

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



**AValiação do Comportamento do Herbicida Atrazina em
Amostras de Solo do Sudoeste do Paraná**

Doutoranda: Maristela Fiorese Amadori

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Abate

Co-orientador: Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi

Co-orientador: Prof. Dr. Patricio G. Peralta-Zamora

Área de Concentração: Química Analítica

Curitiba, Outubro de 2012

MARISTELA FIORESE AMADORI

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO HERBICIDA ATRAZINA EM
AMOSTRAS DE SOLO DO SUDOESTE DO PARANÁ**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de doutora.

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Abate

Co-orientador: Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi

Co-orientador: Prof. Dr. Patricio G. Peralta-Zamora

Curitiba, Outubro de 2012

Aos meus pais, Celeste e Brigida Thereza, pelo esforço, dedicação e exemplo de vida, pois nos méritos de minhas conquistas há muito de suas presenças.

Ao Luciano, que com amor compreensão e companheirismo me apoiou para que me sentisse confiante para superar momentos de indecisão.

A toda minha família pelo amor e confiança e apoio, tão presentes e importantes, mesmo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que é força de todas as crenças, de todos os povos.

Ao Prof. Dr. Gilberto Abate, pela amizade, dedicação e confiança que depositou em mim, sem dúvida contribuindo para me transformar em uma profissional cada vez melhor.

Ao Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi, pela amizade e seu tempo doado com dedicação, ensinamentos e apoio contante ao longo do trabalho.

Ao Prof. Dr. Patricio G. Peralta-Zamora pela sua amizade, seu tempo doado com dedicação, pelas oportunidades, por seu cuidado e principalmente pela confiança durante a realização deste trabalho.

A Prof^a. Dr^a Iara Messerschmidt, pelo apoio, ensinamentos, amizade e participação da banca examinadora.

Ao Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Junior, pelas valiosas sugestões e contribuição no exame de qualificação e participação da banca examinadora.

Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich, pelo apoio, ensinamentos e participação do exame de qualificação.

Ao Prof. Dr. Jorge Cesar Masini do Instituto de Química da USP pela participação na banca examinadora e por viabilizar as determinações de análise elementar.

Ao Prof. Dr. Vander de Freitas Melo do Departamento de Solos e Engenharia Agrícola pela participação na banca examinadora.

Aos Docentes do curso de Pós-Graduação, por me ensinarem a aprender.

Aos Funcionários do Departamento de Química da UFPR pela amizade dispensada, e pelo auxílio ao longo do trabalho.

Aos colegas e amigos (as) Bárbara, Edivaltrys, Elisandra, Jeniffer, Mariane, Raquel, Rafael e Vanessa pelo agradável convívio.

Em especial: Caio, Gil, Marcus Vinícius e Sandra, pessoas incríveis que tive a felicidade de conhecer e compartilhar um precioso tempo de aprendizado e de vida, e também pela ajuda no HPLC;

Aos colegas do Grupo Tecnotrater e Grupo de Química Ambiental;

Ao Prof. Dr. Alceu Assmann, pela indicação das áreas de coletas das amostras e pelas informações a respeito da caracterização da área experimental.

Ao IAPAR - Pato Branco-PR, pela concessão da área para coleta das amostras.

Ao LAMIR pelas determinações por Fluorescência de Raio X.

Ao curso de Pós-Graduação em Química, pela acolhida e contribuição para a formação científica.

A UFPR, pelo suporte para o desenvolvimento dos trabalhos experimentais.

A UTFPR, Campus Pato Branco pela liberação para realização do doutorado.

A CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho foi avaliado o comportamento do herbicida atrazina (AT) em amostras de latossolo vermelho sob plantio direto com diferentes culturas, oriundo da cidade de Pato Branco na região sudoeste do Estado do Paraná. Foram amostrados solos após aplicação da AT na cultura de milho, das camadas de 0-10, 10-30, e 30-50 cm de profundidade. O solo estudado apresentou como principais características: textura argilosa, composto de aproximadamente 75% de argila, pH entre 4,60 e 5,10, baixa capacidade de troca catiônica, entre 10 e 16 $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$, e elevado teor de matéria orgânica de 4,5%, considerando amostras de duas diferentes localidades. Foi feito um estudo para extração da AT e de seus principais produtos de degradação, desetil-atrazina (DEA) e desisopropil-atrazina (DIA) das amostras de solo, sendo comparados os métodos de extração por agitação mecânica (AM) e por ultrassom (US), mostrando um melhor desempenho para AM. Foi empregado um planejamento experimental para determinar as melhores condições de extração por AM de forma a minimizar o tempo de extração e otimizar os valores de recuperação. Foram observados percentuais de recuperação entre 94 e 105% para a AT, DIA e DEA no teor de 5,00 $\mu\text{g g}^{-1}$ (95% de confiança), indicando uma apropriada eficiência do método de extração por AM. Foram conduzidos estudos com amostras de solo em condições controladas em laboratório e com amostras coletadas em área de colheita, ao longo de 180 dias após a aplicação da AT. Nos dois casos foram observadas diminuições significativas do teor de AT, especialmente para as amostras coletadas em campo. Foram constatados baixos teores de DIA e DEA, sendo superior para as amostras coletadas em campo, frente àquelas estudadas sob condições controladas, o que indica uma maior possibilidade de degradação da AT, decorrente das condições ambientais. Isso sugere que apesar da diminuição do teor de AT, há a possibilidade de formação de outros compostos como hidróxi-atrazina (HA) ou mesmo a mineralização do herbicida. Também foi constatado um importante papel da palha na retenção de AT, provavelmente em função da sua composição orgânica. De acordo com o estudo das características do clima e do solo da região, e considerando que as chuvas mais intensas coincidiram com o período em que a AT foi aplicada, os riscos de contaminação de águas superficiais e subterrâneas da região não podem ser desprezados. Um estudo preliminar conduzido com amostras de águas de córregos e poços da região estudada aponta para uma possível contaminação dessas amostras com o herbicida, em valores superiores ao LQ de 5,00 $\mu\text{g L}^{-1}$. Isso é superior ao valor máximo permitido para a AT de 2 $\mu\text{g L}^{-1}$, conforme legislação vigente, sugerindo a importância de uma investigação mais aprofundada de águas de áreas agrícolas que utilizam a AT.

ABSTRACT

In the present work an evaluation of the behavior of the herbicide atrazine (AT) was carried out, using samples of oxisol under conditions of tillage with different crops, from the city of Pato Branco in the southwest of the Paraná State. The sampling of the soils was done for the depths of 0-10, 10-30, e 30-50 cm, after the application of AT in the corn crop. The main characteristics of the soil were: clayey texture with approximately 75% of clay, pH between 4.60 and 5.10, low cation exchange capacity, between 10 and 16 $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$, and high organic matter content of 4.5%, for two samples from different places. A study for the extraction of AT and the main degradation products deethylatrazine (DEA) and deisopropylatrazine (DIA) from the soil was performed by comparison of the extraction methods using mechanical stirring (MS) and ultrasound (US), showing a better performance for MS. A factorial design was used for achieving the best conditions of extraction by using MS, in order to minimize the extraction time and optimize the recovery process. Recovery values between 94 and 105% were verified for AT, DIA and DEA for $5.00 \mu\text{g g}^{-1}$ (95% of confidence), indicating an appropriate efficiency of the MS extraction method. The studies were carried out with soil samples in laboratory under controlled conditions, and with the samples collected in a harvest area until 180 days after the application of AT. A significant depletion of AT content was verified in both situations, especially for the samples from the harvest area. Low DIA and DEA contents were verified, being higher for the samples from the crop area in comparison with the samples under controlled conditions, suggesting a high likelihood of AT degradation owing to the environmental conditions. Thus, in spite of the reduction of AT content, it is probably that others compounds as hydroxy-atrazine (HA), could be produced, or even the mineralization process can take place. Furthermore, an important role of the straw cover in the sorption of AT was observed, perhaps due to the organic composition. Based on the climate characteristics and the soil of the region, and considering that the occurrence of more intense rains were in the same period of AT application, one cannot neglect the risks of contamination of surface waters and groundwaters in the region. A preliminary study carried out with water samples from streams and wells near the studied area indicate a possible contamination of these samples with the herbicide, in concentrations higher than the LOQ of $5.00 \mu\text{g L}^{-1}$. This is superior to the maximum allowable value of $2 \mu\text{g L}^{-1}$ of AT, according to the current regulation, suggesting the requirement of a more detailed investigation of waters from agricultural areas that employs AT.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Agrotóxicos: aspectos gerais e ambientais	3
2.2. Herbicidas.....	3
2.3. Processos de Formação do Solo	4
2.4. Contaminação do solo e águas por herbicidas.....	6
2.5. Consumo de agrotóxicos	7
2.6. Dinâmica dos agrotóxicos no ambiente.....	9
2.6.1. Transporte geoquímico	10
2.6.2. Transformação de agrotóxicos.....	12
2.6.3. Retenção de agrotóxicos	13
2.7. Controle das plantas daninhas na cultura de milho	14
2.8. Características e dinâmica do herbicida atrazina em solos	15
2.8.1. Sorção	17
2.8.2. Degradação	21
2.8.3. Lixiviação	23
2.8.4. Aspectos Toxicológicos.....	24
2.9. Determinação de herbicidas em matrizes ambientais	25
2.9.1. Métodos de extração e pré-concentração de pesticidas de solos	26
3. OBJETIVOS	28
3.1. Objetivo Geral	28
3.2. Objetivos Específicos.....	28
4. JUSTIFICATIVA	29
5. MATERIAIS E MÉTODOS	30
5.1. Materiais, reagentes e equipamentos	30
5.2. Características da região, área de estudo e localização dos pontos de coleta.....	31
5.3. Coleta das amostras	33
5.4. Caracterização das amostras de solo	35
5.4.1. Análise química de rotina.....	35
5.4.2. Análise granulométrica.....	35
5.4.3. Determinação da composição elementar	36
5.4.4. Análises por difração de Raios-X (XRD)	36

5.4.5. Determinações por Fluorescência de Raios-X (XRF)	37
5.5. Métodos	37
5.5.1. Preparo dos padrões dos herbicidas	37
5.5.2. Otimização do método por HPLC	37
5.5.3. Fortificação das amostras de solo	38
5.5.4. Otimização dos métodos de extração	38
5.5.4.1. Planejamento fatorial	39
5.5.4.2. Extração da AT, DIA e DEA do solo	40
5.5.5. Avaliação dos parâmetros de mérito	40
5.5.6. Avaliação da AT, DEA e DIA de sistemas controlados abertos e fechados	41
5.5.7. Coletas após aplicação de AT na lavoura	41
5.5.8. Avaliação das águas adjacentes as áreas de pesquisa	42
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
6.1. Caracterização das amostras de solo	44
6.1.1. Características físico-químicas	44
6.1.2. Análise por difração de raios-X (XRD)	47
6.1.3. Determinação dos óxidos por Fluorescência de Raios-X (XRF)	48
6.2. Otimização cromatográfica	48
6.2.1. Otimização dos métodos de extração	51
6.2.1.1. Tempo de contato entre os herbicidas e o solo	51
6.2.1.2. Extração por Agitação Mecânica (AM)	53
6.2.1.3. Extração por Agitação Mecânica (AM) e Ultrassom (US)	54
6.2.1.4. Planejamento fatorial na otimização do método de extração por AM	55
6.3. Avaliação dos parâmetros de mérito	57
6.3.1. Seletividade	57
6.3.2. Linearidade e faixa de trabalho	58
6.3.3. Limite de detecção e limite de quantificação	60
6.3.4. Precisão e exatidão	61
6.4. Sistemas controlados fechados e abertos	63
6.4.1. Sistemas controlados fechados - primeira batelada	63
6.4.1.1. Sistemas controlados fechados - segunda batelada	66
6.4.2. Sistemas semi-controlados abertos – primeira batelada	68
6.4.2.1. Sistemas semi-controlados abertos - segunda batelada	71
6.5. Avaliação de amostras reais de lavoura e palha	73
6.5.1. Primeira série de coletas	73
6.5.2. Segunda série de coletas	77
6.6. Condições climáticas da área Experimental	86

6.7. Determinação de AT nas águas adjacentes as áreas de pesquisa	89
7. CONCLUSÕES	93
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exemplo de alteração de um mineral pelo intemperismo .	5
Figura 2. Vendas mundiais de agrotóxicos por região para o ano de 2007.	8
Figura 3. Representação esquemática do destino de agrotóxicos no solo após a aplicação.	10
Figura 4. Estrutura química da atrazina	16
Figura 5. Interações entre a atrazina e substâncias húmicas do solo	19
Figura 6. Degradação da AT e formação dos metabólitos DIA, DEA e HA	21
Figura 7. Mapa do estado do Paraná. Em detalhe o município de Pato Branco e os pontos de coleta, de acordo com imagens do satélite artificial QuickBird	31
Figura 8. Pontos de coleta da área do IAPAR, Pato Branco (8a); pontos de coleta do Passo da Pedra (PP) (8b), imagem.	32
Figura 9. Identificação de paisagens geomorfológicas: Cultura de milho no PP (9a); Cultura de aveia IPB (9b).	33
Figura 10. Uso do trado manual (10a) e coleta do solo (10b).	34
Figura 11. Amostras de solo embaladas em sacos de polietileno etiquetados (11a), caixa de papelão com amostras na estufa (11b).	34
Figura 12. Amostras de solo dispostas no agitador orbital (12a); separação das frações com peneira de 20 cm de diâmetro e malha de 0,053 mm (12b); Recipientes de alumínio com fração areia, após secagem em estufa a 105 °C (12c); provetas com frações de argila e silte (12d).	36
Figura 13. Pontos de coleta das águas do córrego 2, poços 1 e 2 adjacente a área de pesquisa 1 (primeira série de coleta do solo) e córrego 1 adjacente a área de pesquisa 2 (segunda série de coleta do solo e palha) do IAPAR-PB	43
Figura 14. Proposta do ácido húmico, com os grupos COOH e OH constituindo-se em sítios de carga negativas dependentes de pH ou CTC (STEVENSON,1994).	46
Figura 15. Difractogramas de raios-X das amostras: (15a) solos do IPB e (15b) solos do PP, com os minerais caulinita (C), gibsitita (G), quartzo (Q), rutilo (R), goetita (GT) e hematita (H).	47
Figura 16. Cromatogramas de três soluções padrão de DIA, DEA e AT. Concentração de 2,50 mg L ⁻¹ , em meio aquoso, t _R (min) = 3,43 (DIA); 4,29 (DEA) e (11,3) AT. Fase móvel ACN:Água (40:60); vazão de 1,0 mL min ⁻¹ , e volume injetado de 25 µL.	49
Figura 17. Curvas analíticas para determinação cromatográfica do DIA 17a (superior), do DEA 17b (meio) e da AT 17c (inferior) no intervalo de concentração de 0,10 a 2,50 mg L ⁻¹ .	50

Figura 18. Cromatogramas obtidos após fortificação das amostras de solo. Fortificações de 2,50 µg g ⁻¹ , de AT, DEA e DIA sendo a extração efetuada logo em seguida (18a), com os respectivos cromatogramas das provas em branco (18b); Cromatogramas obtidos após fortificação das amostras de solo com 2,50 µg g ⁻¹ , de AT, DEA e DIA sendo a extração efetuada após 72 h de tempo de contato (18c), com os respectivos cromatogramas das provas em branco (18d). As linhas preta, vermelha e verde, denotam as profundidades de 0-10, 10-30 e 30-50 cm, respectivamente.....	52
Figura 19. Recuperações de AT, DIA e DEA, obtidas para extração por agitação mecânica (AM) e por ultrassom (US).....	54
Figura 20. Representação Geométrica do planejamento (2 ³), N = número de extrações, ACN:H ₂ O = razão acetonitrila:água, t = tempo de extração. Os resultados mostrados expressam os valores médios de recuperação da AT, DIA e DEA.....	56
Figura 21. Cromatogramas obtidos para uma prova em branco (a); prova em branco na presença do extrato de solo da camada superficial (b); solução padrão contendo AT, DEA e DIA em concentração de 0,25 mg L ⁻¹ (c); solução padrão contendo AT, DEA e DIA em concentração de 0,25 mg L ⁻¹ na presença do extrato de solo da camada superficial (d)..	58
Figura 22. Curvas analíticas obtidas para: AT (22a); DIA (22b); DEA (22c) e as três curvas analíticas para AT, DEA e DIA sobrepostas (22d).....	59
Figura 23. Cromatogramas de uma prova em branco do extrato de solo e o padrão em concentração 0,010 mg L ⁻¹ de AT, DIA e DEA.	60
Figura 24. Resultados médios (n=3) do teor de AT nas amostras de solo IPB, para as profundidades de 0-10, 10-30 e 30-50 cm, após a fortificação com AT no teor de 2,50 µg g ⁻¹ sob condições controladas – primeira batelada (sistema fechado).	64
Figura 25. Resultados médios (n=3) do teor de DEA (superior) e DIA (inferior) nas amostras de solo IPB, para as profundidades de 0-10, 10-30 e 30-50 cm, sob condições controladas, após a fortificação com AT no teor de 2,50 µg g ⁻¹ – primeira batelada (sistema fechado).	65
Figura 26. Resultados médios (n=3) do teor de DEA (superior) e DIA (inferior) nas amostras de solo IPB, para as profundidades de 0-10, 10-30 e 30-50 cm, após a fortificação com DEA e DIA no teor de 2,50 µg g ⁻¹ , sob condições controladas - segunda batelada (sistema fechado).....	67
Figura 27. Resultados médios (n=3) do teor de AT nas amostras de solo IPB, para as profundidades de 0-10, 10-30 e 30-50 cm, sob condições semi-controladas – primeira batelada (sistema aberto).	69
Figura 28. Resultados médios (n=3) do teor de DEA (superior) e DIA (inferior) nas amostras de solo IPB, para as profundidades de 0-10, 10-30 e 30-50 cm, após a	

