazine e o teor de matéria orgânica do solo, e inversa com a meia-vida deste herbicida. Em razão disso, sugere-se que essas variáveis (sorção e meia-vida) sejam utilizadas em modelos matemáticos para predição mais segura do potencial de contaminação, quando considerado o valor obtido de amostras compostas dos diversos horizontes dos perfis do solo, se homogêneos. Em decorrência da variação de atributos no perfil dos solos, melhor resposta para meia vida, deve considerar estratificação em função, notadamente, do percentual de matéria orgânica.

ABSTRACT

PIRATOBA, Alba Rocio Aguilar, D.Sc, Universidade Federal de Viçosa, March, 2019. **Behavior of Atrazine in Horizons of a Red-Yellow Latosol.** Adviser: Antonio Alberto da Silva.

In various countries of the world where atrazine is widely used, the presence of this herbicide has frequently been found in groundwater bodies. It is believed that the changes observed in the different layers of the soil interfere with the sorption, half-life and persistence of the herbicide in the soil. This can be attributed to marked differences in the texture and organic matter content of the horizons of the main soil types used in large crop growing areas of the world. Thus, soil samples from the upper layers (0-20 cm depth), when used to determine the sorption and the half-life of the herbicide (variables used in all the available mathematical models), can produce results which are unrepresentative of the reality with regard to the prediction of groundwater contamination risks. This study evaluated the behavior of atrazine in samples of the horizons of a red-yellow latosol, and also in mixtures of the different horizons of this soil. The objective of this study was to test the hypothesis of the importance of soil sample quality with respect to origin, depth and/or the mixture of horizons, aiming towards the use of mathematical models to predict environmental risks arising from the use of atrazine. In the samples collected, studies were carried out of the sorption, desorption, persistence and half-life of atrazine, using analytical and biological methods. For the sorption and desorption studies, the batch equilibrium method was used and the amount of atrazine was quantified using high performance liquid chromatography (HPLC). To determine the half-life of atrazine, analytical tests were performed in order to select a method for the extraction of the herbicide in the soil, which was then validated. Finally the atrazine was quantified using HPLC. Meanwhile, the sorption of atrazine by soil colloids and its agronomic persistence were estimated using biological methods. The potential for groundwater contamination by atrazine was estimated using a mathematical model called the GUS or Groundwater Ubiquity Score index, officially adopted in Brazil by IBAMA, using the variables of the organic carbon normalized sorption coefficient (K_{oc}) and the half-life previously determined by HPLC. The dose values that inhibit the growth of the indicator plant by 50% (C_{50}) and the sorption ratio (SR) showed a positive correlation with the

organic matter content of the samples. Higher organic matter content occurred in the surface horizon of the soil profile. There was an inverse relationship between organic matter soil content and the persistence of atrazine. This persistence was higher in samples from deeper horizons that contained lower levels of organic matter. The atrazine was extracted from the soil samples with the solid-liquid extraction method, using a solution prepared with acetonitrile, methanol and water as an extraction solvent. The method proved to be selective, efficient, precise and accurate and, thus, it was used to estimate the half-life of the atrazine. In the soil profile, this ranged from 7 to 57 days, with the half-life being greater in the samples from the deeper soil horizons. The GUS index ranged from 1.55 to 4.25, with values of low, high and intermediate leaching potential. Using the GUS index, a high risk of the herbicide leaching was found when it was present in the deepest horizons. It was concluded that there is a direct relationship between the organic matter content and the sorption of the herbicide, and an inverse relationship with the half-life of this herbicide. For this reason, it is suggested that these variables (sorption and half-life) should be used in mathematical models for a better prediction of potential contamination, when considering the value obtained for samples containing various horizons of the soil profiles, if they are homogeneous. Due to the variation of attributes in the soil profile, a better measure of the half-life should consider stratification in terms of the percentage of organic matter.

1. INTRODUÇÃO GERAL

O aumento demográfico em nível mundial demanda que haja também crescimento na produção agrícola para a obtenção de alimentos, fibras, biocombustíveis e outros serviços. Isto requereu desenvolver um sistema agrícola de grande escala, apoiado por avanços científicos e tecnológicos, entre o que se inclui a síntese e produção de agrotóxicos (Porto & Soares, 2012).

Os agrotóxicos ganharam protagonismo na Segunda Guerra Mundial consolidando-se na chamada Revolução Verde (Pereira et al., 2015), e se popularizaram porque tinham a finalidade de realizar o controle de pragas e doenças que reduziam a produção das culturas. Certamente estes compostos beneficiaram a qualidade e rendimento agrônomo de diversas culturas, mas por sua natureza toxicológica (FAO, 2017), impactos negativos foram observados em diversas espécies (Carmo et al., 2013; Américo et al., 2012). Assim passaram a ser considerados como contaminantes, sendo uma problemática agravada pelo uso intensivo destes produtos (Rebelo & Caldas, 2014).

De acordo com uma revisão de Law (2001) entre o 60 e 70% dos agrotóxicos aplicados não atingem o alvo. Já Ferreira (2015) reportou um valor de 55%, sendo que alta percentagem chega aos diversos compartimentos ambientais. Na maioria dos casos é inicialmente no solo, onde atividades físico-químicas e biológicas podem determinar seu comportamento no ambiente. Dentre os agrotóxicos, os herbicidas são os mais utilizados na agricultura mundial, e no Brasil correspondem em torno aos 50% do volume total de produtos comercializados (SINDIVEG, 2017) sendo o método de preferência dos produtores pela relação custo/benefício. Os herbicidas correspondem à forma de controle químico de plantas daninhas na agricultura e podem ser aplicados em pré-emergência ou pós-emergência.

Estudos avançados na detecção e quantificação de substâncias exógenas ao meio ambiente realizados principalmente em águas superficiais e subterrâneas (Soares et al., 2017; Montagner et al., 2017; Moreira et al., 2012; Andrade & Stigter, 2009) demonstram um crescente problema espacial e temporal do uso

intensivo de herbicidas, passando a ser considerados como poluentes do meio ambiente, especialmente aqueles com histórico de contaminação.

Conhecer o comportamento dos herbicidas é cada vez mais importante para manter o equilíbrio dos sistemas agrícolas (Oliveira Jr, 2011), a qualidade dos solos e dos recursos hídricos. No solo o herbicida está sujeito a processos de degradação microbiana, decomposição química, lixiviação e sorção, podendo ainda volatilizarem-se e/ou sofrer foto-decomposição (Silva & Silva, 2007).

O solo é uma matriz complexa, em que seus atributos são os que vão comandar a retenção das moléculas de herbicidas no solo, por meio de diversas interações (Mancuso et al., 2011). Estas interações são responsáveis pela disposição do herbicida na solução do solo, no controle de plantas daninhas e outros processos de movimentação e transformação que dependem do equilíbrio iônico entre os coloides e a solução do solo (Oliveira Jr, 2011).

O comportamento de um herbicida é diferenciado entre solos, devido principalmente às suas características físico-químicas (Alleto et al., 2010; Silva & Silva, 2013). De forma geral os parâmetros do solo como a matéria orgânica, a textura e estrutura do solo têm efeitos semelhantes na distribuição e degradação dos agrotóxicos a nível mundial, mas também é fortemente influenciado pelas condições climáticas da região (Correia et al., 2007). No entanto, acredita-se que o comportamento dos herbicidas é distinto em diferentes profundidades no perfil de um solo, isto pode dever-se ao fato que há uma variação nos atributos entre horizontes no perfil de um solo (Schiavo et al., 2010; Portugal et al., 2010; Mello et al., 2006).

Um dos herbicidas com maior uso na agricultura é o atrazine. Este herbicida pertence ao grupo das triazinas, apresenta uma baixa solubilidade em água (30 mg L⁻¹) e apresenta baixa toxicidade para animais. É muito usado em culturas como milho, cana-de-açúcar e sorgo, principalmente no controle de plantas daninhas eudicotiledôneas em pré-emergência e/ou pós-emergência inicial (Chapadense et al., 2009).

O atrazine e seus produtos de transformação são temas de interesse em diferentes estudos em nível mundial, pois ele tem sido identificado no Brasil

(Nogueira et al., 2012), em diversos outros países do mundo em águas superficiais (Fraile et al., 2009; Garcia et al., 2011; Azevedo et al., 2000) e águas subterrâneas (Toccalino et al., 2014; Mudhoo & Garg, 2011; Loos et al. 2010; Azevedo et al., 2004).

Diversos trabalhos têm sido realizados para estudar o comportamento do atrazine, em diversos solos, tipos de plantio e/ou adição de matéria orgânica (Trezzi et al., 2013; Arantes et al., 2006; Inoue et al., 2006). No Brasil estes trabalhos são principalmente realizados em solos de regiões sub-tropicais, sendo escassos relatórios do comportamento dos herbicidas em solos tropicais e sem nenhuma informação sobre o comportamento em diferentes horizontes do perfil de um solo. Esta pesquisa teve como objetivo conhecer o comportamento do herbicida atrazine em amostras de diferentes horizontes de um Latossolo Vermelho-Amarelo. Além disso, confirmar a hipótese referente à importância da qualidade da amostra do solo quanto à origem, profundidade e, ou misturas de horizontes para o uso de modelos de predição do potencial de contaminação ambiental decorrentes do uso do atrazine.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Atividades agrícolas e os agrotóxicos

A agricultura evoluiu consideravelmente nas últimas décadas. Tal fato se deve principalmente ao crescimento populacional, que resultou em aumento da demanda por produtos provenientes da agricultura, e a própria inserção das atividades agrícolas nos sistemas econômicos (Pereira et al., 2015). A Revolução Verde foi vista como a janela da expansão do agronegócio e demais atividades ligadas a ele. A evolução da tecnologia e a ciência ministraram ferramentas para melhorar as atividades agrícolas como mecanização dos sistemas de semeadura e colheita, uso de adubos mineralizados, melhoramento de espécies, manejo de pragas com ajuda de substâncias de origem sintética (Porto & Soares, 2012), conhecidos como agrotóxicos, agroquímicos, pesticidas ou defensivos agrícolas. Estes têm por finalidade controlar pragas e/ou doenças que reduzem ou afetam a qualidade e quantidade da produção agrícola (Rosset et al., 2014; BNDES, 2011; Spadotto et al., 2004).

O controle químico de doenças e pragas iniciou-se há mais de um século com compostos inorgânicos (Kraehmer et al., 2014). Com o fim da Segunda Guerra Mundial, os agrotóxicos popularizaram-se devido ao fato que as indústrias produtoras de venenos da época, enxergaram neles um novo mercado. No Brasil estes produtos ingressaram no mercado na década de 60, impulsionados pelo próprio governo, num pacote de modernização da agricultura das regiões (Pereira et al., 2015).

O mercado de agrotóxicos continua em crescimento porque estes compostos são considerados extremadamente relevantes no modelo de desenvolvimento agrícola do país, especialmente pela relação custo-benefício (IBAMA, 2017).

2.2. Herbicidas

Uma planta é considerada daninha se estiver direta ou indiretamente prejudicando determinada atividade humana (Silva & Silva, 2007). Diferentes fatores podem determinar o grau de interferência das plantas daninhas sobre as culturas (Soares et al., 2010). Perdas no rendimento das culturas devido às plantas daninhas dependem entre outros fatores, das espécies e/ou intensidade destas (Chauhan et al., 2012). O uso de substâncias químicas é uma das atividades mais praticada no controle de plantas daninhas pelos agricultores.

Entre os agrotóxicos, os herbicidas são os compostos usados para o controle químico de plantas daninhas (Kraehmer et al., 2014). São os compostos mais comercializados no mundo e dentro do território brasileiro não é a exceção, correspondendo à mais da metade do mercado de agrotóxicos (SINDIVEG, 2017).

A forma de classificação dos herbicidas é complexa e não existe uma definitiva (Vats, 2015), pois sua origem química deles, o modo de ação, e/ou tipo de aplicação dificulta esta tarefa. Porém, as formas de classificação mais conhecidas são pela seletividade, época de aplicação, translocação, estrutura química e mecanismos de ação (Silva & Silva, 2007).

2.3. Atrazine

O atrazine [2-cloro-4-etilamino-6-(isopropilamino)-s-triazina] (Figura 2.1) é um herbicida orgânico, pertencente à família das triazinas, grupo de compostos que

deriva dos anéis aromáticos tri- substituídos por átomos de nitrogênio (Cunha et al., 2006). É um sólido na forma de pó cristalino, incolor ou branco, inodoro. Apresenta uma solubilidade moderada em água, dissolve-se com facilidade em acetona, clorofórmio e acetato de etila (ATSDR, 2017). Na Tabela 2.1 são apresentadas as propriedades físico-químicas do atrazine.

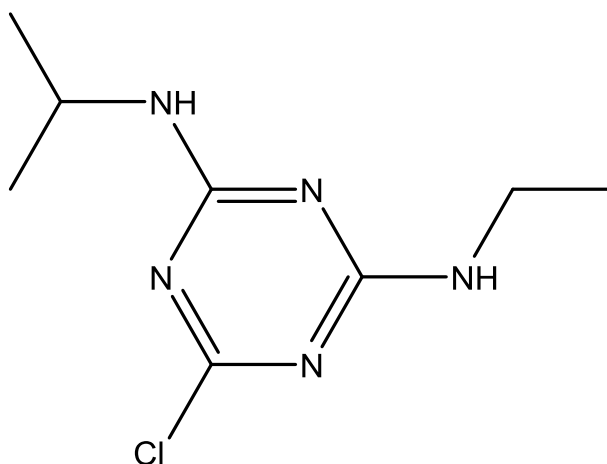


Figura 2.1- Fórmula estrutural do atrazine.

O atrazine é um herbicida antigo e comumente utilizado em cultivos de cana-de-açúcar, milho e sorgo, no controle de plantas daninhas eudicotiledôneas, apresentando eficiência apenas regular para diversas monocotiledôneas (Chapadense et al., 2009). O atrazine é um herbicida seletivo inibidor da fotossíntese. Atua inibindo o transporte de elétrons do FS II para o FS I, tendo como consequência, a competição entre o herbicida com a plastoquinona (Qb), que está parcialmente reduzida (QbH), pelo sítio da proteína D-1, impedindo a formação de ATP e de NADPH (Silva & Silva, 2007).

Tabela 2.1- Propriedades físico-químicas do atrazine.

Propriedade							
Massa Molecular	Estado físico	Ponto de fusão	Solubilidade	Pressão de vapor	pKa	Log K _{ow}	K de Henry
215,7	Sólido cristalino	173-175 (°C)	30 mg L ⁻¹	2,89 x 10 ⁻⁷ mm Hg a 25 °C	1,68	2,61	2,96 x 10 ⁻⁹ atm m ³ mol ⁻¹

O local de ação deste herbicida é na membrana dos cloroplastos inibindo a reação de Hill (bloqueio da fotossíntese) declinando a taxa de fixação de CO₂ (Merchesan et al., 2010). Logo depois do tratamento, as plantas apresentam susceptibilidade à luz, fotoxidação da clorofila, gerando clorose foliar. Ocorrem também rompimentos na membrana citoplasmática celular como consequência da peroxidação de lipídios causada pelos radicais tóxicos (Silva & Silva, 2007).

O atrazine é um herbicida de translocação, que é absorvido pelas raízes das plantas, movimentando-se pelo xilema com a corrente transpiratória, seguindo o movimento da água até a ponta das folhas das monocotiledôneas e, até as margens nas dicotiledôneas (FAO, 1996). O herbicida atrazine até o momento está registrado em mais de 70 países do mundo e é bem aceito pelos produtores no controle de plantas daninhas (Yue et al., 2017). No Brasil, está registrado para uso nas culturas de milho, cana-de-açúcar e sorgo. É também muito utilizado em misturas com os herbicidas alachlor para o manejo de plantas daninhas nas culturas cana-de-açúcar e milho, com s-metolachlor nas culturas de milho e simazine em culturas de milho e milheto (AGROFIT, 2019).

2.4. Comportamento dos herbicidas no ambiente

Mesmo com os benefícios decorrentes do uso de agrotóxicos em termos de redução do custo da produção e aumento da produtividade agrícola, existem evidências que muitos desses produtos são nocivos à saúde humana, animal e para o ambiente (Jepson et al., 2014; Ferreira, 2015; Dellamatrice & Monteiro, 2014; Marques et al., 2007). Todavia, segundo Bila & Dezotti (2007) o atrazine pode causar a desregulação endócrina de animais e humanos. Especialmente quando utilizados sem o conhecimento do seu comportamento no solo, ou seja, de uso intensivo e indiscriminado. De acordo com o “Panorama de contaminação por agrotóxicos e nitrato de origem agrícola no Brasil: cenário 1992/2011” da EMBRAPA (2014) houve uma informação limitada sobre a presença de agrotóxicos nos solos, nas águas superficiais e subterrâneas. E os relatos mais antigos correspondiam a organoclorados, porem continuamente o número de estudos aumenta, com o intuito de fornecer informações necessárias que melhorem as boas práticas agrícolas.

Com o uso intensificado dos herbicidas nas atividades agrícolas, já existem evidências na literatura científica da necessidade de utilizar com cautela os herbicidas. Cita-se como exemplo que a aplicação aérea de alguns herbicidas pode atingir distância de até 32 km fora da área-alvo (Ferreira, 2015), havendo contaminação de outras áreas, além de recursos hídricos. Vonberg et al. (2014) mostraram a contaminação de águas com atrazine na Alemanha depois de 20 anos do mesmo ser banido do país. Em razão disso, comprova-se a importância da avaliação do potencial de contaminação em águas superficiais e subterrâneas pelos agrotóxicos (Britto et al., 2012; Milhome et al., 2009).

Como o controle químico de plantas daninhas é uma prática indispensável no atual sistema agrícola, é fundamental uma adequada aplicação com a finalidade de diminuir ao máximo os danos no meio ambiente, porém sem perder a eficácia na produtividade (Silva & Silva, 2007). Quando os herbicidas atingem o solo os processos físicos, químicos e biológicos determinam seu comportamento no ambiente, entre estes processos estão a retenção, o transporte e a transformação (Oliveira Jr, 2011). Por outro lado estes processos são também fortemente influenciados por características climáticas, que aceleram a dissipação do herbicida e/ou influenciam no seu movimento no perfil do solo aumentando a possibilidade de atingir os recursos hídricos (Vimazal & Březinová, 2015).

Portanto, conhecer o comportamento dos herbicidas no solo e no ambiente é de grande importância para recomendações seguras quanto à eficiência desses no controle químico de plantas daninhas e segurança ambiental. O conhecimento das interações que os herbicidas têm com os atributos do solo permitem determinar efeitos nocivos que ele poderia causar ao meio ambiente, a saúde humana e animal (Silva & Silva, 2013).

Para o conhecimento das interações dos herbicidas com os atributos do solo são necessários experimentos analíticos em laboratório que incluem as técnicas cromatográficas, eletroquímicas, técnicas espectrométricas, métodos fluorescentes (Amarante Jr. et al., 2003); método biológico utilizando plantas indicadoras (Silva & Silva, 2007), e testes em campo. A utilização conjunta de todas essas ferramentas é essencial para se estudar o comportamento de um herbicida no ambiente (Liang & Hay, 2011). Os experimentos analíticos permitem a quantificação de herbicidas na

matriz do solo, porém requer maior investimento na prática, devido ao uso de reagentes e equipamentos sofisticados para desenvolver o trabalho de laboratório. O bioensaio que tem a finalidade de avaliar a resposta de um organismo vivo, com o objetivo de determinar presença e/ou concentração de herbicida no substrato, é uma metodologia de baixo custo, e não precisa de equipamentos sofisticados (Paul et al., 2009; Silva & Silva, 2013).

Desta forma podem-se estimar os processos de sorção e seus coeficientes, a meia-vida, lixiviação e persistência do herbicida de interesse num determinado solo (normalização de parâmetros como o caso do conteúdo de carbono orgânico do solo) que são parâmetros importantes para prever sua mobilidade no perfil de um solo (Oliveira Jr, 2011; Boivin et al., 2005). Aliás, estes dados junto com as propriedades físico-químicas do herbicida possibilitam a determinação e recreação de índices e modelagens que quantificam a problemática ambiental em forma de indicadores ou índices (Karam et al., 2009). Estes estudos são realizados principalmente na camada superficial do perfil do solo, onde se sucedem as atividades agrícolas (Arregui et al., 2013).

Estes indicadores estimam o risco de contaminação, como o índice de Goss que avalia o potencial de contaminação de águas superficiais (Goss, 1992), o índice de GUS que caracteriza os compostos segundo o potencial de contaminação ambiental das águas subterrâneas (Gustafson, 1985), o ERI que é o índice de risco ambiental (Alister & Kogan, 2006), o índice de lixiviação (LIX) (Spadotto, 2002) e o método *screening* da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (Martinazzo et al., 2011).

LITERATURA CITADA

AGROFIT, Disponível em: http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons. Acesso em janeiro de 2019.

Alister, C. & Kogan M. Environmental risk index. A simple proposal to select agrochemicals for agriculture use. *Crop Protection*, 2006. v. 25, p. 202-211.

Alleto, L.; Coquet, Y.; Benoit, P.; Heddadj, D. & Barriuso, E. Tillage management effects on pesticides fate in soils. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 2010. v. 30, p. 367-400.

Amarante, Jr. O. P.; Santos, T. C. R.; Nunes, G. S. & Ribeiro, M. L. Breve revisão de métodos de determinação de resíduos do herbicida ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D). *Química Nova*, 2003. v. 26, n. 2, p. 223-229.

Américo, J. H. P.; Messias, T. G.; Torres N. H. & Américo, G. H. P. Desreguladores endócrinos no ambiente e seus efeitos na biota e saúde humana. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, 2012. v. 22, p. 17-34.

Andrade, A. I. A. S. S.; & Stigter, T. Y. Multi-method assessment of nitrate and pesticide contamination in shallow alluvial groundwater as a function of hydrogeological setting and land use. *Agricultural Water Management*, 2009. v. 96. n. 12, p. 1751–1765.

Arantes, S. A. do C. M.; de Lima, J. M.; Nóbrega, J. C.; Guilherme, L. R. G.; Julião, L. G. F. & Jesus, E. A. de. Sorção de atrazina em solos representativos da sub-bacia do rio das Mortes- MG. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, 2006. v. 16, p. 101-110.

Arregui, M. C.; Gradón, D.; Sánchez, D. & Ghione, J. Evaluación del riesgo de impacto ambiental de plaguicidas en cultivos anuales del centro de Santa Fe. *FAVE. Sección Ciencias Agrarias*, 2013. v. 12, n. 1, p. 13-20.

ATSDR- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for atrazine. Public Health Service. U.S. Department of Health and Human Services. Atlanta, GE, USA, 2017. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp153.pdf>. Acesso em julho de 2018.

Azevedo, D. de A.; Gerchao, E. & Reis, E. O. dos. Monitoring of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in water from Paraíba do Sul River, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2004. v.15, n. 2, p. 292-299.

Azevedo, D. de A.; Lacorte, S.; Vinhas, T.; Viana, P. & Barcelo, D. Monitoring of priority pesticides and other organic pollutants in river water from Portugal by gas-chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2000. v. 879, n. 1, p. 13–26.

Bila, D. M. & Dezotti, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Química Nova*, 2007. v. 30, n. 3, p. 651- 666.

BNDES- Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. O setor de Agroquímicos, 2011. Disponível em: http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set2403.pdf. Acesso em janeiro de 2018.

Boivin, A.; Cherrier, R. & Schiavon, M. A comparison of five pesticides adsorption and desorption processes in thirteen contrasting field soils. *Chemosphere*, 2005. v. 61, n. 5, p. 668-676.

Britto, F. B.; Vasco, A. N do.; Pereira, A. M. S.; Mélo Jr., A. V. & Nogueira, L. C. Herbicidas no alto rio Poxim, Sergipe, e os riscos de contaminação dos recursos hídricos. *Revista Ciência Agronômica*, 2012. v. 43, n. 2, p. 390-398.

Carmo, D. A. do; Carmo, A. P. B.; Pires, J. M. B. & Oliveira, J. L. M. Comportamento ambiental e toxicidade dos herbicidas atrazina e simazina. *Revista Ambiente & Água*. 2013. v. 8, n. 1, p. 133- 143.

Chapadense, P. F. G.; Castro, F. de J.; Almeida, J. de A. & Moron, S. E. Toxicity of atrazine herbicide in *Colossoma macropomum*. *Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal*, 2009. v.10, n.2, 2009. p. 398-405.

Chauhan, B. S.; Singh, R. G. & Mahajan, G. Ecology and management of weeds under conservation agriculture: A review. *Crop Protection*, 2012. v. 38, p. 57-65.

Correia, F. V.; Macrae, A.; Guilherme, L. R. G. & Langenbach, T. Atrazine sorption and fate in a Ultisol from humid tropical Brazil. *Chemosphere*, 2007. v. 67, n. 5, p. 847- 854.

Cunha, A. C.; Paixão, F. M da.; Souza, M. C. B. V. de. & Ferreira, V. F. Cloreto isocianúrico e cloreto cianúrico: aspectos gerais e aplicações em síntese orgânica. *Química Nova*, 2006. v. 29, n. 3, p. 520-527.

Dellamatrice, P. M. & Monteiro, R. T. R. Principais aspectos da poluição dos rios brasileiros por pesticidas. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 2014. v. 18, n. 12, p. 1296-1301.

EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária- Centro Nacional de Pesquisa de Monitoramento e Avaliação de Impacto Ambiental. Panorama da contaminação ambiental por agrotóxicos e nitrato de origem agrícola no Brasil: cenário 1992/2011. 2014. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/987245/1/Doc98.pdf>. Acesso em fevereiro de 2018.

FAO - Manual sobre la elaboración y uso de las especificaciones de plaguicidas de la FAO y la OMS. Roma. 2017, 317 p (Especificaciones de plaguicidas, 1ª edição). <http://www.fao.org/3/a-i5713s.pdf>. Acesso em maio de 2018.

FAO- Manejo de malezas para países en desarrollo (Estudio FAO producción y protección vegetal- 120), Roma 1996. 127 p.

Ferreira, M. L. P. C. A pulverização aérea de agrotóxicos no Brasil: Cenário atual e desafios. *Revista de Direito Sanitário*, 2015. v. 15, n.3, p. 18-45.

Fraile, P.; Izu, M.; Sáiz, I.; Castiella, J. & Ciriza, J. A. P. de. Análisis de residuos de herbicidas en aguas procedentes de Navarra mediante LC-MS/MS. *Anales del Sistema Sanitario de Navarra*, 2009. v. 32, n. 3, p. 327-341.

García, M. E. F.; Morales, Y. M.; Quintero, A. B.; Díaz, P. R. B. & Contreras, L. M. Residuos de plaguicidas en aguas para consumo humano en una comunidad agrícola del estado Mérida, Venezuela. *Investigación Clínica*, 2011. v. 52, n. 4, p. 295-311.

Goss, D. W. Screening procedure for soils and pesticides for Potential water quality impacts. *Weed Technology*, 1992. v. 6, n. 3, p. 701-708.

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

IBAMA- Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, 2017. Disponível em: <http://ibama.gov.br/agrotoxicos/avaliacao-ambiental-para-registro-de-agrotoxicos-seus-componentes-e-afins-de-uso-agricola#sobreaavaliacaoambientaldosagrotoxicos>. Acesso em julho de 2018.

- Inoue, M. H.; Oliveira Jr, R. S.; Regitano, J. B.; Tormena, C. A.; Constantin, J. & Tornisielo, V. L. Sorption- desorption of atrazine and diuron in soils from Southern Brazil. *Journal of Environmental Science and Health*, 2006. B. 41:5, p. 605-621.
- Jepson, P. C.; Guzy, M.; Blaustein, K.; Sow, M.; Sarr, M.; Mineau, P. & Kegley, S. Measuring pesticide ecological and health risks in West African agriculture to establish an enabling environment for sustainable intensification. *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, 2014. v. 369, p. 1639.
- Karam, D.; Silva, J. A. A.; Santos, M. A.; Lopes, S. C. & Cruz, M. B. Potencial de contaminação ambiental de herbicidas utilizados na cultura de milho, 2009. *Anais do IX Congresso de Ecologia do Brasil*, São Lourenço.
- Kraehmer, H.; Laber, B.; Rosinger, C. & Schulz, A. Herbicides as weed control agents: state of the art: I. Weed control research and safener technology: the path to modern agriculture. *Plant Physiology*, 2014. v. 166, n. 1, p. 1119–1131.
- Law, S. E. Agricultural electrostatic spray application: a review of significant reserch and development during de 20th entury. *Journal Electrostatics*, 2001. v. 51-52, p. 25-42.
- Liang, H. C. & Hay, M. T. Analytical methods for pesticides and herbicides. *Water Environment Research*, 2011. v. 83, n. 10, p. 956-982.
- Loos, R.; Locoro, G.; Comero, S. Contini, S.; Schweain, D.; Werres, F.; Balsaa, P.; Gans, O.; Weiss, S.; Blaha, L.; Bolchi, M. & Gawlik, B. M. Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Research*, 2010. v. 44, n.14, p. 4115- 4126.
- Mancuso, M. A. C.; Negrisoli, E. & Perim, L. Efeito residual de herbicidas no solo. *Revista Brasileira de Herbicidas*, 2011. v. 10, n. 2, p. 151-164.
- Marques, M. N.; Cotrim, M. B.; & Pires, M. A. F. Avaliação do impacto da agricultura em áreas de proteção ambiental, pertencentes à bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape, São Paulo. *Química Nova*, 2007. v. 30, n. 4, p. 1171-1178.
- Martinazzo, R.; Dick, D. P.; Hirsch, M. M.; Leite, S. B. & Peralba, M. do C. R. Sorção de atrazina e mesotriona em Latossolos e estimativa do potencial de contaminação. *Química Nova*, 2011. v. 34, n. 8, p. 1378-1384.
- Mello, G. de.; Bueno, C. R. P. & Pereira, G. T. Variabilidade espacial das propriedades físicas e químicas do solo em áreas intensamente cultivadas. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 2006. v. 10, n. 2, p. 294-305.
- Merchesan, E. D.; Dedordi, Trezzi, M. M.; Vidal, R. A. & Dick, D. P. Seleção de espécies bioindicadoras para o uso de bioensaios de lixiviação e persistência de atrazina no solo. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, 2011. v. 21, p. 47-54.
- Milhorne, M. A. L; Sousa, D. de O. B. de. Lima, F. de A. F. & Nascimento, R. do F. Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, 2009. v.14, n.3, p. 363-372.
- Montagner, C. C.; Vidal, C. & Acayaba, R. D. Contaminantes emergente em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Química Nova*, 2017. v. 40, n. 9, p. 1094-1110.

- Moreira, J. C.; Peres, F.; Simões, A. C.; Pignati, W. A. Dores, E. de C.; Vieira, S. N.; Strüssmann, C. & Mot, T. Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso. *Ciência & Saúde Coletiva*, 2012. v. 17, n. 6, p. 1557-1568.
- Mudhoo, A. & Garg, V. K. Sorption, transport and transformation of atrazine in soils, Minerals and compost: a review. *Pedosphere*, 2011. v. 21, n. 1, p. 11-25.
- Nogueira, E. N.; Dores, E. F. G. C.; Pinto, A. A.; Amorim, R. S. S.; Ribeiro, M. L. & Lourencetti, C. Currently used pesticides in water matrices in Central-Western Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2012. v. 23, n. 8, p. 1476-1487.
- Oliveira Jr. R. S.; Constantim, J. & Inoue, M. H. *Biologia e manejo de plantas daninhas*. Curitiba-PR: Omnipax, 2011. p. 263- 304.
- Paul, R.; Sharma, R.; Kulshrestha, G. & Singh, S. B. Analysis of metsulfuron-methyl residues in wheat field soil: a comparison of HPLC and bioassay techniques. *Pest Management Science*, 2009. v. 65 n.9, p. 963-968.
- Pereira, J. A.; de Jesus, J. F. V. & da Silva, N. C. O uso de agrotóxicos pelos agricultores da comunidade Baixa do Juá, Santana de Mangueira– PB. *Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável*, 2015. v. 10, n. 2, p 126-131.
- Porto, M. F. & Soares, W. L. Modelo de desenvolvimento, agrotóxicos e saúde: um panorama da realidade agrícola brasileira e propostas para uma agenda de pesquisa inovadora. *Revista Brasileira de Saúde Ocupacional*, 2012. v. 37, n. 125, p. 17-31.
- Portugal, A. F.; Costa, O. del'A. V. & Costa, L. M. da. Propriedades físicas e químicas do solo em áreas com sistemas produtivos e mata na região da zona da Mata Mineira (nota). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 2010. v. 34, n. 2, p. 575-585.
- Rebello, R. M. & Caldas, E. D. Avaliação de risco ambiental de ambientes aquáticos afetados pelo uso de agrotóxicos. *Química Nova*, 2014. v. 37, n. 7, p. 1199-1208.
- Rosset, J. S.; Coelho, G. F.; Greco, M.; Strey, L. & Gonçalves Jr, A. C. Agricultura convencional, versus sistemas agroecológicos: modelos, impactos, avaliação da qualidade e perspectivas. *Scientia Agraria Paranaensis*, 2014. v.13, n. 2, p. 80-94.
- Schiavo, J. A.; Pereira, M. G.; de Miranda, L. P. M.; Neto, A. H. D. & Fontana, A. Caracterização e classificação de solos desenvolvidos de arenitos da formação Aquidauana-MS. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 2010. v. 34, n. 3, p. 881-889.
- Silva, A. A. & Silva, J. F.(Editores) *Tópicos em manejo de plantas daninhas*. 2013. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa.
- Silva, A. A. & Silva, J. F.(Editores) *Tópicos em manejo de plantas daninhas*. 2007. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa.
- SINDIVEG- 2018. Sindicato nacional da indústria de produtos para defesa vegetal. Disponível em: <http://sindiveg.org.br/releases-para-download/>. Acesso em novembro de 2018.
- Soares, D. F.; Faria, A, A. M. & Rosa A. H. Análise de risco de contaminação de águas subterrâneas por resíduos de agrotóxicos no município de Campo Novo do

Parecis (MT), Brasil. Engenharia Sanitaria e Ambiental, 2017. v. 22, n. 2, p. 277-284.

Soares, I. A. A.; Freita, F. C. L.; Negreiros, M Z.; Freire, G. M.; Aroucha, E. M. M.; Grangeiro, L. C.; Lpoes, W. A. R. & Dombroski, J. L. D. Interferência das plantas daninhas sobre a produtividade e qualidade de cenoura. Planta daninha, 2010, v. 28, n. 2, p. 247-254.