fortificação com AT no teor de $2,50 \mu\text{g g}^{-1}$ sob condições semi-controladas- primeira batelada (sistema aberto).	70
Figura 29. Resultados médios ($n=3$) do teor de DEA (superior) e DIA (inferior) nas amostras de solo IPB, para as profundidades de 0-10, 10-30 e 30-50 cm, após fortificação com DEA e DIA no teor de $2,50 \mu\text{g g}^{-1}$ sob condições semi-controladas com os frascos abertos - segunda batelada.	72
Figura 30. Resultados médios ($n=3$) do teor de AT nas amostras de solo IPB, para as profundidades de 0-10, 10-30 e 30-50 cm, para a lavoura, após a aplicação da AT comercial 3 L ha^{-1} ($1,5 \text{ kg i.a. ha}^{-1}$).	74
Figura 31. Resultados médios ($n=3$) do teor de DEA (superior) e DIA (inferior) nas amostras de solo IPB, para as profundidades de 0-10, 10-30 e 30-50 cm, após a aplicação da AT comercial 3 L ha^{-1} ($1,5 \text{ kg i.a. ha}^{-1}$) sob condições reais (lavoura).	75
Figura 32. Resultados médios ($n=3$) para três amostras (1a, 1b e 1c) do teor de AT nas amostras de solo IPB, para a profundidade de 0-5 cm, após a aplicação da AT comercial 5 L ha^{-1} ($2,0 \text{ kg i.a. ha}^{-1}$), sob condições reais (lavoura).	78
Figura 33. Resultados médios ($n=3$) para três amostras (1a, 1b e 1c) do teor de DEA (superior) e DIA (inferior) nas amostras de solo IPB, para a profundidade de 0-5 cm, após a aplicação da AT comercial 5 L ha^{-1} ($2,0 \text{ kg i.a. ha}^{-1}$), sob condições reais (lavoura).	80
Figura 34. Resultados médios ($n=3$) para três amostras (1a, 1b e 1c) do teor de AT nas amostras de palha IPB, na camada superficial, após a aplicação da AT comercial 5 L ha^{-1} ($2,0 \text{ kg i.a. ha}^{-1}$), sob condições reais (lavoura). As coletas de palha foram realizadas nos mesmos pontos que as amostras de solo.	81
Figura 35. Resultados médios ($n=3$) para três amostras (1a, 1b e 1c) do teor de DEA (superior) e DIA (inferior) nas amostras de palha IPB, na camada superficial, após a aplicação da AT comercial 5 L ha^{-1} ($2,0 \text{ kg i.a. ha}^{-1}$), sob condições reais (lavoura). As coletas de palha foram realizadas nos mesmos pontos que as amostras de solo.	83
Figura 36. Transferência de elétrons entre o anel da AT (ou grupos amina), e os grupos funcionais quinona dos ácidos húmicos.	85
Figura 37. Ligação entre as substâncias húmicas e a AT (36a). Ligações de H (linhas tracejadas) entre as substâncias húmicas e a AT (36b).	85
Figura 38. Resultados médios das temperaturas Máxima, Mínima e das Precipitações em (mm mês^{-1}) no período de 180 dias após a aplicação, de setembro de 2010 a abril de 2011 (primeira série de coletas).	87
Figura 39. Resultados médios das temperaturas Máxima, Mínima e das precipitações em (mm mês^{-1}) no período de 180 dias após a aplicação, de setembro de 2011 a março de 2012 (segunda série de coletas). Entre maio e agosto de 2011 não houve coleta de amostras.	87

Figura 40. Cromatogramas obtidos para a amostra de água do córrego 2 e a mesma amostra de água com fortificação de $12,4 \mu\text{g L}^{-1}$ de AT, DEA e DIA.90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do herbicida AT	16
Tabela 2. Propriedades físico-químicas dos metabólitos DEA e DIA.....	22
Tabela 3. Coordenadas Planimétricas e altitudes dos pontos IAPAR, Pato Branco (IPB) e Passo da Pedra (PP). Latitude (S) e Longitude (W).....	32
Tabela 4. Distribuição do planejamento fatorial 2^3 para otimização do método de extração por agitação mecânica (AM)	39
Tabela 5. Determinações físico-químicas e caracterização por análise elementar dos solos de Passo da Pedra (PP) e IAPAR, Pato Branco (IPB).	44
Tabela 6. Percentuais de recuperação sob agitação mecânica (AM) da AT, DIA e DEA, para a amostra IPB.....	53
Tabela 7. Planejamento fatorial 2^3 para otimização das condições de extração por AM da AT, DIA e DEA.....	55
Tabela 8. Equações das curvas analíticas e coeficientes de determinação obtidos para a AT, DIA e DEA.....	59
Tabela 9. Valores de LD e LQ para os compostos AT, DIA e DEA.....	61
Tabela 10. Recuperações obtidas para o método de extração por AM, para AT, DIA e DEA com nível de confiança de 95%.....	62
Tabela 11. Teores de AT, DEA e DIA ($\mu\text{g kg}^{-1}$) nas profundidades de 0-10, 10-30 e 30-50 cm entre 1 e 180 dias, após a fortificação com AT no teor de $2,50 \mu\text{g g}^{-1}$ ($n = 3$, nível de confiança de 95%).	63
Tabela 12. Teores de DEA e DIA ($\mu\text{g kg}^{-1}$) nas profundidades de 0-10, 10-30 e 30-50 cm de profundidade entre 30, 60, 120 e 180 dias, após a fortificação com DEA e DIA no teor de $2,50 \mu\text{g g}^{-1}$ ($n = 3$, nível de confiança de 95%).	66
Tabela 13. Teores de da AT, DEA e DIA ($\mu\text{g kg}^{-1}$) nas profundidades de 0-10, 10-30 e 30-50 cm entre 1 e 180 dias, após a fortificação com AT no teor de $2,50 \mu\text{g g}^{-1}$ ($n = 3$, nível de confiança de 95%).	68
Tabela 14. Teores de DEA e DIA ($\mu\text{g kg}^{-1}$) nas profundidades de 0-10, 10-30 e 30-50 cm de profundidade entre 30, 60, 120 e 180 dias, após a fortificação com DEA e DIA no teor de $2,50 \mu\text{g g}^{-1}$ ($n = 3$, nível de confiança de 95%).	72
Tabela 15. Teores de AT, DEA e DIA ($\mu\text{g kg}^{-1}$) nas profundidades de 0-10, 10-30 e 30-50 cm de profundidade entre 1 e 180 dias, após a aplicação da AT comercial 3 L ha^{-1} ($1,5 \text{ kg i.a. ha}^{-1}$).	74
Tabela 16. Teores de AT, DEA e DIA ($\mu\text{g kg}^{-1}$) na profundidade de 0-5 cm, para o solo, entre 1 e 180 dias após a aplicação da AT comercial 5 L ha^{-1} ($2,0 \text{ kg i.a. ha}^{-1}$), para três amostras (1a, 1b e 1c).	78

Tabela 17. Teores de AT, DEA e DIA ($\mu\text{g kg}^{-1}$) na palha, na camada superficial sob condições reais (lavoura) do IPB, entre 1 e 180 dias após a aplicação da AT comercial 5 L ha^{-1} ($2,0 \text{ kg i.a. ha}^{-1}$), para três amostras (1a, 1b e 1c).....	81
Tabela 18. Concentrações de AT, pH e condutividade das amostras de água dos córregos e poços avaliados. Temperatura de $24 \text{ }^\circ\text{C}$, fortificação das amostras em concentração de $12,4 \mu\text{g L}^{-1}$	91

LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

ACN: Acetonitrila

AM: Agitação Mecânica

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ANDEF: Associação Nacional de Defesa Vegetal

APCEL: Asia- Pacific Center for Environmental Law

A_p: Área de pico

AT: Atrazina

CTC: Capacidade de Troca Catiônica

C: Caulinita

c: Concentração analítica

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

d: Distâncias interplanares

DAD: Detector de Arranjo de Diodo

DEA: Desetil-atrazina

DEHA: Desetilhidróxi-atrazina

DIA: Desisopropil-atrazina

DIHA: Desisopropilhidróxi-atrazina

DQUI: Departamento de Química

EMBRAPA: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

EPA: Agencia para a Proteção do Meio Ambiente (EUA)

EDTA: Ácido Etilenodiaminotetracético

FAO: Organizacao das Nações Unidas p/a Agricultura e Alimentação (Food and Agriculture Organization of the United Nations)

FC: Fator de Concentração

FD: Fator de Diluição

FM: Fase Móvel

G: Gibbsita

GT: Goetita

GC: Cromatografia em fase Gasosa

H: Constante de Henry

H: Hematita

HA: Hidróxi-atrazina

HPLC: Cromatografia em fase Líquida de Alta Eficiência

IAPAR: Instituto Agrônômico do Paraná

INMETRO: Instituto Nacional de Metrologia,

IPB: IAPAR Pato Branco

IQUSP: Instituto de Química da Universidade de São Paulo

K_a : constante de acidez

K_b : constante de basicidade

K_d : coeficiente de distribuição

K_{OC} : constante de partição de carbono orgânico

K_{ow} : coeficiente de partição octanol-água

LA: Leitura da Amostra

LAMIR: Laboratório de Análises de Minerais e Rochas

LD: Limite de Detecção

LQ: Limite de Quantificação

LD₅₀: Dose Letal para 50% da população de animais de experimentação

LQAA: Laboratório de Química Analítica Ambiental

MM: Massa Molar

MO: Matéria Orgânica

Mín: Temperatura (°C) Mínima

Máx: temperatura (°C) Máxima

N: Número de extrações

***n*:** Número de ensaios da amostra

ND: Não Detectado

PB: Prova em Branco

pK_a : - log da constante de dissociação

PP: Passo da Pedra

P_v : Pressão de vapor

QI: Quota Inferior

QM: Quota Mediana

QS: Quota Superior

R: Rutilo

***R*:** Polaridade dos Solventes

r^2 : Coeficiente de determinação

RSD: Desvio Padrão Relativo (Relative Standard Deviation)

S: Latitude

S: Solubilidade

SEAB: Secretaria de Abastecimento

SMP: Solução Tampão (método Shoemaker, Mac lean e Pratt)

TFSA: Terra Fina Seca ao Ar

$t_{1/2}$: Tempo de meia vida

t: Tempo de agitação

t_R : Tempo de retenção

UFPR: Universidade Federal do Paraná

US: Ultrassom

UTFPR: Universidade Tecnológica Federal do Paraná

UV: Ultra Violeta

XRD: Difractometria de Raio-X (X-ray Diffraction)

XRF: Espectroscopia de Fluorescência de Raio-X (X-Ray Fluorescence)

λ: comprimento de onda

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos produtos químicos tem melhorado significativamente a qualidade de vida da população, sendo que a importância de seu papel em muitos setores, como agricultura, indústria, transporte e saúde, é inquestionável. Infelizmente, tais produtos têm contribuído significativamente com o processo de contaminação ambiental, principalmente em função do descarte inadequado de substâncias tóxicas, como gases, íons metálicos, compostos orgânicos, entre outros.

A maior conscientização dos riscos iminentes à saúde humana e a necessidade de conservação dos recursos naturais têm motivado esforços para minimizar o problema da contaminação. Alguns exemplos são a imposição de legislações mais restritivas, que visam a redução da quantidade e toxicidade das emissões, a implementação de sistemas de reciclagem e reuso de resíduos e a adaptação e otimização de processos de produção, substituindo-se, por exemplo, matérias-primas de caráter tóxico.

Os agrotóxicos representam os produtos mais amplamente encontrados em corpos hídricos superficiais e subterrâneos ao redor do mundo, em função do amplo uso em áreas agrícolas e urbanas. Possuem propriedades que lhes conferem diferentes graus de mobilidade e persistência ambiental, além de toxicidade potencial para seres humanos. Estudos de monitoramento de herbicidas têm confirmado com relativa frequência a contaminação de solos, reservatórios, lagos e rios.

Atualmente, no Brasil, os herbicidas constituem a principal classe de agrotóxicos comercializados. Existem no país 476 marcas de herbicidas comerciais registrados, com 100 ingredientes ativos diferentes. A comercialização de herbicidas no Brasil no ano de 2010 foi de 202.554 toneladas lançadas no meio ambiente. Considerando toda a gama de agrotóxicos (herbicidas, inseticidas, acaricidas, fungicidas e outros), as principais culturas responsáveis pelo elevado consumo são a soja, o milho, cana-de-açúcar e arroz (MENTEN *et al.*, 2010).

Em função destes antecedentes, o monitoramento de herbicidas no ambiente e a realização de estudos direcionados a avaliar o seu comportamento e destino em diversos compartimentos ambientais (águas, sedimentos e solos) é de grande relevância, o que justifica o estabelecimento de protocolos de análise que permitam a quantificação de tais compostos em matrizes de relevância ambiental.

Nesse sentido, este estudo foi realizado visando contribuir para um melhor entendimento dos processos de dissipação da atrazina e das interações da atrazina em latossolo vermelho da região sudoeste do Paraná, a fim de fornecer dados que possam

auxiliar em práticas de manejo adequadas, bem como avaliação dos riscos ambientais decorrentes de seu uso. Para tal foram realizados três estudos. No primeiro estudo foram otimizados os métodos analíticos adequados para determinar a atrazina AT e os produtos de degradação desetil-atrazina (DEA) e desisopropil-atrazina (DIA), em um Latossolo Vermelho sob plantio direto, sendo cultivado com trigo, centeio, cevada, canola, nabo ou aveia no inverno e soja e milho no período de verão (ALVARENGA e DAVIDE, 1999). Foram amostrados solos sob aplicação do herbicida atrazina na cultura de milho, das camadas de 0-10, 10-30, e 30-50 cm de profundidade, no município de Pato Branco, Sudoeste do Estado do Paraná. Esse estudo teve por objetivo estabelecer protocolos analíticos para extração sólido-líquido e quantificação de atrazina e dos seus principais produtos de degradação, desetil-atrazina (DEA) e desisopropil-atrazina (DIA) em amostras de solo, utilizando Cromatografia em fase Líquida de Alta Eficiência (HPLC) para quantificação. No segundo estudo os solos foram fortificados e estudados em sistemas controlados em escala de laboratório sendo proposto avaliar possíveis alterações nos teores de atrazina e a evolução de seus produtos de degradação DIA e DEA ao longo do tempo sob condições controladas, visando um entendimento da dinâmica dos mesmos na presença de amostras de solos oriundos da região de estudo. O terceiro estudo teve como principal finalidade a avaliação do comportamento da atrazina no solo, bem como a evolução dos teores de DIA e DEA sob condições reais em campo. Para tal, foram realizadas coletas periódicas de amostras de solo, de acordo com as épocas de aplicação do herbicida, na lavoura sob plantio direto durante duas safras consecutivas (2010/2011 e 2011/2012). Adicionalmente foram coletadas amostras de água em rios e poços próximos ao local de aplicação dos herbicidas, visando avaliar um possível comprometimento desses locais. O objetivo foi de propor uma possível identificação de fatores que influenciam a retenção e o transporte da AT em solos, bem como a formação dos produtos de degradação DEA e DIA, e o transporte para cursos de água próximos à área agrícola em estudo, nas condições climáticas da região de Pato Branco.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Agrotóxicos: aspectos gerais e ambientais

Os agrotóxicos podem ser definidos como quaisquer produtos de natureza biológica, física ou química, que tenham a finalidade de exterminar pragas ou doenças que ataquem as culturas agrícolas. Em função da sua ação, os agrotóxicos (ou praguicidas) podem ser classificados principalmente em: *i*) inseticidas (combate de insetos); *ii*) herbicidas (combate de plantas invasoras ou daninhas); *iii*) fungicidas (combate de fungos), e acaricidas (combate de ácaros) (BRASIL, 2012).

Com um número crescente de pessoas no mundo para alimentar, a solução mais viável para agricultura parece ser aumentar a produtividade por hectare, já que o simples aumento da área cultivada causaria enorme impacto ambiental, uma vez que mais florestas deveriam ser derrubadas para dar mais espaço a campos cultivados. Portanto, esse incremento de produtividade tem sido conseguido de várias outras maneiras, como o desenvolvimento de novas tecnologias de cultivo, o uso de fertilizantes químicos, e de agrotóxicos e mais recentemente, o desenvolvimento de espécies modificadas geneticamente, denominadas transgênicas (BARBOSA, 2004).

Mesmo com os avanços tecnológicos alcançados nas últimas décadas, é praticamente impossível prever o real impacto que os produtos químicos poderão causar ao meio ambiente em longo prazo. Isso ocorre porque, uma vez liberado para o meio, com objetivo de controlar a população de uma praga, o pesticida poderá contaminar águas, solos, ar e alimentos (ROCHA *et al.*, 2004). A detecção de contaminação ambiental por agroquímicos exige o estabelecimento de políticas ambientais severas que controlem o uso indiscriminado e abusivo destes agentes, o desenvolvimento de técnicas de descontaminação dos sítios contaminados e o emprego de técnicas alternativas de plantio (BAIRD, 2002).

Atualmente estima-se que cerca de 2,5 a 3 milhões de toneladas de agrotóxicos sejam utilizados a cada ano na agricultura, envolvendo um comércio de cerca de 20 bilhões de dólares (BARBOSA, 2004; TUTIDA e FOGAÇA, 2008). De um modo geral, o consumo desses agentes no meio rural decresce na seguinte ordem: herbicidas > inseticidas > fungicidas. Embora os herbicidas sejam mais utilizados, em geral, a toxicidade deste grupo de substâncias é inferior à dos inseticidas (WORLD HEALTH ORGANIZATION 1990; TUTIDA e FOGAÇA, 2008).

2.2. Herbicidas

Os herbicidas são substâncias ou misturas de compostos que têm como função eliminar, minimizar ou prevenir o aparecimento de ervas daninhas. As plantas daninhas

competem com as culturas de interesse por nutrientes do solo, água e luz solar, reduzindo drasticamente a produtividade agrícola, além de poder causar entupimentos em colheitadeiras, gerando grandes prejuízos (ANDEF, 2008). Assim, é essencial a utilização de herbicidas, visando uma melhor produtividade, de forma a atender a crescente demanda por alimentos. Os herbicidas podem ser classificados como: i) seletivos ou não seletivos; ii) podem ser absorvidos do solo ou da superfície foliar; iii) pode ter mecanismo de ação sistêmico ou de contato e iv) a época de aplicação pode ser no pré-plantio, na pré-emergência ou na pós-emergência (ARIAS-ESTÉVEZ et al., 2008).

A variedade de herbicidas usados representa muitas diferentes classes de interação com os componentes do solo, e em consequência, maior ou menor possibilidade de contaminação de águas superficiais e subterrâneas. Entre os principais grupos químicos de herbicidas que podem ser citados estão: benzonitrilas, cloroacetamidas, derivados da uréia, derivados de glicinas, dinitroanilinas, fenoxiácidos, triazinas e tiocarbamatos. O conhecimento das principais propriedades físico-químicas dos herbicidas é muito importante para avaliar o comportamento dos mesmos no ambiente, o que permite um uso mais racional (INOUE et al., 2003). As principais propriedades físico-químicas do herbicida relacionadas com o seu comportamento são: solubilidade em água (S), pressão de vapor (P_v), coeficiente de partição octanol-água (K_{OW}), constante de acidez (K_a) ou de basicidade (K_b), constante de Henry (H); coeficiente de sorção normalizado para o teor de carbono orgânico (K_{OC}) e tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) (OLIVEIRA, 2001; BAIRD, 2002; INOUE et al., 2003; ALMEIDA et al., 2005; RODRIGUES et al., 2005). Não apenas as características dos herbicidas são importantes no que diz respeito ao seu comportamento, como também o processo de formação dos solos, e consequentemente a sua constituição mineral e orgânica.

2.3. Processos de Formação do Solo

As rochas da litosfera, quando expostas à atmosfera, sofrem a ação direta do calor do sol, das chuvas e do crescimento de organismos, dando início a processos dos quais decorrem inúmeras modificações no aspecto físico e na composição química dos minerais conforme apresentado na Figura 1. Esse processo recebe o nome de intemperismo, fenômeno responsável pela formação do mineral semiconsolidado que dá início ao solo (LEPSCH, 2002).

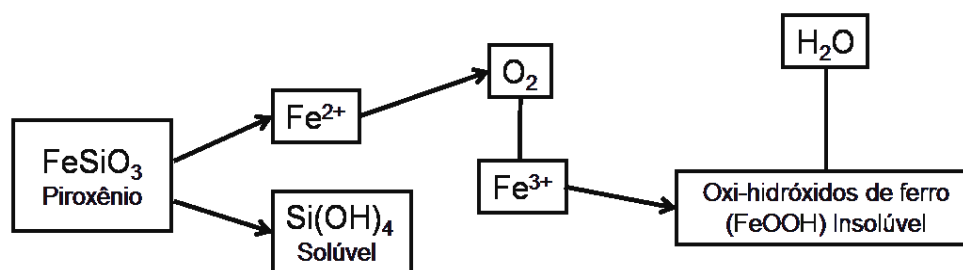


Figura 1. Exemplo de alteração de um mineral pelo intemperismo (LEPSCH, 2002).

À medida que se transforma em solo, o material vai se diferenciando em camadas, mais ou menos paralelas à superfície, chamadas de horizontes. Cada horizonte possui propriedades produzidas pelos processos pedogenéticos, inclusive distintas das camadas adjacentes. O conjunto de horizontes situados em uma seção vertical, que vai da superfície até o material de origem (que não sofreu intemperismo), é o perfil do solo. Solos diferentes possuem perfis diferentes, portanto, o perfil do solo é a unidade fundamental para seu estudo.

Os latossolos foram formados sob ação da hidrólise, em regiões de florestas quentes e úmidas. Isso determinou a perda da parte da sílica do material original, permanecendo as argilas 1:1 como a caulinita, e por último os óxidos de ferro e alumínio (LEPSCH, 2002). Com relação às propriedades químicas, são solos fortemente ácidos, com elevados teores de alumínio, devido a condições de lixiviação muito intensas, provocadas, principalmente, pelo clima úmido e chuvoso que ocorre na região (EMBRAPA, 1984).

Na região sul são comuns os solos desenvolvidos de rochas básicas (basalto), originando as “terras roxas”. Os basaltos, ou derrames basálticos são as rochas vulcânicas mais abundantes na face da Terra, e são evidenciados em todas as épocas geológicas. No Paraná, os basaltos ocupam uma superfície de cerca de $1,2 \times 10^6$ km², fazendo assim 70% da bacia do Paraná (CHOUDHURI, 1997). Devido aos seus constituintes mineralógicos principais, as rochas basálticas podem ser representadas pelos seguintes componentes: CaO, MgO, Al₂O₃, SiO₂. Os basaltos podem ser divididos em dois grupos principais: os alcalinos e os subalcalinos (toleíticos). A diferença entre eles deve-se a sua composição química, principalmente em relação ao teor de sílica. A argila é considerada a parcela ativa da fração mineral por promover fenômenos de troca de íons determinantes da fertilidade do solo e da boa nutrição vegetal (BRAGA *et al.*, 2005).

2.4. Contaminação do solo e águas por herbicidas

Os agrotóxicos, principalmente os herbicidas, apresentam uma vasta aplicabilidade, sendo empregados em grandes quantidades, o que levanta um problema especial de contaminação, devido à sua lenta degradação (SONDHIA, 2008). Os herbicidas em particular, podem apresentar longos tempos de retenção no solo, (SPADOTTO, 2002; TUTIDA e FOGAÇA, 2008) e são potenciais fontes de poluição dos aquíferos (SMITH, 1993; GISH e RAWLS, 1998;). Os solos funcionam como “filtros” biológicos ou químicos, causando a degradação biológica ou química de poluentes orgânicos, além dos processos de sorção que podem ser físicos (interações fracas) e químicos (interações fortes). Tais processos implicam em considerável redução na possibilidade de contaminação de águas subterrâneas (ANDREU e PICÓ, 2004). Entretanto, as características físico-químicas dos herbicidas, como baixa pressão de vapor, baixa a moderada solubilidade em água, e moderada sorção em componentes do solo, implicam em um alto potencial de drenagem e uma degradação lenta por hidrólise (HANCE, 1988; CASTELO-GRANDE *et al.*, 2004).

As moléculas de herbicidas que se encontram na solução do solo podem ser absorvidas pelas raízes das plantas, atuando dessa forma na destruição das mesmas. Todavia, é estimado que somente 0,1% da quantidade de agrotóxicos aplicados na agricultura atinge o alvo específico enquanto os restantes 99,9% têm potencial para se mover em diferentes compartimentos ambientais, tais como o solo, o ar e as águas superficiais e subterrâneas (COLOMBINI *et al.*, 1998). De todos os processos, a degradação possui um papel fundamental na atenuação dos níveis de herbicidas em solos e a sorção contribui na imobilização dos mesmos, estando relacionada com a dinâmica de transporte, persistência e transformação (ARIAS-ESTÉVEZ *et al.*, 2008). Além da variedade de processos envolvidos na determinação do destino ambiental de herbicidas, diferenças nas estruturas e propriedades das substâncias químicas, e nas características e condições ambientais, podem afetar esses processos. Condições meteorológicas, composição das populações de microrganismos no solo, presença ou ausência de plantas, localização do solo na topografia, e práticas de manejo dos solos podem também afetar o destino de herbicidas no ambiente. Isso torna de grande valia a realização de estudos para entender o comportamento de herbicidas em solos (ANDREU E PICÓ, 2004; SONDHIA, 2008; ARIAS-ESTÉVEZ *et al.*, 2008). Além disso, a taxa e a quantidade de água movendo na superfície e através do perfil do solo têm um grande impacto no movimento do herbicida (VIDAL E MEROTTO, 2001, BARBOSA, 2004). Isso implica que mesmo compostos com características mais hidrofóbicas, os quais teriam

uma maior afinidade com a matéria orgânica do solo, sejam encontrados em águas subterrâneas (ARIAS-ESTÉVEZ *et al.*, 2008).

Um herbicida largamente utilizado no Brasil e em outros países é a atrazina, a qual tem sido frequentemente detectada em águas superficiais e subterrâneas (ARIAS-ESTÉVEZ *et al.*, 2008, JABLONOWSKI *et al.*, 2009). Estudos voltados para a determinação de metabólitos da atrazina também vêm sendo conduzidos em solos (ANDREU e PICÓ, 2004; MAHÍA *et al.*, 2008); bem como em águas superficiais e subterrâneas, sendo que metabólitos como a desetil-atrazina e a desisopropil-atrazina, têm sido frequentemente detectados nessas matrizes (AMALRIC *et al.*, 2008; SMITH *et al.*, 2008; JABLONOWSKI *et al.*, 2009). A importância de estudos direcionados para tais metabólitos é decorrente da similar toxicidade dos mesmos com o herbicida de origem (GRAYMORE *et al.*, 2001; MAHÍA *et al.*, 2008).

Apesar da inexistência de dados sobre a contaminação de águas e solos contaminados com herbicidas da classe das triazinas no sudoeste do Paraná, considera-se que a região, por ter atividades agrícolas direcionadas principalmente às culturas de milho e soja, está sujeita a frequentes contaminações com herbicidas dessa classe, entre outras. Dados da Secretaria de Abastecimento (SEAB) de 2000 mostram que cerca de 15300 toneladas de herbicidas foram comercializadas em todo estado, das quais 643 toneladas no município de Pato Branco, com destaque para a atrazina com uso ao redor de 26% na pré e pós-emergência do plantio. (INOUE *et al.*, 2003, INOUE *et al.*, 2007).

2.5. Consumo de agrotóxicos

A “revolução verde” está relacionada com a invenção e disseminação de novas sementes e práticas agrícolas que permitiram um grande aumento na produção agrícola em países menos desenvolvidos nas décadas de 60 e 70 (SANTOS, 2006). Este modelo é baseado no uso intensivo de sementes melhoradas, fertilizantes, agrotóxicos, da mecanização e diminuição do custo de manejo. Pode-se incluir também o uso intensivo de novas tecnologias no plantio, na irrigação e na colheita. Países como Índia e o Brasil foram alguns dos beneficiados com o uso destas tecnologias. No Brasil, passou-se a desenvolver tecnologia própria, isso tanto em instituições privadas quanto governamentais (EMBRAPA, 2006). A partir da década de 90, o Brasil teve um grande desenvolvimento agrícola, passando à condição de recordista em produtividade de algumas culturas (ANDRADES e GANINI, 2007). No entanto, o uso intensivo de agrotóxicos despertou preocupação da sociedade em relação ao impacto ambiental e à saúde do homem. A produção agrícola em escala comercial está associada ao uso de agrotóxicos com o objetivo de evitar e combater pragas que geram perdas quantitativas e qualitativas. Os principais produtos utilizados são os compostos orgânicos sintéticos com

alta atividade biológica, com destaque para os inseticidas, fungicidas e herbicidas, que de modo geral são tóxicos, podendo ser cancerígenos e mutagênicos (FAY E SILVA, 2004). Ocorreu um incremento das vendas mundiais de agrotóxicos a partir de 1990 até 2008 da ordem de 53%. A Figura 2 mostra as vendas mundiais de agrotóxicos por região, América Latina, Europa, NAFTA (North America Free Trade Agreement), Ásia e o resto do mundo para o ano de 2007 (PELAEZ, 2010).

O Brasil é responsável por 84% do consumo de agrotóxicos da América Latina. A partir de 2000 o Brasil aumentou a importação de agrotóxicos, e em 2007 encontrava-se como um dos maiores importadores mundiais, atrás apenas da França, Alemanha, Canadá e Reino Unido (PELAEZ, 2010). Em 2010 o Brasil teve o maior volume de vendas de agrotóxicos da história do setor com faturamento de US\$ 7,24 bilhões, sendo 9% maior que em 2009 (SINDAG, 2012). Isso é reflexo principalmente do crescente consumo de alimentos, sendo inevitável o consumo de defensivos agrícolas, o que, entretanto pode gerar uma série de problemas ambientais.

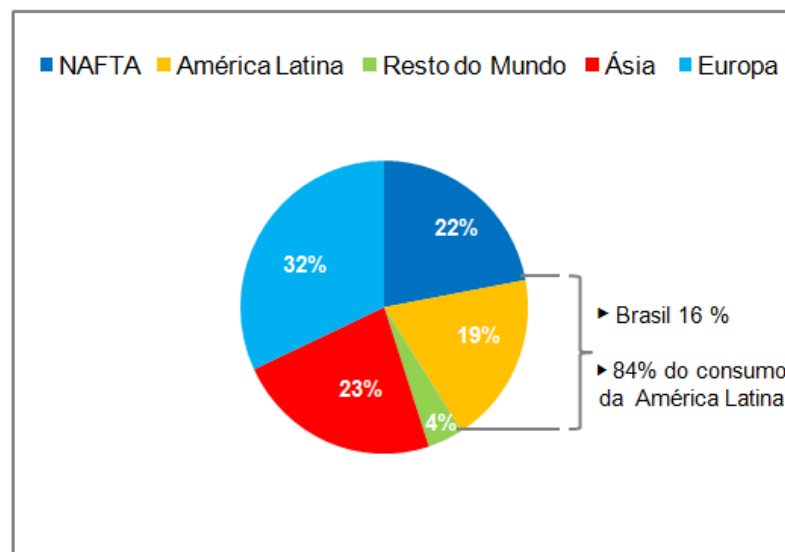


Figura 2. Vendas mundiais de agrotóxicos por região para o ano de 2007 (PELAEZ, 2010).

Os efeitos à saúde humana, a contaminação da água e do solo e o desenvolvimento de resistência das plantas daninhas aos herbicidas são alguns dos impactos negativos gerados pelo uso dos agrotóxicos. Intoxicações agudas devido ao contato com produtos altamente tóxicos podem causar problemas imediatos ou até levar o indivíduo à morte. Também ocorrem problemas crônicos, que estão associados a produtos de baixa toxicidade, em que o contato ocorre por tempo prolongado (TRAPÈ, 2003).

De uma forma geral, a contaminação da água e do solo ocorre pela utilização de práticas agrícolas inadequadas. Os herbicidas podem entrar no meio ambiente de várias

maneiras, por exemplo, atingindo as plantas ou o solo de uma determinada área. Após o contato com o solo, vários fatores determinarão seu destino.

2.6. Dinâmica dos agrotóxicos no ambiente

Os agrotóxicos podem ser classificados de acordo com o seu alvo, seu modo ou época de ação, ou sua estrutura química (ARIAS-ESTÉVES et al., 2008). O termo inclui ainda os compostos usados como reguladores de crescimento, desfolhantes, dessecantes ou agentes de prevenção de queda prematura de frutos (FAO, 2005). Em função disso, *quando são considerados apenas os pesticidas utilizados na agricultura o termo agrotóxico é o mais apropriado (BRASIL, 1989).*

Embora o uso de agrotóxicos tenha contribuído para o aumento da quantidade e, na maioria das vezes, da qualidade dos produtos agrícolas, também tem sido responsável por inúmeros efeitos indesejáveis, tais como o acúmulo de resíduos no ambiente e danos à cadeia trófica como um todo (GRAYMORE et al., 2001; HAYES et al., 2002; FAN et al., 2007). Efeitos adversos decorrentes da aplicação destes compostos poderão ser evidenciados, pois muitas vezes apenas uma pequena parte do produto aplicado alcança o alvo (PIMENTEL E LAVITAN, 1986), o restante atinge inevitavelmente, o solo, a água, o ar e/ou os organismos não-alvo. Uma vez no ambiente, alguns compostos podem persistir por longos períodos (JABLONOWSKI et al., 2009).

O solo é um dos principais destinos finais dos agrotóxicos e, ao alcançar o solo, esses compostos podem atingir os organismos alvo e manifestar os seus mecanismos de ação, ou então, podem: *i)* ser transportados no solo, em águas ou para a atmosfera via lixiviação, volatilização escoamento superficial ou deriva *ii)* sofrer transformação (decomposição, degradação), *iii)* interagir de modo reversível ou irreversível com os componentes do solo e com resíduos vegetais por processos de retenção (sorção, adsorção, absorção) e por interações entre esses processos mostrados na Figura 3, (SPADOTTO, 2009).