Spadotto, C. A. Screening method for assessing pesticide leaching potential. Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e meio ambiente, 2002. v. 12, p. 69-78

Spadotto, C. A.; Gomez, M. A. F.; Luchini, L. C. & Andréa, M. M. de. Monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos: princípios e recomendações. EMBRAPA Meio Ambiente, Jaguariúna, 2004. Disponível em: https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/14523/1/documento_s42.pdf. Acesso em outubro de 2017.

Toccalino, P. L.; Gilliom, R. J.; Lindsey, B. D. & Rupert, M. G. Pesticides in the groundwater of the United States: Decadal- Scale changes, 1993- 2011. Groundwater, 2014. v. 52. p. 112-125.

Trezzi, M. M.; Marchesan, E. D. Vidal, R. A.; Xavier, E. & Dick, D. P. Atrazine persistence applied as commercial and xerogel, formulations in oxisol. Planta Daninha, 2013. v. 31, n. 3, p. 667-675.

Vats, S. Herbicides: History, classification and genetic manipulation of plants for herbicides resistance. Sustainable Agriculture Reviews, 2015. v.15, p. 153-192.

Vimazal J. & Březinová, T. The use of constructed wetlands for removal of pesticides from agricultural runoff and drainage: A review. Environment International. 2015. v. 75, p. 11-20.

Vonberg, D.; Vanderborcht, J.; Cremer, N.; Puts, T.; Herbst M. & Vereecken, H. 20 years of long-term atrazine monitoring in a shallow aquifer in western Germany. Water Research, 2014. v. 50, p. 294-306.

Yue, L.; Ge, C. J.; Feng, D.; Yu, H.; Deng, H. & Fu. B. Adsorption- desorption behavior of atrazine on agricultural soils in China. Journal of Environmental Sciences, 2017. v. 57, p. 180-189.

3. SORÇÃO E DESSORÇÃO DE ATRAZINE EM AMOSTRAS DE UM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO

RESUMO

Estudos de sorção e dessorção nos solos são necessários para prever o transporte, biodisponibilidade e transformação de herbicidas no perfil de um solo. Estes estudos, também, são indispensáveis para se prever o destino no ambiente e a eficiência agrônômica dos herbicidas no controle eficiente das plantas daninhas. Nesta pesquisa foi avaliada a cinética de sorção e dessorção do atrazine em amostras simples e compostas de diferentes horizontes do perfil de um Latossolo Vermelho-Amarelo. A metodologia utilizada foi a *Batch Equilibrium* e a quantificação foi realizada pela técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. A cinética de sorção foi realizada em duas etapas, a primeira foi rápida entre duas a quatro h, se tornando lenta a partir de seis h, sendo estabelecido o tempo de equilíbrio em 8 h para os estudos de sorção e dessorção. As isothermas de Freundlich ajustaram-se adequadamente para descrever a sorção do atrazine, e os valores de Kf (coeficiente de sorção) obtidos variaram entre 0,188 e 2,592, sendo maior no horizonte A em comparação com os demais horizontes. Os valores de Koc (constante de sorção normalizado ao teor de carbono orgânico) variaram entre 37,76 e 143,81 correspondendo aos horizontes C e A respectivamente. A dessorção só foi possível de ser determinada no horizonte A sendo o valor do Kf superior ao do Kfd (coeficiente de dessorção), indicando menor capacidade de dessorção e, portanto, baixo potencial de mobilidade do herbicida neste horizonte do solo. Isto se justifica porque, nos demais horizontes ocorreu baixa sorção do atrazine e a dessorção do herbicida remanescente não foi significativa, impedindo o ajuste do modelo de Freundlich. Constatou-se relação direta entre teor de matéria orgânica no solo e sorção do atrazine pelos valores do Kf e os de Koc. Concluiu-se que a dinâmica do atrazine no solo é muito dependente da distribuição da matéria orgânica no perfil do solo.

Palavras chaves: *cinética de sorção, coeficiente de Freundlich, cromatografia.*

SORPTION AND DESORPTION OF ATRAZINE IN SAMPLES OF A RED-YELLOW LATOSOL

ABSTRACT

Sorption and desorption studies in soils are needed to predict the transport, bioavailability and transformation of herbicides in the profile of the soil. These studies also are needed to predict the fate in the environment and the agronomic efficiency of herbicides on efficient weed control. This research evaluated the sorption and desorption kinetics of atrazine in simple and composite samples of different horizons of the profile of a Red-Yellow Latosol. The methodology used was *Batch Equilibrium* and quantification was carried out by High Performance Liquid Chromatography technique. Sorption kinetics was performed in two steps, the first one was fast between two and four h, becoming slow at six h, and equilibration time was set at 8 h for the sorption and desorption studies. The Freundlich isotherms were suitably adjusted to describe sorption of atrazine and the values of Kf (sorption coefficient) obtained varied between 0.188 and 2.592, being higher in horizon A. The values of Koc (sorption constant normalized to the organic carbon content) varied between 37.76 and 143.81 corresponding to the horizons C and A, respectively. The desorption was only possible to be determined in the horizon A being the Kf value higher than the Kfd (desorption coefficient), indicating lower desorption capacity and therefore low mobility potential of the herbicide in this soil horizon. This is justified because in the other horizons low sorption of the atrazine occurred and the desorption of the remaining herbicide was not significant, impeding the adjustment of the Freundlich model. It was found direct relationship between soil organic matter content and atrazine sorption by the values of Kf and Koc. It was concluded that atrazine dynamics in the soil is very dependent on the distribution of organic matter in the soil profile.

Keywords: *sorption kinetics, Freundlich coefficient, chromatography.*

3.1 INTRODUÇÃO

As atividades agrícolas estão intimamente relacionadas com um modelo produtivo que inclui a mecanização na semeadura e colheita, o uso de fertilizantes e de substâncias sintéticas com a capacidade de controlar doenças e pragas nas culturas, que permitiam melhorar a produtividade. Entre essas substâncias se destacam os herbicidas, que adquiriram relevância principalmente desde a Revolução Verde (Rigotto et al., 2014), e que no Brasil correspondem aos agrotóxicos de maior comercialização (SINDIVEG, 2017).

Os herbicidas são substâncias utilizadas para controle das plantas daninhas. Estas quando não controladas no momento certo e de modo adequado reduzem a produtividade das culturas. O método químico de controle das plantas daninhas é de baixo custo, permite rapidez na operação e é eficiente, e por todas essas características tem alto aceite pelos produtores (Oliveira Jr, 2011).

Herbicidas são substâncias consideradas exógenas ao meio ambiente que após a aplicação entrará em contato com o solo. Diversos fatores como características físico-químicas dos solos, as propriedades do herbicida e/ou as condições ambientais da região irão influenciar o seu destino final no ambiente (Silva & Silva, 2007).

Na produção de culturas de milho, sorgo e cana-de-açúcar um dos herbicidas aplicado em pré-emergência e pós-emergência para o controle de plantas daninhas eudicotiledôneas é o atrazine. Este herbicida é antigo e continua sendo amplamente utilizado até hoje em vários países do mundo (IBAMA, 2017). O atrazine pertencente ao grupo das triazinas possui pK_a de 1,68, solubilidade na água de 30 mg L^{-1} , sendo solúvel em compostos orgânicos como éter, acetona, benzeno, etanol e acetato de etila (Javaroni et al., 1999). Atua inibindo a fotossíntese das plantas impedindo o transporte de elétrons do FSII para o FSI e a formação de ATP e de NADPH. Além disso, induz a planta à produção de radicais tóxicos levando-a morte da planta em curto espaço de tempo (Silva & Silva, 2007).

O atrazine é um dos herbicidas com maior número de relatos na história de contaminação em corpos de água superficiais e subterrâneas (Machado et al., 2016; Moreira et al., 2012; Schwab et al., 2006; Warren et al., 2003; Laabs et al., 2000)

por esta mesma razão é relacionado com efeitos negativos à biota aquática (Moreira et al., 2014; Américo et al., 2012; Moron et al., 2006).

Quando em contato com o solo o herbicida atrazine é distribuído entre as fases aquosa e sólida do solo. Seu destino no ambiente inclui a absorção pelas plantas, a degradação química e biológica, a retenção no solo e transporte na água. Este transporte será afetado pela concentração do atrazine relativa nas fases (Kovaios et al. 2011).

A fração coloidal dos solos tende a sorver e reter as moléculas do atrazine modificando os processos de degradação e de transporte desse herbicida (Márques & Hansen, 2014). A biodisponibilidade de herbicidas aplicados ao solo é especialmente governada pelo equilíbrio dinâmico existente entre os processos de adsorção dos compostos presentes nos coloides do solo e sua solubilidade na fase solo-água (Javorine et al., 1999).

O comportamento dos herbicidas no solo depende dos processos de sorção e dessorção que permitem predizer sua mobilidade no solo, pois a sorção tem influência na lixiviação, controle da persistência e ligação irreversível do herbicida, e a dessorção está relacionada com a liberação e o potencial de mobilidade do herbicida no solo (Boivin et al., 2005).

De forma geral, a literatura conta com suficiente informação do comportamento dos processos sortivos do atrazine em diferentes solos. No Brasil, os principais estudos de sorção e dessorção do atrazine foram realizados em solos de regiões de climas sub-tropical (Martinazzo et al., 2010; Ben-Hur et al., 2003; Procópio et al., 2001).

Sendo que a maioria dos trabalhos limita-se a avaliar o comportamento do atrazine quando presente no horizonte superficial. Em razão disso realizou-se esta pesquisa, que teve como objetivo quantificar a sorção e dessorção do atrazine nos diferentes horizontes de um Latossolo Vermelho-Amarelo que é muito cultivado por culturas que recebem pulverizações desse herbicida. Acredita-se que este conhecimento trará informações importantes para ajustes nos modelos matemáticos utilizados para se prever os riscos ambientais decorrentes do uso de herbicidas.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

Amostras de solo

Amostras de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), coletados na região de Viçosa-MG sem histórico de aplicação de herbicidas foram utilizadas para os estudos de sorção e dessorção do atrazine. Três amostras foram coletadas em diferentes profundidades de acordo com observação de mudança de cor no perfil do solo, denominados como horizonte A (HA), horizonte B (HB) e horizonte C (HC). No laboratório foram preparadas duas amostras misturando-se substratos dos horizontes A, e B, amostra denominada como mistura A + B (HAB) e outra dos solos dos três horizontes denominada como mistura A + B + C (HABC).

O horizonte HA correspondente à camada superficial do solo foi coletado numa camada entre 0 a 5 cm na superfície. Em seguida foi coletado o horizonte HB depois da faixa de transição entre HA e HB numa camada de 20 cm. O horizonte HC foi coletado depois da faixa de transição entre HB e HC igualmente numa camada 20 cm.

Os solos foram submetidos à secagem ao ar livre e logo foram peneirados, em malha de 5 mm. As amostras compostas dos horizontes do LVA foram preparadas misturando uma porção do horizonte HA com três porções do horizonte HB para obter a amostra HAB; e a amostra HABC foi preparada misturando proporções iguais dos horizontes HA, HB e HC. As amostras dos solos estudados foram submetidas a análises físico-químicas e texturais (Tabela 3.1).

Tabela 3.1- Propriedades físico-químicas de amostras de solos coletadas nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC) e de misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo.

Horizonte	pH	K	P	Mg ²⁺	Ca ⁺²	Al ³⁺	H+Al	CTC	Fe	Mn	MO	Argila	Silte	Areia
		----mg dm ⁻³ ----			-----cmol _c dm ³ -----				-mg dm ⁻³ -		-----dag kg ⁻¹ -----			
HA	5,4	46,0	1,4	0,5	0,9	0,4	5,0	1,9	40,0	15,8	3,1	43,0	12,0	45,0
HB	5,3	36,0	0,6	0,2	0,4	0,2	3,4	0,9	18,0	7,3	1,8	56,0	14,0	30,0
HC	5,0	7,0	0,6	0,0	0,0	1,2	2,3	1,3	8,8	1,5	0,9	5,0	35,0	60,0
HAB	5,3	36,0	0,8	0,3	0,5	0,3	4,1	1,1	22,4	9,6	2,2	56,0	9,0	35,0
HABC	5,3	30,0	0,8	0,3	0,4	0,5	3,8	1,3	25,9	8,2	2,0	37,0	18,0	45,0

(MO): Matéria orgânica; (CTC): Capacidade de troca catiônica. Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA, 1997).

Condições cromatográficas

A quantificação de atrazine foi realizada utilizando-se um equipamento de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (modelo LC 20AT, marca Shimadzu, Japão), com detector de arranjo de fotodiodo (modelo SPD- M20A, marca Shimadzu, Japão), coluna C₁₈ de aço inox (Shimadzu VP- ODS Shim-pack 250 mm x 4,6 mm d. i., 5 µm de tamanho de partícula).

As condições cromatográficas otimizadas foram: fase móvel acetonitrila:água (acidificada com 0,01% v/v de ácido ortofosfórico) a uma proporção de 50:50, volume de injeção de 20 µL, fluxo de 1,0 mL min⁻¹, comprimento de onda 254 nm, temperatura do forno da coluna de 40 °C. Foi injetado um padrão de atrazine em solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ na concentração 10 mg L⁻¹, para identificar o pico cromatográfico e determinar o tempo de retenção.

A quantificação foi realizada pelo método de calibração externa. Para isto foi preparada uma curva analítica do padrão atrazine em solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ em concentrações de 0,05; 0,25; 0,5; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0; 20,0 e 30,0 mg L⁻¹. Foram feitas injeções das soluções em triplicata para a construção da curva analítica.

Foram avaliadas figuras de mérito como seletividade, linearidade, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) baseado em parâmetros da curva analítica, onde esses parâmetros são expressos por 3,3x (s/S) e 10x (s/S), respectivamente, nos quais *s* é o desvio padrão dos brancos, e *S* é a inclinação da curva (INMETRO, 2018).

Experimentos de tempo de equilíbrio, sorção e dessorção

Para os estudos do tempo de equilíbrio, sorção e dessorção do atrazine foram usadas as amostras dos horizontes HA, HB, HC, HAB e HABC. Os reagentes utilizados foram acetonitrila marca MERCK com grau de pureza para cromatografia líquida de alta eficiência (Darmstadt, Alemanha), o CaCl₂ marca ISOFAR de grau analítico (Brasil), água destilada para preparar as soluções, e água purificada (Milli-Q) para a fase móvel, e padrão de Atrazine-Pestanal® (Padrão Analítico, 98,8% de pureza Sigma Chem. Co. Alemanha). Inicialmente foi

preparada uma solução estoque de atrazine de 1000 mg L^{-1} em acetonitrila e desta foi preparada uma solução de 100 mg L^{-1} .

Na determinação do tempo de equilíbrio do atrazine nos solos foi utilizado o método *Batch Equilibrium* (OECD, 2000). Para esta metodologia foi preparada uma solução de 10 mg L^{-1} de atrazine em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, 2 g de solo foram adicionados a tubos tipo falcon de polipropileno, em triplicata para cada horizonte e logo foram adicionados 10 mL da solução de 10 mg L^{-1} de atrazine.

Os tubos foram devidamente vedados e colocados sob agitação vertical utilizando um agitador orbital adaptado a um motor marca Fisaton- 801 por diferentes tempos (0; ½, 1, 2, 4, 8, 12, 16, 24 e 28 h) a 45 rpm em temperatura ambiente $24 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Os tubos com as amostras foram colocados na centrífuga da marca SISLAB e centrifugados a 2500 rpm (força de 960 g), em um tempo de 6 min.

Depois com uma pipeta volumétrica foi retirada uma alíquota do sobrenadante o qual foi filtrado em filtro Millipore com membrana PTFE de $0,45 \mu\text{m}$ e colocado em um vial de capacidade de 1,5 mL para posterior análises por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

Considerou-se como tempo de equilíbrio aquele a partir do qual a concentração da solução analisada permaneceu constante.

No ensaio de sorção a partir da solução de 100 mg L^{-1} de atrazine foram preparadas as soluções de trabalho com os seguintes níveis de concentração: 0,25; 0,5; 1,0; 5,0; 10,0; 15,0 e 25,0 mg L^{-1} de atrazine em solução de CaCl_2 . Em tubos tipo falcon foram adicionadas 2 g de solo e logo foram adicionados 10 mL destas soluções, em triplicata para cada substrato. Em seguida, os tubos foram levados a agitação vertical pelo tempo de equilíbrio previamente determinado. Posteriormente foi realizada a centrifugação e filtração nas mesmas condições que foram usadas para o ensaio de tempo de equilíbrio, transferindo o filtrado a um vial de capacidade de 1,5 mL para analisar por CLAE.

O excedente de sobrenadante foi descartado e o substrato foi utilizado em seguida para os análises de dessorção. A quantidade de atrazine que foi sorvida no solo (C_s) em mg kg^{-1} , foi calculada por diferença entre a concentração da solução-padrão inicialmente adicionada ao solo (C_p) em mg L^{-1} e a quantidade que foi encontrada na solução de equilíbrio (C_e) em mg L^{-1} , para cada nível de concentração.

No ensaio de dessorção foram usados os substratos do solo da etapa anterior, sendo adicionados 10 mL de solução de CaCl_2 0,01 mol L^{-1} isenta de atrazine aos tubos falcon. Os tubos foram levados à agitação vertical pelo tempo de equilíbrio previamente determinado. Os tubos foram centrifugados e depois foi realizada a filtração do sobrenadante da mesma forma que na etapa anterior. O filtrado foi coletado em vial de capacidade de 1,5 mL para análise por CLAE.

A quantidade de atrazine dessorvida foi determinada pela diferença entre a concentração de atrazine no solo antes do ensaio de dessorção e a concentração na solução analisada após o ensaio de dessorção para cada nível de concentração. Os estudos de tempo de equilíbrio, sorção e dessorção foram realizados em triplicata.

Quantificação de atrazine

Com os resultados obtidos e usando o programa SigmaPlot 12.0® (Systat Software Inc) foram construídas as isotermas de sorção, utilizando a Equação (3.1) de Freundlich:

$$C_s = K_f * C_e^{1/n} \quad \text{Eq. 3.1}$$

Onde:

K_f : coeficiente de sorção,

$1/n$: índice de intensidade de sorção.

C_e : concentração de atrazine em equilíbrio e

C_s : quantidade de atrazine sorvida

O coeficiente de Freundlich foi normalizado em relação ao teor de carbono orgânico, e assim foi calculado o K_{oc} de acordo com a Equação (3.2):

$$K_{oc} = \frac{100 K_f}{f_{oc}} \quad \text{Eq. 3.2}$$

Onde:

K_{oc}: coeficiente de sorção normalizado conforme o teor de carbono orgânico do solo (L kg⁻¹)

f_{oc}: teor de carbono orgânico do solo calculado dividindo-se o percentual de matéria orgânica por 1,72 (Silva & Silva, 2007).

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com os dados as Tabela 3.1 pode-se observar que existem algumas diferenças nos atributos entre os horizontes ao longo do perfil do solo (amostras simples) e nas próprias misturas do solo (amostras compostas).

A matéria orgânica (MO), a capacidade de troca catiônica (CTC) e as concentrações de Fe, Mn, P, K, Mg e Ca²⁺ apresentaram maiores teores no horizonte HA se comparado com os outros horizontes. O pH do perfil do LVA é de caráter ácido entre uma faixa de 5,0 e 5,4 nos horizontes. Observa-se que o conteúdo de MO do horizonte HA influenciou no conteúdo de MO das amostras compostas (preparadas em laboratório) HAB e HABC.

Com relação à classificação textural, os teores de argila são maiores nos horizontes HA, HB e HAB que nos horizontes HC e HABC, teores estes que estão de acordo com KER (1998) que descreve aos Latossolos Vermelho-Amarelo com porcentagens na faixa de 15 a 80%. A proporção de silte é maior no HC comparado com os outros horizontes, e a proporção de areia nos horizontes varia entre 30 e 60% ao longo do perfil do solo sendo maior no HC.

O perfil do solo é formado pelo conjunto de horizontes verticais. Estes se diferenciam entre si pela coloração, e são formados a partir da modificação do material original por meio dos processos de intemperismo (CETESB, 2017). Em razão disso, a composição físico-química, granulométrica e a classificação textural apresentam diferenças marcantes entre horizontes do perfil do LVA estudado.

Estudos cromatográficos

Na Figura 3.1 observam-se os cromatogramas sobrepostos da matriz do solo e do padrão de atrazine em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, na concentração de 10 mg L^{-1} . Observou-se que não existem interferentes no tempo de retenção (t_R) do padrão do atrazine, que é de 7,6 min. As condições cromatográficas adotadas mostraram-se seletivas para o atrazine, já que não houve interferentes no extrato da matriz do solo que afetam o pico cromatográfico do atrazine.

O método apresentou boa linearidade na faixa de 0,005 até 30 mg L^{-1} de acordo com a curva analítica representada nas Figuras 3.2 e 3.3 (a), com um coeficiente de determinação de 0,998. Os limites de detecção e quantificação foram de 0,007 e $0,025 \text{ mg L}^{-1}$ respectivamente.

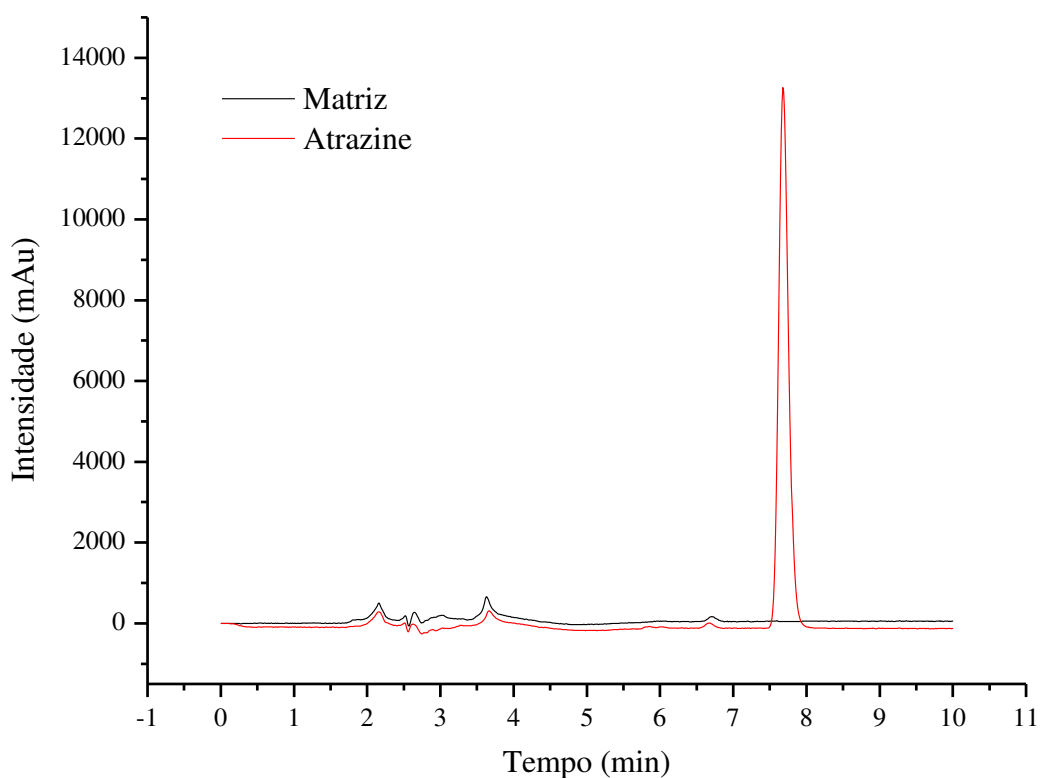


Figura 3.1- Cromatogramas do Latossolo Vermelho-Amarelo mistura A + B + C (HABC) em solução CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, com e sem presença de atrazine na concentração de 10 mg L^{-1} com tempo de retenção (t_R) 7,6 min.

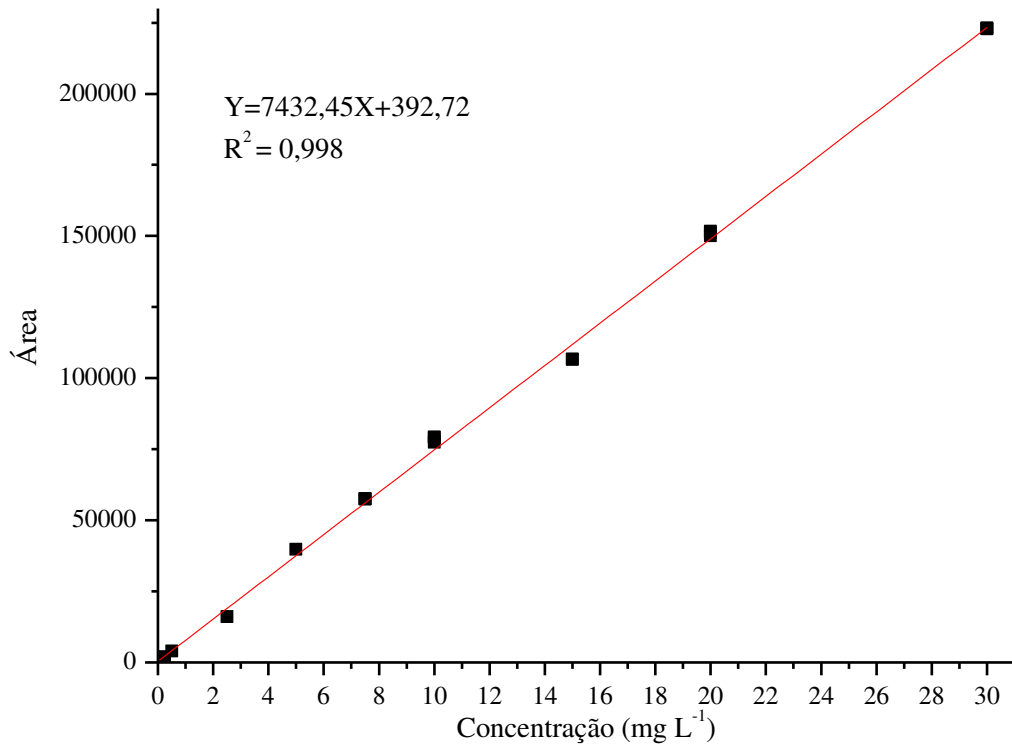


Figura 3.2- Curva analítica do atrazine em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, obtida na cromatografia líquida de alta eficiência.

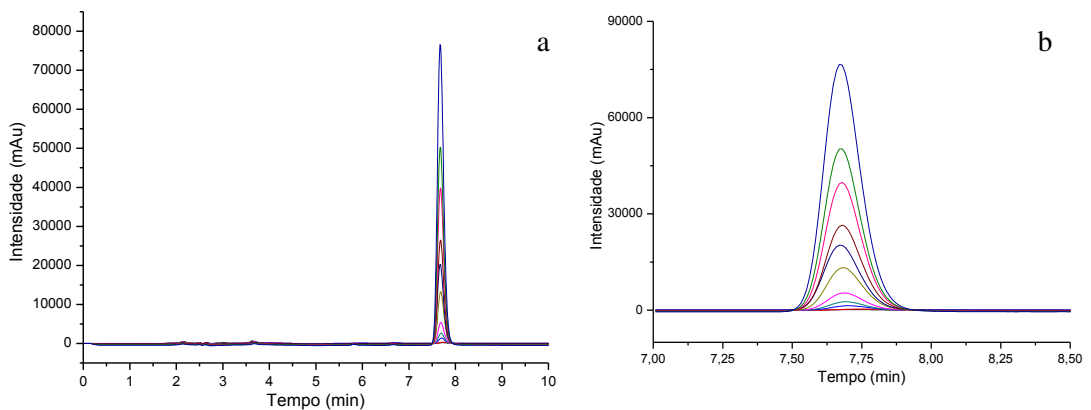


Figura 3.3- Cromatogramas das soluções de atrazine em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes concentrações. a) Cromatogramas no tempo total de corrida. b) Cromatogramas ampliados no tempo de retenção (t_R).

Cinética de sorção e tempo de equilíbrio

As curvas da cinética de sorção do atrazine dos horizontes do perfil do LVA estudado estão representadas na Figura 3.4. Na Tabela 3.2 encontram-se as equações das curvas de cinética de sorção do atrazine. Pode-se observar que a cinética de sorção foi semelhante nas amostras simples e compostas do perfil do solo, e ocorre em duas etapas. Na primeira ocorre uma sorção rápida, entre duas e quatro h, seguida por uma etapa lenta, sendo o equilíbrio alcançado em seis h.

Sugere-se que na primeira etapa, a sorção do atrazine ocorre em locais facilmente acessíveis no solo (Kovaios et al., 2011). Na segunda etapa, a sorção do atrazine se torna mais lenta ocorrendo em sítios menos acessíveis (Boivin et al., 2005; Ahmad et al., 2001).

Tabela 3.2- Equações das curvas de cinética de sorção do atrazine nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC) e em misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).

Horizontes	Equação	R ²
HA	$\gamma = 10,9785 * (1 - e^{-3,2108X})$	0,92
HB	$\gamma = 5,6291 * (1 - e^{-4,5405X})$	0,92
HC	$\gamma = 2,3492 * (1 - e^{-2,3645X})$	0,84
HAB	$\gamma = 7,8967 * (1 - e^{-3,0795X})$	0,97
HABC	$\gamma = 6,9599 * (1 - e^{-3,6577X})$	0,95

R² = Coeficiente de determinação.

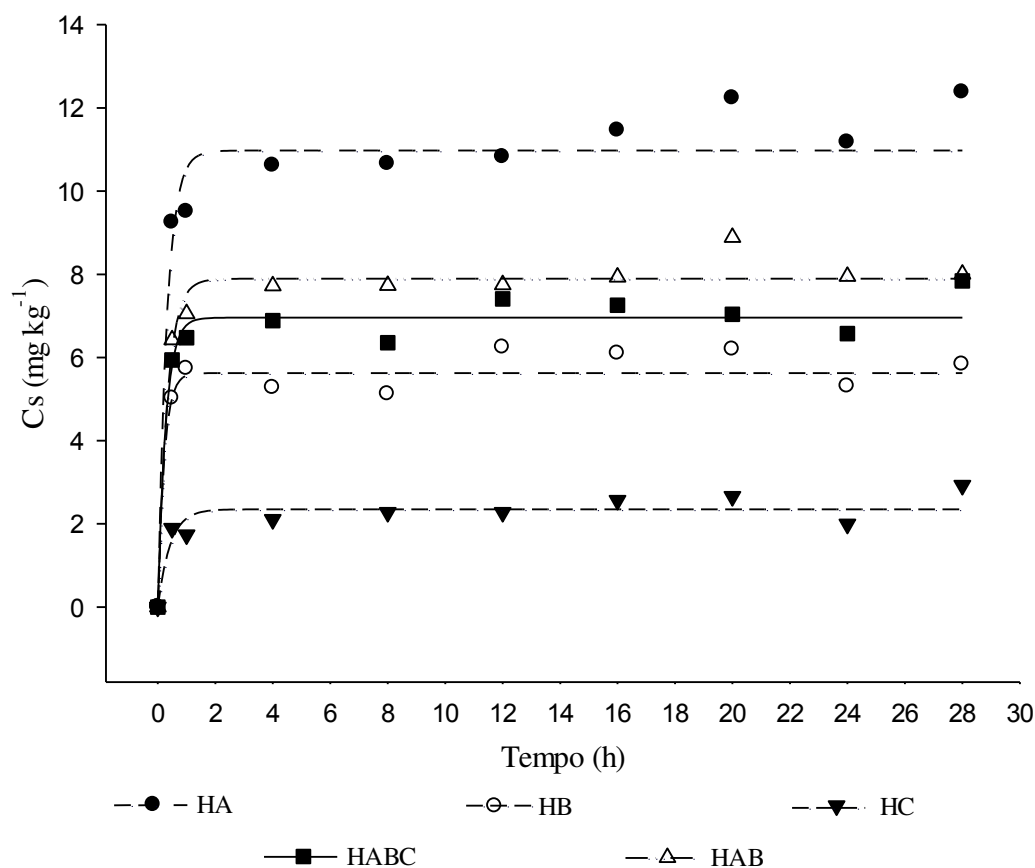


Figura 3.4- Estimativa das curvas de cinética de sorção do atrazine nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC) e de misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), em função do tempo de agitação. Cs (Concentração no solo).

Para segurança do trabalho e garantir o equilíbrio nos cinco substratos foi estabelecido um tempo de equilíbrio de oito horas para os estudos de sorção e

dessorção das amostras. Valores similares de tempo de equilíbrio (seis horas) foram encontrados por Queiroz & Lanças (1997) estudando solos de diferentes regiões dos estados de São Paulo e Minas Gerais.

O comportamento na cinética de sorção do atrazine descrito por Schmidt et al. (2015) foi similar ao observado neste estudo, porém os tempos de equilíbrio encontrados foram superiores em um solo Vermelho-Amarelo Distroférico submetido a diferentes sistemas de manejo.

Estudos de sorção e dessorção

As isotermas de sorção do atrazine dos horizontes do perfil do LVA estudados são apresentadas na Figura 3.5, e as equações de regressão ajustadas, os coeficientes de sorção (K_f), os coeficientes de sorção normalizados para o teor de carbono orgânico (K_{oc}) para os horizontes e as misturas do LVA e os coeficientes de determinação estão resumidos na Tabela 3.3.

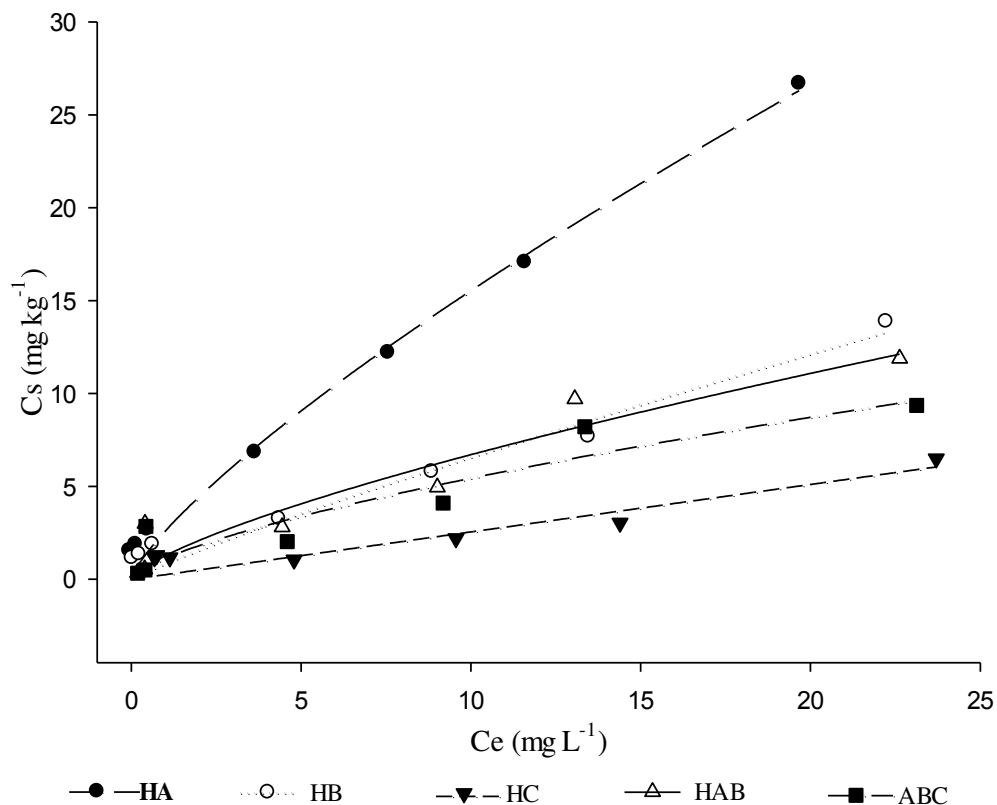


Figura 3.5- Isotermas de sorção do atrazine nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC) e de misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA). Cs (Concentração sorvida no solo), Ce (Concentração em equilíbrio).

O modelo de Freundlich ajustou-se adequadamente para descrever as isotermas de sorção de atrazine nos cinco horizontes do LVA, com coeficientes de determinação entre 0,85 a 0,99. A equação do modelo de Freundlich embora não esclareça sobre os mecanismos químicos associados à adsorção, fornece informações relacionadas às propriedades do solo (Chingombe et al., 2006).

Os valores de Kf variam de 0,188 a 2,592, de acordo com o IBAMA (1990) valores de Kf menores a 24 apresentam uma baixa capacidade de sorção de agentes químicos no solo. Em um estudo realizado por Inoue et al. (2006) em amostras de Latossolo Vermelho, Argissolo Vermelho e Nitossolo Vermelho em Mamboré-PR determinaram valores de Kf de 1,47 até 2,10.

Em outro estudo de Archangelo et al. (2005), em Latossolo Vermelho distrófico de São Paulo e Minas Gerais, encontraram coeficientes de sorção que variaram entre 1,14 a 3,47. Neste último trabalho que avaliou as amostras em diferentes profundidades do perfil do solo, foi observado um comportamento similar ao presente estudo. Pois ao aumentar a profundidade da amostragem o coeficiente de sorção diminuía. Nestes dois trabalhos os valores do Kf foram similares aos do presente trabalho.

Em relação aos coeficientes de sorção normalizados conforme os teores de carbono orgânico do solo (Koc), foram observados valores que variaram de 37,76 a 143,81, sendo que os maiores valores foram nos horizontes HA e HAB que correspondem às camadas superficiais.

Tabela 3.3- Estimativas do coeficiente de sorção (Kf) e coeficiente de sorção normalizado pelo teor de carbono orgânico (Koc) do atrazine nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC) e de misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).

Horizonte	Equação	Kf	Koc	R ²
HA	$C_s = 2,592 * C_e^{0,778}$	2,592	143,81	0,99
HB	$C_s = 0,8612 * C_e^{0,8834}$	0,8612	84,16	0,95
HC	$C_s = 0,1880 * C_e^{1,105}$	0,1880	37,76	0,85
HAB	$C_s = 0,9929 * C_e^{0,810}$	0,9929	78,34	0,89
HABC	$C_s = 0,8344 * C_e^{0,7893}$	0,8344	72,85	0,85

Cs = Concentração sorvido no solo, Ce = Concentração em equilíbrio. R² = Coeficiente de determinação.

De acordo com os dados obtidos, os valores de Kf adotaram a seguinte ordem crescente HC < HABC < HB < HAB < HA. Na Tabela 3.4 está apresentada a matriz de correlação entre o Kf da sorção de cada um dos horizontes do LVA e as propriedades físico-químicas destes.

Observou-se correlação positiva entre o Kf do atrazine e teor da matéria orgânica do solo. Isto pode ser atribuído ao fato da matéria orgânica conter sítios ativos de adsorção (Cássia et al., 1999 e Dick et al., 2010).

O comportamento das isotermas de sorção para o atrazine no perfil do LVA estudado é classificada como do tipo C, neste tipo de isoterma a sorção ocorre de forma linear conforme aumenta a concentração do adsorvato. Novos grupos são criados no processo da adsorção permitindo a continuidade do processo (Silva & Silva, 2013).

Tabela 3.4- Matriz de correlação entre o coeficiente de sorção (Kf) médio do atrazine, potencial hidrogeniônico (pH), teor de matéria orgânica (MO) e capacidade de troca catiônica (CTC) do Latossolo Vermelho-Amarelo.

	Kf	pH	MO	CTC
Kf	1			
pH	0,77	1		
MO	0,94*	0,91*	1	
CTC	0,75	0,26	0,59	1

* significativo a 5 % pelo teste t (n = 5)

A MO do solo tem influência nos processos sortivos (Schmidt et al., 2015) Os ácidos húmicos presentes na MO participam ativamente na sorção do atrazine (Abate et al., 2004), sendo as ligações de hidrogênio, as forças de Van der Waals e as ligações hidrofóbicas os mecanismos envolvidos na adsorção de herbicidas em adsorventes, (Moreau & Mouvet, 1998).

A MO do solo é um sistema complexo formado por vários compostos. Todo o material contém carbono orgânico que inclui a biomassa, restos de tecidos mortos em diferentes estágios de decomposição e a fração de substâncias húmicas (Primo et al., 2011). A adsorção do herbicida atrazine ocorre por ligações de hidrogênio entre o grupo carbonila dos ácidos húmicos e o grupo amina secundária das triazinas (Gevao et al., 2000).

A acessibilidade dos locais de sorção na MO é importante, mas a formação de complexos organo-minerais estáveis e óxidos de ferro podem reduzir a acessibilidade da MO para participar em outras reações, reduzindo a capacidade de sorção causada pelas cargas positivas dos óxidos de ferro em $\text{pH} < 8$ (Prado et al., 2014). A sorção do atrazine nos substratos HAB e especialmente no HABC pode ter sido afetada, devido à fração de óxidos de ferro não apresenta relevância na sorção do atrazine (Dick et al., 2010).

Os baixos valores de Kf para os horizontes HB, HC, e na amostra composta HAB indicam a probabilidade de que o atrazine seja altamente móvel nestes horizontes (Doretto & Rath, 2013). A variação do Kf dentro do perfil de um solo é esperada já que a MO do solo naturalmente não é homogênea na composição e no grau de humificação, desta forma o teor da MO muda com a profundidade no perfil do solo (Cox et al., 2000).

Correia & Langenbach (2006), em um estudo em Argissolo Vermelho-Amarelo, observaram a distribuição do atrazine de aproximadamente 75% nos 5 cm superficiais do solo, sendo cerca de 15% distribuído de forma gradativa e decrescente até 25 cm, mostrando o importante papel da MO nos processos de sorção.

Todavia, não se pode descartar a possibilidade de retorno do herbicida para a solução, que pode propiciar a lixiviação se as forças no processo são de natureza fraca. De fato, no mesmo estudo, a lixiviação foi avaliada até 90 dias depois da aplicação e o atrazine foi encontrado a 50 cm de profundidade, mas os autores acreditam que ele poderia ter alcançado maiores profundidades.

Na preparação dos solos principalmente no plantio convencional e de culturas de grande escala, e com aplicação de atrazine no controle químico de plantas daninhas, existe um revolvimento do solo que promove a desestruturação da camada superficial. Desta forma é facilitada a infiltração e a percolação da água no perfil do solo (Pinheiro et al., 2011). Pelo tanto, as precipitações influenciariam diretamente no transporte do herbicida entre os horizontes do perfil do solo, podendo atingir o lençol freático.

De acordo com a Figura 3.6 o modelo de Freundlich ajustou-se para explicar o comportamento da dessorção no horizonte HA com um R^2 ajuste de 0,76. Nos demais solos não foi possível quantificar a dessorção. Na Tabela 3.5, é apresentado o coeficiente de dessorção (K_{fd}), e a equação de regressão ajustada do horizonte HA.

O valor do K_{fd} para a dessorção foi superior ao K_f da sorção (Tabela 3.3), o que indicaria que a volta do herbicida à solução do solo é dificultada. Isto mostra uma forte interação entre o atrazine e matéria orgânica (Yue et al., 2017). O que indica que há menor capacidade de dessorção e por tanto uma baixa mobilidade do herbicida neste horizonte do solo.

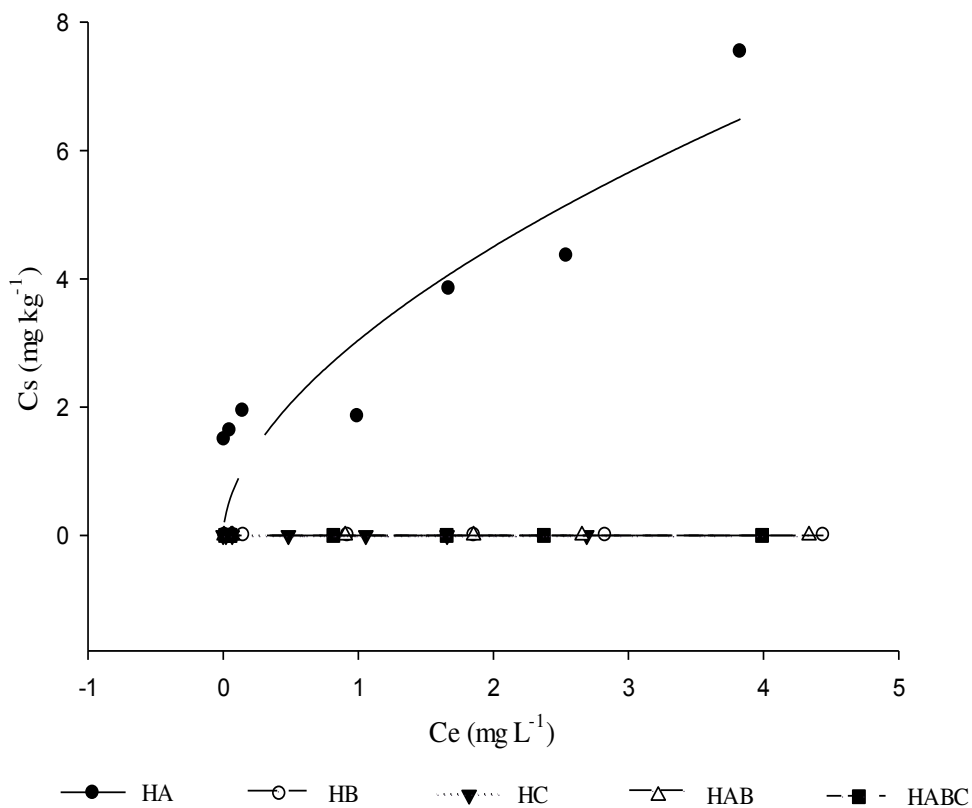


Figura 3.6- Isotermas de dessorção do atrazine nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC) e de misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA). C_s (Concentração sorvida no solo), C_e (Concentração em equilíbrio).

Para os demais horizontes do perfil do LVA não foi possível quantificar a dessorção do atrazine, o que pode ser atribuído ao fato que os valores de K_f terem sido baixos no ensaio de sorção. Nestes casos como a sorção foi baixa, a dessorção

do atrazine remanescente no estudo não foi significativa, independentemente da concentração, impossibilitando o ajuste da isoterma do modelo de Freundlinch.

Tabela 3.5- Estimativa dos coeficientes de dessorção (Kfd) do atrazine nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC) e de misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA). Cs (Concentração sorvido no solo), Ce (Concentração em equilíbrio).

Horizonte	Equação	Kfd	R ²
HA	$Cs = 3,0442 * Ce^{0,5638}$	3,044	0,76
HB	$Cs = \mu = 1,470$	ND	-
HC	$Cs = \mu = 0,852$	ND	-
HAB	$Cs = \mu = 1,411$	ND	-
HABC	$Cs = \mu = 1,278$	ND	-

Cs = Concentração sorvido no solo, Ce = Concentração em equilíbrio, μ = valor médio, ND = não determinado. R² = coeficiente de determinação.

Porém, de acordo com Mamy & Barriuso (2007) o tempo de exposição do solo ao herbicida pode ter influência na determinação da sorção e dessorção. No caso da dessorção ela tende a diminuir ao aumentar o tempo de contato entre o solo e o herbicida, devido a processos de difusão no solo (Alleto et al., 2010).

3.5 CONCLUSÕES

A capacidade sortiva do atrazine é diferente entre os horizontes do perfil do Latossolo Vermelho-Amarelo, sendo a matéria orgânica o atributo que mais contribui para a sorção deste herbicida.

A dinâmica do atrazine no solo é muito dependente da distribuição da matéria orgânica no perfil do solo. Em razão disso, o tipo de manejo do solo pode alterar o comportamento do atrazine no perfil dos solos.

LITERATURA CITADA

- Abate, G.; Penteado, J.C.; Cuzzi, J. D.; Vitti, G. C.; Lichtig, J. & Masini, J. C. Influence of humic acid on adsorption and desorption of atrazine, hydroxyatrazine, deethylatrazine, and deisopropylatrazine onto a clay-rich soil sample. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, 2004. v. 52, n. 22, p. 6747-6754.
- Ahmad, R.; Kookana, R. S.; Alston, A. M. & Skjemstad, J. O. The Nature of Soil Organic Matter Affects Sorption of Pesticides. 1. Relationships with Carbon Chemistry as Determined by ¹³C CPMAS NMR Spectroscopy. *Environmental Science & Technology*, 2001. v. 32, n. 5, p. 878-884.

Alleto, L.; Coquet, Y.; Benoit, P.; Heddadj, D. & Barriuso, E. Tillage management effects on pesticides fate in soils. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 2010. v. 30, p. 367-400.

Américo, J. H. P.; Messias, T. G.; Torres N. H. & Américo, G. H. P. Desreguladores endócrinos no ambiente e seus efeitos na biota e saúde humana. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, 2012. v.22, p. 17-34.

Archagelo, E. R.; Prates, H. T.; Ferreira, F. A.; Karam, D.; Ferreira, L. R. & Cardoso, A. A. Sorção e dessorção e potencial de lixiviação de atrazine em solos brasileiros. *Revista Brasileira de Milho e Sorgo*, 2005. v. 4, n. 1, p. 14-27.

Ben- Hur, M.; Letey, J.; Farmer, W. J.; Williams, C. F. & Nelson, S. D. Soluble and soil organic matter effects on atrazine adsorption in cultivated soils. *Soil Science Society of America Journal*, 2003. v. 67, n. 4, p. 1140-1146.

Boivin, A.; Cherrier, R. & Schiavon, M. A comparison of five pesticides adsorption and desorption processes in thirteen contrasting field soils. *Chemosphere*, 2005. v. 61, n. 5, p. 668-676.

Cássia A., R. de.; Javorani, M. D. L. & Rezende, M. O. O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. *Química Nova*, 1999. v. 22, n. 1, p. 58-64

CETESB- Companhia Ambiental do estado de São Paulo. Qualidades do solo. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/solo/propriedades/>. Acesso em: novembro de 2017.

Chapadense, P. F. G.; Castro, F. de J.; Almeida, J. de A. & Moron, S. E. Toxicity of atrazine herbicide in *Colossoma macropomum*. *Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal*, 2009. v.10, n. 2, p. 398-405.

Chingombe, P.; Saha, B. & Wakeman, R. J. Effect of surface modification of an engineered activated carbon on the sorption of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid and benazolin from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006. v. 297, n. 2, p. 434-442.

Correia, F. V. & Langenbach, T. Dinâmica da distribuição e degradação de atrazina em argissolo vermelho-amarelo sob condições de clima tropical úmido. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 2006, v. 30, n. 1, p. 183-192.

Cox, L.; Celis, R.; Hermosín, M. C.; Cornejo, J.; Zsolany, A. & Zeller, K. Effect of organic amendments on herbicides sorption as related to the nature of the dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology*, 2000. v. 32, n. 21, p. 4600-4605.

Dick, D. P.; Martinazzo, R.; Knicker, H. & Almeida, P. S. G. Matéria orgânica em quatro tipos de solos brasileiros: composição química e sorção de atrazine. *Química Nova*, 2010. v. 33, n. 1, p. 14-19.

Doretto, K. M. & Rath, S. Sorption of sulfamethazine on Brazilian soils. *Chemosphere*, 2013. v. 90, n. 6, p. 2027-2034.

EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Manual de métodos de análises de solo / Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 2 ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.

Gevao, B. Semple, K. T. & Jones, K. C. Bound pesticide residues in soils: a review. *Environmental Pollution*, 2000. v. 108, n. 1; p. 3-14.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Manual de testes para avaliação de ecotoxicidade de agentes químicos, 1990. 230p.

IBAMA - Relatório de comercialização de agrotóxicos ano 2017. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>. Acesso em agosto de 2018

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos. DOQ-CGCRE-008. 2018.

Inoue, M. H.; Oliveira Jr, R. S.; Regitano, J. B.; Tormena, C. A.; Constantin, J. & Tornisielo, V. L. Sorption- desorption of atrazine and diuron in soils from Southern Brazil. *Journal of Environmental Science and Health*, 2006. B. 41:5, p. 605-621.

Javaroni, R. de C. A.; Landgraf, M. D. & Rezende, M. O. O. Comportamentos dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. *Química Nova*, 1999. v. 22, n. 1, p. 58-64.

Ker, J. C. Latossolos do Brasil. *Geonomos*. 1998. v. 5, p. 17-40.

Kovaios, I. D.; Paraskeva, C. A. & Koutsoukos, P. G. Adsorption of atrazine from aqueous electrolyte solutions on humic acid and silica. *Journal of Colloid and Interfaces Science*, 2011. v. 356, n. 1, p. 277-285.

Laabs, V.; Amelung, W.; Pinto, A.; Altstaedt, A. & Zech, W. Leaching and degradation of corn and soybean pesticides in an Oxisol of the Brazilian Cerrados, *Chemosphere*, 2000. v. 41, n. 9, p. 1441-1449.

Machado, K. C.; Grassi, M. T.; Vidal, C.; Pescara, I. C.; Jardim, W. F.; Fernandes, A. N.; Sodré, F. F.; Almeida, F. V.; Santa, J. S.; Canela, M. C.; Nunes, C. R. O.; Bichinho, K. M. & Severo, F. J. R. A preliminary Nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. *Science of the Total Environment*, 2016. v. 572, p. 138-146.

Mamy, L. & Barriuso, E. Desorption and time-dependent sorption of herbicides in soils. *European Journal of Soil Science*, 2007. v. 58, p. 174-187.

Márquez, L. C. G. & Hansen, A. M. Efecto de la salinidad en la adsorción de un herbicida en suelos agrícolas. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 2014. v. 30, n. 2, p. 191-199.

Martinazzo, R.; Jablonowski N. D.; Hamacher, G.; Dick, D. P.; Knicker, H. & Burauel, P. Accelerated Degradation of 14 C- atrazine in Brazilian Soils from Different Regions. *Agricultural and Food Chemistry*, 2010. v. 58, n. 13, p. 7864-7870.

Moreau-Kervévan, C. & Mouvet, C. Adsorption and desorption of atrazine deethylatrazine, and hydroxyatrazine by soil components. *Journal of Environmental Quality Abstract*, 1996. v. 27, n. 1, p. 46-53

Moreira, J. C.; Peres, F.; Simões, A. C.; Pignati, W. A.; Dores, e. de C.; Vieira, S. N. Strussmann, C. & Mott, T. Contaminação de águas superficiais e de chuva por

agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso. *Ciência e Saúde Coletiva*, 2012. v. 17, n. 6, p. 1557-1568.

Moreira, R. A.; Mansano, A. d S.; Silva, L. C. da. & Rocha, O. A comparative study of the acute toxicity of the herbicide atrazine to cladocerans *Daphnia magna*, *Ceriodaphnia silvestrii* and *Macrothrix flabelligera*. *Acta Limnologica Brasiliensia*, 2014. v. 26, n. 1, p. 1-8.

Moron, S. E. Polez, V. L. P.; Artoni, R. F.; Ribas, J. L. C. & Takahashi, H. K. Estudo de alterações na concentração de íons plasmáticos e da indução de micronúcleos em *Piaractus mesopotamicus* exposto ao herbicida Atrazina. *Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology*, 2006. v. 1, n. 1, p. 27-30.

OECD- Guideline for testing chemicals No. 106. Adsorption-desorption using a batch equilibrium method. OECD, Paris. 2000.

Oliveira Jr. R. S.; Constantin, J. & Inoue, M. H. *Biologia e manejo de plantas daninhas*. Curitiba-PR: Omnipax, 2011. p. 263- 304.

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

Prado, B.; Duwig, C.; Hidalgo, C.; Muller, K.; Mora, L.; Raymundo, E. & Etchevers, J. D. Transport, sorption and degradation of atrazine in two clay soils from Mexico: Andosol and Vertisol. *Geoderma*, 2014. v. 232-234, p. 628-639.

Primo, D. C.; Menezes, R. S. C. & Silva, T. O. da. Substâncias húmicas da matéria orgânica do solo: uma revisão de técnicas analíticas e estudos no nordeste brasileiro. *Scientia Plena*, 2011. v.7, n. 5.

Procópio, S. O.; Pires, F. R.; Werlang, R. C.; Silva, A. A. Queiroz, M. E. L. R.; Neves, A. A.; Mendonça, E. S.; Santos, J. B. & Egreja Filho, F. B. Sorção do herbicida atrazine em complexos organominerais. *Planta Daninha*, 2001. v. 19, n. 3, p. 391-400.

Queiroz, M. E. C. & Lanças, F. M. HRGC study of sorption and desorption of atrazine, ametryn and metolachlor on Brazilian soils. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 1997. v. 8, n. 1, p. 1-6.

Rigotto, R. M.; Vasconcelos, D. P. & Rocha, M. M. Uso de agrotóxicos no Brasil e problemas para a saúde pública. *Cadernos de Saúde Pública*, 2014. v. 30, n. 7, p. 1-3.

Schmidt, T. D.; Salton, J. C. & Scorza Jr, P. S. Sorção e dessorção de tiametoxam e atrazina em solo sob diferentes sistemas de manejo. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 2015, v. 19, n. 6, p. 613-618.

Schwab, A. P.; Splichal, P. A. & Bnaks, M. K. Persistence of atrazine and alachlor in ground water aquifers and soil. *Water, air, and Soil Pollution*, 2006. v. 171, p. 203-235.

Silva, A. A. & Silva, J. F. (Editores) *Tópicos em manejo de plantas daninhas*. 2007. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa.

Silva, A. A. et al. Herbicidas: comportamento no solo. In: Silva, A. A.; Silva, J. F. (Ed.). *Tópicos em manejo de plantas daninhas*. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 2013. p. 189-248.

SINDIVEG- 2017. Sindicato nacional da indústria de produtos para defesa vegetal. Disponível em: <http://sindiveg.org.br/releases-para-download/>. Acesso em: agosto de 2018.

Warren, N.; Allan, I. J.; Carter, J. E.; House, W. A. & Parker, A. Pesticides and other micro-organic contaminants in freshwater sedimentary environments—a review. *Applied Geochemistry*, 2003. v. 18, n. 2, p. 159-194.

Yue, L.; Ge, C. J.; Feng, D.; Yu, H.; Deng, H. & Fu. B. Adsorption-desorption behavior of atrazine on agricultural soils in China. *Journal of Environmental Sciences*, 2017. v. 57, p. 180-189

4. ESTIMATIVA DA SORÇÃO DE ATRAZINE, POR MÉTODO BIOLÓGICO, EM AMOSTRAS DE PERFIS DE UM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO

RESUMO

Os estudos sobre o comportamento de herbicidas nos solos são realizados com o fim de garantir a eficiência agrônômica, avaliar o efeito residual em culturas subsequentes e/ou diminuir o risco ambiental. Na maioria das vezes, estes trabalhos são realizados em amostras compostas de solo coletados nos primeiros 20 cm, o que não representa a real capacidade de cada horizonte do solo em reter o herbicida. A hipótese deste trabalho é a de que os diferentes horizontes de um solo apresentam capacidade diferenciada de sorver um herbicida. Neste trabalho foi estimada a sorção do atrazine, por método biológico, em amostras de um Latossolo Vermelho-Amarelo coletadas em diferentes horizontes do perfil. A sorção do atrazine foi avaliada em amostras simples de três horizontes e amostras compostas, formadas por diferentes proporções desses horizontes além de um substrato inerte (areia lavada). A espécie indicadora utilizada para detectar a presença do atrazine na solução dos substratos foi *Cucumis sativus*. Diferentes doses do atrazine foram aplicadas nas amostras e em seguida avaliou-se a intoxicação das plantas, quantificando-se a matéria seca acumulada pelas partes das plantas indicadoras. Observou-se que as doses que reduziram em 50% a matéria seca (C_{50}) foram diferentes entre os horizontes dos solos. A seguinte ordem decrescente foi observada HA, HB, HC, HAB, HABC e areia respectivamente. Por outro lado, também foi determinada a razão de sorção, que seguiu a ordem crescente de $HC < HB < HAB < HABC < HA$ com valores entre 1,567 e 48,955. Constatou-se que os atributos do solo, matéria orgânica e a CTC apresentam correlação direta com a sorção do atrazine nas amostras coletadas nos diferentes horizontes do perfil do solo. Conclui-se que nos estudos sobre o comportamento do atrazine no ambiente é condição necessária considerar as amostras dos diferentes horizontes dos solos e também os tipos de manejo do solo para que os dados obtidos possam ser utilizados em modelos matemáticos aceitos pela comunidade científica.

Palavras chaves: *espécie indicadora*, C_{50} , *razão de sorção*.

ESTIMATE OF ATRAZINE SORPTION BY BIOLOGICAL METHOD IN SAMPLES OF PROFILES OF A RED-YELLOW LATOSOL

ABSTRACT

Studies on the behavior of herbicides in soils are carried out in order to ensure agronomic efficiency to evaluate the residual effect on subsequent crops and/or to reduce environmental risk. Most of the time, these works are carried out on samples composed of soil collected in the first 20 cm, which does not represent the actual capacity of each soil horizon to retain the herbicide. Hypothesis of this work is that the different horizons of a soil present a differentiated capacity of absorb an herbicide. In this study we estimated the sorption atrazine by biological method in soil samples from horizons of the profile of a Red-Yellow Latosol. The sorption of atrazine was evaluated in single samples of three horizons and composite samples, formed by different proportions of these horizons in addition to an inert substrate (washed sand). The bioindicator specie used to detect the presence of atrazine in the solution of the substrates was *Cucumis sativus*. Different doses of atrazine were applied in samples and then evaluated intoxication of plants, quantifying the dry matter accumulated by the parts of indicator plants. It was observed that doses that reduced the dry matter by 50% (C_{50}) were different among the soil horizons. Following descending order was observed HA, HB, HC, HAB, HABC and sand respectively. On the other hand, it was also determined ratio of sorption, which followed the increasing order of $HC < HB < HAB < HABC < HA$ with values between 1.567 and 48.955. It was verified that the attributes of the soil, organic matter and the CTC present a direct correlation with atrazine sorption in the samples collected in the different horizons of the soil profile. It is concluded that in studies on the behavior of atrazine in the environment it is necessary to consider the samples of the different horizons of the soils and also the types of soil management so that the data obtained can be used in mathematical models accepted by the scientific community.

Keywords: *bioindicator species*, C_{50} , *sorption ratio*.

4.1 INTRODUÇÃO

O método de controle de plantas daninhas com maior aceitação entre os produtores é o método químico, pela facilidade na aplicação, eficiência e o baixo custo, evitando desta forma prejuízos na qualidade e rendimento dos produtos (Kraehmer et al., 2014). Os herbicidas de síntese orgânica foram introduzidos na agricultura depois das guerras mundiais e principalmente, durante a Revolução Verde.

O atrazine é uma das moléculas mais antigas e mais utilizada na agricultura até o hoje. Seu alto consumo se dá por esta molécula possuir baixo custo e por apresentar sinergia quando usada em mistura com outros herbicidas (FAO, 2017). É recomendada para diversas culturas de interesse econômico como o milho, sorgo e cana-de-açúcar, no controle de plantas daninhas eudicotiledôneas em pré e pós-emergência (Oliveira Jr. et al., 2011).

Por outro lado, quando um agrotóxico entra no ambiente seu comportamento depende de diversos fatores, que incluem condições ambientais, características do solo e propriedades do produto, que serão responsáveis pelos processos de movimentação das moléculas do composto no solo (Silva & Silva, 2007).

O atrazine apresenta longo histórico de contaminação ambiental, atingindo lençóis freáticos e águas superficiais (Jablonowshi & Burauel, 2011; Pessoa et al., 2003). Além disso, de acordo com Oliveira Jr. (2011) e em estudos de Furlan et al. (2016) e Mancuso et al. (2011) este herbicida apresenta efeito residual, o que acarreta, muitas vezes, em problemas às culturas subsequentes.

Para a Environmental Protection Agency-EPA (2018) a presença de atrazine nos sistemas aquáticos pode ser sinal de condições químicas e biológicas estressadas. Além disso, essas informações sobre os níveis do atrazine num local determinado e em conjunto com outros fatores ambientais, podem ajudar a explicar porque um corpo de água pode ter perda de produtividade de peixes e diminuição da biodiversidade.

As relações do atrazine com o solo dependem de suas propriedades físico-químicas e também dos atributos físicos, químicos e biológicos do solo. Essas relações são alteradas pelas condições climáticas da região (Correia et al., 2007).

Quando o atrazine entra em contato com o solo, as moléculas do herbicida estão expostas aos processos de sorção que regulam a disponibilidade do produto para a absorção pelas plantas, a degradação, a volatilização e a lixiviação, permitindo movimentar-se vertical e/ou horizontalmente no solo (Silva & Silva, 2007).

A sorção de um herbicida faz referência à atração e retenção de suas moléculas à superfície do solo, mas é um comportamento complexo pelas numerosas interações entre o herbicida e os coloides presentes no substrato, que influenciam sua movimentação no perfil do solo (Freitas et al., 2014; Oliveira Jr. et al., 2001). Os estudos do comportamento dos herbicidas no solo são importantes para acrescentar informações necessárias no uso adequado destas substâncias que garantam a eficácia agrícola do produto nas culturas, mas diminuindo os efeitos negativos ao meio ambiente que estes possam causar (Carvalho, 2017; Silva & Silva, 2013).

A quantificação da sorção dos herbicidas nos solos normalmente é realizada utilizando técnicas analíticas como a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência-CLAE (Silva & Silva 2013), um método sofisticado e de alto custo. Porém, a estimativa por métodos biológicos também é viável e de baixo custo. A utilização de métodos biológicos consiste em escolher um biótipo vegetal que apresente alta sensibilidade ao ingrediente ativo de interesse. Nestes ensaios são simuladas aplicações de campo com diferentes concentrações do produto comercial, com a finalidade de construir uma curva de dose resposta (Nunes & Vidal, 2009). Assim, por modelos matemáticos e levando-se em consideração a matéria seca ou sintomas de intoxicação da planta, pode-se estimar a taxa de sorção do produto no campo.

Na maioria dos bioensaios que avaliam a sorção de herbicidas em solos, a coleta das amostras dos solos é feita retirando-se a camada arável do solo (20 cm), realizando em seguida, a mistura do material para criar uma amostra composta. No entanto, ao realizar esta mistura de solo, as diferenças existentes nos primeiros horizontes dos solos são desconsideradas. Com isso, a importância de cada horizonte na retenção de compostos exógenos e sua relação com o manejo do solo é alterada em relação à real condição de campo. De acordo com o exposto esta pesquisa teve por objetivo avaliar a sorção do atrazine em amostras simples e compostas de diferentes horizontes no perfil de um Latossolo Vermelho-Amarelo

por método biológico. Esta pesquisa se justifica pela falta de informações na literatura sobre a sorção do atrazine quando atinge os horizontes do perfil de solos de regiões tropicais.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

Local de condução do experimento

O ensaio biológico foi conduzido em casa de vegetação do Departamento de Fitotecnia do Campus da Universidade Federal de Viçosa-MG.

Amostras de solo e material inerte

Os ensaios foram realizados utilizando amostras de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), da região de Viçosa-MG, coletadas nos horizontes de acordo com a mudança de cor no perfil do solo, sendo os horizontes HA, HB e HC (amostras simples), e misturas preparadas com diferentes proporções destes horizontes denominados HAB e HABC (amostras compostas), e areia lavada como material inerte.

A camada superficial que corresponde ao horizonte HA foi coletada numa camada de 0 a 5 cm na superfície. Em seguida o horizonte HB foi coletado depois da faixa de transição entre HA e HB numa camada de 20 cm e finalmente o horizonte HC foi coletado depois da faixa de transição entre HB e HC em uma camada de 20 cm.

Os solos foram submetidos à secagem ao ar livre em casa de vegetação e peneirados em malha de 5 mm. As amostras compostas foram preparadas misturando solos dos três horizontes nas seguintes proporções, o HAB foi preparado com uma parte do horizonte HA por três partes do horizonte HB, e para HABC a mistura foi preparada em partes iguais de cada horizonte.

As amostras de solo foram submetidas a análises físico-químicas e de textura, os dados se encontram na Tabela 4.1. A areia foi peneirada para eliminar impurezas, lavada abundantemente com água, e posteriormente foi adicionada uma solução de ácido clorídrico numa proporção de 95:5 (água:ácido) por um período de 48 h. Depois deste tempo foi realizada novamente uma lavagem até a eliminação

total do ácido com vistas a conseguir um pH próximo à água de lavagem, que para este estudo foi de aproximadamente 5,6.

Tabela 4.1- Propriedades físico-químicas de amostras de solos coletadas nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC) e de misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).