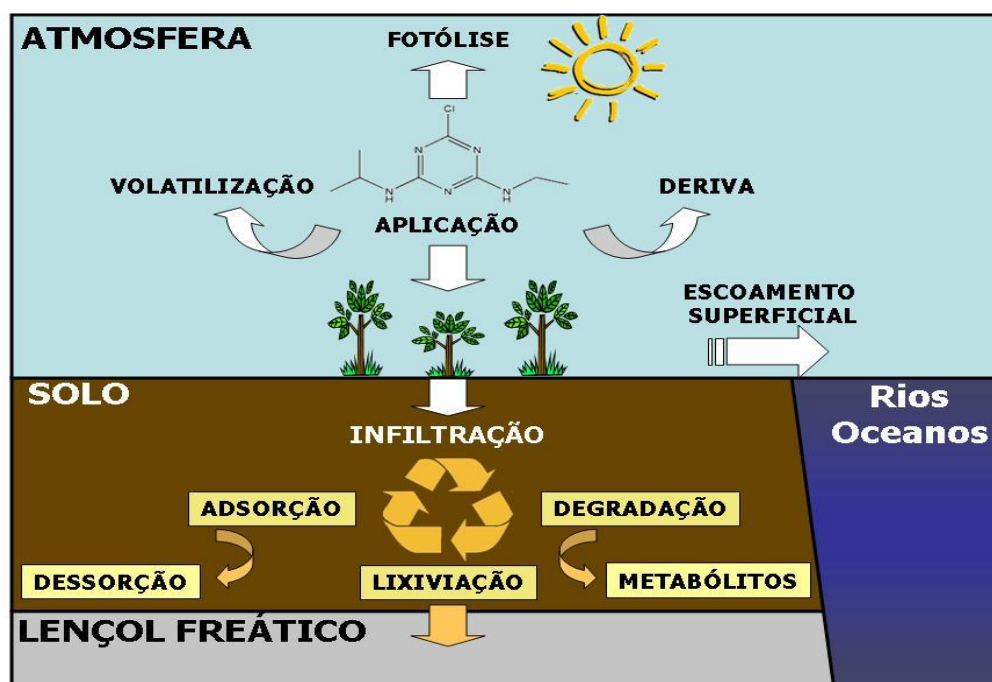


Figura 3. Representação esquemática do destino de agrotóxicos no solo após a aplicação.

2.6.1. Transporte geoquímico

O transporte de agrotóxicos no ambiente pode ocorrer por lixiviação, volatilização escoamento superficial ou deriva. A disponibilidade e o transporte desses compostos em solos são governados pelos processos de sorção, transformação e absorção radicular das moléculas, aliados às condições ambientais e às propriedades físico-químicas dos agrotóxicos e do solo (FAY E SILVA, 2004).

Em geral a lixiviação é a principal forma de transporte de herbicidas não voláteis e solúveis em água no solo. Os principais fatores determinantes da lixiviação de agrotóxicos no solo são a solubilidade e o processo de sorção da molécula, o teor de matéria orgânica, a textura e a estrutura do solo e o índice pluviométrico da região em questão (HILL *et al.*, 2000; KLEINSCHMITT, 2006).

O processo de volatilização é responsável pela passagem das moléculas do agrotóxico das superfícies do solo, da planta ou da água para a atmosfera e está relacionado à pressão de vapor do composto, à sua solubilidade e as condições ambientais, especialmente a temperatura. Dependendo do produto, as perdas por volatilização podem chegar a 90% (TAYLOR E SPENCER, 1990), sendo necessária nesses casos a sua incorporação ao solo, independentemente das condições de clima e do solo (LAVORENTI *et al.*, 2003). A elevação da temperatura e dos ventos sobre a superfície do solo intensifica a volatilização por arraste dos vapores que se formam e reduzem a sua concentração nas camadas junto ao solo. A baixa umidade na superfície

do solo favorece a interação das moléculas de herbicida com a fase sólida, reduzindo a perda para a atmosfera (SPADOTTO, 2009).

Na incorporação dos agrotóxicos ao solo as perdas por volatilização são minimizadas. No caso do plantio direto, os materiais na superfície do solo, como a palha seca das culturas anteriores interceptam o agrotóxico, deixando-os mais susceptível à volatilização. Isto pode ser minimizado com formulação que aumente a afinidade pelos resíduos de vegetais (LOCKE E BRYSON, 1997). Também menores temperaturas e maior umidade observada em áreas com resíduos de palha podem minimizar as perdas por volatilização. Wienhold e Gish (1994) observaram que as perdas por volatilização foram inicialmente elevadas no plantio direto, entretanto a perda cumulativa durante 35 dias foi a metade da observada no plantio convencional.

A movimentação do agrotóxico ao longo da superfície do solo, devido ao escoamento da água da chuva ou até mesmo pelo vento, até a superfície das águas dos rios, lagos e terrenos de menor declividade, é conhecido como escoamento superficial ou “runoff”. Perdas de herbicidas devido à processos de erosão acontecem com água e/ou sedimentos que escoam superficialmente durante o processo erosivo, e também são influenciadas pelas propriedades do solo, clima e herbicidas (RIZZARDI *et al.*, 2004).

Dentre as variáveis que mais influenciam no processo geral de escoamento superficial de um determinado agrotóxico no solo estão: *i*) o grau de umidade do solo durante a aplicação, pois em solos muito úmidos ou saturados qualquer nova precipitação pode ocasionar escoamento alterando a concentração do produto; *ii*) tipo de solo, que é um fator determinante para o escoamento de água; *iii*) características químicas do herbicida, sendo que se o herbicida for polar, ele terá maior facilidade para dissolver na água; *iv*) presença de cobertura do solo, pois o mesmo influencia no escoamento superficial; e *v*) declividade do solo (SPADOTTO, 2009). O transporte dos agrotóxicos por escoamento superficial não é tão previsível comparado à lixiviação, pois é muito dependente da forma de aplicação, das condições climáticas e da geomorfologia. São importantes no processo de “runoff” as características dos agrotóxicos como o coeficiente de distribuição (K_d) ou o coeficiente de distribuição relativo ao teor de carbono orgânico do solo (K_{OC}) (SCHUZ, 2001).

O processo de deriva é definido como o deslocamento físico de um herbicida na forma de partículas ou gotas do local alvo, durante a aplicação. Na aplicação dos herbicidas pode ocorrer a formação de suspensão de partículas muito pequenas nas camadas que ficam acima das plantas, ou do solo, que logo pode provocar o deslocamento físico do herbicida, resultando na contaminação de culturas adjacentes e na redução do destino do produto no alvo (RIZZARDI, *et al.*, 2004). A deriva aumenta com a elevação na altura de aplicação do herbicida, com a redução no tamanho da gota

e com o aumento da velocidade do vento. A diminuição do diâmetro da gota aumenta a resistência oferecida pelo ar, devido à redução do peso, resulta em menor velocidade de deslocamento da gota (RIZZARDI, *et al.*, 2004; SPADOTTO, 2009).

A forma de manejo do solo interfere nas perdas de agrotóxicos por erosão, por influenciar na estrutura e cobertura do solo com palha. A palha pode diminuir o contato do herbicida com o solo no processo de aplicação, aumentando a concentração de herbicida perdido por escoamento superficial caso haja fraca sorção à palha (GAYNOR *et al.*, 1992). Em comparação ao plantio convencional, o plantio direto diminui as perdas de solo e de agrotóxicos por erosão, e, conseqüentemente, diminui o transporte de agrotóxicos sorvidos à sedimentos (ZHANG *et al.*, 1997).

2.6.2. Transformação de agrotóxicos

A transformação ou degradação de um agrotóxico no solo é referente à alteração total ou parcial de sua estrutura molecular. Quando o composto é transformado completamente em CO₂, água e íons minerais, o processo é chamado mineralização e, quando a transformação é incompleta originando produtos de degradação, usa-se o termo degradação ou metabolização (PRATA *et al.*, 2003). Os produtos de degradação geralmente apresentam toxicidade menor que o composto original, embora algumas vezes os produtos formados possam conferir efeito tóxico similar ou até mesmo maior (KRUGER *et al.*, 1997).

A transformação pode ocorrer por meios bióticos ou abióticos. Entretanto, no caso dos agrotóxicos a transformação abiótica apresenta menor importância, sendo caracterizada, principalmente, pela fotodegradação e pela transformação química (PRATA *et al.*, 2003). Já a transformação biótica ou biodegradação é considerada a principal forma de degradação de agrotóxicos no solo.

A temperatura é uma variável ambiental importante para a biodegradação especialmente em virtude do seu efeito na atividade microbiana. A degradação do herbicida atrazina em solos na região do Colorado e Mississipi (EUA) foi de 2 a 4 vezes menor sob temperatura de 10 °C em comparação à incubação a 20 °C (KRUTZ *et al.*, 2008).

É possível observar fotólise da estrutura molecular de um pesticida na superfície do solo ou folha de uma planta quando ocorre a ação da luz. Geralmente, a luz apresenta um papel de catalisador de reações químicas como a hidrólise, oxidação, redução, e os produtos da transformação resultantes destas reações são algumas vezes os mesmos que são encontrados em decorrência dos processos enzimáticos. É muito difícil diferenciar a origem dos processos de transformação no solo (se abiótica ou enzimática). Após a aplicação, os pesticidas permanecem na superfície das plantas ou na camada

superior do solo, onde ficam expostos à radiação solar (PIERZYNSKI *et al.*, 1994). O efeito de energia radiante, com comprimento de onda entre 290 e 450 nm, causa sensibilização fotoquímica e promoção da decomposição de muitos pesticidas, principalmente na superfície da folha (HUGUE *et al.*, 2002).

Solos que receberam aplicações anuais ou bienais de atrazina apresentaram eficiência de controle das plantas invasoras e persistência em torno de 50% menor do que solos sem histórico de aplicação do herbicida (KRUTZ *et al.*, 2007). Esse fenômeno é conhecido como degradação acelerada e sua ocorrência tem sido observada em estudos realizados com diversos agrotóxicos em solos de todo o mundo, de acordo com dados compilados por Arbeli e Fuentes (2007). No Brasil existem poucos relatos sobre a ocorrência desse fenômeno, tendo sido reportado apenas para alguns produtos como glifosato (ARAÚJO *et al.* 2003) e diuron (DELLAMATRICE E MONTEIRO, 2004).

2.6.3. Retenção de agrotóxicos

A sorção é um dos principais mecanismos dissipativos dos agrotóxicos no ambiente, e representa a retenção de um soluto, íon ou molécula, pela matriz do solo e sua intensidade é variável entre os tipos de solo e de molécula (OLIVEIRA JR. *et al.*, 2001; ARANTES *et al.*, 2006; DICK *et al.*, 2010).

Em geral, o principal sorvente de agrotóxicos é a matéria orgânica (SPONGBERG E GANLIANG, 2000; OLIVEIRA JR. *et al.*, 2001; SPARK E SWIFT, 2002; COQUET, 2003; DICK *et al.*, 2010). Em alguns casos, como por exemplo, para o glifosato, a sorção está relacionada principalmente à fração mineral do solo, sendo que a matéria orgânica desempenha um papel secundário (PRATA, 2003).

A sorção é um processo determinante para a degradação, transporte, eficiência agronômica e, conseqüentemente, contaminação ambiental por agrotóxicos. Em geral, compostos com maior afinidade de sorção pelos constituintes do solo apresentam maior persistência (DYSON *et al.*, 2002), menor potencial de lixiviação e escoamento superficial (FERRI *et al.*, 2003) e menor eficiência agronômica (RODRIGUES *et al.*, 2000).

Além do seu comportamento individual no ambiente, é importante a análise do destino ambiental de agrotóxicos e de outros produtos utilizados na agricultura, tais como os adjuvantes, de forma conjunta. Isto se justifica, pois é uma prática comum a associação entre agrotóxicos e adjuvantes, porque estes produtos interagem entre si, o que pode modificar ou alterar seu comportamento no ambiente. Por isso, os estudos de comportamento e destino ambiental dos agrotóxicos devem aproximar-se da realidade do campo. A utilização indiscriminada de agrotóxicos pode modificar a flora infestante de uma determinada área, através de um processo selecionador de espécies tolerantes ou de populações resistentes, que constitui um efeito colateral do uso de herbicidas. A

resistência de plantas daninhas aos herbicidas é definida como a característica que uma planta herda para sobreviver e se reproduzir após a exposição a uma determinada dose de um composto químico normalmente letal à espécie (VIDAL e MEROTTO JR., 2001).

Devido à larga escala do uso de herbicidas, atualmente tem sido investigadas novas estratégias para diminuir riscos e danos ambientais provocados pelos mesmos. A avaliação do risco/benefício define se um determinado herbicida provocará dano no ambiente em que atua. Este dano pode ser medido pela avaliação do ambiente antes, durante e após a utilização do produto. Os processos de degradação e transporte podem transformar o herbicida em vários produtos de degradação, definindo assim seu comportamento no ambiente (GUIMARÃES, 1987).

Para determinar os danos ambientais provocados por um agrotóxico no solo, deve-se conhecer o destino final do mesmo nos diferentes compartimentos ambientais. Nos últimos 30 anos a atrazina têm sido o herbicida mais utilizado no controle de plantas daninhas da cultura do milho, sorgo, cana-de-açúcar e abacaxi (ÁVILA *et al.*, 2009). Investigar o comportamento da atrazina no solo é de grande interesse, devido às possibilidades de contaminação do ambiente e com o intuito de melhorar a sua utilização como herbicida.

A atrazina está entre os diferentes agrotóxicos potencialmente impactantes do ambiente. Há inúmeros relatos de casos de contaminação de lençóis freáticos pelo herbicida atrazina, principalmente na América do Norte e Europa (ÁVILA, 2009; STACKELBERG *et al.*, 2012). No Brasil também são relatados na literatura casos de contaminação de águas superficiais e subterrâneas com este herbicida (PESSOA *et al.*, 2003; AQUINO *et al.*, 2009).

2.7. Controle das plantas daninhas na cultura de milho

O milho pertence à família Poaceae. É taxonomicamente identificado como *Zea mays* L. *spp mays*. É muito eficiente no que diz respeito ao armazenamento de energia e possui alta capacidade de reprodução (MAGALHÃES *et al.*, 2002).

A produção de milho no Brasil tem grande importância econômica, social e geográfica, sendo uma atividade bem difundida, com presença em todos os estados brasileiros. A maior produção brasileira de milho ocorre nos estados do Sul, correspondendo entre 44% e 54% do total brasileiro (TESTA e SILVESTRO, 2010).

A interferência de plantas daninhas na cultura do milho pode provocar a redução do seu desenvolvimento e rendimento de grãos, podendo inviabilizar economicamente a lavoura (BALBINOT JR. *et al.*, 2009). Para Pitelli *et al.* (2002), as perdas no rendimento do milho provocadas pela presença de plantas daninhas podem variar de 13% a 88%. Estima-se que na produção das culturas no Brasil seja da ordem de 20 a 30%, podendo

chegar até 90% em casos extremos. Para minimizar essas perdas, na maioria dos casos tem sido usado o controle químico (BIANCHI, 1998).

Dentre as espécies daninhas infestantes da cultura do milho merecem destaque o *Amaranthus* spp. (caruru), *Bidens pilosa* (picão-preto), *Ipomea* spp. (cordas-de-viola), *Portulaca oleracea* (beldroega), *Acanthospermum hispidum* (carrapicho-de-carneiro), *Euphorbia heterophylla* (leiteiro), *Sida rhombifolia* (guanxuma), *Brachiaria plantaginea* (papuã) (KARAM *et al.*, 2006).

Para que o manejo de plantas daninhas na cultura do milho seja realizado de forma racional, com baixo custo e alta eficiência, é importante conhecer fundamentos ecofisiológicos da cultura e da comunidade de plantas daninhas, além da densidade e tempo de ocupação da área. É necessário utilizar os conhecimentos de formulação e execução de estratégias de manejo que sejam eficientes, de baixo custo, e que ao mesmo tempo também impliquem em baixo impacto ambiental.

Dentre as formas de manejo que podem ser adotadas na cultura do milho destacam-se os manejos preventivo, cultural, mecânico, biológico e químico. Devido à rapidez, facilidade de aplicação, escassez de mão-de-obra e relação custo/benefício, o método químico é o mais utilizado para o controle de plantas daninhas. Dentre os ingredientes ativos a atrazina é o herbicida mais utilizado no controle de plantas daninhas na cultura do milho (BALBINOT JR. E TREZZI, 2010).

2.8. Características e dinâmica do herbicida atrazina em solos

A atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) é muito utilizada nas culturas de milho e cana-de-açúcar (ÁVILA *et al.*, 2009), sendo empregada também em culturas como abacaxi, pinus, seringueira, sisal e sorgo (BRASIL, 2012).

A atrazina (AT) apresenta na sua estrutura química um anel aromático hexamérico, simétrico, constituído por três átomos de carbono e três átomos de nitrogênio em posições alternadas (Figura 4) (CORREIA *et al.*, 2007). Além da solubilidade em água, a atrazina é também solúvel em alguns solventes orgânicos como éter, acetona, benzeno, clorofórmio, etanol e acetato de etila, sendo um composto polar fracamente básico.

Segundo Steinheimer, (1993) as solubilidades da AT, e dos seus principais produtos de degradação desetil-atrazina (DEA), desisopropil-atrazina (DIA) e hidroxiatrazina (HA) são, respectivamente: 33, 3200, 650 e 7 mg L⁻¹, respectivamente, em água destilada e temperatura ambiente. A DEA é o composto detectado com maior frequência em amostras de água, devido à facilidade de degradação microbiana da atrazina, e sua alta solubilidade em meio aquoso (TOWNSEND E YOUNG, 2000; STACKELBERG *et al.*, 2012).

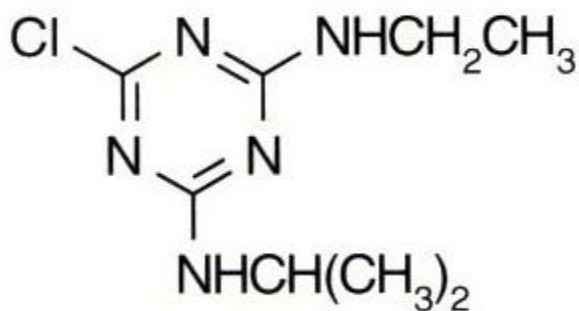


Figura 4. Estrutura química da atrazina (BRASIL, 2012).