Horizonte	pH	K	P	Mg ²⁺	Ca ⁺²	Al ³⁺	H+Al	CTC	Fe	Mn	MO	Argila	Silte	Areia
		----mg dm ⁻³ ----			-----cmol _c dm ³ -----				-mg dm ⁻³ -		-----dag kg ⁻¹ -----			
HA	5,4	46,0	1,4	0,5	0,9	0,4	5,0	1,9	40,0	15,8	3,1	43,0	12,0	45,0
HB	5,3	36,0	0,6	0,2	0,4	0,2	3,4	0,9	18,0	7,3	1,8	56,0	14,0	30,0
HC	5,0	7,0	0,6	0,0	0,0	1,2	2,3	1,3	8,8	1,5	0,9	5,0	35,0	60,0
HAB	5,3	36,0	0,8	0,3	0,5	0,3	4,1	1,1	22,4	9,6	2,2	56,0	9,0	35,0
HABC	5,3	30,0	0,8	0,3	0,4	0,5	3,8	1,3	25,9	8,2	2,0	37,0	18,0	45,0

(MO): Matéria orgânica; (CTC): Capacidade de troca catiônica. Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA, 1997).

O experimento foi conduzido em delineamento em blocos casualizados em esquema fatorial 6 x 11, em quatro repetições. O primeiro fator correspondente aos seis substratos HA, HB, HC, HAB, HABC e o material inerte; e o segundo fator às doses, correspondentes a onze níveis crescentes do atrazine (Tabela 4.2). A dose 0 (zero) foi considerada como testemunha (solo sem aplicação de herbicida) e a maior dose usada nos solos corresponde a recomendada pelo fabricante.

As unidades experimentais foram compostas por vasos com capacidade de 0,33 dm³, que foram preenchidos com os solos e o material inerte, sendo considerada a mesma massa de solo para cada vaso dentro do mesmo horizonte de solo.

A aplicação de cada uma das doses do produto comercial ATRAZINA ATANOR 50 SC[®] na superfície dos solos (simulando uma aplicação em campo) foram realizadas usando um pulverizador pressurizado a CO₂ equipado com dois bicos TT 11002, espaçados de 0,5 m, mantidos à pressão de 25 lb pol⁻² e volume de calda de 150 L ha⁻¹. Em seguida, com ajuda de um balde foi realizada uma homogeneização de cada amostra. Logo foram semeadas as sementes da espécie bioindicadora que no presente estudo foi pepino (*Cucumis sativus*), em cada uma das unidades experimentais. Foram realizadas irrigações diárias durante o período do experimento para manter a umidade dos solos próxima à capacidade de campo, durante esse período foi realizado um desbaste para deixar em cada vaso o mesmo número de plântulas.

Tabela 4.2- Doses de atrazine aplicadas em areia lavada e nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC) e de misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).

Substrato	Atrazine ¹ (g ha ⁻¹)										
Areia lavada	0	0,5	1	5	20	50	100	250	500	1.000	2.000
Horizontes do LVA	0	2	10	20	50	100	250	500	1000	2.000	3.000

¹ Produto comercial ATRAZINA ATANOR 50 SC[®].

Aos 10 dias após a emergência (DAE) das plantas indicadoras foi aplicada em cada vaso 10 mL de solução nutritiva Hoagland e Arnon (1950) modificada (faltando fornecimento de micronutrientes boro e molibdênio), com a finalidade de manter o correto crescimento das plantas. As avaliações dos sintomas de intoxicação causados pelo atrazine nas plantas foram realizadas aos 7, 14 e 21 DAE, atribuindo notas de 0 a 100 (sendo zero ausência de intoxicação e 100 morte das plantas) de acordo com escala da EWRC (1964).

Aos 21 DAE depois de fazer a avaliação visual, foi realizada a colheita do experimento. As plantas foram cortadas rente à superfície do substrato. A parte aérea dessas plantas foram colocadas em sacolas de papel. O sistema radicular das plantas foi extraído e lavado com água para retirar todo o substrato. Em seguida foram também colocadas em sacolas de papel e juntamente com amostras da parte aérea foram transferidas para uma estufa de circulação forçada de ar com temperatura de 70 ± 2 °C, para secagem até que o material atingiu-o uma massa constante. Finalmente foi determinada a massa da matéria seca (MS) das plantas em balança de precisão analítica (0,0001 g). Os valores de MS das plantas de pepino (parte aérea e radicular) foram transformados em porcentagem em relação à MS das plantas da testemunha (o valor de 100% foi adotado para a MS da testemunha).

Para a interpretação dos resultados, as variáveis matéria seca e intoxicação das plantas foram comparadas ao tratamento sem herbicida (dose zero), sendo submetidos à análise estatística, utilizando-se a Equação 4.1 do modelo log-logístico não-linear proposto por Seefeldt et al. (1995):

$$Y = f(x) = C + \frac{D-C}{1+(\frac{x}{C_{50}})^b} \quad \text{Eq. 4.1}$$

Onde D e C correspondem ao nível máximo e mínimo da curva respectivamente de dose-resposta; o C_{50} , à dose-resposta referente à redução de 50% da MS da planta bioindicadora e b ao declive da curva em torno do C_{50} .

Com os valores da C_{50} obtidos para os solos e a areia, foram calculadas a relações de sorção (RS) de cada solo em relação à resposta obtida da areia para a espécie bioindicadora usando a Equação 4.2.

$$RS = \frac{C_{50\text{ solo}} - C_{50\text{ areia}}}{C_{50\text{ areia}}} \quad \text{Eq. 4.2}$$

Desta forma foi utilizada para expressar a relação de sorção (RS) do solo em relação à resposta obtida em areia da espécie bioindicadora (Silva & Silva, 2013) com o fim de determinar a capacidade de sorção do atrazine nos substratos estudados. Para interpretação dos dados e confecção dos gráficos utilizou-se o programa SigmaPlot 12.0® (Systat Software Inc).

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de dose resposta referentes ao acúmulo de matéria seca das plantas de pepino em função das doses de atrazine aplicadas nos substratos dos horizontes do Latossolo Vermelho-Amarelo e no material inerte (areia) estão representadas na Figura 4.1.

As equações de regressão foram ajustadas para as curvas de sorção do atrazine, e são apresentadas na Tabela 4.3, junto com a C_{50} , a relação de sorção (RS) e os coeficientes de determinação, que variaram entre 0,95 a 0,99.

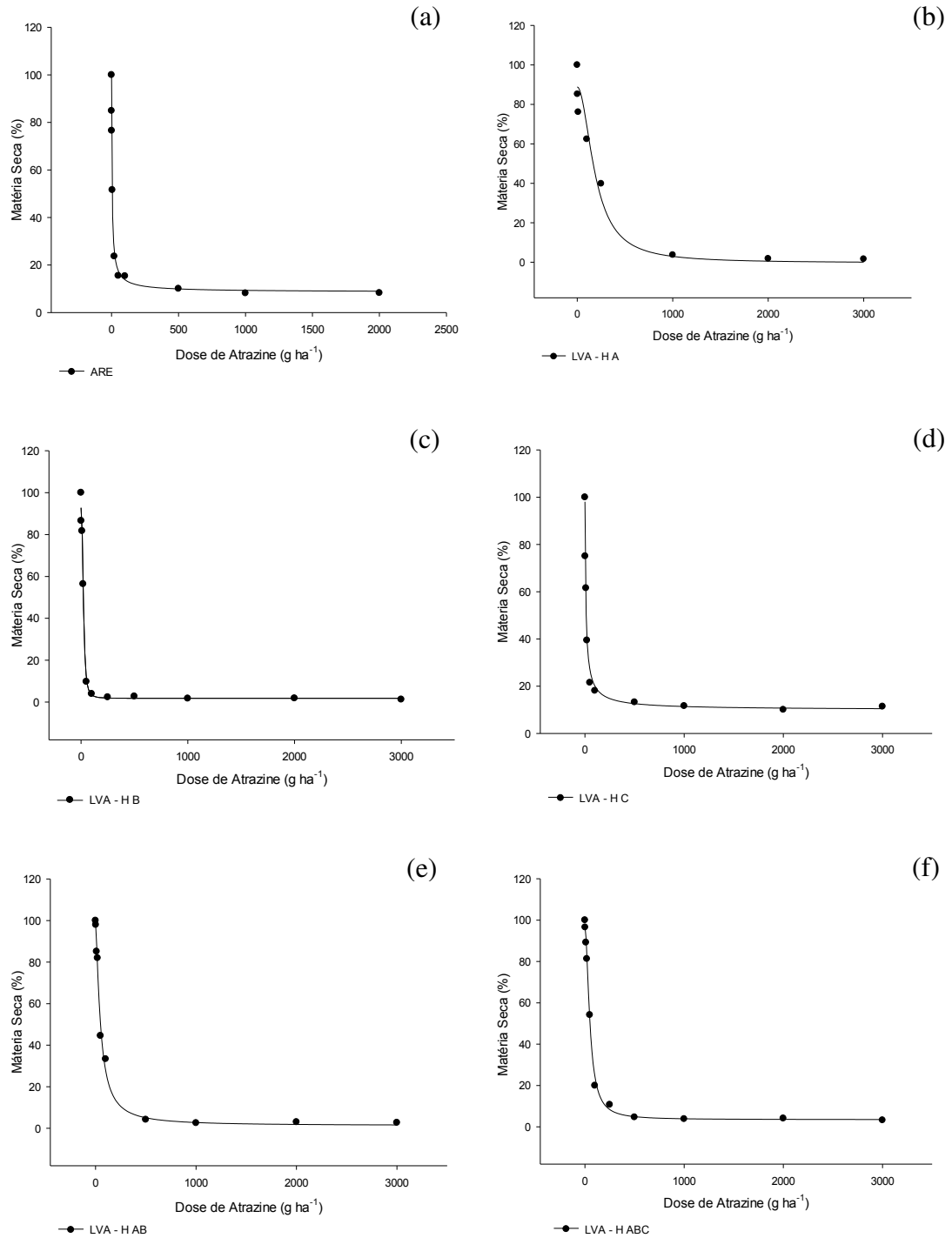


Figura 4.1- Acúmulo de matéria seca em relação à testemunha, de plantas de pepino (*Cucumis sativus*), aos 21 dias após emergência, cultivadas em areia lavada (a) e em amostras de solos dos horizontes A – HA (b), B – HB (c) e C – HC (d), mistura dos horizontes A+B - HAB (e) e mistura dos horizontes A+B+C – HABC (f) de um Latossolo Vermelho Amarelo (LVA), submetidos à aplicação em pré-emergência de doses crescentes de atrazine.

A dose de atrazine capaz de reduzir em 50% (C_{50}) o acúmulo da matéria seca das plantas de pepino aos 21 DAE que foram cultivados no material inerte

(areia lavada) corresponde a 3,8 g ha⁻¹ para a areia, 190,17 g ha⁻¹ para aquelas que foram cultivadas nas amostras do Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) coletadas no horizonte A (HA), 22,70 g ha⁻¹ para as amostras coletadas no horizonte B (HB), 9,77 g ha⁻¹ para as coletadas no horizonte C (HC), 49,06 g ha⁻¹ para a mistura proveniente de solos dos horizontes A e B (HAB) e de 50,19 g ha⁻¹ para a mistura proveniente de solos A, B e C (HABC). Por outro lado, usando a Equação 4.2 foi calculada a RS nos substratos estudados, em ordem crescente: HC < HB < HAB < HABC < HA com valores de 1,567; 4,964; 11,88; 12,185 e 48,955, respectivamente. Tanto a C₅₀ como a RS mostram diferenças entre os horizontes do LVA.

Tabela 4.3- Dose de atrazine necessária para redução de 50% do acúmulo de matéria seca (C₅₀) de plantas de pepino (*Cumumis sativus*) e razão de sorção (RS), aos 21 dias após emergência dessa planta indicadora, cultivada em areia lavada, horizontes A (HA), B (HB) e C (HC), e em misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).

Substratos	Equação da C ₅₀	C ₅₀ g ha ⁻¹	RS	R ²
Areia lavada	$Y = 8,5664 + \frac{(99,3503 - 3,5107)}{1 + (\frac{X}{3,8068})^{0,8553}}$	3,80		0,99
H _A	$Y = -0,3383 + \frac{(88,9032 + 0,3383)}{1 + (\frac{X}{190,172})^{1,9613}}$	190,17	48,95	0,95
H _B	$Y = 1,7913 + \frac{(92,9032 - 1,7913)}{1 + (\frac{X}{22,7066})^{2,0799}}$	22,70	4,96	0,99
H _C	$Y = 9,9068 + \frac{(98,0996 - 9,9068)}{1 + (\frac{X}{9,7723})^{0,8769}}$	9,77	1,56	0,97
HAB	$Y = 1,2958 + \frac{(98,9526 - 1,2958)}{1 + (\frac{X}{49,0641})^{1,3842}}$	9,06	11,88	0,99
HABC	$Y = 3,5107 + \frac{(97,064 - 3,5107)}{1 + (\frac{X}{50,1936})^{1,8098}}$	50,19	12,18	0,99

R² = Coeficiente de determinação.

Na Figura 4.2 estão representadas as curvas de intoxicação causada pelo atrazine nas plantas de pepino aos 21 DAE em função das doses crescentes aplicadas nos substratos dos horizontes do LVA e do material inerte. Na Tabela 4.4 se encontram as equações de regressão ajustadas, os coeficientes de determinação

(R^2) e a C_{50} da intoxicação das plantas em cada um dos substratos dos horizontes do LVA estudado.

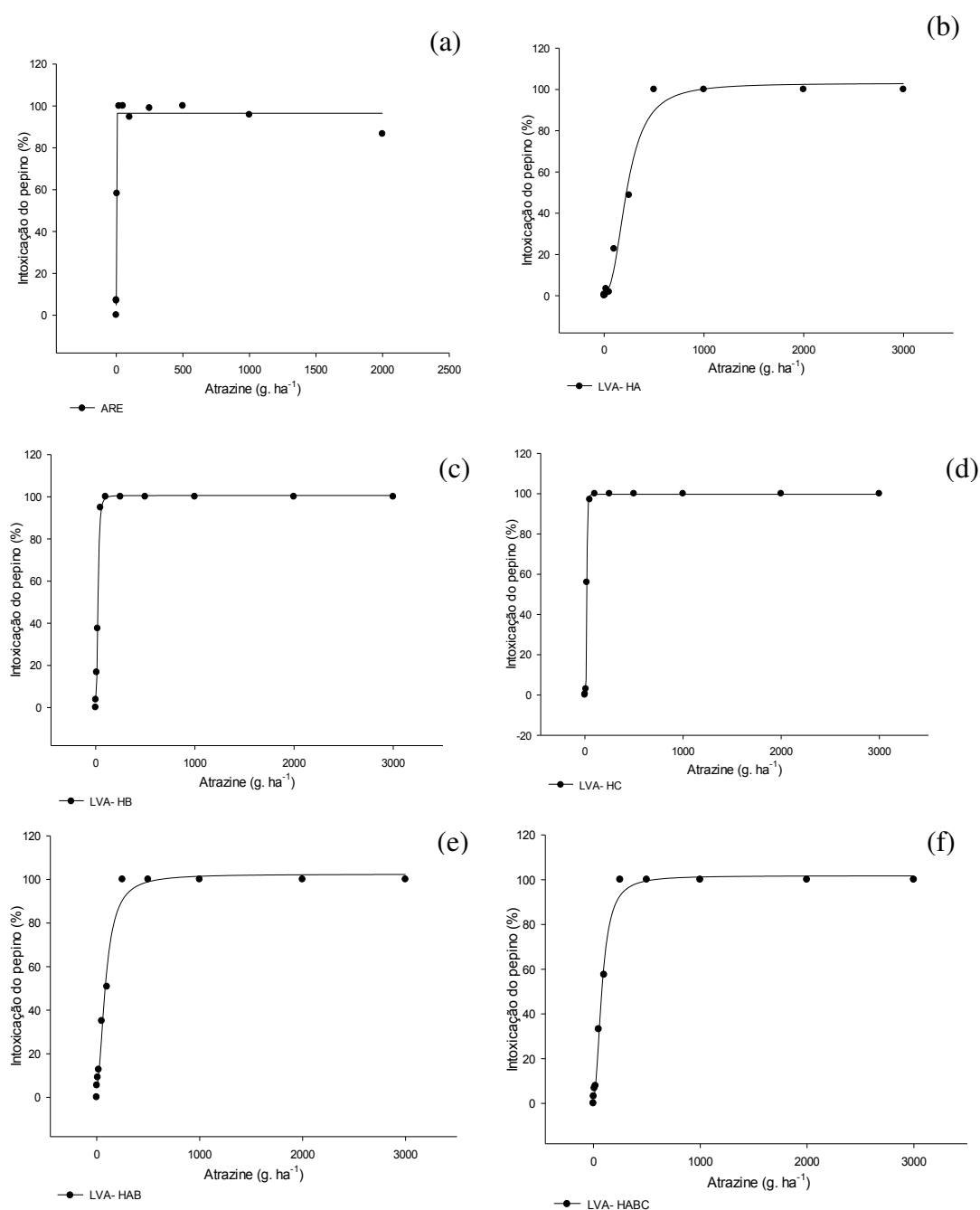


Figura 4.2- Porcentagem de intoxicação, comparado à testemunha, de plantas de pepino (*Cucumis sativus*), aos 21 dias após emergência, cultivadas em areia lavada (a) e em amostras de solos dos horizontes A – HA (b), B – HB (c) e C – HC (d), mistura dos horizontes A+ B - HAB (e) e mistura dos horizontes A+B+C – HABC (f) de um Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) submetidos a aplicação de doses crescentes de atrazine em pré-plantio.

As doses de atrazine capazes de causar 50% (C_{50}) de intoxicação nas plantas de pepino aos 21 DAE foram de 4,89 g ha⁻¹ para a areia, de 213,93 g ha⁻¹ para o

horizonte HA, 23,60 g ha⁻¹ para o horizonte HB, 19,08 g ha⁻¹ para o horizonte HC, 88,63 g ha⁻¹ para a mistura HAB e 81,22 g ha⁻¹ para a mistura HABC.

Os baixos valores de porcentagem de matéria seca (Tabela 4.3.) das plantas do pepino encontram-se em concordância com os altos valores de intoxicação das plantas (Tabela 4.4), para cada um dos substratos dos horizontes do perfil do LVA estudado e do material inerte.

Tabela 4.4- Dose de atrazine necessária para causar 50% de intoxicação (C₅₀) de plantas de pepino (*Cucumis sativus*) e razão de sorção (RS), aos 21 dias após emergência dessa planta indicadora, cultivada em areia lavada, horizontes A (HA), B (HB) e C (HC), e em misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).

Substrato	Equação	C ₅₀ g ha ⁻¹	R ²
Areia lavada	$Y = 4,7083 + \frac{(96,5446 - 4,7083)}{1 + (\frac{X}{4,896})^{-15,776}}$	4,89	0,99
HÁ	$Y = 1,8672 + \frac{(102,9941 - 1,8672)}{1 + (\frac{X}{231,9396})^{-2,447}}$	213,93	0,98
HB	$Y = 3,921 + \frac{(100 - 3,9211)}{1 + (\frac{X}{23,606})^{-3,022}}$	23,60	0,99
HC	$Y = -0,0143 + \frac{(99,693 + 0,0143)}{1 + (\frac{X}{19,0845})^{-5,1378}}$	19,08	0,99
HAB	$Y = 5,336 + \frac{(102,425 - 5,336)}{1 + (\frac{X}{88,6379})^{-1,9019}}$	88,63	0,98
HABC	$Y = 3,065 + \frac{(101,7853 - 3,065)}{1 + (\frac{X}{81,2279})^{-2,0637}}$	81,22	0,99

Na Figura 4.3 pode-se observar os sintomas de intoxicação nas plantas de pepino em relação às diferentes doses de atrazine aplicada em cada um dos substratos dos horizontes do LVA e do material inerte. Entre os sintomas causados pelas maiores doses de atrazine principalmente, caracteriza-se a clorose nos tecidos da planta evoluindo para necroses foliares e, finalmente, causando a morte das plântulas. Porém, nas plantas de pepino que não morreram ou não apresentaram clorose e que correspondiam a doses do atrazine de menor concentração, o desenvolvimento e crescimento destas foi afetado.

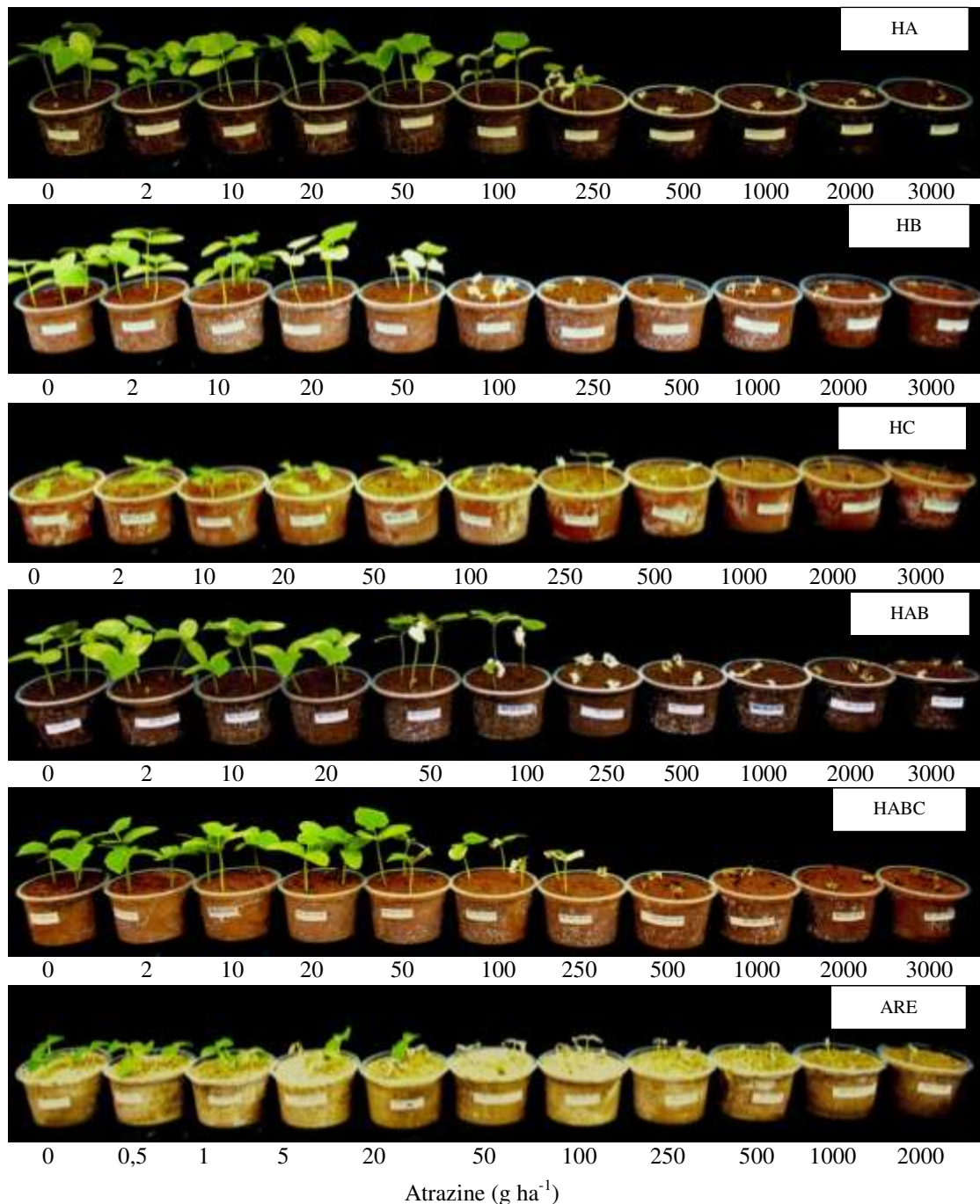


Figura 4.3- Sintomas de intoxicação de plantas de pepino (*Cumumis sativus*), aos 21 dias após emergência, cultivadas em areia lavada (ARE), horizontes A (HA), B (HB) e C (HC), e em misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), submetidos a aplicação de doses crescentes de atrazine em pré-plantio.

A MO é um dos atributos que apresenta diferença entre os horizontes (Tabela 4.1). Isto fica evidente quando se observa que o horizonte HA que possui maior porcentagem de MO em relação aos demais horizontes, apresenta maior valor da C_{50} . Resultados semelhantes a esses foram observados por Oliveira Jr., (2011); Gomes et al. (2002). De acordo com estes autores um dos fatores que influencia a

sorção de herbicidas de caráter básico no solo, como o atrazine é a MO. Este herbicida pode ser sorvido nos colóides orgânicos por diversos mecanismos. Acredita-se que a existência de sítios hidrofóbicos aos quais a fração do atrazine não-dissociada (comportamento não-iônico), pode ser o principal mecanismo envolvido na sorção do atrazine com substâncias húmicas (Procópio et al., 2001).

Em uma pesquisa utilizado a metodologia de bioensaio Freitas et al. (2014), avaliaram a sorção do sulfentrazone em diferentes solos. Também Silva et al. (2013) utilizaram a mesma metodologia para avaliar a sorção do fomesafen em diferentes solos brasileiros. Ambos os autores encontraram correlação direta entre o teor de MO do solo e a RS.

Neste trabalho constatou-se que o conteúdo de matéria orgânica é o atributo que mais influência os valores da RS. Isto fica evidente quando se compara os valores da razão de sorção no horizonte HA com o horizonte HC do LVA. O horizonte HA, que tem maior conteúdo de MO, apresentou o maior valor de RS. Por outro lado, o horizonte HC que tem o menor conteúdo de MO apresentou também o menor valor de RS.

De acordo com Cássia et al. (1999) a MO apresenta sítios ativos onde ocorre a adsorção do atrazine, o que explica o fato que nos solos com maiores teores de MO apresentem maior sorção (Dick et al., 2010). Contudo, o sistema de plantio influencia na quantidade de sítios ativos presentes na MO. Em solos de sistemas de plantio direto o número de grupos funcionais relativos na MO é maior se comparado com os solos em um sistema de plantio convencional. Uma das explicações para isso é que em solos não revolvidos os índices de ácidos húmicos recalcitrantes são mais biologicamente ativos, comparados a solos sob aração e gradagem (Alleto et al., 2010).

Por outro lado, a CTC do solo apresenta correlação positiva com os teores de RS do atrazine (Tabela 4.5). Nos solos brasileiros a maior parte da CTC está relacionado à MO (Silva et al., 2007). Desta forma os efeitos de intoxicação nas plantas bioindicadoras (Figura 4.3) são observados nos horizontes com baixa CTC efetiva (Monquero et al., 2010).

Tabela 4.5- Matriz de correlação entre a razão de sorção (RS) média do atrazine, potencial hidrogeniônico (pH), teor de matéria orgânica (MO) e capacidade de troca catiônica (CTC) do Latossolo Vermelho-Amarelo

	RS	pH	MO	CTC
RS	1,00			
pH	0,66	1,00		
MO	0,89*	0,91*	1,00	
CTC	0,88*	0,26	0,60	1,00

* significativo a 5 % pelo teste t (n = 5)

Com relação à contribuição dos componentes inorgânicos na sorção do atrazine, Gomes et al. (2002) encontraram que estes não são relevantes na retenção deste herbicida num Cambissolo Húmico quando a MO do solo foi oxidada. Em um estudo de Dick et al. (2010) avaliando a MO em vários tipos de solos brasileiros não foi encontrada relevância da fração dos óxidos de ferro na sorção do atrazine. Por outro lado, a textura de um solo também apresenta influência sobre a sorção, pois quando este apresenta um maior conteúdo de argila o atrazine se adsorve mais eficientemente nesta fração, devido à estrutura porosa das argilas que servem como adsorvente do atrazine (Wang & Keller, 2009).

CONCLUSÕES

Existe grande variação na capacidade sortiva do atrazine em amostras coletadas nos diferentes horizontes do perfil do Latossolo Vermelho-Amarelo.

A capacidade de troca catiônica e o teor de matéria orgânica do solo são os principais atributos do Latossolo Vermelho-Amarelo avaliado que governam a sorção do atrazine.

A metodologia de bioensaio foi eficiente para estimar da sorção do atrazine em amostras simples e compostas de horizontes de um Latossolo Vermelho-Amarelo.

Estudos de sorção do atrazine, visando avaliar o potencial de risco de águas subterrâneas, devem ser realizados em amostras oriundas dos diferentes horizontes do perfil de um Latossolo Vermelho-Amarelo.

LITERATURA CITADA

- Alleto, L.; Coquet, Y.; Benoit, P.; Heddadj, D. & Barriuso, E. Tillage management effects on pesticides fate in soils. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 2010. v. 30, p. 367-400.
- Carvalho, F. P. Pesticides, environment, and foods safety. *Food and Energy Security*, 2017. v. 6, n. 2, p. 48-60.
- Cássia A., R. de.; Javorani, M. D. L. & Rezende, M. O. O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. *Química Nova*, 1999. v. 22, n. 1, p. 58-64
- Correia, F. V.; Macrae, A.; Guilherme, L. R. G. & Langenbach, T. Atrazine sorption and fate in a Untisol from humid tropical Brazil, *Chemosphere*, 2007. v. 67, n. 5, p.
- Dick, D. P.; Martinazzo, R.; Knicker, H. & Almeida, P. S. G. Matéria orgânica em quatro tipos de solos brasileiros: composição química e sorção de atrazina. *Química Nova*, 2010. v. 33, n. 1, p. 14-19.
- EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Manual de métodos de análises de solo / Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 2 ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- EPA- United States Environmental Protection Agency. Online. Disponível em: <https://www.epa.gov/national-aquatic-resource-surveys/indicators-atrazine>. Acesso em março de 2018.
- EWRC- European Weed Research Council. Report of the 3rd and 4th meeting of EWRC. Committee of methods in weed research. *Weed Research*, 1964. v. 4, n. 1. 88p.
- FAO - Manual sobre la elaboración y uso de las especificaciones de plaguicidas de la FAO y la OMS. Roma. 2017, 317 p (Especificaciones de plaguicidas, 1^a edição). <http://www.fao.org/3/a-i5713s.pdf>. Acesso em maio de 2018
- Fontes, J. R. A.; Shiratsuchi, L. S.; Neves, J. L.; Julio, L. de. & Filho, J. S. Manejo integrado de plantas daninhas. Documentos/ EMBRAPA. Planaltina, 2003. 48p.
- Freitas, M. M., Passos, A. B.R.J.; Torres, L. G.; Moraes, H. M. F.; Faustino, L. A.; Rocha, P. R. R. & Silva, A. A. Sorção de sulfentrazone em diferentes tipos de solo determinada por bioensaios. *Planta Daninha*, 2014. v. 32, n.2, p. 385-392.
- Furlan, R. G.; Martins, J. F.; Santos, J. I. & Alves, P. L. C. A. Simulação do efeito residual de atrazina em cenoura. *Horticultura Brasileira*, 2016. v. 34, n. 4, p. 584-587.
- Gomes, J.; Dick, D. P. & Souza, R. F. Sorção de atrazina em cambissolo húmico do Rio Grande do Sul sob vegetação nativa. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, 2002. v. 26, n. 2, p. 521-528.
- Hoagland, D. R & Arnon, D. I. The water-culture method for growing plants without soil. Californian Agricultural Experiment Station, 1950. Circular 357.
- Jablonowshi, N. D. & Burauel, A. S. P. Still present after all these year: persistence plus potential toxicity raise question about the use of atrazine. *Environmental Science and Pollution Research*, 2011. v. 18, n. 2, p. 328- 331

- Kraehmer, H.; Laber, B.; Rosinger, C. & Schulz, A. Herbicides as weed control agents: state of the art: I. Weed control research and safener technology: the path to modern agriculture. *Plant Physiology*, 2014. v. 166, n. 1, p. 1119–1131.
- Mancuso, M. A. C.; Negrisoli, E. & Perim, L. Efeito residual de herbicidas no solo. *Rev. Bras. Herb. Londrina*, 2011. v. 10, n. 2, p. 151-164.
- Monquero, P. A.; Silva, P. V.; Silva Hirata, A. C.; Tablas, D. C. & Orzari, I. Lixiviação e persistência dos herbicidas sulfretazone e imazapic. *Planta Daninha*, 2010. v. 28, n. 1, p. 185-195.
- Nunes, A. L. & Vidal, R. A. Seleção de plantas quantificadoras de herbicidas residuais. *Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, 2009. v. 19, p. 19-28.
- Oliveira Jr. R. S.; Constantin, J. & Inoue, M. H. *Biologia e manejo de plantas daninhas*. Curitiba-PR: Omnipax, 2011. p. 263- 304.
- Oliveira Jr. R. S.; Koskinen, W. C. & Ferreira F. A. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. *Weed Research*, 2001. v. 41, p. 97-110.
- Oliveira Jr., R. S. de.; Atividade residual de imazaquin e alachlor+atrazine para plantio sequencial de canola. *Ciência Rural*, 2001. v. 31, n. 2, p. 219-224.
- Pessoa, M. C. P. Y.; Gomes, M. A. F.; Neves, M. C.; Cerdeira, A. L. & Souza, M. D. de. Identificação de áreas de exposição ao risco de contaminação de águas subterrâneas pelos herbicidas atrazina, diuron e tebutiuron. *Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, 2003. v. 13, p. 111-122.
- Procópio, S. O.; Pires, F. R.; Werlang, R. C.; Silva, A. A.; Queiroz, M. E. L. R.; Neves, A. A.; Mendonça, E. S.; Santos, J. B. & Engreja Fl., F. B. Sorção do herbicida atrazine em complexos organominerais. *Planta Daninha*, 2001. v. 19, n. 3, p. 391-400.
- Seefeldt, S. S.; Jensen, S. E.; Fuerst, E. P. Log-logistic analysis of herbicide dose-response relationship. *Weed Technology*, 1995. v.9, n.1, p.218-227.
- Silva, A. A. & Silva, J. F.(Editores) *Tópicos em manejo de plantas daninhas*. 2007. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa.
- Silva, A. A. et al. Herbicidas: comportamento no solo. In: Silva, A. A.; Silva, J. F. (Ed.). *Tópicos em manejo de plantas daninhas*. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 2013. p. 189-248.
- Silva, G.R.; D'Antonino, L.; Faustino, L. A. Ferreira, F. A. & Teixeira, C. C. Persistência de fomesafen em Argissolo Vermelho-Amarelo em dois sistemas de cultivo. *Planta Daninha*, 2013. v. 32, n. 2, p.311-384.
- Wang, P. & Keller, A. A. Sorption and desorption of atrazine and diuron onto water dispersible soil primary size fractions. *Water Research*, 2009. v. 43, n. 5, p. 1448-1456.

5. PERSISTÊNCIA AGRONÔMICA DO ATRAZINE NO PERFIL DE UM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO

RESUMO

A persistência agronômica de um herbicida no solo pode ser definida como o tempo em dias após sua aplicação que ele pode estar disponível na solução solo, pronto para ser absorvido pelas plantas. Este conhecimento é muito importante para se evitar efeitos negativos em culturas em sucessão e seu risco de contaminação de recursos hídricos. O atrazine é um dos produtos mais utilizados em cultivos de cana-de-açúcar, milho e sorgo, e tem sido muito relatado como contaminante em corpos d'água. Os estudos de persistência são principalmente realizados na camada de 20 cm na superfície do solo, sem considerar que não há uma distribuição homogênea dos atributos físico-químicos no perfil de um solo. Nesta pesquisa foi estimada a persistência agronômica do atrazine em amostras simples (horizontes A, B e C) e compostas dos horizontes A+B e A+B+C do perfil de um Latossolo Vermelho-Amarelo utilizando ensaios biológicos. Para isto, amostras de diferentes horizontes e amostras compostas foram submetidas à aplicação do atrazine. Em diferentes dias após da aplicação (DAA) do atrazine nos vasos preenchidos com amostras do solo foi semeada a planta indicadora da presença do atrazine *Cucumis sativus* (pepino) na solução do solo. As unidades experimentais corresponderam a vasos preenchidos com 2,0 kg de substrato tratado com a dose equivalente a 3.000 g ha⁻¹ de atrazine. Estes vasos foram preenchidos com os substratos e deixados sob condições ambientais até o tempo máximo de 160 dias. Durante este tempo foram realizadas 10 coletas em diferentes dias (0, 5, 10, 15, 25, 40, 55, 70, 105 e 160 DAA), sendo estas transferidas para vasos de 0,33 dm³, onde foram semeadas plantas de pepino para constatar a disponibilidade do atrazine na solução dos substratos. Foi observado que o crescimento da planta indicadora diferiu para uma mesma data após a aplicação do herbicida nos diferentes substratos. O crescimento normal da planta ocorreu quando semeada em vasos contendo substrato tratados após 40 DAA em amostras do horizonte A (HA), 55 para o horizonte B (HB) e a mistura A+B (HAB), 105 para a mistura A+B+C (HABC) e 160 para o horizonte C (HC). Conclui-se que quando o atrazine atinge horizontes profundos de um perfil

torna-se muito persistente. Em razão disso poderá ser lixiviado para camadas ainda mais profundas do perfil e contaminar águas subterrâneas.

Palavras chaves: *herbicida, ensaio biológico, contaminação ambiental.*

AGRONOMIC PERSISTENCE OF THE ATRAZINE IN THE PROFILE OF A RED-YELLOW LATOSOL

ABSTRACT

Agronomic persistence in soil of an herbicide can be defined as the time in days after its application that it may be available in the soil solution, ready to be absorbed by the plants. This knowledge is very important to avoid negative effects on successive crops and their risk of contamination of water resources. Atrazine is one of the most used products in sugarcane, maize and sorghum crops, and has been widely reported as a contaminant in water bodies. Persistence studies are mainly conducted in 20 cm layer at the soil surface, without considering that there is no homogeneous distribution of the physical-chemical attributes in the profile of a soil. In this study the atrazine agronomic persistence was estimated in simple samples (horizons A, B and C) and composed of the A + B and A + B + C horizons of the profile of a Red-Yellow Latosol using biological assays. For this, samples of different horizons and composite samples were submitted to the application of atrazine. On different days after the application (DAA) of atrazine in pots filled with soil samples, was sown the indicator plant *Cucumis sativus* (cucumber) for the presence of atrazine. Experimental units corresponded to pots of 2.0 kg of substrate, treated with the dose equivalent to 3,000 g ha⁻¹ of atrazine. These pots were filled with the substrates and left under ambient conditions for up to 160 days. During this time, 10 samples were collected on different days (0, 5, 10, 15, 25, 40, 55, 70, 105 and 160 DAA), being transferred to 0.33 dm³ pots, where cucumber plants were sown to verify the availability of atrazine in the substrate solution. It was observed that the growth of the indicator plant differed to the same date after application of the herbicide on the different substrates. Normal plant growth occurred when sowed at 40 DAA for horizon A (HA), 55 for horizon B (HB) and the mixture A + B (HAB), 105 for the mixture A + B + C (HABC) and 160 for the horizon C (HC). It is concluded that when the atrazine reaches deep horizons of a profile becomes very persistent. For this reason can be leached to even deeper layers of the profile and contaminate groundwater.

Keywords: *herbicide, biological assays, environmental contamination.*

5.1 INTRODUÇÃO

Os herbicidas são substância exógenas ao solo, utilizados no controle de plantas daninhas com a finalidade de prevenir ou retardar o seu crescimento, reduzindo assim, as perdas econômicas oriundas da convivência destas plantas com culturas de interesse do homem (Zhang et al., 2011). Todavia, estas substâncias também podem contaminar recursos hídricos (Sousa et al., 2016; Caldas et al., 2013), entrar na cadeia alimentar (Bastos et al., 2011; Baker et al., 2002), causar efeitos colaterais e danos à saúde humana, de outras espécies e dos ecossistemas (Annett et al., 2014; Taylor et al., 2006; Carvalho, 2006; Hayes et al., 2002).

Quando um herbicida é aplicado parte do produto atinge as plantas e atua como agente de controle, e a outra parte fica presente no ambiente sobretudo no solo, onde diversos processos químicos, físicos e biológicos determinam o seu destino final no ambiente (Estévez et al., 2008). Três processos determinam a permanência do produto no ambiente, a retenção, a transformação e o transporte. A retenção faz referência à habilidade do solo de reter o herbicida evitando que se mova tanto dentro como para fora da matriz do solo. O processo de transformação dita por quanto tempo o produto irá permanecer em determinado ambiente atuando sobre as plantas presentes na área, tendo relação direta com os processos de retenção e transporte (Oliveira Jr, 2011; Nakagawa & Andréa, 2000). E os processos de transporte incluem o escoamento superficial, a volatilização e lixiviação (Silva & Silva, 2013).

A persistência de um herbicida é conhecida como o tempo que este permanece no solo mantendo suas características físicas, químicas e biocidas na forma ativa (Rocha et al., 2013a). Em processos de dissipação de um herbicida, parte dele pode permanecer no solo em forma de resíduo, sendo o próprio composto ou metabólitos deste (Nakagawa & Andréa, 2000). Fatores como condições climáticas, características físico-químicas do solo, quantidade e intensidade de aplicação do produto determinam a persistência do herbicida no solo (Kraemer et al., 2009). No entanto, em algumas regiões que apresentam oscilações pluviiais e de temperatura, a época de aplicação também influencia na degradação/dissipação do herbicida (Jablonowski et al., 2010).

O atrazine possui um histórico de aplicação, e é recomendado na agricultura desde meados da década de 1950, inicialmente em culturas de milho, em seguida na cana-de-açúcar e sorgo, para o controle de plantas daninhas eudicotiledôneas em pré e pós-emergência (Ávila et al., 2009). E por corresponder a um dos herbicidas mais antigos sua presença em corpos hídricos é relatada faz décadas (Machado et al., 2016; Cerdeira et al., 2004; Pionke & Glotfelty, 1990), sendo incluído como um parâmetro de qualidade da água nos programas de monitoramento ambiental de recursos hídricos no Brasil, com valor máximo permitido em corpos d'água doce para consumo humano de $2 \mu\text{g L}^{-1}$, de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ para dessedentação de animais e de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ para irrigação, de acordo com as Resoluções CONAMA 357 para águas superficiais e CONAMA 396 para águas subterrâneas.

De acordo com alguns trabalhos a meia-vida do atrazine no solo varia de dias (Kruger et al. 2001) a anos (Accinelli et al., 2001). Numa revisão de Graymore et al. (2001) os autores reportam valores de meia-vida do atrazine de diversos trabalhos em solos, água, sedimentos, em condições controladas, experimental, natural, de campo, com modificação de parâmetros físico-químicos (no solo), citando um estudo com um valor de meia-vida em torno de 3 anos. Porém, Jablonowski et al. (2011), sinaliza que a persistência do atrazine pode ser de até décadas, pois só o estudo da meia-vida, não é conclusivo no comportamento desta molécula em longo prazo. Diversos fatores influenciam a persistência, entre os quais estão, as condições climáticas, propriedades físico-químicas do solo, tipo de plantio (Oliveira Jr, 2011), e/ou características topográficas e geológicas do local (Dalpiaz & Andriulo, 2017).

A hidrólise química é responsável, em geral, pelo início de uma série de atividades degradativas que ocorre no solo e torna-se indispensável para os processos de transformação das moléculas neste substrato (Monquero et al., 2013). Desta forma, o estudo da persistência é importante, para determinar o tempo de permanência deste no ambiente, o tempo que pode apresentar efeito fitotóxico nas plantas daninhas e o tempo que se deve aguardar para evitar intoxicação ou danos em culturas subsequentes (Gianelli et al., 2011).

A persistência de um herbicida é estimada pela meia-vida do produto, a qual é determinada por estudos de laboratório que inclui métodos analíticos para a

extração do herbicida da matriz solo e quantificação por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência ou Cromatografia Gasosa. Contudo, a estimativa da persistência agronômica de um herbicida também pode ser realizada por método biológico, fazendo uso de uma espécie indicadora que apresente sensibilidade ao princípio ativo da molécula (Silva & Silva, 2013).

A aplicação de herbicidas em solos sem suficientes informações relacionadas com seu comportamento podem comprometer o aumento da contaminação dos recursos hídricos (Faria et al., 2018). Pode também comprometer o rendimento e qualidade de futuras culturas. Portanto, o objetivo do presente trabalho foi estimar a persistência do atrazine em amostras simples e compostas do perfil de um Latossolo Vermelho-Amarelo do município de Viçosa- MG, pela metodologia de bioensaio.

5.2 MATERIAL E MÉTODOS

Local de condução do experimento

O estudo da persistência do atrazine em substratos do Latossolo Vermelho-Amarelo foi realizado em condições de campo e em casa de vegetação da Universidade Federal de Viçosa (UFV), e foi realizada por etapas descritas a seguir.

Solos

Neste ensaio foram usadas amostras simples e compostas de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), da região de Viçosa- MG, coletadas nos horizontes de acordo à mudança de cor no perfil do solo, sendo denominados como horizontes HA, HB e HC (amostras simples), e misturas destes horizontes em diferentes proporções denominados HAB e HABC (amostras compostas), as quais foram misturadas em laboratório. Este experimento, de forma geral foi realizado em duas etapas uma de aplicação do herbicida e outra de avaliação da fitotoxicidade utilizando uma planta bioindicadora sensível ao princípio ativo do atrazine.

Preparação de amostras e aplicação do atrazine

Nesta primeira etapa as amostras simples dos horizontes HA, HB e HC do perfil do solo foram secas ao ar livre em casa de vegetação e peneirados em malha de 5 mm. As amostras compostas foram preparadas misturando solos dos três horizontes nas seguintes proporções: a mistura HAB foi preparada com uma parte do horizonte HA por três partes do horizonte HB, e para a mistura HABC foi preparada utilizando partes iguais dos horizontes HA, HB e HC. As amostras simples e compostas foram submetidas a análises físico-químicas e análises de textura (Tabela 5.1).

O experimento foi instalado no dia 19 do mês de outubro de 2017, conduzidos em delineamento inteiramente casualizado num esquema fatorial 5 x 10. O primeiro fator corresponde aos cinco substratos (amostras simples e compostas) do LVA e o segundo fator correspondente às épocas de semeadura de planta bioindicadora que foi em dias após da aplicação (DAA), com três repetições em cada época.

Tabela 5.1- Propriedades físico-químicas de amostras de solos coletadas nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC) e de misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).

Horizonte	pH	K	P	Mg ²⁺	Ca ⁺²	Al ³⁺	H+Al	CTC	Fe	Mn	MO	Argila	Silte	Areia
HA	5,4	46,0	1,4	0,5	0,9	0,4	5,0	1,9	40,0	15,8	3,1	43,0	12,0	45,0
HB	5,3	36,0	0,6	0,2	0,4	0,2	3,4	0,9	18,0	7,3	1,8	56,0	14,0	30,0
HC	5,0	7,0	0,6	0,0	0,0	1,2	2,3	1,3	8,8	1,5	0,9	5,0	35,0	60,0
HAB	5,3	36,0	0,8	0,3	0,5	0,3	4,1	1,1	22,4	9,6	2,2	56,0	9,0	35,0
HABC	5,3	30,0	0,8	0,3	0,4	0,5	3,8	1,3	25,9	8,2	2,0	37,0	18,0	45,0

(MO): Matéria orgânica; (CTC): Capacidade de troca catiônica. Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA, 1997).

A unidade experimental foi constituída por um vaso com capacidade de 2,0 kg de solo revestidos internamente com filme de polietileno. Os vasos foram preenchidos com os solos e, logo após, foi realizada a aplicação do atrazine na dose equivalente de 3000 g ha⁻¹ na superfície dos solos (simulando uma aplicação em campo). Neste procedimento foi usando um pulverizador pressurizado a CO₂ equipado com dois bicos TT 11002, espaçados de 0,5 m, mantidos à pressão de 25 lb pol⁻² e volume de calda de 150 L ha⁻¹.

No momento da aplicação as condições meteorológicas estimadas foram de umidade de 84%, temperatura de 13,9 °C e vento de 15 m s⁻¹ (INMET, 2018). Depois com ajuda de um balde foi feita a homogeneização de cada um dos substratos, e finalmente os vasos foram deixados em ambiente aberto durante o período de 160 dias. Os dados climáticos no período de condução estão representados na Figura 5.1 (INMET, 2018).

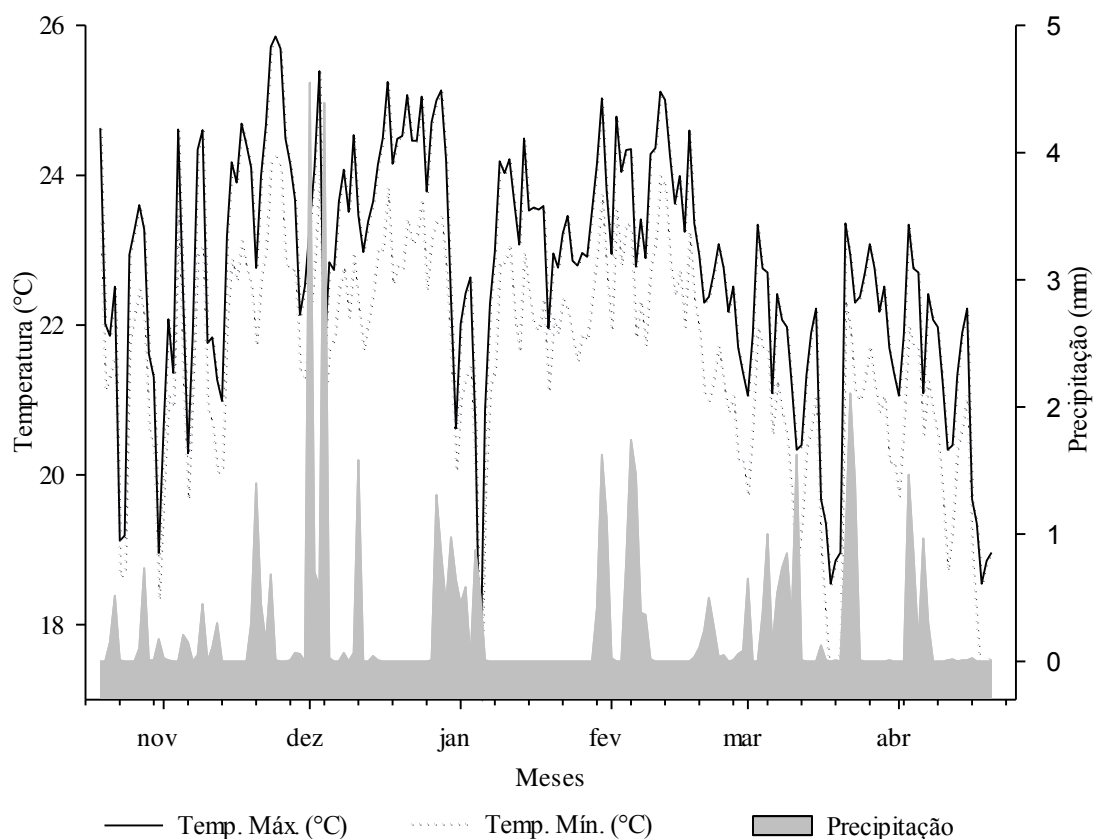


Figura 5.1- Distribuição de precipitações pluviiais, temperaturas máximas e mínimas diárias registradas para o local e período do experimento de persistência do atrazine nos solos estudados.

Avaliação da persistência

A avaliação da persistência agrônômica foi realizada coletando-se amostras de cada substrato do solo tratado com atrazine em diferentes tempos (0, 5, 10, 15, 25, 40, 55, 70, 105 e 160 DAA). Em cada coleta as amostras de solo foram homogeneizadas antes de serem transferidas para os recipientes com capacidade de 0,33 dm³. Em seguida, foram semeadas plantas de pepino (*Cucumis sativus*) que foram utilizadas para detectar a presença do herbicida. O ensaio foi realizado em triplicata para cada um dos substratos com aplicação do atrazine e as testemunhas

(substratos livres de herbicida). Para o dia 0 a coleta foi realizada uma hora depois da aplicação do herbicida.

A presença do atrazine foi mensurada por meio de avaliações de intoxicação das plantas de pepino, realizadas aos 21 dias após da emergência (DAE) atribuindo-se notas de 0 (zero) a 100 (cem), onde 0 faz referência à ausência de sintomas de intoxicação e 100 é morte da planta. Aos 21 DAE também foram avaliados os efeitos sobre a matéria seca da parte aérea e da raiz das plantas. Para isto, as plantas tanto as que se desenvolveram como as que estavam mortas foram coletadas, a parte aérea foi cortada a rente ao solo e colocada em sacolas de papelão, e a raiz que foi devidamente lavada para eliminar o substrato também foram colocadas em sacolas de papelão (não foi possível coletar as raízes das plântulas mortas).

Para determinar a matéria seca das plantas, o material foi seco em estufa de circulação forçada de ar com temperatura de 70 ± 2 °C, até que o material atingisse massa constante. Em seguida, utilizando uma balança de precisão analítica (0,0001 g), foi pesada a matéria seca (MS) das plantas. Os valores de MS das plantas de pepino foram transformados em porcentagem em relação à MS das plantas da testemunha (o valor de 100% foi adotado para a MS da testemunha).

Para a interpretação dos dados, foram construídas curvas por análises de regressão do comportamento da persistência no tempo, as quais foram geradas utilizando o programa SigmaPlot 12.0® (Systat Software Inc).

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 5.2, observa-se a representação das curvas dos efeitos da presença ou ausência do atrazine no acúmulo de matéria seca das plantas de pepino em relação à testemunha, em função do tempo. Também são apresentadas as equações de regressão e os coeficientes de determinação (R^2) para cada um dos substratos.

Na Figura 5.3 representa-se graficamente a porcentagem de intoxicação em relação à testemunha das plantas de pepino aos 21 DAE para cada substrato do LVA, em dos dias após a aplicação do atrazine. Os sintomas de intoxicação foram diminuindo e apresentaram um comportamento diferenciado em função do tempo.

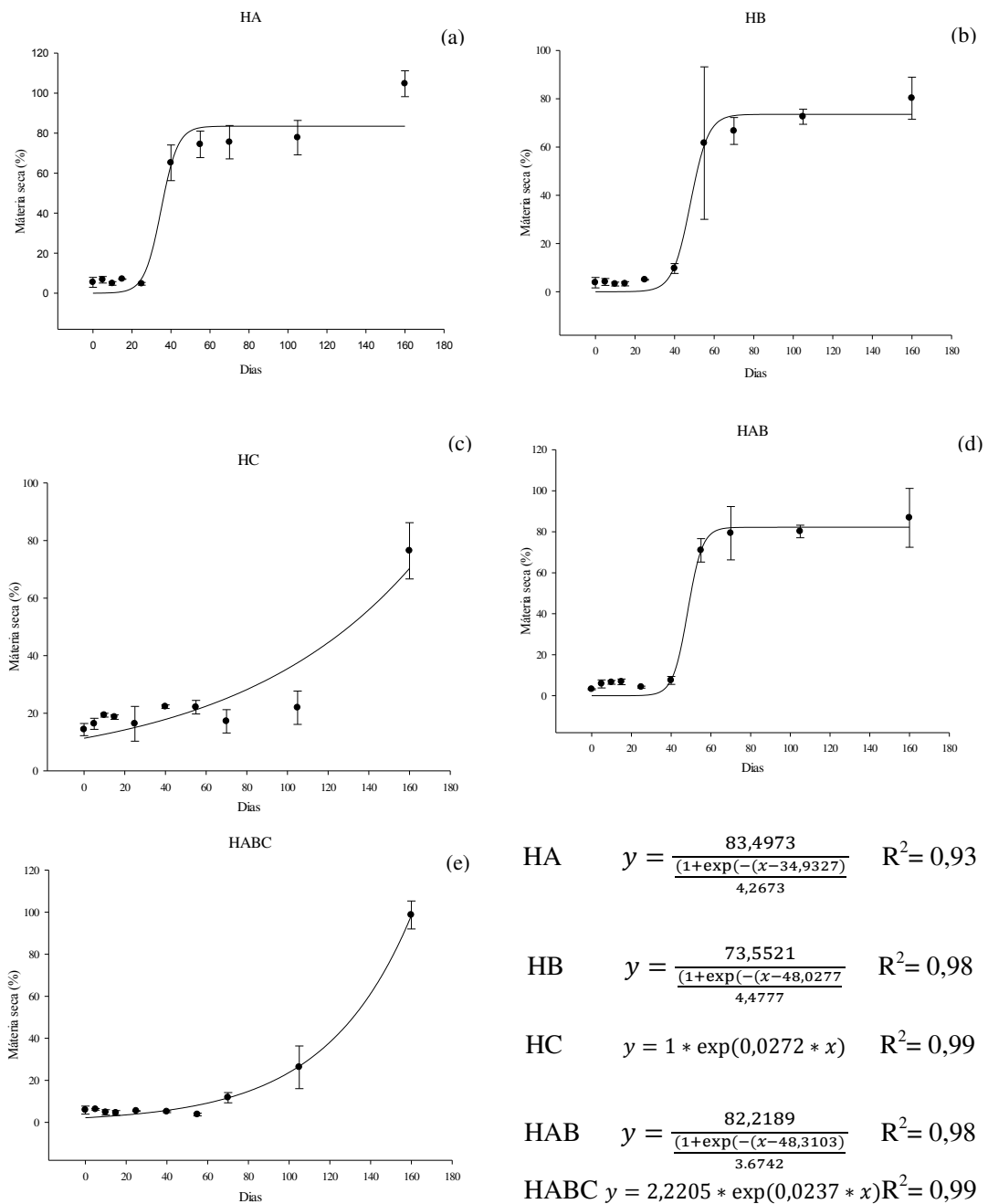


Figura 5.2- Acúmulo de matéria seca em relação à testemunha, de plantas de pepino (*Cucumis sativus*), aos 21 dias após emergência, cultivadas em amostras de solos dos horizontes A – HA (a), B – HB (b) e C – HC (c), mistura dos horizontes A+B - HAB (d) e mistura dos horizontes A+B+C – HABC (e) de um Latossolo Vermelho Amarelo (LVA), em diferentes dias após a aplicação do atrazine.

A cronologia dos sintomas de intoxicação visuais causados pelo atrazine nas plantas de pepino que foram semeadas em diferentes DAA do produto nas amostras simples e compostas do LVA são observadas na Figura 5.4.

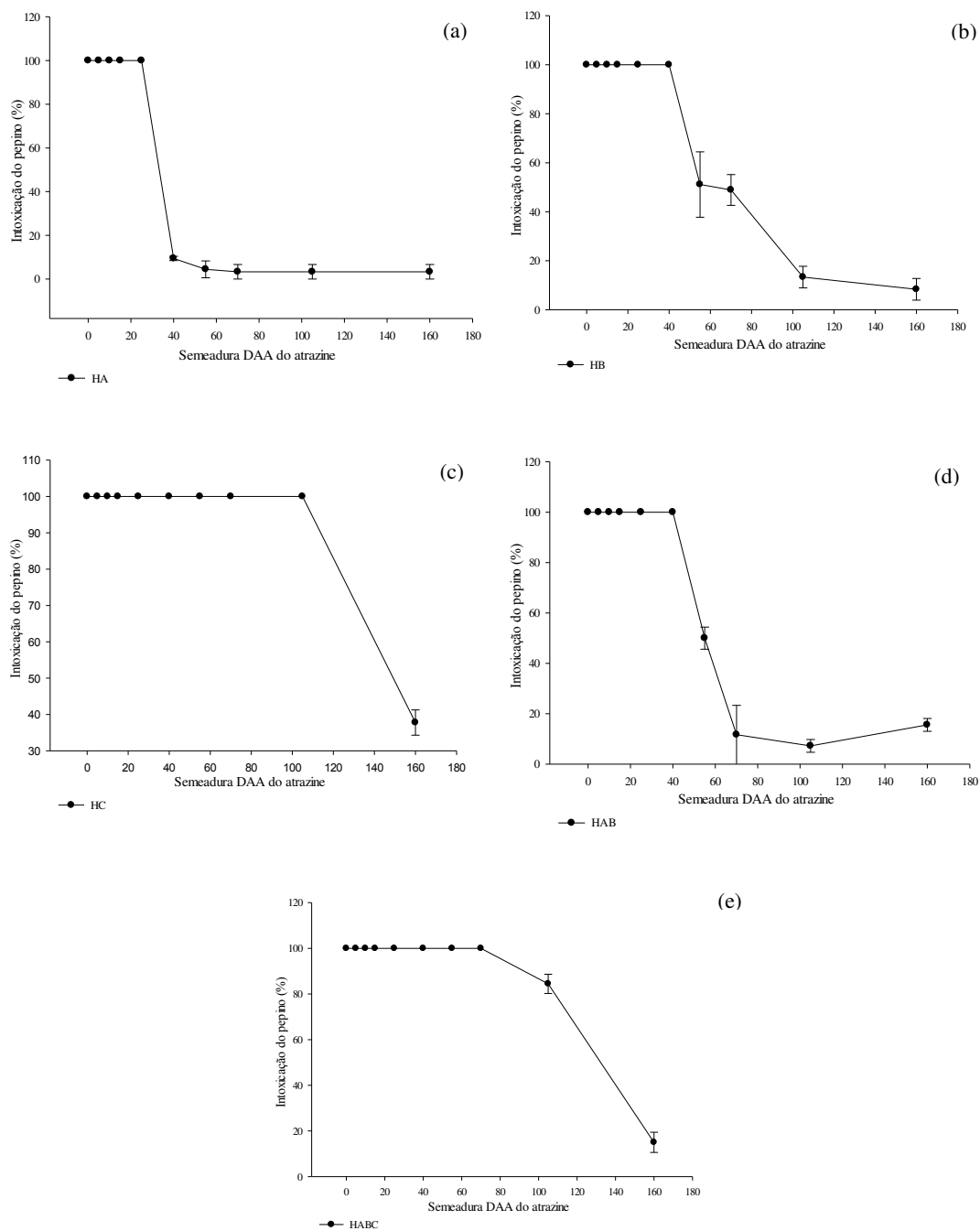


Figura 5.3- Porcentagem de intoxicação, comparado à testemunha, de plantas de pepino (*Cucumis sativus*), aos 21 dias após emergência, cultivadas em amostras de solos dos horizontes A – HA (a), B – HB (b) e C – HC (c), mistura dos horizontes A+B - HAB (d) e mistura dos horizontes A+B+C – HABC (e) de um Latossolo Vermelho Amarelo (LVA), em diferentes dias após a aplicação do atrazine.

Nas primeiras épocas de avaliação foram observadas morte das plântulas de pepino em todos os substratos. No horizonte HA o herbicida causou a morte total das plantas de pepino até 25 DAA, no horizonte HB e na mistura HAB até 40 DAA, na mistura HABC até 70 DAA e no horizonte HC até 105 DAA. A partir

destas datas, foram observados sintomas de intoxicação como cloroses nos tecidos e necroses foliares nas plântulas de pepino, os quais foram diminuindo entre as épocas de semeadura dos diferentes DAA, até ser observada ausência de sintomas.

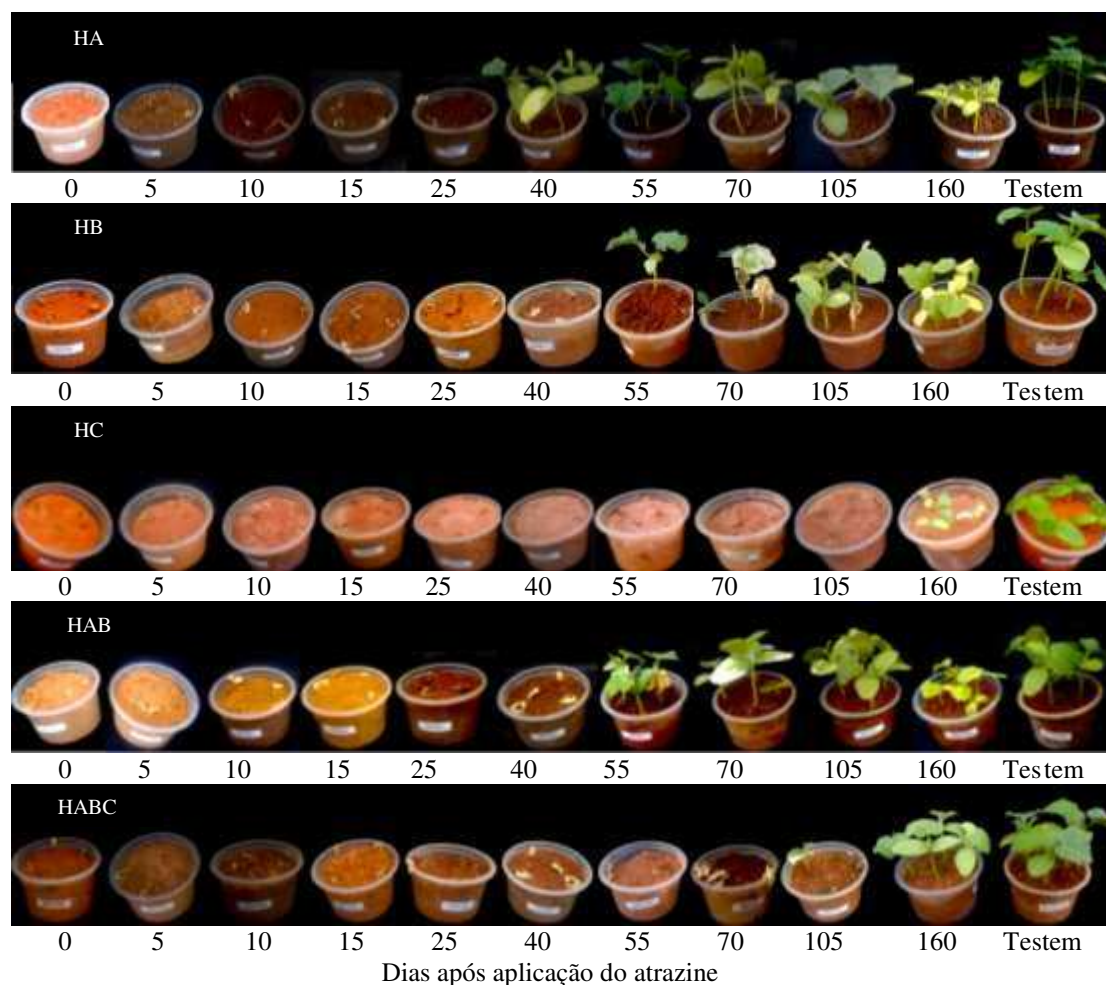


Figura 5.4- Sintomas de intoxicação de plantas de pepino (*Cumumis sativus*), aos 21 dias após emergência, cultivadas em amostras de solos dos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC), e em misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), em diferentes dias após a aplicação do atrazine.

A porcentagem de matéria seca das plantas de pepino que se desenvolveram em cada substrato, aumentava em função dos DAA do atrazine. No final do experimento, aos 160 DAA do atrazine, os valores de matéria seca foram de 104,6% no horizonte HA, de 80,22% no horizonte HB, de 76,45% no horizonte HC, de 86,81% na mistura HAB e de 98,69% na mistura HABC. Na Figura 5.4 observa-se que os sintomas de intoxicação das plantas continuaram aparecendo, mas em diferentes DAA do atrazine para cada substrato. Desta forma no horizonte HA os sintomas fortes de intoxicação das plantas indicadoras cultivadas foram

observados até os 40 DAA, para o horizonte HB e a mistura HAB até 70 DAA, para o horizonte HC até 160 DAA e para a mistura HABC até 105 DAA.

De acordo com Jablonowski et al. (2011), a persistência do atrazine pode apresentar variações, indo desde dias e/ou até mesmo anos. Trezzi et al. (2013), avaliando a persistência do atrazine pela metodologia de bioensaio por um período de 35 dias em um Latossolo Vermelho Distroférrico, observaram que os sintomas de intoxicação na planta bioindicadora diminuíram notavelmente aos 14 DAA.

Pela metodologia de cromatografia gasosa Paula et al. (2016), observaram que a persistência do atrazine foi de 10 dias em um Latossolo Vermelho-Amarelo. Todavia, em estudos do efeito residual do atrazine mostraram que este pode permanecer mais tempo no solo, comprometendo as culturas de rotação (Robinson, 2008), além de contaminar os recursos hídricos (Vonberg et al., 2014). Em estudo realizado por Kookana et al. (2010) em um solo ferroso e um Podossolo, observaram meia-vida em torno de 3 a 36 dias, detectando resíduos do herbicida um pouco mais de um ano depois da aplicação. No entanto Blume et al. (2004) encontraram resíduos de atrazine mais de dois anos depois em amostras coletadas a diferentes profundidades no perfil de um solo do tipo argiloso.

O efeito do atrazine sobre plantas de pepino foi diferente em cada substrato do perfil do LVA, em função da disponibilidade desse herbicida. A persistência de um herbicida é influenciada por fatores como os atributos físico-químicos do solo (Schiavo et al., 2010) além das condições climáticas (Correia et al., 2007; Ulbrich et al., 2005).

As características físico-químicas de um solo se alteram ao longo do perfil (Schiavo et al., 2010; Corá et al., 2004) conforme apresentado para os horizontes avaliados nessa pesquisa (Tabela 5.1). A matéria orgânica se relaciona com a persistência de herbicidas no solo (Monquero et al., 2013) e sua variação é observada entre regiões e sistemas de manejo (Dick et al., 2010) ou perfil do solo (Blasioli et al., 2008).