A atrazina está disponível comercialmente na forma de suspensão concentrada de 500 g L⁻¹ (50% m/v AT + 50% m/v de ingredientes inertes) ou na forma de grânulos em dispersão em água com 880 g AT kg⁻¹ (88% m/m de AT + 12% m/m de inertes). Esta última forma tem sido preferida pelos agricultores uma vez que diminui o volume de embalagens, facilitando o descarte correto das mesmas. Na Tabela 1 constam as principais propriedades físico-químicas do herbicida AT, que determinam em parte o comportamento da mesma no ambiente.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do herbicida AT (VIDAL E MEROTTO JR., 2001)

Nome	M.M. ⁽¹⁾ (g mol ⁻¹)	P Vapor ^o (mPa) a 20 C	S (H ₂ O) ⁽²⁾ (mg L ⁻¹) a 20-25 C	pK _a ⁽³⁾ 21 C	P.F. (C)	log K _{ow} ⁽⁴⁾	K _{oc} ⁽⁵⁾
Atrazina	215,69	0,04	33	1,7	175-177	2,68	100

⁽¹⁾ massa molar; ⁽²⁾ solubilidade em água; ⁽³⁾ constante de dissociação; ⁽⁴⁾ coeficiente de partição octanol:água; ⁽⁵⁾ coeficiente de partição de carbono orgânico.

A AT é um herbicida seletivo recomendado para o controle de diversas plantas daninhas (BRASIL, 2012), na pré e pós-emergência precoce e inicial, nas culturas de milho, cana-de-açúcar e sorgo. A seletividade dos produtos ocorre através de mecanismos fisiológicos, isto é, particularmente nas plantas de milho que conseguem metabolizar a AT. Esse herbicida é caracterizado pela sua ação específica sobre as espécies de folhas largas anuais (latifolicida), destacando-se entre elas, algumas espécies de difícil controle na pré-emergência, sendo que sua ação gramícida geralmente é moderada. (ANDREI *et al.*, 1999).

A AT, quando aplicada nas doses recomendadas é altamente seletiva à cultura de milho, sem restrição a qualquer híbrido (LOPEZ-OVEJERO *et al.*, 2003). O ingrediente ativo da AT aplicado na pré-emergência é absorvido pelas plantas através das raízes (após germinação) e é translocado via xilema até as folhas (cloroplasto das folhas) provocando a inibição da fotossíntese, cujos sintomas se manifestam através da clorose, necrose e morte das plantas infestantes. Quando o produto é aplicado na pós-

emergência das plantas infestantes, este é absorvido através das folhas, onde penetra rapidamente nos cloroplastos e neste caso atua por contato e praticamente não sofre nenhuma movimentação dentro da planta. As doses recomendadas de AT variam de 2,0 a 3,5 kg ha⁻¹ de produto comercial contendo 88% (m/m) de AT. O produto pode ser aplicado com pulverizadores costais, manual ou pressurizado, e pulverizadores tratorizados, adaptados com barras, com volume de calda variando de 250 a 400 litros ha⁻¹. Se a aplicação seguir a recomendação, normalmente uma aplicação é suficiente para atender as necessidades da cultura. A área destinada ao plantio deve apresentar condições de pré-emergência das plantas infestantes, após as operações de manejo e dessecação das plantas daninhas ou das culturas de inverno, cujas condições são básicas para o plantio e aplicação do herbicida. No plantio direto, a AT é aplicada sempre na presença de material orgânico seco existente na superfície do solo. Este pode ser proveniente da palhada resultante da colheita de culturas de inverno como trigo, cevada, centeio e outras; de culturas de inverno dessecadas como aveia, azevém, ervilhaca, tremoço e outras; e de plantas daninhas dessecadas na área de pesquisa. O solo deve estar úmido durante a aplicação da AT e a ocorrência de chuvas normais após a aplicação, ou a irrigação da área tratada com estes herbicidas promove o carreamento do herbicida retido na palhada para o solo, assegurando boa atividade de controle das plantas daninhas. Nos tratamentos pós-emergentes devem-se adicionar adjuvantes (substâncias adicionadas à formulação herbicida ou à calda herbicida para aumentar a eficiência do produto) para obter melhor efeito pós-emergente, aumentando também o espectro de controle de plantas infestantes (ANDREI *et al.*, 1999).

A atrazina pode ser considerada moderadamente persistente, sendo que aspectos relativos com a persistência da AT no solo são de grande importância, e estão intrinsecamente relacionados à processos de sorção, degradação e lixiviação, entre outros, que por sua vez podem influenciar os efeitos tóxicos desse herbicida ao meio ambiente e aos seres humanos. De acordo com Krovac (1986), em solos com menores valores de pH, há uma maior propensão da protonação da molécula de atrazina ($pK_a = 1,7$) e, conseqüentemente, aumentam a sua sorção aos colóides do solo, que apresentam cargas negativas, diminuindo consideravelmente a sua velocidade de degradação.

2.8.1. Sorção

A matéria orgânica do solo consiste de resíduos vegetais, animais e organismos vivos e mortos, sendo que solos minerais contêm menos que 20% de matéria orgânica, sendo esse parâmetro considerado um eficiente indicador para discriminar a qualidade do solo induzida por sistemas de manejo (CONCEIÇÃO *et al.*, 2005). A matéria orgânica é

denominada "a vida do solo" devido a sua importância para as propriedades químicas, físicas e biológicas do mesmo, melhorando a estrutura física do solo (aeração, capacidade de retenção de umidade, agregação, etc), é fonte de alta capacidade de troca de cátions, complexa íons metálicos, diminui a toxicidade provocada pelo alumínio, influencia no poder tamponante do solo, controla a solubilidade de vários íons, principalmente de Mn^{2+} , diminui a fixação de fósforo e influencia o número, tipo e atividade dos microrganismos do solo, dentre outras propriedades (FONTANA *et al.*, 2005). Todas essas características são possíveis principalmente em decorrência das substâncias húmicas, ricas em grupos funcionais carboxílicos e fenólicos, atuarem de forma efetiva em processos de sorção de compostos orgânicos como herbicidas (STEVENSON, 1994; CELANO *et al.*, 2008).

A eficácia e a reatividade da AT são determinadas por vários fatores, como a sorção e degradação do herbicida no solo, que agem sobre a seletividade específica do herbicida (JAVARONI *et al.*, 1999). Para o caso da AT, herbicida de solubilidade moderada em água, a recomendação da dose de aplicação é baseada no teor de matéria orgânica do solo, que é seu principal sorvente (ÁVILA, 2009). O processo de sorção da AT em solos é mais pronunciado a medida que ocorre a diminuição do pH, bem como com o aumento do teor de matéria orgânica (ARCHANGELO *et al.*, 2005). Segundo o trabalho de Krahenbuhl (2005), a AT e a DEA apresentam maior afinidade com os horizontes mais ricos em matéria orgânica, enquanto que nos horizontes mais profundos, mais pobres em matéria orgânica, a adsorção da AT foi desprezível e a DEA está presente, porém em quantidades pequenas. As substâncias húmicas são provavelmente o principal sítio de sorção da AT no solo, sendo que o ácido húmico é responsável por 70% da capacidade de sorção da AT (TRAGHETTA, 1996).

A relação entre a atividade microbiana e o tipo de solo com a degradação e a dessorção da AT em solo foi investigada por Kleinschmitt (2006), concluindo que a atividade microbiana não foi afetada pela aplicação do herbicida, sendo favorecida pelo maior teor de matéria orgânica nos solos. Aproximadamente 70% da quantidade aplicada do herbicida ficou sorvida ao solo e a variação do teor de carbono explicou parcialmente a variação da taxa de degradação de atrazina. A sorção de atrazina em solo tropical foi avaliada por Correia *et al.* (2007), sendo que nesse experimento foram avaliados os sistemas de plantio convencional, sistema de plantio direto e sistema natural. Foi concluído que a baixa capacidade de sorção está relacionada à textura arenosa do solo e à presença de minerais altamente intemperizados com baixa superfície específica e capacidade de troca catiônica. Na condução de um experimento de sorção e dessorção de atrazina em sistemas de plantio direto e convencional em solo de clima tropical, a quantidade sorvida foi em torno de 43% para ambos os sistemas de cultivo

(PRATA *et al.*, 2003), sendo constatado um processo de dessorção de 91% da atrazina inicialmente sorvida, indicativo de que ocorreu uma pequena conservação de suas propriedades. Isto prova que a sorção da atrazina não é completamente reversível, e ainda necessita de menor energia comparada a dessorção.

A disponibilidade da atrazina e/ou seus produtos de degradação para os corpos hídricos, plantas e microrganismos, está diretamente relacionada à sua sorção e persistência no solo. Nesses solos uma menor disponibilidade dos resíduos de atrazina é esperada e, conseqüentemente, menor probabilidade de contaminação de águas e solos de áreas adjacentes. Os possíveis mecanismos envolvidos na interação entre herbicidas de baixa solubilidade em água, como a atrazina, e os constituintes do solo (Figura 5), são ligações de hidrogênio, as forças de van der Waals e as interações hidrofóbicas.

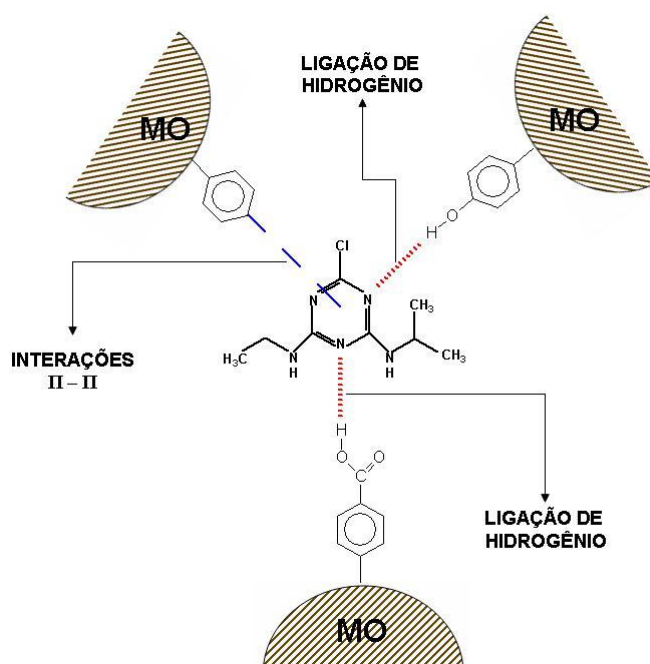


Figura 5. Interações entre a atrazina e substâncias húmicas do solo (PANSHIN *et al.*, 2000).

Em geral, solos com maior teor de matéria orgânica e com histórico de aplicação de atrazina apresentam, respectivamente, maior sorção e menor tempo de meia vida do composto (OLIVEIRA *et al.*, 2001; OLIVEIRA JR. *et al.*, 2001; SPARK E SWIFT, 2002; COQUET, 2003; KRUTZ *et al.*, 2008).

Ligações de hidrogênio são interações relativamente fracas, no entanto são muito importantes tanto em minerais como em substâncias húmicas devido a seu efeito aditivo (WELHOUSE E BLEAM, 1992). Este é um dos principais mecanismos de interação entre AT e substâncias húmicas do solo (MARTIN-NETO *et al.*, 2001). Senesi *et al.* (1992), conduziu estudos de interação de AT com ácidos húmico e fúlvico empregando espectroscopia na região do infravermelho, tendo sido verificada uma variação na região próxima a 1250 cm^{-1} , indicando uma possível ocorrência de ligação de H entre OH

alcoólico dos ácidos húmicos com grupos aminas ou átomos de N do anel da AT. De acordo com os autores, estes estudos confirmaram a importância de ligações de hidrogênio na interação entre a AT e substâncias húmicas.

As forças de van der Waals são o tipo de interação física mais importante envolvendo moléculas sem dipolo permanente, devido a um sincronismo no movimento eletrônico, expressando a atração elétron-núcleo. Essa força é extremamente fraca, ocorrendo em moléculas grandes de herbicidas com elevada massa molar (SCHWARZENBACH *et al.*, 1993). A interação hidrofóbica é considerada um importante mecanismo de sorção da AT em superfícies de substâncias húmicas (MARTIN-NETO *et al.*, 2002), onde a sorção ocorre entre os grupamentos alquilamina e o anel da AT com cadeias alifáticas (hidrofóbicas) das substâncias húmicas do solo (STEVENSON, 1994).

O mecanismo de transferência de carga é específico para o processo de sorção da AT em ácido húmico (PICCOLO *et al.*, 1998). A AT quando protonada pode ser sorvida em ácido húmico ou nos grupos hidroxil desprotonados dos minerais de carga variável através de transferência de prótons (SENESI *et al.*, 1992). Este mecanismo é uma importante forma de sorção da AT no solo, devido à forte interação (quimisorção), e também à grande influência nos processos de transporte, degradação e persistência de AT no solo (STEVENSON, 1994; WANG *et al.*, 1990).

Além do teor de matéria orgânica, a composição química e estrutural pode influenciar o processo de retenção da AT (PICCOLO *et al.*, 1998). No entanto, em relação à especificidade dos grupos funcionais da matéria orgânica pela AT, os resultados têm sido divergentes. Enquanto alguns trabalhos evidenciaram que a maior sorção de AT ocorreu em solos cuja matéria orgânica possuía predominância de grupos alifáticos e menor proporção de grupamentos carboxílicos (PICCOLO *et al.*, 1998; DICK *et al.*, 2010), outros estudos mostraram a importância dos grupos aromáticos no processo (MARTIN-NETO *et al.*, 2002).

O plantio direto, largamente empregado na lavoura de milho no Paraná, promove acúmulo de matéria orgânica nas camadas superficiais e de palha na cobertura. Estes componentes, devido a sua estrutura orgânica interagem com as triazinas afetando a sua eficiência agrônômica e seus processos de dissipação. Os estudos sobre a dinâmica de herbicidas em solo, enfocando as reações de interação entre os componentes, são geralmente realizados em laboratório, sendo praticamente inexistentes investigações de médio e longo prazo no campo. Considerando que as condições climáticas e de solo no campo são dificilmente reproduzidas em laboratório, estudos realizados em área de lavoura podem contribuir de forma relevante para a avaliação da dinâmica de herbicidas no ambiente.

2.8.2. Degradação

As principais vias de degradação das triazinas ocorrem no solo (NIKAGAMA e ANDRÉA, 2000). A degradação da AT ocorre nos solos pela via química ou biológica. No final do processo de hidrólise da atrazina, há a formação do metabólito hidróxi-atrazina (HA). Por outro lado, o processo de dealquilação resulta na formação da desetil-atrazina (DEA), deisopropil-atrazina (DIA), desetilhidróxi-atrazina (DEHA) e deisopropilhidróxi-atrazina (DIHA), conforme Figura 6, os quais podem ser utilizados por microrganismos como fonte de energia.

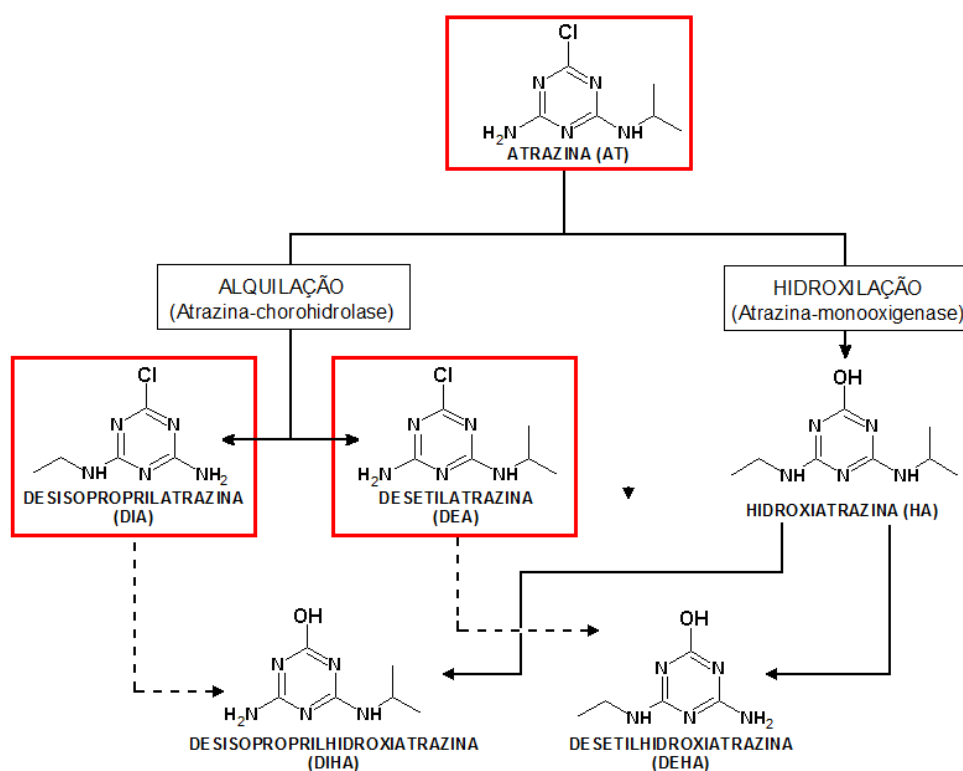


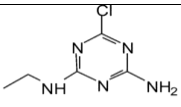
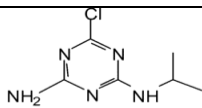
Figura 6. Degradação da AT e formação dos metabólitos DIA, DEA e HA (PANSHIN *et al.*, 2000).

Após reações de hidrólise e dealquilação, ocorre a deaminação, que resulta na formação do ácido cianúrico, que em seguida é convertido à biureto, que finalmente resultará na formação e uréia (GHOSH e PHILIP, 2006). A rota de degradação mais significativa da AT nos solos é por via biológica, na qual ocorre a descloração, desalquilação e posteriormente a quebra do anel, sendo o processo de N-dealquilação a primeira reação da rota de degradação, com a remoção do grupo etil seguido da remoção do grupo do isopropil (RADOSEVICH *et al.*, 1995). Segundo Hayes *et al.*, (2002), alguns microrganismos são capazes de detoxificar a atrazina através de duas reações a N-dealquilação ou dehalogenação, utilizando como fonte de energia o nitrogênio do anel triazínico. Alguns microrganismos que promovem a degradação da atrazina são os

fungos *Aspergillus fumigatus* e *Rhizopus stolonifer* e bactérias do gênero *Rhodococcus*, *Nocardia*, *Bacillus* e *Pseudomonas* (VIDAL e FLECK, 1997; VIDAL e MEROTTO JR., 2001; UETA et al., 2004), além da *Agrobacterium* e *Klebsiella* (MA e SELIM, 1996).

Os metabólitos DEA e DIA (Tabela 2) são produtos originados da degradação biológica da atrazina, e possuem maior mobilidade que a AT (MA e SELIM, 1996). Dentre os produtos de degradação da AT, a DEA tem potencial similar a AT de toxicidade aos animais e ao homem, enquanto que a hidróxi-atrazina (HA) não apresenta riscos (ÁVILA, 2009).

Tabela 2. Propriedades físico-químicas dos metabólitos DEA e DIA (LOOS, R., NIESSNER, R., 1999; MARTÍNEZ-CARABIAS *et al.*, 2006).

Estrutura	Nome	Massa Molar ⁽¹⁾ (g mol ⁻¹)	Solubilidade ⁽²⁾ (mg L ⁻¹)	Log K _{ow} ⁽³⁾	pK _a ⁽⁴⁾
	Desetil-atrazina	187,63	3200	1,52	1,3 -1,7
	Desisopropil-atrazina	173,61	650	1,13	1,3 -1,6

⁽¹⁾ massa molar; ⁽²⁾ solubilidade em água; ⁽³⁾ coeficiente de partição octanol:água; ⁽⁴⁾ constante de dissociação .

Em um trabalho direcionado para a avaliação da mineralização da AT em superfície e subsuperfície de solos com prévias aplicações da AT, os resultados demonstraram que os microrganismos responsáveis pela mineralização do herbicida ficam distribuídos na superfície e na subsuperfície, o que é um indicativo que o uso frequente do herbicida aumenta a mineralização na região da subsuperfície sendo considerado um mecanismo natural de biorremediação (HANG *et al.*, 2007).

Novas estratégias estão sendo estudadas para diminuir os problemas relacionados à contaminação dos solos. Neste sentido, a utilização da cama de aviário aplicada como forma de adubação no solo antes da aplicação dos herbicidas, auxiliou no processo de biodegradação. A taxa de remoção da AT foi duas vezes mais rápida comparada ao solo sem a aplicação do adubo (GUPTA e BAUMMER, 1996). A AT presente no ambiente aquático pode alterar a estrutura e a função das comunidades aquáticas, demonstrando seu efeito tóxico a algas, plantas aquáticas, peixes e mamíferos. A investigação por microrganismos capazes de degradar a AT é fundamental para o desenvolvimento da biorremediação, que pode ser utilizada para minimizar ou até solucionar problemas decorridos do uso inadequado do herbicida (SENE *et al.*, 2010).

2.8.3. Lixiviação

Dois processos distintos e diferentes estão envolvidos no movimento da AT: transporte lento através do movimento na matriz do solo e o transporte rápido através de macroporos. O primeiro é o processo controlado pela cinética de sorção e reações de degradação, ao passo que o segundo ocorre a partir do fluxo preferencial através de poros grandes (MA e SELIM, 1996). A lixiviação excessiva pode contribuir para o herbicida ser arrastado até o lençol freático, acarretando contaminações indesejáveis, como por exemplo, a AT e o alacloro que são frequentemente detectados em amostras de águas subterrâneas nos Estados Unidos e Europa (ÁVILA et al., 2009). As perdas de AT pelo processo de lixiviação variaram de 4 a 11% em um argissolo sob condições de clima tropical úmido (CORREIA e LANGENBACH, 2006), sendo esta variação atribuída ao fluxo preferencial causado pelas fissuras no solo. A textura arenosa e o baixo teor de matéria orgânica podem ser os responsáveis pela diminuição da capacidade de retenção de água, o que acelera a lixiviação de AT pela solução do solo (BONFLEUR, 2010).

Solos submetidos ao plantio direto possuem maior quantidade de cobertura morta depositada em sua superfície e esta cobertura (palha) funciona como uma barreira de retenção de herbicidas, reduzindo a quantidade lixiviada (FORNAROLLI *et al.*, 1998; LANGENBACH *et al.*, 2001). Além disso, o aumento do teor de matéria orgânica promove gradativamente a melhoria dos solos em relação à estrutura de agregados, como reflexo sobre o volume de poros e sua tortuosidade e continuidade, com isso o transporte dos agrotóxicos pode ser facilitado pela formação dos canais de fluxo preferenciais. Esses canais podem ser influenciados pela presença de canais verdadeiros, largos e contínuos no perfil do solo, os quais podem ser formados pela atividade de organismos como minhocas, cupins, ou até pelo crescimento de raízes de diferentes tamanhos, que após a morte, deixam espaços tanto em direção vertical como lateral. Esses canais facilitam o processo de lixiviação, além de levar os agrotóxicos a profundidades muito maiores que o normal (CORREIA *et al.*, 2010).

No Brasil, vários trabalhos são direcionados para a avaliação da lixiviação da AT sob diferentes condições. A avaliação do potencial de contaminação pela presença do herbicida AT foi investigada em solo Gleissolo Melânico TB distrófico, em uma área cultivada com milho por 11 anos. Na água coletada do lençol freático e em todas as camadas do solo foi detectada AT (AQUINO *et al.*, 2009). A avaliação de um Latossolo Vermelho distroférico sob diferentes condições de manejo: (plantio direto, sistema de plantio convencional, mata e solo subsuperficial) foi conduzida por Correia *et al.*, (2010) que concluíram que a condutividade é dez vezes maior no plantio direto e sistema natural comparado ao sistema convencional e solo subsuperficial. Isso sugere que o processo de

advecção ocorre predominantemente através dos macroporos por fluxo preferencial, que são destruídos na aração do plantio convencional. Dessa forma, a condição de fluxo contínuo, devido à ocorrência de fortes chuvas, faz com que a lixiviação em plantio direto seja maior que em plantio convencional, contrariando dados da literatura em experimentos de campo com chuvas intermitentes, os quais mostraram menor lixiviação em plantio direto comparado ao plantio convencional. Foi investigado também o comportamento do herbicida AT e alacloro aplicados em solo preparado para a cultura da cana-de-açúcar, utilizando coletas superficiais e subsuperficiais de solo da região de São Carlos–SP. A partir de diferentes formas de extração do herbicida, os autores concluíram que as formas de extração utilizadas foram eficientes e que os herbicidas não foram detectados em profundidade de 20 cm (JAVARONI *et al.*, 1999). Para verificar a sorção, a dessorção e o potencial de lixiviação da AT em diversos tipos de solos foram coletadas amostras até uma profundidade de 120 cm, sendo demonstrado pelos resultados obtidos que a atrazina foi lixiviada em todos os solos avaliados e a dessorção é maior em camadas mais profundas no perfil do solo. A AT é pouco lixiviada em solos com teores médios e altos de argila ou matéria orgânica (ARCHANGELO *et al.*, 2005).

2.8.4. Aspectos Toxicológicos

A toxicidade é outro aspecto de grande importância a ser considerado, visto que os herbicidas podem estar presentes nos alimentos que consumimos. A toxicidade é classificada de acordo com o valor de LD₅₀ (dose letal para 50% da população de animais de experimentação) dentro de classes toxicológicas entre I e IV, sendo classe I, agrotóxicos extremamente tóxicos LD₅₀ < 50 mg kg⁻¹ e classe IV, agrotóxicos pouco tóxicos LD₅₀ > 5000 mg kg⁻¹ (BRASIL, 2012). A AT é um composto classificado como medianamente tóxico ao ser humano (classe toxicológica III) e muito perigoso para o ambiente, embora exista variação na classificação toxicológica (BRASIL, 2012).

Segundo publicação recente, a AT é o herbicida mais utilizado nos EUA, e pode ocasionar mudanças de sexo das rãs machos em fêmeas, que podem se reproduzir com sucesso. Os resultados obtidos sugerem que a AT pode provocar efeitos prejudiciais sobre as populações de anfíbios. A interferência da produção de estrógeno nas rãs poderia ter também implicações para os seres humanos. Hayes *et al.*, (2002) e Carr *et al.*, (2003) relataram que a diminuição dos níveis de testosterona em machos adultos de *Xenopus laevis* foi induzida pela exposição dos animais a 25 µg L⁻¹ de AT, e níveis tão baixos quanto 0,1 µg L⁻¹ foram capazes de induzir hermafroditismo. Além disso, a AT mostrou-se como um potencial indutor de certos tipos de câncer em roedores e é considerada pelos pesquisadores um fator de risco no desenvolvimento dos mesmos

tipos de câncer (de próstata, de mama e ovário) em humanos (HAYES *et al.*, 2002; SANDERSON *et al.*, 2000; FAN *et al.*, 2007).

Os valores aceitáveis de AT em água de consumo humano estabelecidos pela legislação americana e europeia são respectivamente 3,0 e 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ (EPA, 1990; European Commission, 1998). Valores padrão de resíduos de agrotóxicos em solo para controle e avaliação do seu nível de contaminação foram propostos pelo Asia-Pacific Centre for Environmental Law, sendo 0,2 mg kg^{-1} a concentração máxima estabelecida para a AT (APCEL, 1995). No Brasil, o valor máximo permitido em água para o consumo humano é de 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, estipulado pela Portaria 2914 do Ministério da Saúde de 12/12/2011.

Em decorrência da importância desses quatro aspectos abordados, relacionados com a atrazina, é de grande valia o desenvolvimento e validação de métodos analíticos que proporcionem a quantificação da mesma e de outros herbicidas, bem como de seus respectivos produtos de degradação.

2.9. Determinação de herbicidas em matrizes ambientais

As técnicas analíticas mais amplamente empregadas para a quantificação de herbicidas são a cromatografia em fase gasosa (GC) e cromatografia em fase líquida de alta eficiência (HPLC). No caso da GC há diversos sistemas de detecção disponíveis, sendo que para as triazinas os mais comuns são o detector por espectrometria de massas - GC-MS (LESUEUR *et al.*, 2008; TOLEDANO *et al.*, 2010; CAMINO-SÁNCHEZ *et al.*, 2011); detector por captura de elétrons - GC-ECD (WANG *et al.*, 2008; MORGANTE *et al.*, 2012) e o detector nitrogênio-fósforo - GC-NPD (FENOLL *et al.*, 2005).

Na determinação de resíduos de pesticidas, a técnica de GC é preferida frente à HPLC, em virtude de propiciar menores limites de quantificação, grande poder de resolução e boa seletividade de acordo com o sistema de detecção empregado (ANDREU e PICÓ, 2004). Apesar de tais vantagens, há situações em que sua aplicação é limitada, como é o caso de compostos que são termicamente instáveis, de baixa volatilidade, ou mesmo que apresentam polaridade muito elevada, requerendo em muitos casos a aplicação de processos de derivatização (SÁNCHEZ-BRUNETE *et al.*, 2008). Nesses casos, a técnica de HPLC em fase reversa, se apresenta como uma alternativa vantajosa, especialmente para a classe dos herbicidas, sendo que os sistemas de detecção mais empregados para as triazinas são: o detector na região do ultravioleta, (SILVA *et al.*, 2010; SHAH *et al.*, 2011; BARCHANSKA *et al.*, 2012) e detector por espectrometria de massas (TRTIĆ-PETROVIĆ *et al.*, 2010; BESTER e LAMANI, 2010).

Embora as técnicas cromatográficas sejam muito bem consolidadas para a quantificação de herbicidas, os processos de extração, pré-concentração e métodos de separação dos analitos são de fundamental importância, visto que um mesmo processo de extração pode não ser eficiente para diferentes amostras, propiciando grandes diferenças na recuperação dos analitos de interesse.

2.9.1. Métodos de extração e pré-concentração de pesticidas de solos

Em decorrência da interação existente entre pesticidas e partículas do solo, é de grande importância a implementação de métodos que permitam a extração e a pré-concentração das espécies de interesse. Como a interação envolve analitos com diferentes polaridades, bem como diferentes mecanismos de interação possíveis com o solo, é fundamental a escolha do solvente ou de misturas de solventes que propiciem a melhor recuperação possível dos analitos. Além disso, é desejável não consumir muito tempo e usar pequenas quantidades de matriz e solvente para diminuir custos e os riscos de contaminação das amostras ou do meio ambiente (MOLINS *et al.*, 2000).

As técnicas tradicionalmente utilizadas na extração de agrotóxicos do solo são: *i*) extração por soxhlet (ANDREU e PICÓ, 2004, WANG *et al.*, 2007); *ii*) extração por agitação mecânica (KLEINSCHMITT, 2006 PATEIRO-MOURE *et al.*, 2008; MAHÍA *et al.*, 2008; KOOKANA *et al.*, 2010) e *iii*) extração por ultrassom (BABIC *et al.*, 1998; LESUEUR *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2008). Estas técnicas são caracterizadas pela grande simplicidade e pelo baixo custo, contudo, podem apresentar grandes tempos de extração, além do elevado consumo de solventes (SÁNCHEZ-BRUNETE *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2008). Algumas outras técnicas que têm sido utilizadas na extração de agrotóxicos de solos são: *i*) extração por solvente acelerada (HUSSEN *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2007; LESUEUR *et al.*, 2008; CHEN *et al.*, 2008); *ii*) extração por fluido super-crítico com CO₂ (GONÇALVES *et al.*, 2006); *iii*) extração assistida por microondas (WANG *et al.*, 2007; PATEIRO-MOURE *et al.*, 2008; SILVA *et al.*, 2010; SHAH *et al.*, 2011), entre outras. Estas técnicas apresentam as vantagens de menor tempo de extração e redução no consumo de solventes, entretanto, apresentam custo relativamente mais elevado. Na maioria dos casos, as determinações cromatográficas devem ser precedidas por operações de *clean-up*, objetivando a remoção de interferentes presentes na matriz, os quais, além de interferir na quantificação do analito, podem causar danos às colunas cromatográficas. Visando a remoção de tais interferentes, é usual eluir o extrato por colunas contendo fases sorventes como florissil, sílica gel ou alumina neutra, as quais podem ser empregadas individualmente ou combinadas para conduzir um único passo de *clean-up* (HUSSEN *et al.*, 2007). Podem ser utilizados cartuchos comerciais de extração em fase sólida que permitem efetuar processos de

clean-up ou atuarem como formas adicionais de pré-concentração dos analitos de interesse (LANÇAS, 2004; XU e LEE, 2008; BARCHANSKA *et al.*, 2012).

Outro recurso que vem sendo bastante explorado é a utilização do processo de micro-extração em fase sólida - SPME (ANDREU e PICÓ, 2004; XU e LEE, 2008; DUROVIĆ *et al.*, 2010). Embora esse tipo de extração seja mais direcionado para amostras líquidas, pode também ser utilizada pelo processo de *headspace*, pela volatilização de parte dos analitos da matriz de solo sem que a mesma tenha contato com a fibra sorvente (SÁNCHEZ-BRUNETE *et al.*, 2008). Além disso, diversas outras propostas de extração e pré-concentração têm sido investigadas, geralmente baseadas em sistemas miniaturizados envolvendo microextração líquido-líquido (WU *et al.*, 2010).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Avaliar o comportamento do herbicida atrazina em amostras de solo sob plantio direto, provenientes da região de Pato Branco no Sudoeste do Paraná.

3.2. Objetivos Específicos

3.2.1. Estabelecer protocolos analíticos para a quantificação de atrazina e dos seus principais produtos de degradação, desetil-atrazina (DEA) e desisopropil-atrazina (DIA) em amostras de latossolo vermelho previamente caracterizadas, utilizando Cromatografia em fase Líquida de Alta Eficiência (HPLC) e propor procedimentos de extração sólido-líquido;

3.2.2. Avaliar possíveis alterações nos teores de atrazina e de seus metabólitos ao longo do tempo entre as aplicações, visando um entendimento da dinâmica dos mesmos na região de estudo. Para tal, serão realizadas coletas periódicas de amostras de solo, de acordo com as épocas de aplicação do herbicida;

3.2.3. Propor uma possível identificação de fatores que influenciam a retenção e o transporte da AT, bem como a formação dos produtos de degradação DEA e DIA, com o auxílio de experimentos controlados de laboratório e nas condições climáticas da região de Pato Branco onde foram coletados os solos;

3.2.4. Realizar uma avaliação preliminar da presença do herbicida atrazina e dos principais metabólitos DEA e DIA em cursos de água próximos à área agrícola em estudo.

4. JUSTIFICATIVA

A vasta utilização de herbicidas no sudoeste do Paraná implica na presença de grandes quantidades dos mesmos no solo, o que pode gerar a contaminação de águas superficiais e subterrâneas, dependendo do potencial de mobilidade dos compostos aplicados. Entre os herbicidas mais largamente empregados na região, merecem destaque o glifosato (pertencente ao grupo das glicinas substituídas - $C_3H_8NO_5P$), o 2,4-D (grupo dos ácidos ariloxialcanóicos - $C_8H_6Cl_2O_3$) e a atrazina (grupo das triazinas - $C_8H_{14}ClN_5$). O 2,4-D é considerado extremamente tóxico (BRASIL, 2012) e possui grande solubilidade em água; contudo, seu tempo de meia vida é de cerca de dez dias no solo (RODRIGUES e ALMEIDA, 2005). O glifosato também é bastante solúvel em água, porém é retido em partículas do solo como argilominerais, sendo pouco lixiviável, além de ser um herbicida pouco tóxico (BRASIL, 2012). Tais características são indicativas que ambos herbicidas não sejam considerados potencialmente danosos ao solo, além da pequena possibilidade de atingir o lençol freático. A atrazina é classificada como medianamente tóxica (BRASIL, 2012) e possui solubilidade em água de 33 mg L^{-1} , ou seja, bem inferior aos outros dois herbicidas; possui tempo de meia vida de cerca de 60 dias, e tem processo de sorção moderado em solos. Isso tem gerado diversos estudos comprovando sua presença em águas subterrâneas. Além disso, parte de seus metabólitos (DIA e DEA) apresenta considerável toxicidade, comparável ao próprio herbicida.