No horizonte HA com maior teor de MO o efeito do atrazine sobre plantas de pepino durou menos tempo, mesmo comparado aos outros horizontes e as

misturas do LVA. O horizonte HC com o menor teor de MO apresentou atividade do atrazine quatro vezes maior, comprovando a hipótese da retenção do herbicida no material orgânico do solo.

De acordo com Hernández et al. (2008) a retenção de herbicidas está associada à ligação entre as moléculas do herbicida com a fração coloidal presente na MO do solo. Isto pode explicar porque foi observado menores sintomas nas plantas cultivadas em solos com maiores teores de MO, já que o herbicida não estaria disponível na solução do solo (Oliveira Jr, 2011). Maiores concentrações de MO também podem alterar a disponibilidade do herbicida para a degradação biológica, criando-se um cenário de competição entre a retenção e degradação, o que pode resultar em aumento da persistência do atrazine no solo, que em seguida pode ser liberado gradualmente pelo processo de dessorção (Rocha et al., 2103b). Tal fato explicaria o efeito residual no acúmulo da matéria seca das plantas de pepino até os 160 DAA.

Outro atributo do solo que influencia a retenção de herbicidas é a textura dos solos (Monquero et al., 2008), no caso do atrazine, em estudo realizado por Wang & Keller (2009), foi observado que a fração argila possui maior importância na sorção deste herbicida se comparado com as frações silte e areia. Os autores afirmam que isto ocorre pela maior área superficial dos microporos presentes nas argilas. No presente estudo, foi observado que a persistência do atrazine no horizonte HC e a mistura HABC foi maior, pois de acordo com as propriedades físico-químicas (Tabela 5.1). Neste caso a proporção de argila destas amostras é menor em comparação aos outros horizontes e mistura do LVA, fazendo com que o herbicida ficasse mais disponível na solução do solo para ser absorvido pelas raízes de pepino.

A degradação de um herbicida é um processo diretamente relacionado com a persistência dos herbicidas devido a que é o principal processo de dissipação destes no meio ambiente (Alleto et al., 2010; Ulbrich et al., 2005). No caso do atrazine ocorre a biodegradação e a degradação química, sendo que no primeiro caso os microrganismos presentes no solo utilizam o atrazine como fonte energia e nutrientes. No outro caso, a degradação química acontece pelos processos de hidrólises e fotólises (Hansen et al., 2013).

De acordo com Sene et al. (2010) a biodegradação é o principal processo de dissipação do atrazine, mas a velocidade deste processo encontra-se relacionada com as características e qualidade das cepas de microrganismos presentes no solo responsáveis por esta atividade. Aliás, a presença da microbiota diminui com a profundidade do solo (Vryzas et al., 2012), o que leva a uma variação espacial na biodegradação do atrazine no perfil do solo, sendo mais lenta nas camadas mais profundas do perfil (Sene et al., 2010). Esta situação foi observada nos diferentes horizontes do perfil do LVA deste estudo.

De forma geral o clima é variável em qualquer região (Minuzzi et al., 2010) e desta forma a persistência de um herbicida poderia apresentar variações entre épocas do ano. Num trabalho realizado por Inoue et al. (2000) para avaliar a persistência dos herbicidas imazaquin e imazethapyr, encontraram que a persistência destes foi maior na época do inverno que na época do verão.

Condições ambientais de temperatura e precipitações podem influenciar na persistência de herbicidas no ambiente, mas também sua mobilidade no perfil do solo (Pinheiro et al., 2011). Temperatura e umidade adequadas influenciam diretamente na degradação de um herbicida (Brum et al., 2013), pois os microrganismos responsáveis pela biodegradação no solo necessitam nutrientes (Carmo et al., 2013). Mas também necessitam de condições apropriadas para desenvolver-se e realizar as atividades metabólicas que permitem a dissipação do herbicida no substrato (Sene et al., 2010).

Por outro lado, um excesso de precipitações, implica em dissolução do herbicida na água a qual por filtração e percolação no perfil do solo, alcança as camadas mais profundas no perfil deste substrato (Pinheiro et al., 2011). Este processo é comum em sistemas de plantio convencional devido à desestruturação do solo da camada superficial. Desta forma, o herbicida movimenta-se verticalmente no perfil do solo, e como se comentou anteriormente chega aos horizontes mais profundos do solo. Assim, possibilita limitações nas atividades de degradação, comprometendo a contaminação ambiental dos recursos hídricos subterrâneos (Prado et al., 2014; Pinheiro et al., 2011). Além disso, a eficiência do herbicida nas atividades agrícolas é reduzida devido à parte do produto não estar disponível na solução do solo (Oliveira Jr., 2011).

Em solos argilosos e com alto conteúdo de MO o atrazine é retido na superfície do solo. Isto ocorre porque neste caso a drenagem da água é limitada e o herbicida é muito retido pelos coloides. Situação diferente ocorre nos solos arenosos, pois o atrazine se infiltra com a água de drenagem (Hansen et al., 2013). Como consequência aumenta o potencial poluidor do atrazine nos corpos da água (Correia & Langenbach, 2006). Assim sendo, a possibilidade que o atrazine alcance o lençol freático no LVA apenas poderá ocorrer com excesso de água maior do que a capacidade de campo e onde uma parte do atrazine não esteja retido na MO do horizonte HA. A água de drenagem tem a facilidade de transportar o atrazine pelos horizontes HB e HC, visto que estes apresentam um alto conteúdo de areia (Tabela 5.1).

Por outro lado observa-se que nas misturas dos horizontes do perfil do LVA, há duas situações diferentes, no caso do HAB, o comportamento dos resultados foram quase similares aos do HA (Figura 5.4), isto pode ser devido ao fato que a MO deste horizonte, influencia o conteúdo da MO da mistura HAB, principal componente envolvido nos processos de retenção do atrazine (Mancuso et al., 2011). Esta mistura pode representar o cenário mais parecido às condições de campo, principalmente porque nos primeiros 20 cm da superfície de um solo ocorrem as principais atividades agrícolas. Todavia, fatores como a presença de raízes, de fauna, e rachaduras, formam caminhos por onde o escoamento promove a migração do herbicida às camadas mais profundas (Pinheiro et al., 2011).

Já na mistura HABC o atrazine foi observado por mais tempo. Esta situação pode ser explicada porque os sítios ativos para a formação de ligações com as moléculas do atrazine são insuficientes (Hernandez et al., 2008), ficando uma parte do herbicida ativa na solução do solo, facilitada pela textura arenosa do solo. E sendo influenciada pela proporção do horizonte HC na mistura.

CONCLUSÕES

É possível estimar a persistência agronômica do atrazine em substratos simples e compostos do Latossolo Vermelho-Amarelo utilizando ensaios biológicos.

A persistência desse herbicida é muito aumentada quando suas moléculas são lixiviadas para camadas mais profundas do perfil do solo. Em razão disso, a

aplicação desse herbicida sem conhecimento de suas interações como o solo pode representar um alto risco ambiental.

LITERATURA CITADA

Accinelli C.; Dinelli, G.; Vicari, A. & Catizone, P. Atrazine and metalachlor degradation in subsoils. *Biology and Fertility of Soils*, 2001. v. 33, n. 6, p. 495-500.

Alleto, L.; Coquet, Y.; Benoit, P.; Heddadj, D. & Barriuso, E. Tillage management effects on pesticides fate in soils. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 2010. v. 30, p. 367-400.

Annett, R.; Habini, H. R. & Hontela, A. Impact of glyphosate and glyphosate-based herbicides on the freshwater environment. *Journal Applied Toxicology*, 2014. v. 34, n. 5, p. 458-479.

Ávila, L. G de.; Leite, S. B.; Dick, D. P. & Pohlmann A. R. Formulações de atrazina em xerogéis: síntese e caracterização. *Química Nova*, 2009. v 32, n. 7, p. 1727-1733.

Bastos, L. H.P.; Cardoso, H. W. M.; Nóbrega, A. W. & Jacob, S. do C. Possíveis fontes de contaminação do alimento leite, por agrotóxicos, e estudos de monitoramento de seus resíduos: uma revisão nacional. *Cadernos Saúde Coletiva*, 2011. v. 19, n. 1, p. 51-60.

Blasioli, S. Brachi, I Pinna, M. V.; Pusino, A. & Gessa, C. E. effects of undesalted dissolved organic matter from compost on persistence, adsorption, and mobility of cyhalofop herbicide in soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008. v. 56, n. 11, p. 4102-4111.

Blume, E.; Bischoff, M.; Moorman, T. B. & Turco, R. F. Degradation and binding of atrazine in surface and subsurface soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004. v. 52, n. 24, p. 7382-7388.

Brum, C. S.; Franco, A. A. & Scorza Jr., R. P. Degradação do herbicida sulfentrazone em dois solos de Mato Grosso do Sul. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 2013. v. 17, n. 5, p. 558-564.

Caldas, S. S.; Bolzan, C. M.; Guilherme, J. R.; Silveira, M. A. K.; Escarrona, A. L. V. & Primel, E. G. Determination of pharmaceuticals, personal care products, and pesticides, in surface and treated waters: method development and survey. *Environmental Science Pollution Research*, 2013. v. 20, n. 8, p. 5855-5863.

Carmo, D. A. do; Carmo, A. P. B.; Pires, J. M. B. & Oliveira, J. L. M. Comportamento ambiental e toxicidade dos herbicidas atrazina e simazina. *Revista Ambiente & Água, Taubaté*, 2013. v. 8, n. 1, p. 133- 143.

Carvalho, F. P. Agriculture, Pesticides, food security and food safety. *Environmental Science & Policy*, 2006. v. 7, n.7-8, p. 685-692.

Cerdeira, A. L.; Santos, N. A. G.; Ueta, J.; Shuahama, I. K. Pessoa, M. C. P.C. Y.; Smith Jr., S. & Lanchote, V. L. Atrazine in water and biodegradation in a recharge área of Guarany aquifer in Brazil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2004. v. 73, p. 117-124.

CONAMA-Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA No. 396, Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas, 2008.

CONAMA-Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA No. 357, Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, 2005.

Corá, J.; Araujo, A. V.; Pereira, G. T. & Beraldo, J. M. G. Variabilidade especial de atributos do solo para adoção do sistema de agricultura de precisão na cultura de cana-de-açúcar. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 2004. v. 28, n. 6, p. 1013-1021.

Correia, F. V.; Langenbach, T. Dinâmica da distribuição e degradação de atrazina em argissolo vermelho-amarelo sob condições de clima tropical úmido. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 2006. v. 30, n. 1, p. 183-192.

Correia, F. V.; Macrae, A.; Guilherme, L. R. G.; Langenbach, T. Atrazine sorption and fate in a Untisol from humid tropical Brazil, *Chemosphere*, 2007. v. 67, n. 5, p. 847- 854.

Dalpiaz, M. J. & Andriulo, A. Comparación de índices de riesgo de lixiviación de plaguicidas. *Ciencia del Suelo*, 2017. v. 35, n. 2, p. 365-376.

Dick, D. P.; Martinazzo, R.; Knicher, H. & Almeida, P. S. G. Matéria orgânica em quatro tipos de solos brasileiros: composição química e sorção de atrazina. *Química Nova*, 2010. v. 33, n. 1, p. 14-19.

EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Manual de métodos de análises de solo / Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 2 ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.

Estévez, M. A.; Periago, E. L.; Carballo, E. M., Gándara, J. C. M. & Rio, L. G. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resource. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2008. v. 123, n. 4, p. 247-260.

Faria, A. T.; Souza, M. F. Passos, A. B. R. de J.; Silva, A. A, da.; Silva, D. V.; Zanoncio, J. C. & Rocha, P. R. R. Tebutjiuron leaching in three Brazilian soils as affected by soil pH. *Environmental Earth Sciences*, 2018. 77: 214. 12p.

Gianelli, V.; Bedmar, F. & Monterubbianesi, M. G. Persistencia del herbicida imazapir en el suelo y efectos fitotóxicos sobre cultivos de invierno y de verano. *Revista de Investigaciones Agropecuarias*, 2011. v. 37, n. 1, p. 18-25.

Graymore, M.; Stagnitti, F.; Allison, G. Impacts of atrazine in aquatic, ecosystems. *Environment International*, 2001. v. 26, n. 7-8, p. 483-495.

Hansen, A. M.; Quintanilla, L. G. T.; Pacheco, H. M.; Canela, M. V.; Márquez, L. C. G.; Garcés, R. A. G. & Antonio, A. H. Atrazina: Un herbicida polémico. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 2013. v. 29, p. 65-84.

Hayes, T.; Haston, K.; Tsui, M.; Hoang, A.; Haeffele, C. & Vonk, A. Herbicides: Feminization of male frogs in the wild. *Nature*, 2002. v. 419. p. 895-896.

Hernández, M.; Morgante, V.; Flores, C.; Villalobos, P.; González, M. Miralles, P. Dinamarca, A. & Seeger, M. Modern approaches for the study of *s*-triazine

herbicide bioremediation in agricultural soils. *Revista de la Ciencia del Suelo y nutrición vegetal*, 2008. v. 8, n.2, p. 19-30.5, p. 427-446.

Baker, B. P.; Benbrook, C. M.; Groth III, E. & Benbrook, K. L. Pesticides residues in conventional, integrated pest management (IPM)-grown and organic foods: insights from three US data sets. *Food Additives and Contaminants*, 2002. v. 19, n. 5, p. 427-446.

INMET- Instituto Nacional de Meteorologia. Disponível em: <http://www.inmet.gov.br/portal/>. Acesso em março de 2018.

Inoue, M. H.; Oliveira Jr., R. S. de.; Constantin, J. & Oliveira, M. F. Persistência da atividade biológica de imazaquin e imazethapyr aplicados em duas épocas do ano. *Acta Scientiarum*, 2000. V. 22, n. 2, p. 993-997.

Jablonowski, N. D.; Hamecher, G.; Martinazzo, R.; Langen, U.; Koppchen, S.; Hormann, D. & Burauel, P. Metabolism and persistence of atrazine in several field soils with different atrazine application histories. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010. v. 58, n. 24, p. 12869-12877.

Jablonowski, N. D.; Schäffer, A. & Burauel, P. Still present after all these years: persistence plus potencial toxicity raise questions about the use of atrazine. *Environmental Science and Pollution*, 2011. v. 18, n. 2, p. 328-331.

Kookana, R.; Holz, G.; Barnes, C.; Bubb, K.; Fremlin, R & Boardman, B. Impact of climatic and soil conditions on environmental fate of atrazine used under plantation forestry in Australia. *Journal of Environmental Management*, 2010. v. 91, n. 12; p. 2649-2656.

Kraemer, A. F.; Marchesan, E.; Avila, L. A.; Machado, S. L. O.; Grohs, M.; Massoni, P. F. S. & Sartori, G. M.S. Persistência dos herbicidas imazethapyr e imazapic em solo de várzea sob diferentes sistemas de manejo. *Planta Daninha*, 2009. v. 27, n. 3, p. 581- 588.

Kruger E. L.; Somasundaram, L.; Coats, J. R & Kanwar, R. S. Persistence and degradation of [¹⁴C]atrazine [¹⁴C]deisopropylatrazine as affected by soil depth and moisture condition. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1993. v. 12, n. 11, p. 1959-1967.

Machado, C. S.; Alves, R. I. S.; Fregonise, B. M.; Tonani, K. A. A.; Martins, B. S.; Sierra, J.; Nadal, M.; Domingo, J. L. & Muñoz S. S-. Chemical contamination of water and sediments in the Pardo River, São Paulo, Brazil. *Procedia Engineering*, 2016. v. 162, p. 230-237.

Mancuso, M. A. C.; Negrisoni, E. & Perim, L. Efeito residual de herbicidas no solo (“Carryover”). *Revista Brasileira de Herbicidas*, 2011. v. 10, n. 2, p. 151-164.

Monquero, P. A.; Munhos. W. S. & Hirata, A. C. S. Persistência de imazaquim e diclosulam em função da umidade do solo. *Revista Agro@mbiente*, 2013. v.7, n. 3, p. 331-337.

Monquero, P. A.; Silva, A. C.; Binha D.P.; Amaral, L. R.; Silva, P. V. & Inacio, E.M. Mobilidade e persistência de herbicidas aplicados em pré-emergência em diferentes solos. *Planta Daninha*, 2008. v. 26, n. 1, p. 411-417.

Minuzzi, R. B.; Vianello, R. L. & Sediyaama, G. C. Oscilações climáticas em Minas Gerais. *Revista Brasileira de Meteorologia*, 2010. v. 25, n. 2, p. 227-236.

- Nakagawa, L. E. & Andréa, M. M. Degradação e formação de resíduos não-extraíveis ou ligados do herbicida atrazina em solo. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 2000. v. 35, n.8, p. 1509-1515.
- Oliveira Jr. R. S.; Constantin, J. & Inoue, M. H. *Biologia e manejo de plantas daninhas*. Curitiba-PR: Omnipax, 2011. p. 263- 304.
- Oliveira Jr. R. S.; Koskinen, W. C. & Ferreira F. A. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. *Weed Research*, 2001. v. 41, p. 97-110.
- Oliveira Jr., R. S. de.; Atividade residual de imazaquin e alachlor+atrazine para plantio sequencial de canola. *Ciência Rural*, 2001. v. 31, n. 2, p. 219-224.
- Paula, R. T. de; Abreu, A. B. de; Queiroz, M. E. L. R. de. Neves, A. A. & Silva, A. A. Leaching and persistence of ametryn and atrazine in red-yellow latosol. *Journal Environmental Science and Health*, 2016. v. 51, n. 2, p. 90-95.
- Pinheiro, A.; Moraes, J. C. S.; &Silva, M. R. da. Pesticidas no perfil de solos em áreas de plantação de cebolas em Ituporanga, SC. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 2011. v. 15, n. 5, p. 533- 538.
- Pionke, H. B. & Glotfelty. Contamination of groundwater by atrazine and selected metabolites. *Chemosphere*, 1990. v. 21, n. 6, p. 813-822.
- Prado, B.; Duwig, C.; Hidalgo, C.; Muller, K.; Mora, L.; Raymundo, E. & Etchevers, J. D. Transport, sorption and degradation of atrazine in two clay soils from Mexico: Andosol and Vertisol. *Geoderma*, 2014. v. 232-234, p. 628-639.
- Rocha, P. R. R.; Faria, A. T.; Borges, L. G. F.; Silva, L. O. C.; Silva, A. A. & Ferreira, E. A. Sorção e dessorção de diuron em quatro Latossolos brasileiros. *Planta Daninha*, 2013b. v. 31., n.1, p. 231-238.
- Rocha, P. R. R.; Faria, A. T.; Silva, G. S. da.; Queiroz, M. E. L. R. de.; Guimarães, F. C. N. Tironi, S. P.; Galon, L. & Silva, A. A. da. Meia-vida do diuron em solos com diferentes atributos físicos e químicos. *Ciência Rural*, 2013a. v. 43, n. 11, p. 1961-1966.
- Schiavo, J. A.; Pereira, M. G.; de Miranda, L. P. M.; Neto, A. H. D. & Fontana, A. Caracterização e classificação de solos desenvolvidos de arenitos da formação Aquidauana-MS. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 2010. v. 34, n. 3, p. 881-889.
- Sene, L.; Converti, A.; Secchi, G. A, R. & Simão, R. de C. G. New aspects on atrazine biodegradation. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 2010. v. 53, n. 2, p. 487-496
- Sousa, A. S.; Dauví, w. C.; Cavalcante, R. M.; Molhome, M. A. L. & Nascimento, R. F.do. Estimated levels of environmental contamination and health risk assessment for herbicides and insecticides in surface water of Ceará, Brazil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2016. v. 96, n. 1, p. 90-95.
- Taylor, R. L.; Maxwell, B. D. & Boik R. J. Indirect effects of herbicides on bird resources and beneficial arthropods. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2006. v. 116, n. 3-4. p. 157-164.

Trezzi, M. M.; Marchesan, E. D. Vidal, R. A.; Xavier, E.; Dick, D. P. Atrazine persistence applied as commercial and xerogel, formulations in Oxisol. *Planta Daninha*, Viçosa- MG, 2013. v. 31, n. 3, p. 667-675.

Ulbrich, A. V. Souza, J. R. P. & Shaner, D. Persistence and carryover effect of imazapic and imazapyir in brazilian cropping systems. *Weed Technology*, 2005. v. 19, n. 4, p. 986-991.

Vonberg, D.; Vanderborght, J.; Cremer, N. Putz, T.; Herbst, m. & Vereecken, H. 20 years of long-term atrazine monitoring in a shallow aquifer in western Germany. *Water Research*, 2014. v. 50, n. 1, p. 294-306.

Vryzas, Z.; Papadakis, E. N.; Oriakli, K.; Moysiadis, T. P. & Mourkidou, E. P. Biotransformation of atrazine and metolachlor within soil profile and changes in microbial communities. *Chemosphere*, 2012. v. 89, n. 11, p. 1330-1338

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

Zhang, W. J.; Jiang, F. B. & Ou, J. F. Global pesticide consumption and pollution: with China as a focus. *Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Science*, 2011. v.1, n. 2, p. 125-144.

6. MEIA-VIDA DO ATRAZINE EM HORIZONTES DO PERFIL DE UM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO

RESUMO

A meia-vida de um herbicida depende das características físicas, químicas e biológicas dos solos, das condições climáticas, do tipo de manejo. Em razão disso, para fazer recomendações seguras do ponto de vista agrônomo e ambiental é necessário conhecer a persistência no solo do herbicida para uma condição específica onde será aplicado o herbicida. Neste trabalho a meia-vida do atrazine foi determinada em amostras de três horizontes de um Latossolo Vermelho-Amarelo provenientes dos horizontes A, B, e C (HA, HB, HC) e também de duas amostras compostas, preparadas misturando estes horizontes em diferentes proporções A+B e A+B+C (HAB e HABC) utilizando a técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). As amostras tratadas com o atrazine foram deixadas em condições ambientais por um período de 160 dias. Durante este tempo foram realizadas 12 coletas em 0, 5, 10, 15, 25, 40, 50, 55, 70, 105, 120 e 160 dias após a aplicação (DAA). Nestas amostras foi feita a extração do herbicida do solo utilizando a método de Extração Sólido-Líquido (ESL) o qual foi submetido à validação pelos parâmetros seletividade, linearidade, limites de detecção e quantificação, exatidão e precisão. A meia-vida do atrazine diferiu nas amostras em cada profundidade (horizonte) do solo (maior persistência em amostras coletadas nos horizontes mais profundos). A meia-vida do atrazine nas amostras coletadas no horizonte B, e as misturas AB e ABC foi de aproximadamente duas vezes a meia-vida do horizonte A, e no horizonte C, foi oito vezes o valor da meia-vida do horizonte A. Foi determinado o índice de GUS, que variou entre 1,55 e 4,25, apresentando potencial de lixiviação diferente em cada horizonte do perfil do Latossolo Vermelho-Amarelo (sendo baixo, intermédio e alto). Conclui-se que em estudos para estimar o potencial de risco ambiental do atrazine, utilizando modelos matemáticos, é importante que seja considerada a coleta das amostras nos diferentes perfis para que os resultados apresentados sejam confiáveis.

Palavras chave: *Perfil do solo, degradação, índice de GUS.*

HALF-LIFE OF ATRAZINE IN HORIZONS OF PROFILE THE A RED-YELLOW LATOSOL

ABSTRACT

Half-life of an herbicide depends on physical, chemical and biological characteristics of soils, the climatic conditions and type of management. For this reason, to make safe recommendations from agronomic and environmental point of view it is necessary to know persistence in soil the herbicide to a specific condition where the herbicide will be applied. In this work atrazine half-life was determined in samples of three horizons of a Red-Yellow Latosol from horizons A, B, and C (HA, HB, HC) and also two composite samples, prepared by mixing these horizons in different proportions A + B and A + B + C (HAB and HABC) using the technique of High Performance Liquid Chromatography (HPLC). The samples treated with atrazine were left under ambient conditions for a period of 160 days. During this time, 12 collections were performed in (0, 5, 10, 15, 25, 40, 50, 55, 70, 105, 120 and 160) days after application (DAA). In these samples was performed herbicide extraction of the soil was done using the method of Solid-Liquid Extraction (SLE) which was submitted to validation by the parameters selectivity, linearity, limits of detection and quantification, accuracy and precision. Half-life of atrazine differed in samples at each depth (horizon) of the soil (greater persistence in samples collected in the deeper horizons). Half-life of atrazine in samples collected at horizon B, and the mixtures AB and ABC were approximately twice the half-life of horizon A, and in horizon C, was eight times the half-life value of horizon A. GUS index, which varied between 1.55 and 4.25 presenting to leaching potential different in each horizon of profile the Red-Yellow Latosol (being low, intermediate and high). It is concluded that in studies to estimate environmental risk potential of atrazine, using mathematical models, it is important to consider to collection of the samples in the different profiles so that the results presented are reliable.

Keywords: *Soil profile, degradation, GUS index*

6.1 INTRODUÇÃO

A cada ano são lançados no ambiente grandes quantidades de agrotóxicos. De acordo com dados do IBAMA, no ano de 2017, as vendas no Brasil foram de mais de 535.000,00 toneladas de ingredientes ativos, sendo os herbicidas a classe mais comercializada, representada com 58,0%. O atual sistema agrícola vincula a utilização destas substâncias para melhorar o rendimento e qualidade das culturas. Porém, pelo uso excessivo e descontrolado com o tempo converteram-se em agentes de poluição dos corpos d'água (ANA, 2012). Além disso, o uso excessivo pode alterar a eficiência agrônômica na cultura de interesse e comprometer as culturas que podem ser plantadas em rotação (Silva & Silva, 2013).

Depois que um herbicida é aplicado e que este exerce sua atividade biocida no alvo. Dependendo das características físicas, químicas e biológicas do solo, das condições ambientais e das propriedades da molécula, o restante de herbicida que fica no solo pode persistir por um período de tempo. Tal fato pode causar intoxicação nas culturas em rotação. Além de poder evaporar-se, lixiviar-se no perfil solo, ou sofrer escoamento superficial, processos que contribuem na contaminação dos corpos de águas (Estévez et al., 2008; Armas et al., 2007; Vivian et al., 2007).

De acordo com Oliveira Jr. et al. (2011), espera-se que um bom herbicida seja aquele que se dissipa imediatamente depois de cumprir o papel a ele atribuído. Isto sempre não se sucede, pois, o tempo de permanência de um herbicida no ambiente depende da capacidade de sorção do solo, da dinâmica do fluxo hídrico e do transporte de solutos, além da taxa de degradação (Rocha et al., 2013; Silva & Silva, 2013).

Um dos aspectos avaliados no comportamento de um herbicida no solo é a meia-vida, que é o tempo necessário para se dissipar e reduzir-se à metade da concentração inicial que foi aplicada. A dissipação inclui processos de degradação química, biodegradação, fotólises e/ou hidrólises químicas (Grey & McCullough, 2012). A degradação de um herbicida apresenta diferenças entre solos, tipo de manejo, e/ou condições climáticas, desta forma existem algumas condições que são favoráveis para este processo (Ulbrich et al., 2005).

Um dos herbicidas mais comercializados no Brasil é o atrazine, e de acordo com o boletim do IBAMA de 2017, ocupa a terceira posição desta categoria de ingrediente ativo mais vendido dentro do país. Este herbicida com frequência está sendo detectado em águas superficiais e subterrâneas (Montagner et al.; 2014; Dores et al., 2008). Segundo Laabs et al. (2007) o atrazine é um dos agrotóxicos mais persistentes nos ecossistemas aquáticos, o que foi confirmado em estudo realizado por Nogueira et al. (2012). Estes autores encontraram concentrações do atrazine em níveis acima dos permitidos em amostras de água das áreas das cidades de Campo Verde e Lucas do Rio Verde, estado de Mato Grosso.

De acordo com as resoluções CONAMA 357 e CONAMA 396, o valor máximo de resíduos do atrazine permitido é de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ em água destinada para o consumo humano. Considerando que o atrazine já foi banido da União Europeia (Sass & Colangelo, 2006) e tem uso restrito nos Estados Unidos (EPA, 2018), deve ser crescente a preocupação com a presença deste herbicida no ambiente, se tornado necessário estudar o comportamento deste em locais do Brasil onde é muito utilizado.

Relatos da meia-vida do atrazine vão de dias a meses (Jablonowski et al., 2011; Shaner & Henry, 2007). Porém, numa revisão de literatura realizada por Graymore et al. (2001) para matrizes como água, solo e sedimentos foram encontrados valores de meia-vida de dois e três anos. No ambiente, os primeiros mecanismos de degradação do atrazine são o biológico e a hidrólise química (Shaner & Henry, 2007; Coutinho et al., 2005). O atrazine é uma fonte de energia e nutrientes para os microrganismos do solo (Hansen et al., 2013), os quais contribuem na dissipação do produto.

A meia-vida do atrazine depende de diferentes fatores, como tipo de solo, características físico-químicas, tipo de manejo realizado na cultura, condições ambientais, periodicidade e quantidade aplicada (LeBaron et al., 2008). A informação da entrada de agrotóxicos no meio ambiente é crucial para a avaliação adequada do risco e o desenho racional de medidas de redução do mesmo, considerando que existe uma preocupação da exposição do homem aos agrotóxicos presentes na água (Estévez et al., 2008). Desta forma, baseando-se nas propriedades físico-químicas do herbicida, e de coeficientes obtidos em campo e/ou laboratório da substância de

interesse, é possível avaliar o potencial de contaminação em recursos hídricos (Martini et al., 2012). Como exemplo tem-se o Índice de GUS (Gustafson, 1985) para águas subterrâneas o método Goss em águas superficiais (Goss, 1992), a lixiviação, dentre outros.

Os estudos de meia-vida de herbicidas geralmente são realizados em amostras de solos das camadas superiores do perfil que correspondem à camada em que sucedem as práticas agrícolas. Comumente o herbicida pode ser lixiviado para maiores profundidades.

Com base nestas informações acredita-se que dados referentes à meia-vida de um herbicida, quando apenas à camada superficial das amostras de solo são avaliados, não sejam adequados para serem utilizados em modelos matemáticos para predição do risco ambiental.

Nesta pesquisa foi determinada a meia-vida do atrazine em amostras de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) coletadas em diferentes horizontes (A, B e C) desse solo. E para simular condições similares aos de estudos que são utilizados com todos os horizontes, em uma mesma amostra, a meia vida do herbicida foi determinada também em misturas com diferentes proporções desses horizontes. Para estes estudos foram utilizados o método de Extração Sólido-Líquido e a técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência-CLAE. Com os dados obtidos foi calculado o potencial de contaminação de águas subterrâneas utilizando o índice GUS adotado pelo IBAMA.

6.2 MATERIAL E MÉTODOS

Local de condução do experimento

O estudo de meia-vida do atrazine em horizontes e misturas destes horizontes no perfil de um Latossolo Vermelho-Amarelo foi realizado no campus, em casa de vegetação da Universidade Federal de Viçosa (UFV) e no laboratório de Herbicidas no Solo do Departamento de Fitotecnia da UFV. A determinação da meia-vida do atrazine foi realizada em várias etapas que incluiu coleta, preparo de solos e análises físico-químicas dos mesmos. Aplicação do herbicida, coleta de amostras dos solos em vários dias após da aplicação, e armazenamento. Seleção,

otimização e validação de um método de extração do atrazine da matriz solo, para posterior identificação e quantificação pela técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. Estas etapas são descritas a seguir.

Preparo de solos, aplicação do atrazine, coleta e conservação

Foram usadas amostras simples e compostas de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), da região de Viçosa- MG, coletados nos horizontes (A, B e C) de acordo à mudança de cor no perfil do solo, sendo denominados como horizontes HA, HB e HC (amostras simples). Após a coleta, as amostras foram levadas a casa de vegetação para secagem ao ar livre e peneirados em malha de 5 mm.

A partir dos horizontes foram preparadas duas misturas denominadas HAB e HABC (amostras compostas), nas seguintes proporções: a mistura HAB foi preparada com uma parte do horizonte HA por três partes do horizonte HB. A mistura HABC foi preparada com partes iguais de cada horizonte. A estas amostras foram realizadas análises físico-químicas e textura as quais estão contidas na Tabela 6.1.

Tabela 6.1- Propriedades físico-químicas de amostras de solos coletadas nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC) e de misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).

Horizonte	pH	K	P	Mg ²⁺	Ca ⁺²	Al ³⁺	H+Al	CTC	Fe	Mn	MO	Argila	Silte	Areia
		----mg dm ⁻³ ----			-----cmol _c dm ³ -----				-mg dm ⁻³ -		-----dag kg ⁻¹ -----			
HA	5,4	46,0	1,4	0,5	0,9	0,4	5,0	1,9	40,0	15,8	3,1	43,0	12,0	45,0
HB	5,3	36,0	0,6	0,2	0,4	0,2	3,4	0,9	18,0	7,3	1,8	56,0	14,0	30,0
HC	5,0	7,0	0,6	0,0	0,0	1,2	2,3	1,3	8,8	1,5	0,9	5,0	35,0	60,0
HAB	5,3	36,0	0,8	0,3	0,5	0,3	4,1	1,1	22,4	9,6	2,2	56,0	9,0	35,0
HABC	5,3	30,0	0,8	0,3	0,4	0,5	3,8	1,3	25,9	8,2	2,0	37,0	18,0	45,0

(MO): Matéria orgânica; (CTC): Capacidade de troca catiônica. Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA, 1997).

O experimento foi instalado o dia 19 de outubro de 2017, em um delineamento inteiramente casualizado num esquema fatorial de 5 x 11, sendo o primeiro fator os cinco substratos do LVA, o segundo fator correspondem aos dias após da aplicação (DAA) do herbicida, ou seja, as épocas em que foram coletadas amostras de solo tratadas com o herbicida. A unidade experimental foi constituída por um vaso com capacidade de 2 kg revestidos internamente com filme de polietileno. Os vasos foram preenchidos com os solos, e em seguida foi realizada a aplicação (3000 g ha⁻¹) do produto comercial ACLAMADOBR® na superfície dos

solos, simulando uma aplicação em campo. Para este procedimento foi usando um pulverizador pressurizado a CO₂ equipado com dois bicos TT 11002, espaçados de 0,5 m, mantidos à pressão de 25 lb pol⁻² e volume de calda de 150 L ha⁻¹. No momento da aplicação as condições meteorológicas estimadas foram de umidade de 84%, temperatura de 13,9 °C e vento de 26 m s⁻¹ (INMET, 2018). Depois com ajuda de um balde foi feita uma homogeneização. Após isto, os vasos foram deixados ao ar livre por um período de 160 dias (tempo de condução do experimento). Amostras de solos tratadas com herbicida foram coletadas aos 0, 5, 10, 15, 25, 40, 50, 55, 70, 105, 120 e 160 dias após aplicação (DAA) do atrazine.