Dessa forma, é de grande importância o entendimento do comportamento da atrazina e de seus principais produtos de degradação em solos provenientes do sistema de plantio direto. Para isso é fundamental o desenvolvimento de protocolos analíticos devidamente validados para a extração e quantificação desses compostos em solos.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Materiais, reagentes e equipamentos

Foram utilizados como padrões, o herbicida atrazina (6-cloro-.N.-etil-.N.-isopropil-[1,3,5]triazina-2,4-diamina) – AT, com grau de pureza de 98,9%, fornecida em frasco de 500 mg da marca Sigma-Aldrich (P6380); a desetil-atrazina (6-cloro-.N.-isopropil-[1,3,5]triazina-2,4-diamina) – DEA, com grau de pureza de 95,5%, fornecido em frasco de 250 mg; a desisopropil-atrazina (6-cloro-.N.-etil-[1,3,5]triazina-2,4-diamina) – DIA com grau de pureza de 97%, fornecida em frasco de 250 mg da marca Dr. Ehrenstorfer GmbH.

Para a condução de todas as análises físico-químicas descritas adiante, foram utilizados reagentes de grau analítico de marcas como Merck, Carlo Erba, Aldrich, ou de qualidade similar, bem como solventes de grau HPLC das mesmas marcas.

Para o preparo de todas as soluções foi utilizada água obtida pelo sistema de osmose reversa (marca Quimis, modelo Q842U210) e purificada no momento do uso pelo sistema Simplicity da marca Millipore dotado de lâmpada UV. Essa água foi denominada no presente estudo como água ultrapura.

A vidraria empregada foi previamente lavada com solução do detergente Detertec Alcalino[®] 2,5%, enxaguada com água e água ultrapura e seca antes do uso.

Todos os extratos foram filtrados em filtros adaptáveis à seringa hipodérmica com membrana de Teflon (PTFE) de 0,45 µm (Millipore), e os solventes foram filtrados em membranas de 0,45 µm (Millipore) utilizando um kit para filtração (Phenomenex) e uma bomba a vácuo (Quimis).

Para as extrações da AT e dos metabólitos DEA e DIA foi utilizado agitador orbital de Kline da marca Evlab modelo Standard EV07 E com velocidade de 70-270 rpm, banho de ultrassom, marca Unique, com controle de tempo e temperatura e centrífuga marca Evlab modelo EV025A com velocidade de 1800 rpm.

Para as pesagens dos reagentes e dos solos, foi utilizada uma balança analítica marca Bel modelo UMARK 250 A, com precisão de ± 0,1 mg. Para o preparo das soluções padrão de AT, DEA e DIA, foi utilizada um balança analítica marca Sartorius, modelo CP225 D com precisão de ± 0,01 mg.

Foram utilizados ainda outros equipamentos e materiais auxiliares como condutivímetro, potenciômetro, estufa, mufla, jogo de peneiras para separação granulométrica, micropipetas, entre outros.

5.2. Características da região, área de estudo e localização dos pontos de coleta

A região Sudoeste do Paraná apresenta uma área de 16.975.511 km², ocupando a margem esquerda do Rio Iguaçu, a partir de Palmas, a leste, até os municípios da fronteira com a Argentina, no extremo oeste, e limitando-se ao sul com os municípios do Oeste Catarinense (PERIN, 2001). Este trabalho foi desenvolvido no município de Pato Branco - Sudoeste do Estado do Paraná. A Figura 7 mostra o mapa do estado do Paraná, e em detalhe a região sudoeste, evidenciando o município de Pato Branco com a localização dos pontos de coleta.

O clima regional, segundo o sistema Köeppen é mesotérmico superúmido. O relevo varia de plano a ondulado e, nessas condições, a ação do clima e da vegetação sobre a geologia da região resultou na formação de solos argilosos, profundos e bem drenados (PICCIRILO E MELFI, 1988). Entre as culturas que merecem destaque na economia do sudoeste do Paraná, pode-se citar a soja e o milho, ambos de ciclo normal (PERIN, 2001).

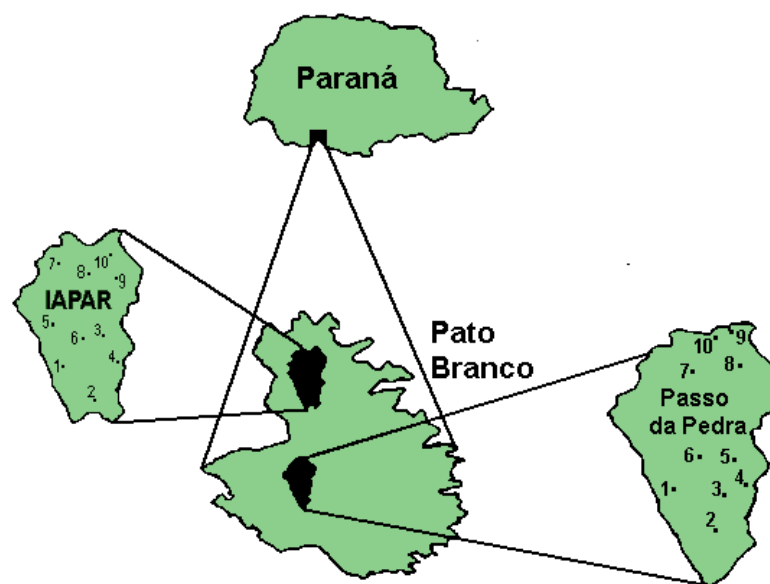


Figura 7. Mapa do estado do Paraná. Em detalhe o município de Pato Branco e os pontos de coleta, de acordo com imagens do satélite artificial QuickBird (BEN-DOR, 2002).

Foi demarcada uma área de 10.000 m² em 10 pontos distribuídos em zigue-zague, identificados com GPS da marca Garmin, modelo XL12. A Figura 8 mostra esses pontos de coleta, de acordo com os procedimentos usualmente descritos (EMBRAPA, 2006).



Figura 8. Pontos de coleta da área do IAPAR, Pato Branco (8a); pontos de coleta do Passo da Pedra (PP) (8b), imagem: (GOOGLE EARTH 6.1.0.5001).

As coordenadas planimétricas de Latitude (S) e Longitude (W), bem como a altitude em relação ao nível do mar, para cada ponto de coleta nas áreas do IAPAR, Pato Branco (IPB) e do Passo da Pedra (PP), são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3. Coordenadas Planimétricas e altitudes dos pontos IAPAR, Pato Branco (IPB) e Passo da Pedra (PP). Latitude (S) e Longitude (W)

IAPAR – Pato Branco (IPB)			Passo da Pedra (PP)		
Pontos	Coordenadas	Altitude (m)	Pontos	Coordenadas	Altitude (m)
1	26° 13'38"S 52° 40'80"W	719	1	26° 08'79"S 52° 36'95"W	771
2	26° 13'29"S 52° 40'75"W	730	2	26° 08'89"S 52° 36'95"W	777
3	26° 13'34"S 52° 40'66"W	728	3	26° 08'90"S 52° 36'85"W	766
4	26° 13'43"S 52° 40'72"W	718	4	26° 08'79"S 52° 36'85"W	778
5	26° 13'40"S 52° 40'73"W	719	5	26° 08'81"S 52° 36'87"W	787
6	26° 13'35"S 52° 40'71"W	726	6	26° 08'81"S 52° 36'92"W	771
7	26° 13'35"S 52° 40'73"W	723	7	26° 08'83"S 52° 36'90"W	769
8	26° 13'36"S 52° 40'76"W	721	8	26° 08'85"S 52° 36'89"W	785
9	26° 13'32"S 52° 40'73"W	726	9	26° 08'86"S 52° 36'93"W	772
10	26° 13'33"S 52° 40'76"W	725	10	26° 08'87"S 52° 36'92"W	775

5.3. Coleta das amostras

As amostras de solo foram coletadas com o apoio do laboratório de solos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco e Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR), Pato Branco nos meses de outubro e novembro de 2009 para a caracterização físico-química dos solos do Passo da Pedra (PP) e do IAPAR (IPB). A primeira série de coletas para o estudo do comportamento da AT foi realizada entre os meses de outubro de 2010 a abril de 2011 e a segunda série de coletas entre os meses de setembro de 2011 a abril de 2012, sendo em ambos os casos estudados somente solos do IAPAR (IPB). As coletas foram conduzidas utilizando um trado manual, sendo transferidas para bacias e baldes de plástico, e em seguida para sacos de polietileno limpos com a devida identificação. A área selecionada é constituída por Latossolo Vermelho sob plantio direto, sendo cultivado com trigo, centeio, cevada, canola, nabo ou aveia no inverno e soja e milho no período de verão. Foram amostrados solos do Passo da Pedra (PP) com cobertura da cultura de milho e aplicação de atrazina após 30 dias após aplicação (Figura 9a) e solos do IAPAR- Pato Branco (IPB) com cobertura da cultura de aveia sem aplicação de atrazina (Figura 9b), pertencentes ao município de Pato Branco no estado do Paraná (Figura 7).

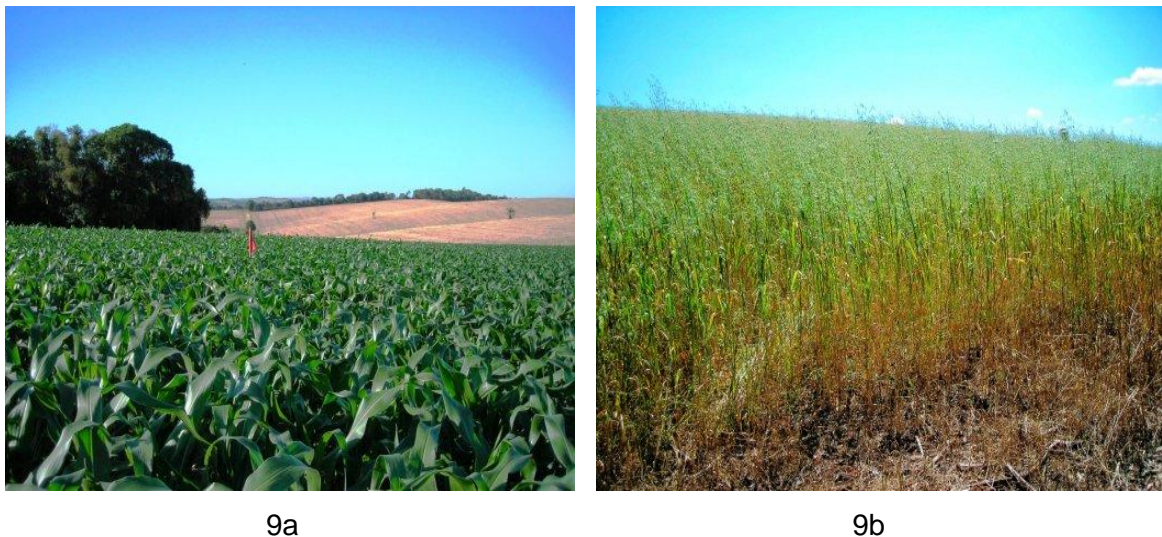


Figura 9. Identificação de paisagens geomorfológicas: Cultura de milho no PP (9a); Cultura de aveia IPB (9b).

As coletas foram conduzidas em triplicata na área plana quota superior (QS) e mediana (QM) do terreno, das camadas de 0-10, 10-30, e 30-50 cm de profundidade, tendo sido coletadas 90 amostras simples. Essas amostras simples foram misturadas para formar nove amostras compostas representativas para cada área. Em área que apresenta declividade acentuada também foram coletadas amostras de solo na quota

inferior do terreno (QI) nos pontos de coletas descritos no item 5.2. Esses solos foram utilizados para as caracterizações físico-químicas.

A Figura 10 apresenta uma ilustração da coleta (Figura 10a), empregando um trado manual (Figura 10b), para posterior realização das análises mineralógicas, granulométricas e químicas do solo.



10a



10b

Figura 10. Uso do trado manual (10a) e coleta do solo (10b).

As amostras compostas foram identificadas com a área de amostragem a que pertenciam e encaminhadas ao Laboratório de Solos da UTFPR-IAPAR, Central de Análises da UTFPR em sacos de plástico (Figura 11a). As amostras de solo foram secas ao ar, destorroadas, moídas e peneiradas para separar a fração menor que 2 mm, homogêneas e armazenadas em caixa de papelão (Figura 11b).



11a



11b

Figura 11. Amostras de solo embaladas em sacos de polietileno etiquetados (11a), caixa de papelão com amostras na estufa (11b).

As amostras foram conservadas a 4 °C, conforme procedimentos usualmente descritos na literatura para compostos triazínicos no solo (GONÇALVES *et al.*, 2006; AMALRIC *et al.*, 2008).

5.4. Caracterização das amostras de solo

As amostras de solo foram encaminhadas ao Laboratório de Análise de Solo, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco e Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR), Pato Branco para a determinação das principais características físico-químicas.

Foram utilizadas amostras das duas localidades Passo da Pedra (PP) e Instituto Agrônomo do Paraná - Pato Branco (IPB), para a análise granulométrica, para as análises químicas, mineralógicas e caracterização da matéria orgânica do solo, conforme procedimentos usualmente descritos (EMBRAPA, 2006).

5.4.1. Análise química de rotina

Diversos parâmetros convencionais foram determinados, dentre os quais: Teores de Al^{3+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis extraídos com KCl 1,0 mol L⁻¹; *ii*) teor de fósforo e K^+ trocável com solução de Mehlich-I (HCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,025 mol L⁻¹), e determinação pelo método do azul de molibdênio; *iii*) pH em água e em solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹; e *iv*) determinação do teor de matéria orgânica pelo método Walkley-Black, baseado na oxidação da matéria orgânica por solução de dicromato de potássio em meio ácido e posterior titulação do excesso do agente oxidante com solução de sulfato ferroso. Todas essas determinações foram baseadas em protocolos analíticos bem estabelecidos, de acordo com a literatura (EMBRAPA, 1997; VAN RAIJ *et al.*, 2001).

5.4.2. Análise granulométrica

A determinação da distribuição granulométrica foi realizada pelo método da pipeta (DAY, 1965), o que permite obter os percentuais das frações de areia (0,05 a 2 mm), silte (0,002 a 0,05 a mm) e argila (menor que 0,002 mm), bem como a textura do solo (EMBRAPA, 2006).

A textura do solo foi determinada pelo método da pipeta. As dezoito amostras dos solos do Passo da Pedra (PP) e do IAPAR, Pato Branco (IPB) em profundidades de 0-10, 10-30 e 30-50 cm, foram secas na estufa a 40°C, passadas pelo moinho elétrico, Marca Marconi - Modelo TE330 para moagem de todo material, em seguida, passadas em peneira de abertura de malha de aproximadamente 2 mm (9 mesh) para obtenção da fração seca. A Figura 12 mostra os principais passos empregados em todo o processo para a determinação granulométrica.

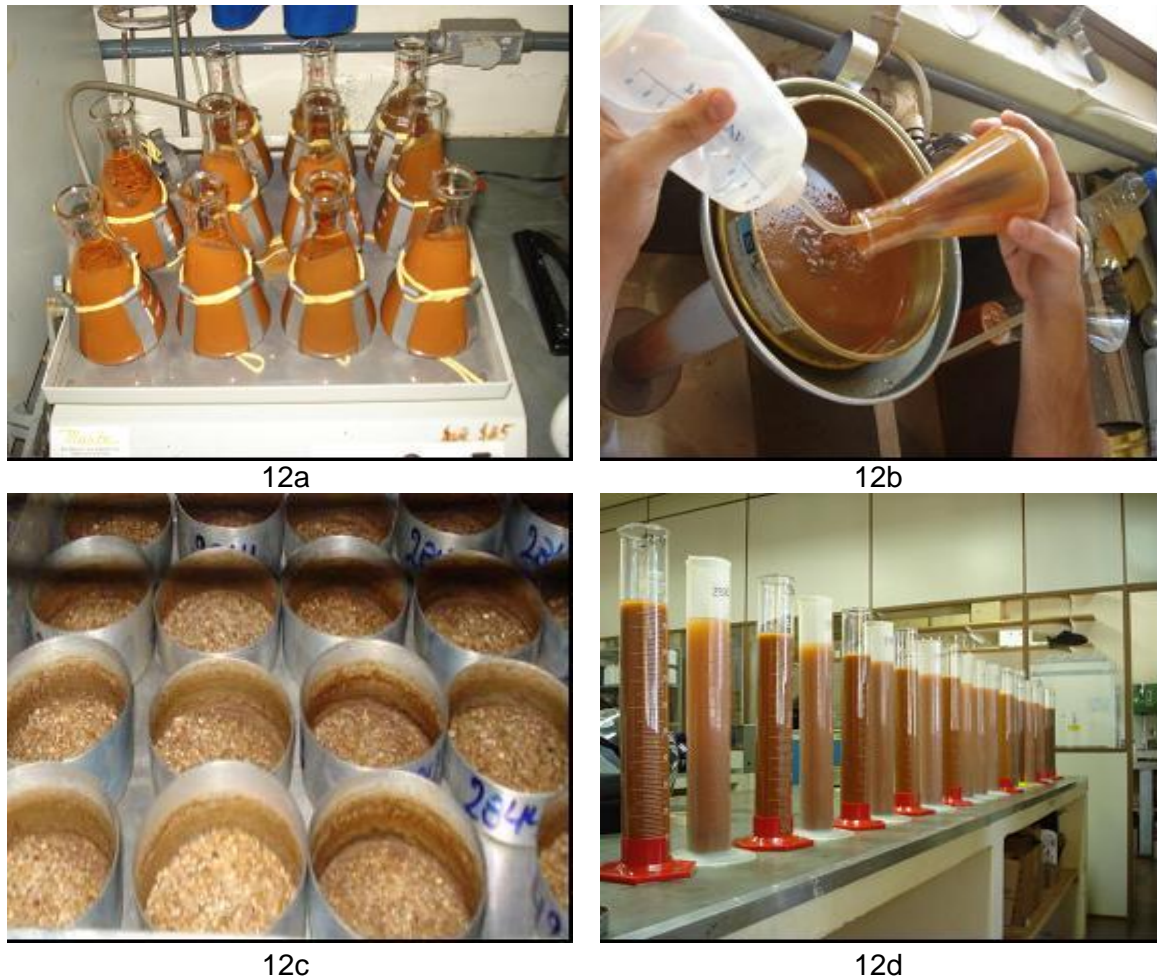


Figura 12. Amostras de solo dispostas no agitador orbital (12a); separação das frações com peneira de 20 cm de diâmetro e malha de 0,053 mm (12b); Recipientes de alumínio com fração areia, após secagem em estufa a 105 °C (12c); provetas com frações de argila e silte (12d).