No momento da coleta DAA, os solos foram homogeneizados com ajuda de um balde, e logo essas amostras foram colocadas em sacolas de polietileno, devidamente embaladas, marcadas e levadas a congelamento a -18 °C para conservação até o dia das análises. Durante o período do experimento, foram coletados os dados de precipitação e temperatura da região, os quais estão representados na Figura 6.1 (INMET, 2018).

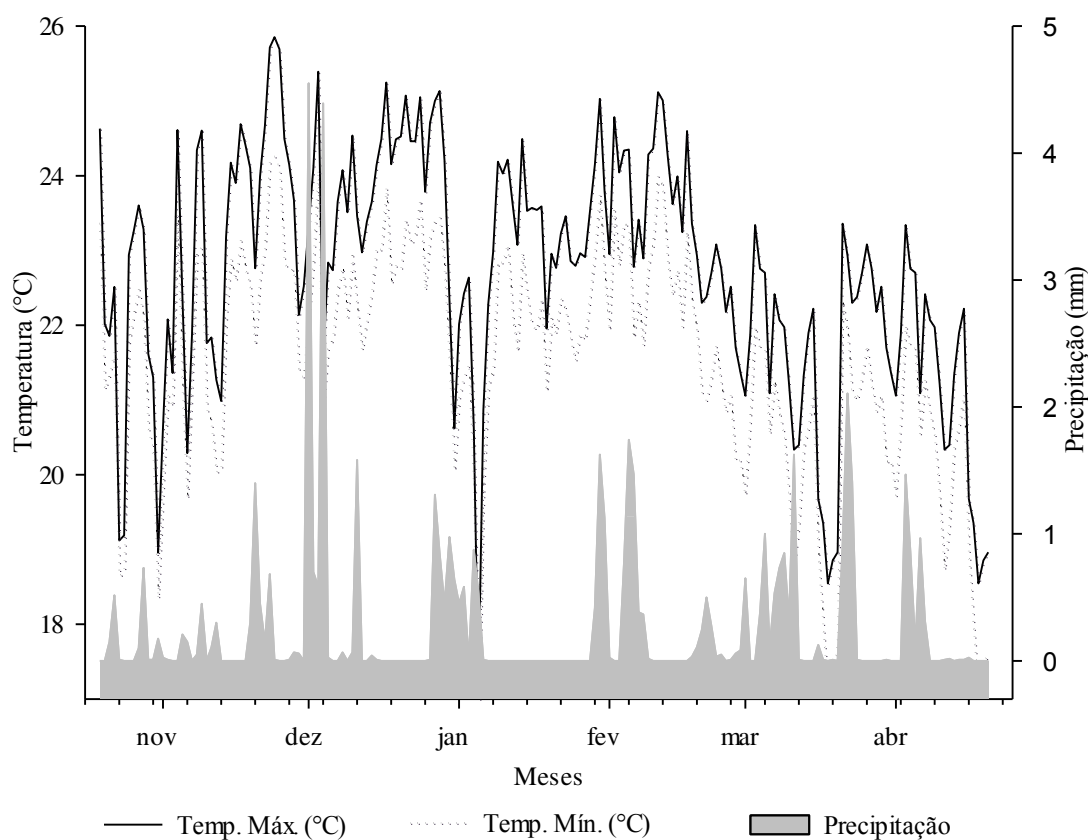


Figura 6.1- Distribuição de precipitações pluviiais, temperaturas máximas e mínimas diárias registradas para o local e período do experimento de meia-vida do atrazine nos solos estudados.

Seleção do método de extração

Foi selecionado o método de Extração Sólido-Líquido (ESL) na determinação do atrazine no solo. Levou-se em consideração algumas metodologias descritas para extração deste herbicida nos solos. Uma é a descrita por Silva et al. (2016), estes autores utilizaram metanol para a extração do atrazine. E no trabalho de Janaki et al. (2012), realizaram a extração do atrazine com acetonitrila, que incluía uma etapa de limpeza, com sulfato de sódio anidro, a acetonitrila foi evaporada e o atrazine foi recuperado em hexano.

De acordo com o anterior e mesmo com a baixa solubilidade do atrazine em água, porém, levando em consideração o método de extração utilizado por Correia & Langenbanha (2006), que depois de realizar a extração com acetona, na etapa de filtragem, recuperam o atrazine numa solução de metanol: água (85: 15 v/v). Foram realizadas análises preliminares com soluções preparadas a partir dos reagentes metanol e acetonitrila da marca MERCK, e água destilada em diferentes proporções (v:v). Foram testadas diferentes massas, de 2,0000 e 4, 0000 g de solo. E foram usados os métodos de agitação do sistema de banho ultrassom marca Ultracleaner 1400 (Unique Group), agitador tipo vortex marca Kasvi (K45-2810) e agitação vertical com motor marca Fisaton-810, com a finalidade de selecionar as melhores condições de extração.

Descrição do método de extração

As melhores condições do método de extração sólido-líquido na determinação de atrazine por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (ESL-CLAE) nas amostras do Latossolo Vermelho-Amarelo, foram: pesar uma massa de 4,0000 g de solo em tubos falcão em balança analítica marca Sartorius-BP 2215. A esses tubos foram adicionados 5,00 mL da solução extratora, preparada com metanol:acetonitrila:água na proporção 30:30:40 (v/v), com ajuda de uma pipeta automática de marca Labamate. Os tubos foram devidamente vedados e colocados sob agitação vertical a 40 rpm por 1 hora à temperatura ambiente ($19^{\circ}\text{C} \pm 1$). Posteriormente os tubos foram submetidos a centrifugação a 2500 rpm (força de 960 g) por 4 min utilizando uma centrífuga marca SISLAB. O volume de solução recuperado foi de aproximadamente 2,50 mL, e com ajuda de uma pipeta volumétrica foi retirada uma alíquota deste sobrenadante, que foi filtrado, com

ajuda de seringa e utilizando um filtro Millipore com membrana PTFE de 0,45 µm de marca Millex. O filtrado foi coletado em vial de capacidade de 1,5 mL para posterior análises por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

Condições cromatográficas e quantificação do atrazine

A quantificação do atrazine foi realizada utilizando-se um equipamento de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (modelo LC 20AT, marca Shimadzu, Japão), com detector de arranjo de fotodiodo (modelo SPD- M20A, marca Shimadzu, Japão), coluna C₁₈ de aço inox (Shimadzu VP- ODS Shim-pack 250 mm x 4,6 mm d. i., 5 µm de tamanho de partícula).

Na otimização das condições cromatográficas foram injetadas, individualmente, soluções analíticas do solvente extrator, uma com a matriz do solo isento de agrotóxico e outra enriquecida com o atrazine, com a finalidade de observar a formação do pico do atrazine e poder determinar o tempo de corrida e o tempo de retenção.

Na preparação da fase móvel foi usada água Milli-Q, 0,01% de ácido ortofosfórico e acetonitrila, que foram desgaseificados em ultrassom durante 15 min a temperatura ambiente no mesmo dia das análises. Utilizou-se a forma de eluição isocrática numa proporção de 50:50 (v/v). Foi também determinado o fluxo da corrida, temperatura da coluna, comprimento de onda e volume de injeção da amostra. A quantificação foi determinada pelo método de calibração externa.

Validação do método de extração e análises

Inicialmente foi preparada uma solução numa concentração de 1000 mg L⁻¹ de atrazine em acetonitrila, a partir do padrão Atrazine-Pestanal® (Padrão Analítico, 98,8% de pureza Sigma Chem. Co. Alemanha).

O método ESL-CLAE selecionado foi submetido a uma validação empregando figuras de mérito que foram determinadas utilizando o programa OriginPro8® e de acordo a critérios de validação da INMETRO (2018) e ANVISA (2017). A seguir os parâmetros avaliados:

- Seletividade: realizada pela comparação de cromatogramas dos extratos obtidos do método: um contendo só a matriz do solo e o outro da matriz do solo com adição de herbicida (contidas no solvente extrator).
- Linearidade: avaliada para o instrumento e o método ESL-CLAE, foi determinada com a construção de curvas analíticas do atrazine através de padronização externa, preparada no solvente extrator em diferentes níveis de concentração. A curva de trabalho foi injetada no cromatógrafo com concentrações de 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 e 10,0 mg L⁻¹. Outra curva foi preparada fortificando os solos com concentrações de 0,25; 0,5; 1,25; 1,25; 2,5; 4,0; 5,0 mg kg⁻¹, de atrazine. Depois foi utilizado o método de ESL, os extratos foram injetados no cromatógrafo.
- Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ): calculados pela razão entre o desvio padrão (DP) do branco e a inclinação da curva analítica (CA), considerando no mínimo 3,3 e 10 vezes esta razão para cada limite respectivamente. A determinação instrumental dos limites foi obtida com parâmetros da curva analítica (ou de trabalho) preparada no solvente extrator, e os limites para o método de ESL-CLAE foram obtidos pela curva dos extratos injetados e do desvio padrão dos brancos depois de realizar a extração com o método proposto.
- A exatidão: foi avaliada com experimentos de recuperação para cada substrato, fortificando os solos com quatro níveis de concentrações de atrazine (baixa, intermediárias e alta) com três repetições.
- A precisão: foi avaliada em função da repetitividade e a precisão intermediária. A repetitividade das amostras de solos, as quais foram fortificados em três níveis de concentração em triplicata foi realizada por extração do método de ESL-CLAE proposto. Logo após injetados os extratos no cromatógrafo, a partir dos dados obtidos, foi calculado o desvio padrão relativo (RSD_r%) de acordo com a Equação 6.1:

$$RSD = \frac{DP}{CMD} * 100 \quad \text{Eq. (6.1)}$$

Onde DP é o desvio padrão e CMD é a concentração média determinada.

A precisão intermediária expressada como RSD_{pi}, foi realizada com o mesmo procedimento da repetitividade, porém em diferentes dias.

Determinação da meia-vida do atrazine

As amostras dos substratos coletadas nas diferentes épocas foram submetidas à extração do atrazine pelo método ESL proposto para ser quantificado com a técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. Porém, para as amostras dos cinco horizontes coletas aos 160 DAA do atrazine, não foi possível quantificar o herbicida extraído. Com os dados foi calculada a meia-vida do atrazine em cada um dos horizontes, utilizado o modelo exponencial de decaimento com dois parâmetros de acordo a Equação 6.2 a seguir:

$$C_{t^{1/2}} = C_0 * e^{-kt} \quad \text{Eq.(6.2)}$$

Onde C_t representa concentração no tempo ($t^{1/2}$), C_0 a concentração inicial e k a constante de degradação.

Determinação do índice de GUS

Para avaliar o risco de contaminação das águas subterrâneas, e analisar o potencial de lixiviação do atrazine nos horizontes do LVA estudado, adotou-se o índice GUS (Gustafson, 1989) de acordo com a Equação 6.3 a seguir:

$$GUS = \log t^{1/2} * (4 - \log K_{oc}) \quad \text{Eq.(6.3)}$$

Onde $t^{1/2}$ é a meia-vida e o K_{oc} é o coeficiente de sorção normalizado para o teor de carbono orgânico, determinado no Capítulo 3.

Para a interpretação dos dados, as curvas regressão foram construídas utilizando o programa SigmaPlot 12.0® (Systat Software Inc).

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Condições cromatográficas

As condições cromatográficas para a determinação e quantificação do atrazine nas amostras do Latossolo Vermelho-Amarelo foram, fase móvel, composta por uma solução de acetonitrila e água 0,01% de ácido fosfórico na proporção de 50:50 (v/v). A temperatura do forno da coluna foi de 40 °C, comprimento de onda de 254 nm, volume injetado de 20 µL e vazão de 1 mL min⁻¹. O tempo de corrida de 10 min e o tempo de retenção para o atrazine foi de 7,6 min como é mostrado na Figura 6.2.

As condições cromatográficas foram seletivas para o atrazine, já que não houve interferentes do extrato da matriz do solo que afetaram o pico cromatográfico do atrazine em seu tempo de retenção (Figura 6.2).

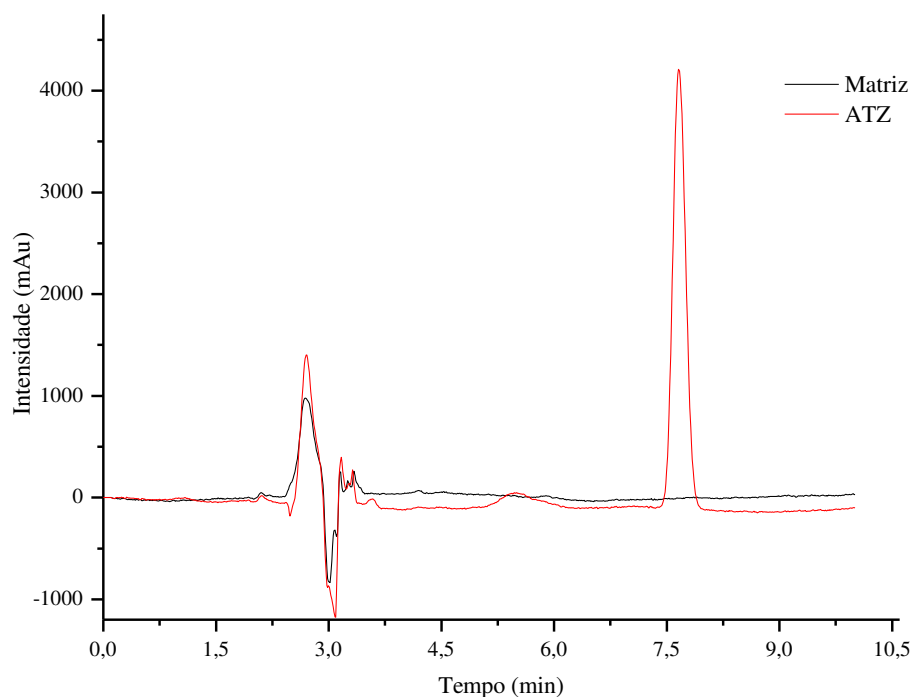


Figura 6.2- Cromatogramas sobrepostos dos extratos do Latossolo Vermelho-Amarelo: extrato fortificado com atrazine (ATZ) e extrato isento de atrazine.

De acordo com os resultados da leitura obtida da curva analítica, apresentou boa linearidade instrumental de acordo com a curva analítica representada na Figura 6.3 (a), e a verificação e confirmação do ajuste linear pode-se observar pelo gráfico de resíduos representado na Figura 6.3 (b), apresentando uma aceitável distribuição de resíduos (Ribeiro et al., 2008).

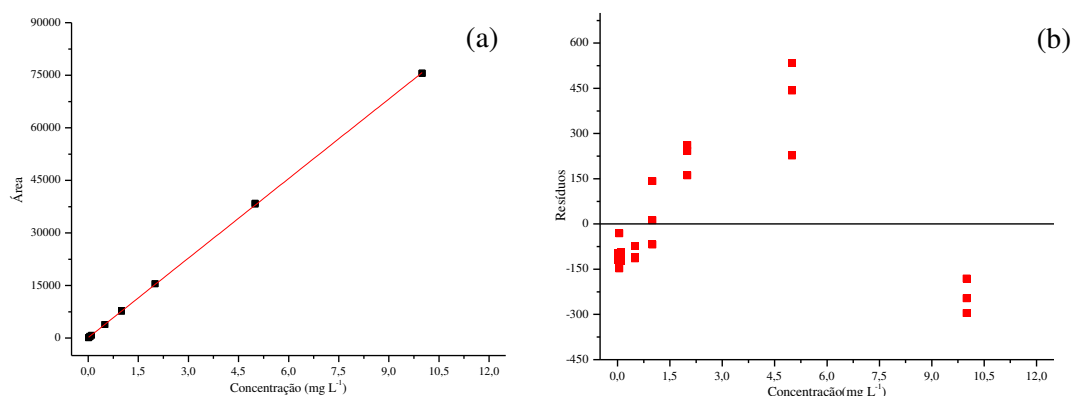


Figura 6.3- Linearidade de resposta do instrumento (a) Curva analítica do atrazine no solvente extrator; (b) gráfico de resíduos da curva analítica.

Na Figura 6.4 observam-se os cromatogramas de soluções de concentrações crescentes de atrazine e na Tabela 6.2 encontram-se a equação da curva analítica, o

coeficiente de regressão, e os limites de detecção e quantificação em resposta ao método de leitura instrumental.

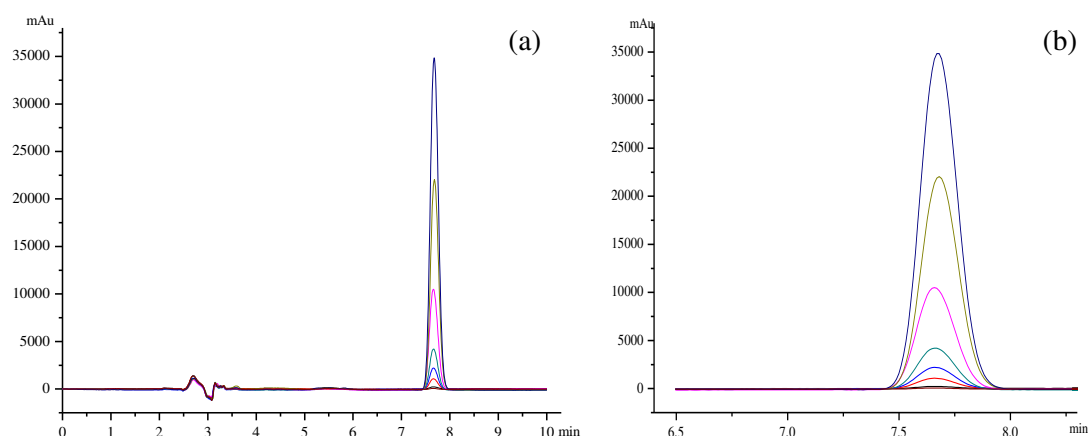


Figura 6.4- Cromatogramas em diferentes concentrações do atrazine, na solução extratora, (a) Tempo de total da corrida (b) Pico atribuído ao atrazine.

A curva analítica apresentou um coeficiente de determinação de 0,999 e de acordo com a ANVISA (2017) representa um bom ajuste dos dados na linha de regressão. Os limites de detecção e quantificação no método cromatográfico para a curva de trabalho foram de 0,004 e 0,010 mg L⁻¹ respetivamente.

Tabela 6.2- Resposta analítica do instrumento ao atrazine em solução extratora: Equação de regressão linear da curva analítica, coeficiente de determinação (r²) e limites de detecção (LD) e quantificação (LQ).

Equação de regressão	r ²	LD mg L ⁻¹	LQ mg L ⁻¹
$y = 7565,06358 * x + 123,86421$	0,999	0,004	0,010

Validação do método de extração proposto

- Seletividade: Na Figura 6.5 estão apresentados os cromatogramas sobrepostos de extratos obtidos depois da aplicação do método de ESL-CLAE proposto para amostras dos horizontes do perfil do LVA estudado, uma amostra fortificada com atrazine e outra sem fortificar para cada horizonte.

Observou-se que o método de ESL-CLAE mostrou ser seletivo para o análises de atrazine nos horizontes HA, HB, HC, HAB e HABC, visto que não há presença de interferentes na matriz do solo que afetem a formação do pico cromatográfico que corresponde ao atrazine.

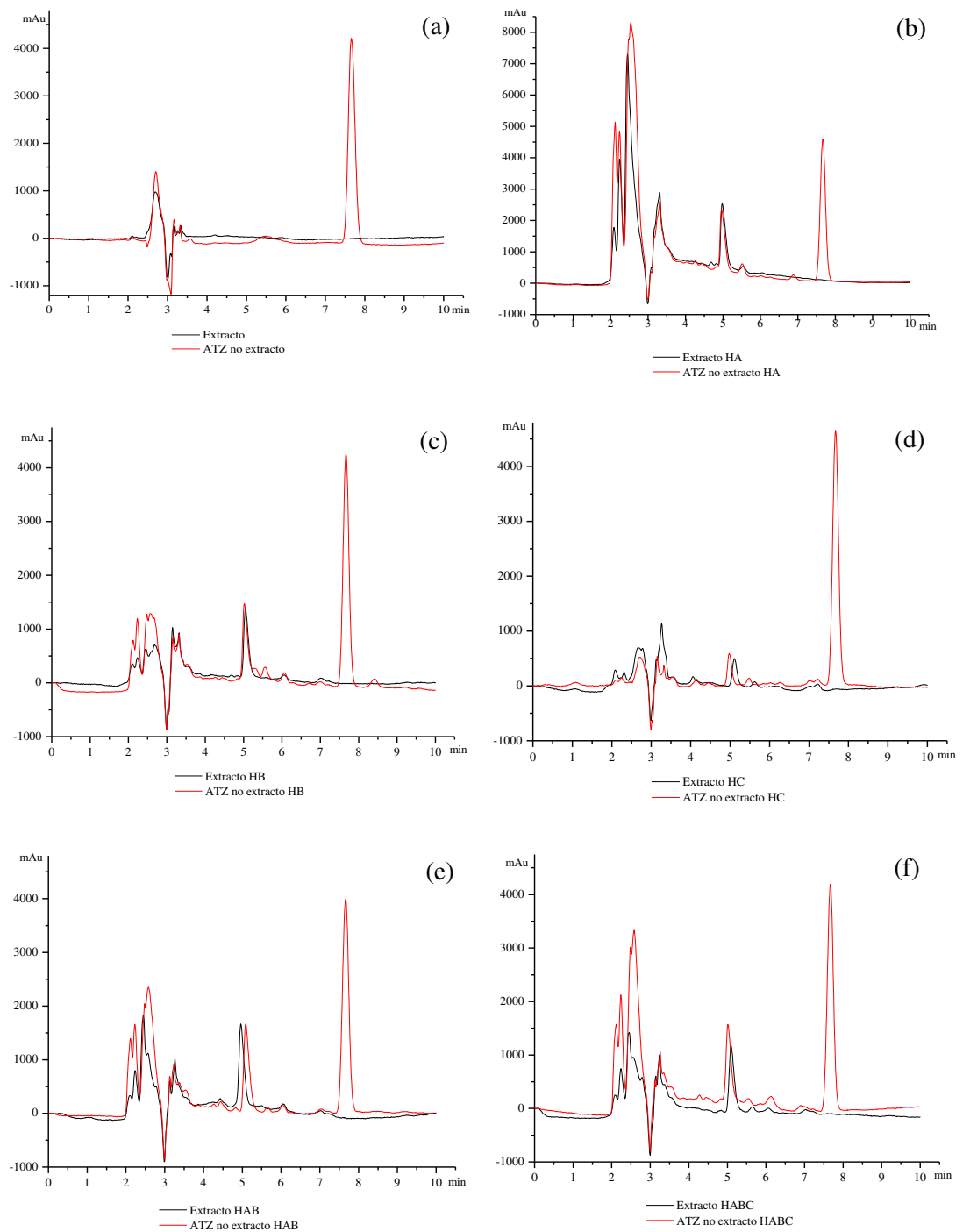


Figura 6.5- Cromatogramas sobrepostos dos extratos obtidos após a aplicação do método de ESL-CLAE para atrazine (ATZ) nos horizontes do Latossolo Vermelho-Amarelo, com e sem fortificação do herbicida. (a) Solvente extractor (b) HA – horizonte A, (c) HB – horizonte B, (d) HC – horizonte C, (e) HAB – mistura dos horizontes A+B e (f) HABC - mistura dos horizonte A+B+C.

- Linearidade: Os parâmetros de linearidade das curvas obtidas em resposta do método de ESL-CLAE para as amostras do perfil do LVA são apresentados na

Tabela 6.3, sendo estas as equações de regressão linear e os coeficientes de determinação (r^2).

Tabela 6.3- Parâmetros de linearidade em resposta ao método de ESL-CLAE proposto para atrazine nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC), e em misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).

LVA	Equação de regressão	r^2
HA	$y = 5451,16602 * x + 44,23965$	0,999
HB	$y = 5262,77247 * x + 0,85281$	0,996
HC	$y = 5473,08004 * x + 170,39052$	0,999
HAB	$y = 4868,79788 * x + 106,98862$	0,992
HABC	$y = 5021,90257 * x + 12,58707$	0,998

r^2 = coeficientes de determinação

Na Figura 6.6 estão representadas graficamente as curvas de regressão para cada horizonte do LVA, onde se observa linearidade do método dentro da faixa de estudo sendo verificado com a qualidade da distribuição dos resíduos representados na Figura 6.7, nos substratos dos horizontes HA, HB, HC, e as misturas HAB e HABC.

De acordo com os coeficientes de determinação que são \geq a 0,992 o método de ESL-CLAE representa um ajuste ideal dos dados na linha de regressão de acordo com o estabelecido pela ANVISA (2017).

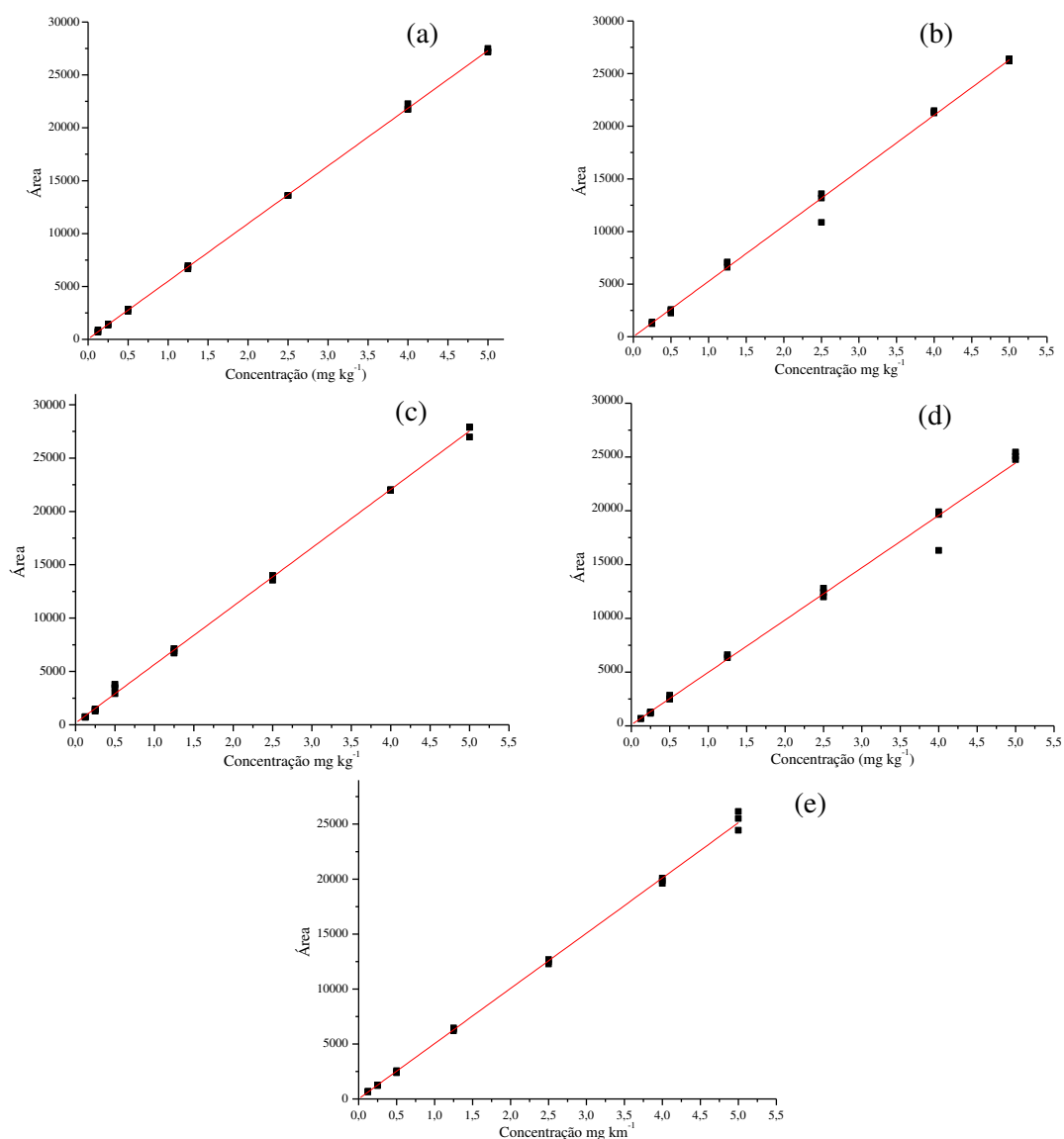


Figura 6.6- Linearidade do método de Extração Sólido-Líquido por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (ESL-CLAE) para atrazine nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC), e em misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).

- Limites de detecção e quantificação: os valores de LD e LQ pelo método de ESL-CLAE para atrazine aplicado aos substratos HA, HB, HC, HAB e HABC encontram-se apresentados na Tabela 6.4. Os valores variaram entre 0,009 a 0,012 mg kg⁻¹ para os limites de detecção, e de 0,026 a 0,037 mg kg⁻¹ para o limite de quantificação.

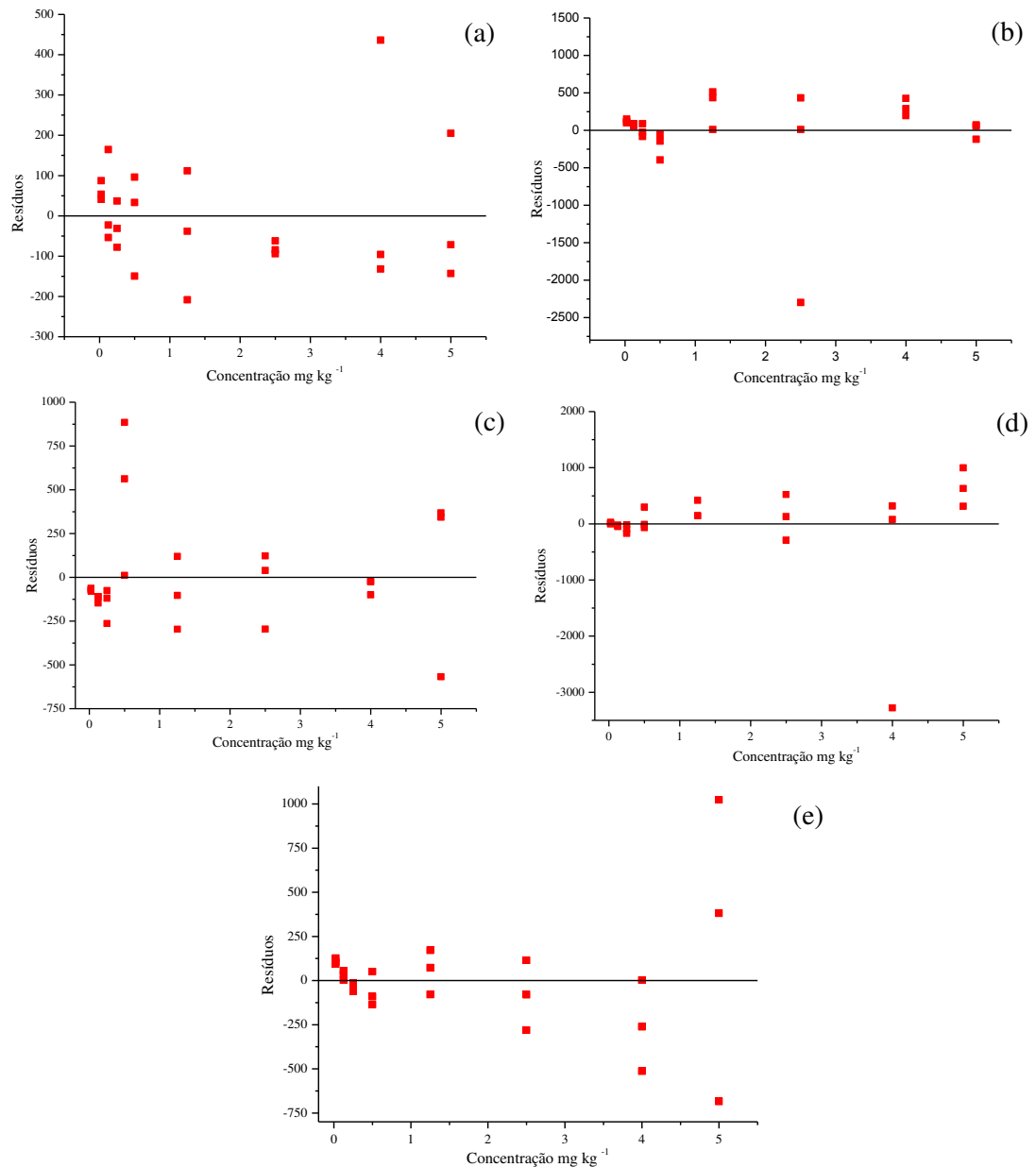


Figura 6.7- Dispersão de resíduos da resposta analítica, após aplicação do método de Extração Sólido-Líquido por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (ESL-CLAE), em função de doses crescentes de atrazine nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC), e em misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).

- **Exatidão:** Os dados da exatidão do método de ESL-CLAE para cada um dos substratos encontra-se resumidos na Tabela 6.5, as porcentagens de recuperação estão entre a faixa de 74,3 até 108,0%, sendo um intervalo aceitável para a avaliação de resíduos de acordo com os critérios da INMETRO (2018).

Tabela 6.4- Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do método de Extração Sólido-Líquido por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (ESL-CLAE) para o atrazine nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC), e em misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).

Horizontes do Solo	LD	LQ
	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹
HA	0,009	0,029
HB	0,012	0,037
HC	0,008	0,026
HAB	0,009	0,030
HABC	0,012	0,036

Tabela 6.5- Nível de fortificação e porcentagens de recuperação (%R) do atrazine aplicando o método de Extração Sólido-Líquido por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (ESL-CLAE) para os horizontes A (HA), B (HB) e C (HC), misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).

Horizontes do solo	Nível de fortificação (mg kg ⁻¹)	%R
HA	0,5	87,2
	2,5	89,0
	5,0	89,7
HB	0,5	76,3
	2,5	82,0
	5,0	85,5
HC	0,5	108,0
	2,5	90,4
	5,0	90,7
HAB	0,5	82,3
	2,5	81,1
	5,0	82,5
HABC	0,5	77,3
	2,5	81,6
	5,0	83,4

n=3

- Precisão: Os dados da precisão do método de ESL-CLAE para cada um dos substratos do perfil do LVA estão resumidos nas Tabelas 6.6 e 6.7 os quais são expressos em termos de repetitividade e de precisão intermediária respectivamente. Os valores da repetitividade e de precisão intermediária encontram-se de acordo à faixa estabelecida, que de acordo com os critérios da INMETRO (2018) é 20% no máximo.

Tabela 6.6- Valores de RSD_r para a repetitividade do método de Extração Sólido-Líquido por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (ESL-CLAE) em três níveis de concentração e três repetições, para a atrazine nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC), e em misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).

Horizontes do solo	Nível de fortificação (mg kg ⁻¹)	RSD _r
HA	0,25	4,18
	2,5	0,12
	5,0	0,67
HB	0,25	6,60
	2,5	11,71
	5,0	0,40
HC	0,25	7,13
	2,5	1,60
	5,0	1,93
HAB	0,25	6,21
	2,5	3,28
	5,0	1,36
HABC	0,25	1,92
	2,5	1,58
	5,0	3,39

n=3

Tabela 6.7- Valores de RSD_{pi} para a precisão intermediária do método de Extração Sólido-Líquido por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (ESL-CLAE) em três níveis de concentração três dias diferentes e três repetições, para a atrazine nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC), e em misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).

Horizontes do solo	Nível de fortificação (mg kg ⁻¹)	RSD _{pi}
HA	0,25	15,84
	2,5	13,58
	5,0	9,17
HB	0,25	4,98
	2,5	6,28
	5,0	2,19
HC	0,25	8,87
	2,5	4,42
	5,0	4,66
HAB	0,25	4,86
	2,5	4,42
	5,0	1,67
HABC	0,25	3,54
	2,5	3,64
	5,0	2,41

n=3

Meia-vida do atrazine

Foram realizadas as extrações do atrazine dos substratos coletados nos diferentes DAA do produto. Na Tabela 6.8 encontra-se os valores médios das concentrações de atrazine em mg kg^{-1} encontrados nas amostras dos solos no estudo da meia-vida.

Tabela 6.8- Valores médios das concentrações do atrazine em mg kg^{-1} , nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC), e em misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) nos diferentes dias de coleta.

Tempo	Horizontes do Latossolo Vermelho-Amarelo				
	HA	HB	HC	HAB	HABC
Dias	Concentração do atrazine (mg kg^{-1})				
0	4,253	3,587	3,729	3,938	5,245
5	2,141	2,478	3,054	3,237	2,999
10	1,537	2,274	3,008	2,467	2,503
15	0,950	1,919	2,925	2,220	2,353
20	0,905	1,727	2,352	1,776	2,047
25	0,813	1,604	2,259	1,375	1,542
50	0,280	0,849	1,931	0,388	1,126
55	0,190	0,433	1,703	0,297	0,988
70	0,085	0,151	1,700	0,136	0,197
105	0,003	0,044	1,027	0,031	0,192
120	NQ	ND	0,736	NQ	0,014
160	ND	ND	ND	ND	ND

n=3, NQ = Não quantificado, ND = Não detectado.

As curvas de regressão para o atrazine em função do tempo estão representadas na Figura 6.7 para cada um dos horizontes do Latossolo Vermelho-Amarelo, e na Tabela 6.9 encontram-se as equações de regressão, os coeficientes de determinação (r^2) e a meia-vida ($t^{1/2}$) para cada um dos horizontes do LVA estudado.

Observa-se que o modelo exponencial de decaimento com dois parâmetros ajustou-se adequadamente para descrever o comportamento da concentração do atrazine em função do tempo nos cinco substratos, apresentando coeficientes de determinação acima de 0,91.

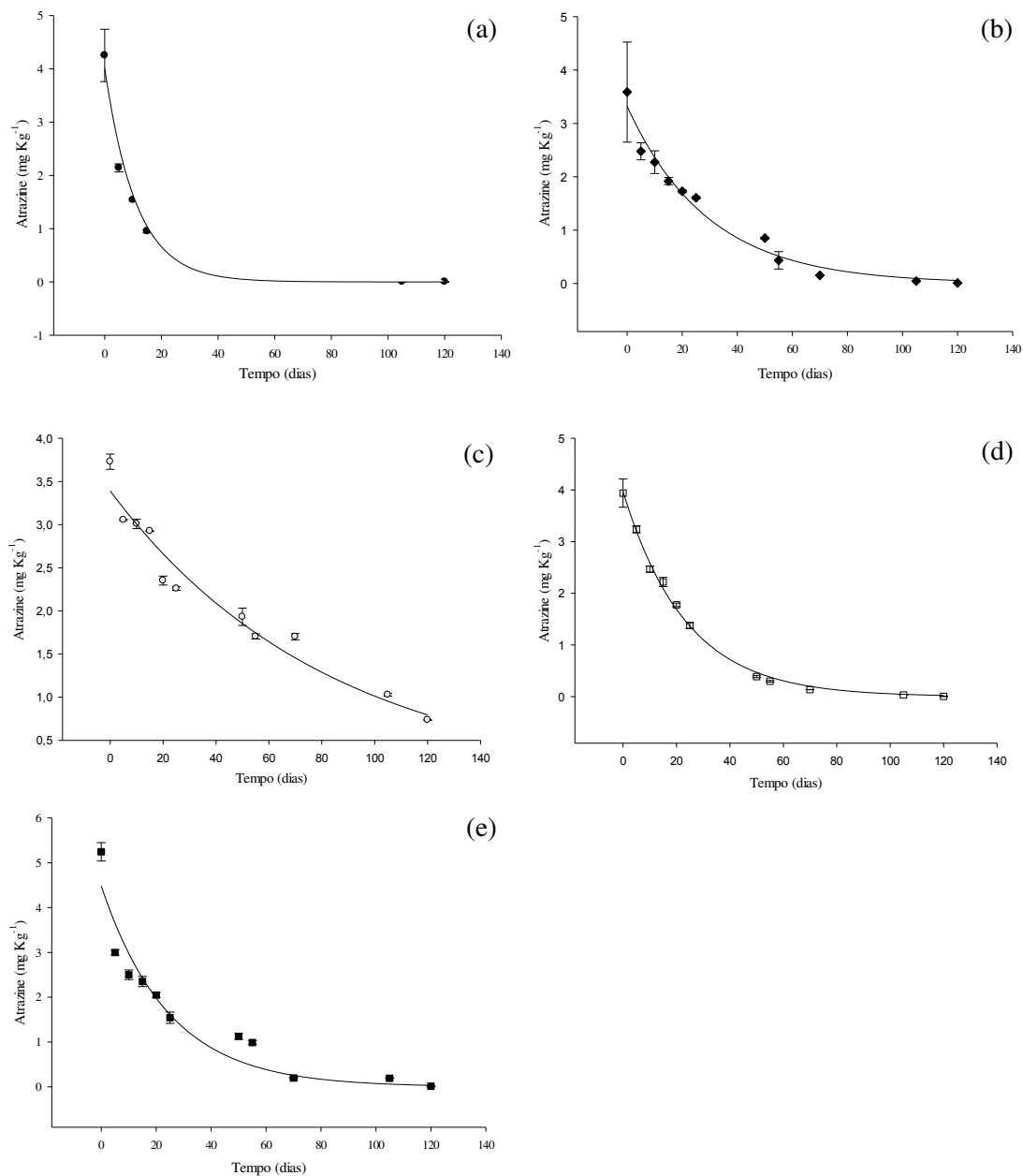


Figura 6.8- Comportamento da concentração de atrazine, após aplicação de 3000 g i.a ha⁻¹, em função do tempo, nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC), e em misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).

A meia-vida do atrazine no perfil do LVA variou entre 7 a 57 dias, observando-se que houve degradação mais rápida do atrazine no horizonte HA, sendo mais lenta para o horizonte HC, a meia-vida do horizonte HB e a mistura HAB foi de 16 dias e para a mistura HABC de 13 dias.

Conforme ao anterior a meia-vida do horizonte HB e as misturas HAB e HABC são de mais ou menos duas vezes a meia-vida do horizonte HA e para o

horizonte HC é oito vezes a meia-vida do horizonte HA. De acordo à classificação estabelecida pelo IBAMA (1990) o atrazine nos horizontes HA, HB, e nas misturas HAB e HABC corresponde a um produto não persistente, porém para o horizonte HC é classificado como um produto levemente persistente.

Tabela 6.9- Equação de regressão e meia-vida ($t^{1/2}$) do atrazine nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC), e em misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA)

Horizontes do Solo	Equação da meia vida do atrazine no solo	r^2	$t^{1/2}$ (dias)
HA	$y = 4,0138 * \exp(-0,0902 * x)$	0,96	7
HB	$y = 3,3205 * \exp(-0,0340 * x)$	0,97	16
HC	$y = 3,3907 * \exp(-0,0121 * x)$	0,94	57
HAB	$y = 3,9701 * \exp(-0,0427 * x)$	0,99	16
HABC	$y = 4,4834 * \exp(-0,0409 * x)$	0,91	13

r^2 = coeficientes de determinação

O tempo de permanência do herbicida no ambiente é governado por processos de transformação (Monquero et al., 2013), como a degradação que depende de diversos fatores (Kraehmer et al., 2014), sendo o conteúdo de matéria orgânica o mais referenciado (Rocha et al., 2013; Inoue et al., 2006; Lesan & Bhandari, 2004).

A matéria orgânica do solo é constituída por todo aquele material que contem carbono orgânico como a biomassa, restos de tecidos mortos em diferentes estágios de decomposição e a fração de substâncias húmicas (Primo et al., 2011). No LVA objeto do estudo pode-se observar que o teor da matéria orgânica ao longo do perfil apresenta diferenças entre horizontes, segundo Schiavo et al. (2010) a matéria orgânica não apresenta uma distribuição homogênea vertical e horizontalmente num determinado solo.

Os microrganismos presentes na matéria orgânica estão relacionados com a biodegradação do atrazine no solo (Correia & Langenbach, 2006), sendo que a biomineralização é importante em condições naturais do solo (Nakagawa & Andréa 2000), e as atividades biodegradativas ocorrem principalmente nas camadas superficiais (Martinazzo et al., 2010), o que pode explicar o menor tempo na dissipação do atrazine no horizonte HA, e a influência que este horizonte tem na degradação do atrazine nas misturas HAB e HABC.

Por outro lado os processos de sorção também tem um papel importante na retenção do atrazine no solo (Silva & Silva, 2007), esta retenção ocorre nos coloides do solo e dependendo de sua natureza determinaram as interações entre as moléculas do herbicida e as frações orgânicas e minerais do solo (Albuquerque et., 2001), que de acordo com Gevaio et al. (2000), são formadas ligações entre grupo carbonila dos ácidos húmicos e o grupo amina secundaria das triazinas.

Os valores de meia-vida para o atrazine do presente estudo, especialmente os correspondentes às camadas superficiais são semelhantes a dados obtidos por Paula et al. (2016), num trabalho realizado em Latossolo Vermelho-Amarelo que determinaram valores de meia-vida entre 10 a 19 dias, e em outro trabalho realizado por Trezzi et al. (2013), que encontraram valores de meia-vida entre 18 e 21 dias em um Latossolo Vermelho Distroférico.

Trabalhos realizados em outro tipo de solos mostraram um comportamento análogo ao do presente estudo, pois a meia-vida do atrazine aumentava nos horizontes mais profundos do perfil. Em um trabalho de Paszko & Muszyński (2017), avaliando três tipos de Luvisolos, encontraram valores de meia-vida entre 32 a 309 dias. E dentro de cada perfil estudado a meia-vida do horizonte de maior profundidade foi aproximadamente sete vezes a meia-vida do horizonte superficial, sendo um comportamento similar ao do presente estudo.

Outros estudos mostraram situações diferentes como em um trabalho realizado por Bedmar et al. (2017), que determinaram valores de meia-vida de 13 a 29 dias em solos Argiudoll, sendo que a meia-vida da camada mais profunda era no máximo duas vezes a meia-vida do horizonte superficial. E no trabalho de Blume et al. (2004), que determinaram valores de meia-vida entre 77 e 900 dias em um Argissolo Fluventico. Neste estudo a meia-vida do atrazine na camada mais profunda, foi um pouco mais de dez vezes à meia-vida da camada superficial do perfil do solo.

Em aplicações em campo do atrazine, certa quantidade do herbicida está biodisponível à degradação pela atividade microbiana, e favorecida por condições adequadas de temperatura, ar e umidade (Ngigi et al., 2011). Como as condições climáticas nem sempre são constantes em algumas regiões (Minuzzi et al., 2010), a

degradação do atrazine pode apresentar diferenças entre épocas (Inoue et al., 2000). Por outro lado a qualidade das cepas de microrganismos presentes no substrato influencia na degradação dos herbicidas no solo.

De acordo com Sene et al. (2010) a velocidade dos processos biodegradativos diminuem a maior profundidade dos horizontes do perfil dos solos. O anterior devido ao descimento das comunidades de microrganismos nas camadas mais profundas do substrato solo (Vryzas et al., 2012). O que explicaria o comportamento em relação à meia-vida do atrazine nos diferentes horizontes do LVA estudado.

Índice GUS

Aplicando a Equação 6.3 foram determinados os valores do índice de GUS, os quais estão resumidos na Tabela 6.10. Os valores variam entre 1,55 até 4,25 no perfil do LVA.

Tabela 6.10- Valores dos parâmetros utilizados para calcular o Índice GUS (Groundwater Ubiquity Score), coeficientes de sorção normalizados para o teor de carbono orgânico (Koc), meia vida ($t_{1/2}$) do atrazine nos horizontes A (HA), B (HB) e C (HC), e em misturas de amostras dos horizontes A+B (HAB) e A+B+C (HABC) de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA). Classificação do potencial de lixiviação.

Horizontes do solo	Koc (L kg⁻¹)	$t^{1/2}$ (dias)	GUS	Potencial de lixiviação
HA	143,81	7	1,55	Não-lixiviado
HB	84,16	16	2,49	Lixiviação intermedia
HC	37,76	57	4,25	Lixiviável
HAB	78,34	16	2,53	Lixiviação intermedia
HABC	72,85	13	2,38	Lixiviação intermedia

Conforme os dados obtidos, observa-se que o valor do índice de GUS não é constante no perfil do LVA. Os valores são diferentes para cada um dos horizontes e das misturas. De acordo com Gustafson (1989) o potencial de lixiviação de agrotóxicos para águas subterrâneas está classificado em categorias, definidas, por faixas pré-estabelecidas. Sendo que um valor do índice de GUS menor ou igual a 1,8 a classificação do produto é de não-lixiviado. Quando o valor do índice está entre 1,8 e 2,8 o produto é classificado com potencial de lixiviação intermédio e quando o valor do índice é acima de 2,8 o produto é classificado como lixiviável. De acordo aos dados da Tabela 6.10 pode-se observar que o atrazine no perfil do

LVA é classificado nas três categorias, sendo que o potencial de lixiviação aumenta com a profundidade dos horizontes.

Os herbicidas transferem-se às águas subterrâneas através dos diferentes horizontes do perfil de um solo devido à sua capacidade de lixiviação. Sendo que fatores como as características físico-químicas do substrato, as concentrações e frequência de aplicação, à natureza do produto, às precipitações e à preparação do solo, influenciam diretamente na lixiviação do herbicida (Haouchine et al., 2013).

De acordo com o anterior, é possível que em um cenário de excesso de precipitações, seja facilitada a infiltração e percolação do atrazine até o horizonte HC e desta forma lixiviar-se com maior facilidade, atingir e contaminar o lençol freático (Mingoti, et al., 2016).

De outro lado o sistema de plantio pode influenciar no comportamento de um herbicida no perfil de um solo, visto que a MO é o principal atributo na retenção do atrazine no LVA. Um sistema de plantio convencional, por exemplo, reduz a quantidade e qualidade da MO devido ao revolvimento intenso do solo (Melo et al., 2016). Já num sistema de plantio direto os atributos físico-químicos melhoram, aumentando o teor da matéria orgânica, dando as condições adequadas para a retenção e degradação do herbicida, diminuído a possibilidade de lixiviação deste.

Nos últimos anos tem crescido o interesse de conhecer o estado de corpos d'água em relação ao potencial de contaminação, assim como à presença de agrotóxicos (Bianchi et al., 2017; Soares, et al., 2016). Estudos demonstram que o atrazine apresenta em algumas regiões um alto potencial de contaminação, tal é o caso do estudo de Milhome et al. (2009), realizado em Baixo Jaguaribe-CE. Também Cabrera et al. (2008) avaliando o potencial de contaminação de alguns agrotóxicos numa região do município de Santa Vitória do Palmar- RS, o atrazine apresentava um alto potencial de contaminação. Martinazzo et al. (2011), estimaram o índice GUS no horizonte A de Latossolos do Estado do Rio Grande do Sul, e determinaram que o atrazine enquadrava-se como um produto de potencial lixiviador intermédio.

Tendo em conta que o atrazine é um dos herbicidas mais antigos, aplicado em altas concentrações, e devido à crescente preocupação dos custos ambientais pela contaminação das águas superficiais e subterrâneas desde faz décadas (Machado et al., 2016). É necessário adotar cuidados na aplicação do atrazine, como diminuição de quantidades ou aplicação de misturas, preparação dos solos e levar em consideração as condições ambientais (Martinazzo et al., 2011). A fim de evitar a lixiviação do atrazine nos diferentes horizontes do perfil do solo e uma possível contaminação do lençõ freático.

CONCLUSÕES

O método de extração sólido-líquido para determinar o atrazine de amostras de diferentes horizontes de um Latossolo Vermelho-Amarelo mostrou-se seletivo, eficiente, preciso e exato, o que permitiu estimar a meia-vida do atrazine nestes substratos.

A meia-vida do atrazine no perfil do Latossolo Vermelho-Amarelo variou de 7 a 57 dias, aumentando com a profundidade dos horizontes, sendo relacionada esta variação principalmente com a matéria orgânica do solo.

O Índice de GUS apresentou variações nos diferentes horizontes do Latossolo Vermelho-Amarelo, sendo que o potencial de lixiviação é aumentado quanto o herbicida atinge os horizontes mais profundos.

Em estudos para estimar o potencial de risco ambiental como o atrazine, utilizando modelos matemáticos, é importante que seja considerada a profundidade de coleta das amostras para que os resultados apresentados sejam confiáveis.

LITERATURA CITADA

Albuquerque, M. A.; Schaefer, C. E. G. R.; Foloni, J. M.; Ker, J. C & Fontes, L. E. F. Mineralização e sorção de atrazina em Latossolo Roxo sob cultivo convencional e plantio direto. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 2001. v. 25, p. 179-188.

ANA – Agência Nacional de Águas. Panorama da qualidade das águas superficiais do Brasil 2012. Disponível em: http://arquivos.ana.gov.br/imprensa/publicacoes/Panorama_Qualidade_Aguas_Superficiais_BR_2012.pdf. Acesso em março de 2018

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC No. 166 de julho de 2017. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências.

Armas, E. D.; Monteiro, R. T. R.; Antunes, P. M.; dos Santos, M. A. P. F.; Camargo, P. B. & Abakerli, R. B. Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do rio corumbataí e principais afluentes. *Química Nova*, 2007. v. 30, n. 5, p.1119-1127.

Bedmar, F.; Gimenez, D.; Costa, J. L & Daniel P. E. Persistence of acetochlor, atrazine, and S-metolachlor in surface and subsurface horizons of 2 typic argiudolls under no-tillage. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2017. v. 36, n. 11, p. 3065-3073.

Bianchi, E.; Lessing, G.; Brina, K. R.; Angeli, I.; Andriguetti, N. B.; Peruzzo, J. R. S.; Nascimento, C. A. do.; Spilki, F. R. & Ziulkiski, L.B. da S. Monitoring the genotoxic and cytotoxic potencial and the presence of pesticides and hydrocarbons in water of Sinos river Basin, Southern Brazil. *Archives of Enviromental Contamination and Toxicology*, 2017. v. 72, n. 3, p. 321-334

Blume, E.; Bischoff, M.; Moorman, T. B. & Turco, R. F. Degradation and binding of atrazine in surface and subsurface soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004. v. 52, n. 24, p. 7382-7388.

Cabrera, L; Costa, F. P. & Primel, E. G. Estimativa de risco de contaminação das águas por pesticidas na região sul do estado do RS. *Química Nova*, 2008. v. 31, n. 8, p. 1982-1986.

CONAMA-Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA No. 357, Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providencias, 2005.

Correia, F. V. & Langenbach, T. Dinâmica da distribuição e degradação de atrazina em argissolo vermelho-amarelo sob condições de clima tropical úmido. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 2006, v. 30, n. 1, p. 183-192.

Correia, F. V.; Macrae, A.; Guilherme, L. R. G. & Langenbach, T. Atrazine sorption and fate in a Ultisol from humid tropical Brazil. *Chemosphere*, 2007. v. 67, n. 5, p 847-854.

Coutinho, C. B.; Tanimoto, S. T.; Galli, A.; Garbellini, G.S.; Takayama, M.; Amaral, R. B. do.; Mazo, L. H.; Avaca, L. A. Machado, S. a. S. Pesticidas: Mecanismo de ação, degradação e toxidez. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, 2005. v. 15, p. 65-72.

Dores, E. F. C.; Carbo, L.; Ribeiro, M. L. & Freire, E. M. de-L. Pesticides levels in ground and surfasse Waters of primavera do Leste Region, Mato Grosso, Brazil. *Journal Chromatographic Sciece*, 2008. v. 46, n. 7, p. 585-590.

EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Manual de métodos de análises de solo / Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 2 ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.

EPA- United States Environmental Protection Agency. Online. Disponível em: <https://www.epa.gov/national-aquatic-resource-surveys/indicators-atrazine>. Acesso em maio de 2018.

- Estévez, M. A.; Periago, E. L.; Carballo, E. M., Gándara, J. C. M. & Rio, L. G. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resource. *Agriculture, Ecosystems & Environment*. 2008. v. 123, n. 4, p. 247-260.
- Gevao, B. Semple, K. T. & Jones, K. C. Bound pesticide residues in soils: a review. *Environmental Pollution*, 2000. v. 108, n. 1; p. 3-14.
- Goss, D. W. Screening procedure for soils and pesticides for Potential water quality impacts. *Weed Technology*, 1992. v. 6, n. 3, p. 701-708.
- Graymore, M.; Stagnitti, F.; Allison, G. Impacts of atrazine in aquatic, ecosystems. *Environment International*, 2001. v. 26, n. 7-8, p. 483-495.
- Grey, T. L. & McCullough, P. E. Sulfonylurea herbicides' fate in soil: Dissipation, mobility, and other processes. *Weed Technology*, 2012. v. 26, n. 3, p. 579-581.
- Gustafson, D. I.; Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1989. v. 8, n. 4, p. 339-357.
- Hansen, A. M.; Quintanilla, L. G. T.; Pacheco, H. M.; Canela, M. V.; Márquez, L. C. G.; Garcés, R. A. G. & Antonio, A. H. Atrazina: Un herbicida polémico. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 2013. v. 29, p. 65-84.
- Haouchine, O. O.; Barriuso, E.; Mayata, Y. & Moussaoui, K. M. Factors affecting metribuzin retention in Algeris soils and assessment of the risk of contamination. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013. v. 185. n. 5, p. 4107-4115.
- IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Manual de testes para avaliação de ecotoxicidade de agentes químicos, 1990. 230p.
- IBAMA - Relatório de comercialização de agrotóxicos ano 2017. Acesso em: 2018 Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>.
- INMET- Instituto Nacional de Meteorologia. Acesso em março de 2018. Disponível em: <http://www.inmet.gov.br/portal/>.
- INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos. DOQ-CGCRE-008. 2018.
- Inoue, M. H.; Oliveira Jr, R. S.; Regitano, J. B.; Tormena, C. A.; Constantin, J. & Tornisielo, V. L. Sorption- desorption of atrazine and diuron in soils from Southern Brazil. *Journal of Environmental Science and Health*, 2006. B. 41:5, p. 605-621.
- Inoue, M. H.; Oliveira Jr., R. S. de.; Constantin, J. & Oliveira, M. F. Persistência da atividade biológica de imazaquin e imazethapyr aplicados em duas épocas do ano. *Acta Scientiarum*, 2000. V. 22, n. 2, p. 993-997.
- Jablonowski, N. D.; Schäffer, A. & Burauel, P. Still present after all these years: persistence plus potencial toxicity raise questions about the use of atrazine. *Environmental Science and Pollution*, 2011. v. 18, n. 2, p. 328-331.
- Janaki, P.; Meena, S.; Chinnusamy, C.; Arthanari, P. M. & Nalini, K. Field persistence of repeated use of atrazine in sandy clay loam soil under maize. *The Madras Agricultural Journal*, 2012. v. 99, n. 7-9, p. 533-537.

- Kraehmer, H.; Laber, B.; Rosinger, C. & Schulz, A. Herbicides as weed control agents: state of the art: I. Weed control research and safener technology: the path to modern agriculture. *Plant Physiology*, 2014. v. 166, n. 1, p. 1119–1131.
- Laabs, V.; Wehrhan, a. Pinto, A. Dores, E. & Amelung, W. Pesticide fate in tropical wetlands of Brazil: An aquatic microcosm study under semi-field conditions. *Chemosphere*, 2007. v. 67, n. 5, p. 975-989.
- LeBaron, H. M.; McFarland, J. E.; Burnside, O.C. The Triazine herbicides: 50 years revolutionizing agriculture. Elsevier, 2008 (1st ed.). 584p.
- Lesan, H. M & Bhandari, A. Contact-time dependent atrazine residue formation in surface soils. *Water Research*, 2004. v. 38, n. 20, p. 4435-4445.
- Machado, K. C.; Grassi, M. T.; Vidal, C.; Pescara, I. C.; Jardim, W. F.; Fernandes, A. N.; Sodr e, F. F.; Almeida, F. V.; Santana J. S.; Canela, M. C.; Nunes C. R. O.; Bichinho, K. M. & Severo F. J. R. A preliminary Nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source Waters in Brazil. *Science of the Total Environment*, 2016. v. 572, n. 1, p. 138-146.
- Martinazzo, R.; Dick, D. P.; Hirsch, M. M.; Leite S. V. & Peralha, M. do R. Sor o de atrazine e de mesotriona em Latossolos e estimativa do Potencial de contamina o. *Química Nova*, 2011. v. 34, n. 8, p. 1378-1384.
- Martinazzo, R.; Jablonoswski N. D.; Hamacher, G.; Dick, D. P.; Knicker, H. & Burauel, P. Accelerated Degradation of 14 C- atrazine in brazilian soils from different Regions. *Agricultural and Food Chemistry*, 2010. v. 58, n. 13, p. 7864-7870.
- Martini, L. F. D.; Caldas, S. S.; Bolzan, C. M.; Bundt, A. da C.; Primel, E G. & Avila, L. A de. Risco de contamina o das águas de superfície e subterrâneas por agrotóxicos recomendados para a cultura do arroz irrigado. *Ciência Rural*, 2012. v. 42, n.10, p.1715-1721.
- Melo, G. B.; Pereira, M. G.; Perin, A.; Guareschi, R. F. & Soares, F. C. Estoques e fra es de m teria orgânica do solo sob os sistemas plantio direto e convencional de repolho. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 2016. v. 51, n. 9. p. 1511-1519.
- Milhorne, M. A. L.; Sousa, D. de O. D. de.; Lima, F. de A. F. & Nascimento, R. F. do. Avalia o o potencial de contamina o de águas superf ciais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 2009. v. 14, n.3, p. 363-372.
- Mingoti, R.; Spadotto, C. A. & Moraes, D. A de C. Suscetibilidade   contamina o da água subterrânea em fun o de propriedades dos solos no Cerrado Brasileiro. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 2016. v. 51, n. 9, p. 1252-1260.
- Minuzzi, R. B.; Vianello, R. L. & Sediyaama, G. C. Oscila es climáticas em Minas Gerais. *Revista Brasileira de Meteorologia*, 2010. v. 25, n. 2, p. 227-236
- Monquero, P. A.; Munhos. W. S. & Hirata, A. C. S. Persistência de imazaquim e diclosulam em fun o da umidade do solo. *Revista Agro@mbiente*, 2013. v.7, n. 3, p. 331-337.
- Montagner, C. C.; Vidal, C.; Acayaba, R. D.; Jardim, W. F.; Jardim, I. C. S. F. & Umbuzeiro, G. A. Trace analysis of pesticides and an assessment of their occurrence in surface and an drinking waters from the State of São Paulo (Brazil). *Analytical Methods*, 2014. v. 6, n. 17, p. 6668-6677.

- Nakagawa, L. E. & Andréa, M. M. Degradação e formação de resíduos não-extraíveis ou ligados do herbicida atrazina em solo. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 2000. v. 35, n.8, p. 1509-1515.
- Ngigi, A.; Dorfler, U.; Scherb, H.; Getenga, Z.; Boga, H & Schroll, R. Effect of fluctuating soil humidity on *in situ* bioavailability and degradation of atrazine. *Chemosphere*, 2011. v. 84, n. 4, p. 369-375.
- Nogueira, E. N.; Dores, E. F. G. C.; Pinto, A. A.; Amorim, R. S. S.; Ribeiro, M. L. & Lourencetti, C. Currently used pesticides in water matrices in Central-Western Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2012. v. 23, n. 8, p. 1476-1487
- Paszko, T.; Muszyński, P. Degradation rates of alachlor, atrazine and bentazone in the profiles of Polish Luvisols. *International Agrophysics*, 2017. v. 31, p. 401-410.
- Paula, R. T. de; Abreu, A. B. de; Queiroz, M. E. L. R. de. Neves, A. A. & Silva, A. A. Leaching and persistence of ametryn and atrazine in red-yellow latosol. *Journal Environmental Science and Health*, 2016. v. 51, n. 2, p. 90-95.
- Primo, D. C.; Menezes, R. S. C. & Silva, T. O. da. Substâncias húmicas da matéria orgânica do solo: uma revisão de técnicas analíticas e estudos no nordeste brasileiro. *Scientia Plena*, 2011. v.7, n. 5.
- Rocha, P. R. R.; Faria, A. T.; Silva, G. S. da.; Queiroz, M. E. L. R. de.; Guimarães, F. C. N. Tironi, S. P.; Galon, L. & Silva, A. A. da. Meia-vida do diuron em solos com diferentes atributos físicos e químicos. *Ciência Rural*, 2013. v. 43, n. 11, p. 1961-1966.
- Rocha, P. R. R.; Faria, A. T.; Silva, G. S. da.; Queiroz, M. E. L. R. de.; Guimarães, F. C. N. Tironi, S. P.; Galon, L. & Silva, A. A. da. Meia-vida do diuron em solos com diferentes atributos físicos e químicos. *Ciência Rural*, 2013a. v. 43, n. 11, p. 1961-1966.
- Sass, J. B. & Colangelo JD., A. European Union bans atrazine, while the United States Negotiates continued use. *International Journal of Occupational and Environmental Health*, 2006. v. 12, n. 3, p. 260-267.
- Schiavo, J. A.; Pereira, M. G.; de Miranda, L. P. M.; Neto, A. H. D. & Fontana, A. Caracterização e classificação de solos desenvolvidos de arenitos da formação Aquidauana-MS. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 2010. v. 34, n. 3, p. 881-889.
- Sene, L.; Converti, A.; Secchi, G. A. R. & Simão, R. de C. G. New aspects on atrazine biodegradation. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 2010. v. 53, n. 2, p. 487-496
- Shaner, D. L. & Henry, W. B. Field history and dissipation of atrazine and metachlor in Colorado. *Journal of Environmental Quality*, 2007. v. 36, n. 1, p. 128-134.
- Silva, R. de O.; Scorza Jr, R. P.; Bonfá, M. R. L.; Campanari, M. D Z & Mendes, I. de C. Degradation and sorption of fipronil and atrazine in Latossols with organic residues from sugarcane crop. *Ciência Rural*, 2016. v.46, n. 7. p. 1172-1177.
- Soares, F. F.; Faria, A. M. & Rosa, A. H. Análise de risco de contaminação de águas subterrâneas por resíduos de agrotóxicos no município de Campo Novo do Parecis (MT), Brasil. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 2016. v. 22, n. 2, p. 277-284.

Trezzi, M. M.; Marchesan, E. D. Vidal, R. A.; Xavier, E.; Dick, D. P. Atrazine persistence applied as commercial and xerogel, formulations in Oxisol. *Planta Daninha*, 2013. v. 31, n. 3, p. 667-675.

Ulbrich, A. V. Souza, J. R. P. & Shaner, D. Persistence and carryover effect of imazapic and imazapyr in brazilian cropping systems. *Weed Technology*, 2005. v. 19, n. 4, p. 986-991.

Vivian, R.; Queiroz, M. E. L. R.; Jakelaitis, A.; Guimarães, A. A.; Reis, M.R.; Carneiro, P. M & Silva, A. A. Persistência e lixiviação de ametryn e trifloxysulfuron-sodium em solo cultivado com cana-de-açúcar. *Planta Daninha*, 2007. v. 25, n. 1, p. 111-124.

Vryzas, Z.; Papadakis, E. N.; Oriakli, K.; Moysiadis, T. P. & Mourkidou, E. P. Biotransformation of atrazine and metolachlor within soil profile and changes in microbial communities. *Chemosphere*, 2012. v. 89, n. 11, p. 1330-1338.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os herbicidas após aplicados, na sua quase totalidade, tem como destino final o solo. O conhecimento das interações de suas moléculas com os colóides do solo é condição necessária para se garantir a eficiência agrônômica e redução dos riscos ambientais decorrentes de seu uso. Este conhecimento depende de estudos de sorção, dessorção, persistência e meia-vida; os quais devem ser realizados por métodos químicos e validados por métodos biológicos.

Nesta pesquisa foi avaliada a dinâmica do atrazine no perfil de um Latossolo Vermelho-Amarelo muito utilizado no Brasil para as culturas de grande interesse econômico como soja, milho e algodão, além de diversas outras culturas. A quantificação do atrazine foi realizada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) e estes resultados foram validados por métodos biológicos.

Constatou-se relação inversa entre o teor de matéria orgânica no solo e a persistência do atrazine. Esta persistência foi maior em amostras de horizontes mais profundos.

A meia-vida do atrazine no perfil do solo variou de 7 a 57 dias, sendo que esta foi maior nas amostras dos horizontes mais profundos do solo. Aplicando-se o índice de GUS constatou-se alto risco de lixiviação do herbicida quando atinge os horizontes mais profundos.

Em razão disso, recomenda-se novas pesquisas com outros agrotóxicos para indicar qual é a metodologia mais adequada de coleta de amostras do solo quando se pretende determinar as variáveis sorção e meia-vida que serão utilizadas em modelos matemáticos para predição do risco ambiental decorrentes do uso de agrotóxicos.