5.4.3. Determinação da composição elementar

A análise química para avaliação da composição elementar (carbono, hidrogênio e nitrogênio) das amostras de solo foi realizada em duplicata nas profundidades de 0-10, 10-30 e 30-50 cm de profundidade, dos solos das localidades do IAPAR - Pato Branco (IPB) e Passo da Pedra (PP), a partir de 1,0 mg de amostra por combustão a 1000 °C. As medidas foram realizadas no equipamento Perkin Elmer, modelo 2400 CHN, no laboratório da central analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQUSP).

5.4.4. Análises por difração de Raios-X (XRD)

As amostras de solo do PP e IPB foram submetidas a análises por DRX no DQUI/UFPR no difratômetro de raios-X Shimadzu XRD-6000, sob as seguintes condições: em tubo de cobre, radiação $K\alpha$ de cobre ($Cu-K\alpha$, comprimento de onda médio = 1,5418 Å), com tensão e corrente de fonte de 40 kV e 40 mA, varrendo de 3° a 70° em

velocidade do goniômetro $2^\circ = (20 \cdot \text{min}^{-1})$.

5.4.5. Determinações por Fluorescência de Raios-X (XRF)

As determinações por XRF das amostras de solo do PP e IPB foram realizadas no LAMIR/UFPR – Laboratório de Análises de Minerais e Rochas do Departamento de Geologia da UFPR, sendo quantificados os dez óxidos de maior proporção e vários elementos de menores teores, empregando um equipamento da marca PHILIPS ANALITICAL, modelo PW 2400/00.

5.5. Métodos

5.5.1. Preparo dos padrões dos herbicidas

Foram pesadas massas de cada padrão ($\pm 0,01$ mg), dissolvidas e avolumadas com metanol em balões volumétricos de 50,0 mL, visando obter concentrações de 1000 mg L⁻¹. Essas soluções estoque foram mantidas em congelador a -18°C , e diluídas na hora do uso de acordo com a necessidade. Para tal foi preparada uma solução intermediária em concentração de 50,0 mg L⁻¹, em meio aquoso e mantida em geladeira a 4°C , sendo a mesma empregada para o preparo de todas as soluções padrão, além de ser usada para realizar a fortificação das amostras de solo, conforme subitem 5.5.3.

5.5.2. Otimização do método por HPLC

As determinações por HPLC foram realizadas em um Cromatógrafo Varian 920LC dotado de um detector com arranjo de diodo (DAD), marca Sartorius, modelo CP225, para trabalhar na região do UV ($\lambda = 220$ nm); foram utilizadas duas diferentes colunas cromatográficas com fase estacionária octadecil-silano (C18) *i*) Chromosorb de 250 mm x 4,6 mm x 5 μm ; *ii*) ACE de 100 mm x 4,6 mm x 5 μm . Foi utilizado o injetor automático da marca Varian, modelo LC920, e para a aquisição dos dados foi empregado o programa Galaxie 1.9. Testes preliminares foram conduzidos sendo utilizados padrões de AT e os produtos de degradação DEA e DIA em concentração de 2,50 mg L⁻¹, para identificar os tempos de retenção. A acetonitrila (ACN) foi adotada na composição da fase móvel (FM) por apresentar o valor de corte na região do UV inferior ao metanol. Estudos prévios mostraram que a FM ideal para as análises seria de acetonitrila e água ultrapura. Após otimização do sistema, foi utilizada como fase móvel uma mistura de água ultrapura e acetonitrila 60:40 (v:v) por eluição isocrática, com vazão de 1,0 mL min⁻¹ e volume de injeção de 25 μL . A coluna foi condicionada durante pelo menos 30 minutos antes da utilização, na condição inicial de cada corrida. Após diversos experimentos, foi constatado ser possível trabalhar em uma faixa de concentração analítica dos padrões

entre 5,00 e 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$, de modo a atender ao intervalo de interesse e manter confiáveis os coeficientes linear, angular e de correlação, bem como o limite de quantificação.

5.5.3. Fortificação das amostras de solo

Para a otimização do método de extração das amostras de solo, as mesmas foram fortificadas com quantidades conhecidas de AT (primeira batelada), DIA e DEA (segunda batelada). Para os estudos, 2,0000 g de amostras de solo do IPB- IAPAR Pato Branco, das profundidades de 0 – 10; 10 – 30 e 30 – 50 cm em triplicata foram transferidos para frascos de vidro com capacidade para 50 mL. Cada amostra foi homogeneizada com 1,00 mL de água e 100 μL de uma solução padrão em concentração de 50,0 mg L^{-1} em metanol contendo AT (primeira batelada) e os metabólitos DIA e DEA (segunda batelada), de modo a proporcionar um teor de 2,50 $\mu\text{g g}^{-1}$ de cada um dos compostos no solo. Após isso a mistura foi submetida ao processo de extração, conforme subitem 5.5.4.

5.5.4. Otimização dos métodos de extração

Para a extração da AT e dos metabólitos DIA e DEA foi utilizada uma solução composta por 2,40 mL de acetonitrila ACN e 0,60 mL de água ultrapura, como solvente extrator. Foi pesada uma massa de 2,0000 g de solo que foi homogeneizada com 1,00 mL de água ultrapura e fortificada com 100 μL da solução de AT, DIA e DEA na concentração de 50,0 mg L^{-1} . Primeiro foi testado o tempo de contato dos três compostos com o solo, com extração imediata e com 72 horas de espera, seguido de agitação mecânica (AM) com três tempos de 1 hora de contato com o solvente extrator. Como os resultados foram similares, optou-se pelas análises de extração direta, ou seja, sem tempo de espera de 72 horas. Na sequência foi avaliada a extração por agitação mecânica (AM) e por ultrassom (US) marca Unique, com controle de tempo e temperatura. Para a AM foram utilizadas três etapas de 1 h, e para o US, três etapas de 10, 20 e 30 min. Em ambos os casos, após cada período de agitação, as amostras foram mantidas em repouso por 15 min, sendo que após cada tempo o sobrenadante foi retirado, centrifugado por 15 minutos, avolumado para 10,00 mL e filtrado com membrana de Teflon (PTFE) de 0,45 μm (Millipore), para um frasco de vidro âmbar de 20 mL. Foi retirado 1,00 mL do extrato e adicionado 1,00 mL de água ultrapura em *vial* de 2,0 mL, o qual foi mantido em geladeira até o momento para a quantificação por HPLC, conforme subitem 5.5.2. Na otimização da extração, a avaliação dos fatores estudados foi realizada com base nas porcentagens de recuperação obtidas para AT, DIA e DEA nos diferentes ensaios.

5.5.4.1. Planejamento fatorial

O planejamento fatorial é um método em que as variáveis de interesse são avaliadas simultaneamente. Um planejamento fatorial foi utilizado para avaliar três fatores *i)* tempo de agitação mecânica entre a AT, DIA e DEA com o solo; *ii)* número de extrações e *iii)* mistura dos solventes ACN e água ultrapura. Foram realizados oito ensaios e 3 pontos centrais, que correspondem a todas as combinações possíveis para os níveis (-1), (+1) com duas repetições. Na Tabela 4 está representado o planejamento fatorial 2³.

Tabela 4. Distribuição do planejamento fatorial 2³ para otimização do método de extração por agitação mecânica (AM)

	Variáveis	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
R	ACN:H ₂ O	60:40	80:20	100:0
t	Tempo (min)	30	60	90
N	Nº de extrações	1	2	3
Experimento	ACN:H ₂ O	Tempo (min)	Nº de extrações	
	R	T	N	
1	-	-	-	
2	+	-	-	
3	-	+	-	
4	+	+	-	
5	-	-	+	
6	+	-	+	
7	-	+	+	
8	+	+	+	
9	0	0	0	
10	0	0	0	
11	0	0	0	

Foram estudados dois níveis, representados por (-1) e (+1), sendo: tempo de agitação mecânica (AM) (t): 30 e 90 minutos, número de extrações (N): 1 e 3 extrações e polaridade do solvente (R), ACN:água ultrapura (%) 60:40 e 100:0, com ponto central de 60 minutos duas extrações e mistura dos solventes ACN:água ultrapura (%) 80:20, realizados em triplicata.

5.5.4.2. Extração da AT, DIA e DEA do solo

Em frascos de vidro âmbar com 50 mL de capacidade, foram adicionados 2,0000 g de solo do IPB-IAPAR Pato Branco, fortificados conforme subitem 5.5.3, sendo adicionado 3,0 mL da mistura extratora, composta de ACN e água ultrapura em diferentes proporções. Os frascos foram agitados em mesa agitadora orbital, durante 30, 60 e 90 minutos conforme Tabela 4. Posteriormente essas amostras foram centrifugadas durante 15 minutos na rotação de 750 rpm, sendo em seguida o extrato orgânico transferido para um balão volumétrico de 10,00 mL, avolumado com ACN, transferido para frascos âmbar de 20 mL de capacidade e armazenado a 4 °C até o momento da análise. Na otimização da extração, a avaliação dos fatores estudados foi realizada com base nas porcentagens de recuperação obtidas para AT, DIA e DEA nos diferentes ensaios.

5.5.5. Avaliação dos parâmetros de mérito

Após a otimização do processo de extração sólido-líquido, a validação do método analítico foi realizada considerando as características de desempenho que normalmente fazem parte dos processos de validação: seletividade, linearidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), precisão, repetitividade e exatidão (INMETRO, 2010; RIBANI et al., 2004; LEITE, 2008).

A seletividade do método cromatográfico foi avaliada comparando-se cromatogramas de extratos das matrizes isentas das substâncias de interesse com extratos de matrizes fortificadas com 100 µL de soluções de AT e metabólitos DIA e DEA para proporcionar um teor de 2,50 µg g⁻¹. Várias determinações da prova em branco e dos extratos das matrizes fortificadas foram conduzidas. A faixa linear foi estabelecida avaliando a resposta do detector para as concentrações: 0,010; 0,050; 0,100; 0,250; 0,500; 1,00 e 2,50 mg L⁻¹ dos analitos de interesse. Foram realizadas seis injeções dos extratos das matrizes isentas das substâncias de interesse (provas em branco), e também injeções dos extratos, de matrizes fortificadas, nos teores de 5,00, 2,50 e 0,50 µg g⁻¹. Foi considerado como Limite de Detecção (LD), três vezes a razão entre o valor do coeficiente linear dividido pelo coeficiente angular, e dez vezes essa mesma razão como Limite de Quantificação (LQ), de acordo com Ribani et al. (2004).

A precisão do método de extração sólido-líquido foi avaliada com base na repetitividade, ao passo que a exatidão foi verificada de acordo com a concordância entre os valores de fortificação (subitem 5.5.3) em três diferentes níveis: 0,50; 2,00 e 5,00 µg g⁻¹, sendo que o último valor foi conduzido com n = 5 e os demais em triplicata. Essas amostras foram submetidas ao processo de extração otimizado (subitem 5.5.4) e os teores de AT, DIA e DEA foram quantificados nos extratos por HPLC. Para investigar a

precisão do método, esses ensaios foram realizados pelo mesmo analista, no mesmo instrumento em um curto intervalo de tempo. Foram avaliados os valores das estimativas do desvio padrão das recuperações dos três compostos estudados.

5.5.6. Avaliação da AT, DEA e DIA de sistemas controlados abertos e fechados

Uma massa de 2,0000 g de solo do IAPAR-PB branco (sem aplicação de AT), coletados em outubro e novembro de 2009 das profundidades de 0 – 10; 10 – 30 e 30 – 50 cm, em triplicata foi transferida para frascos de vidro com capacidade para 50 mL. Foram preparadas duas bateladas de amostras a primeira batelada para avaliar a AT e a segunda batelada para avaliar DEA e DIA. Na primeira batelada, cada amostra foi homogeneizada com 1,00 mL de água e 100 µL de uma solução padrão em concentração de 50,0 mg L⁻¹ em metanol contendo AT, de modo a proporcionar um teor de 2,50 µg g⁻¹ de cada um destes compostos no solo. Na segunda batelada, cada amostra foi homogeneizada com 1,00 mL de água e 100 µL de uma solução padrão em concentração de 50,0 mg L⁻¹ em metanol contendo DEA e DIA, de modo a proporcionar um teor de 2,50 µg g⁻¹ de cada um destes compostos no solo. Um conjunto da primeira batelada (AT) e segunda batelada (DEA e DIA) em triplicata foi mantido com os frascos abertos em temperatura ambiente, na ausência de luz solar, sendo denominado como sistema semi-controlado aberto, tendo sido mantido na cidade de Pato Branco, (mesmo clima da lavoura). Um segundo conjunto da primeira batelada (AT) e segunda batelada (DEA e DIA) em triplicata foi mantido com os frascos fechados a 4°C em geladeira, sendo mantidos no laboratório de Química Analítica Ambiental e denominado sistema controlado fechado. Após o contato nessas condições, as amostras em triplicata do sistema aberto e fechado foram submetidas ao processo de extração otimizado conforme subitem 5.5.4. Os conjuntos em triplicata foram avaliados após os tempos de 1, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 dias e para o DEA e DIA 30, 60, 120 e 180 dias de contato do herbicida com o solo, respectivamente. Em todas as situações foram conduzidos experimentos como provas em branco.

5.5.7. Coletas após aplicação de AT na lavoura

Na primeira série de coletas uma área experimental da IAPAR de cultura de milho recebeu a aplicação de AT em outubro de 2010, sendo iniciadas coletas periódicas até abril de 2011. Foi aplicada a AT comercial 3 L ha⁻¹ (1,5 kg do princípio ativo por hectare) marca Primatop, fabricante Syngenta, na forma de suspensão concentrada de 500 g L⁻¹.

O herbicida AT na formulação comercial foi aspergido ao solo úmido após a semeadura do milho sob plantio direto, com pulverizador costal pressurizado com CO₂,

distanciados entre si em 0,50 m na barra de 2,5 m de largura, totalizando um volume de calda aspergida de 200 L ha⁻¹, a uma altura de 30 cm do solo.

Para a coleta das amostras de solo, primeiramente o excesso de palha da cultura anterior foi afastado, em seguida as amostras de solo foram coletadas conforme subitem 5.3, sendo acondicionadas em frascos de vidro de 200 mL, e armazenadas em geladeira a 4 °C. As coletas do solo foram realizadas após 1, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 dias da aplicação do herbicida AT no campo.

A segunda série de coletas foi iniciada em setembro de 2011, sendo conduzidas coletas periódicas até abril de 2012, porém foram coletadas somente a camada superficial do solo (0 – 5 cm) e a palha, nos mesmos pontos. Foi aplicada AT comercial 5 L ha⁻¹ (2,0 kg do princípio ativo por hectare) marca Posmil, fabricante Milenia Agro Ciências S.A. (AT na forma de suspensão concentrada de 400 g L⁻¹). O herbicida AT na formulação comercial foi aspergido ao solo úmido após a semeadura do milho sob plantio direto, como descrito anteriormente. As amostras de palha e solo foram coletadas em nove pontos conforme subitem 5.3. A palha foi coletada na camada superficial do solo para cada respectivo período de coleta. Após coleta as amostras de palha foram cortadas até um tamanho de aproximadamente 0,5 cm e as amostras de solo superficial nas camadas de 0-5 cm de profundidade, foram destorroadas manualmente (ambos sem secagem prévia) acondicionadas em vidros âmbar de 200 mL, e armazenados a 4 °C. As coletas da palha e do solo superficial foram realizadas após 1, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 dias da aplicação do herbicida AT.

A determinação de umidade de cada amostra coletada (palha, solo) foi realizada conforme Tedesco *et al.* (1995) a fim de expressar os resultados das análises posteriores em base seca. Após as coletas, as amostras (sistemas aberto e fechado) e não controlados (lavoura e palha) foram submetidas ao processo de extração previamente otimizado, conforme subitem 5.5.4.

5.5.8. Avaliação das águas adjacentes as áreas de pesquisa

Amostras de água, de dois córregos e dois poços artesianos adjacentes às áreas de pesquisa 1 (primeira série de coletas de solo) e 2 (segunda série de coletas de solo e palha) do IAPAR-PB, foram coletadas entre fevereiro e março de 2012. Essas amostras foram mantidas em geladeira a 4 °C até o momento das determinações, sendo previamente filtradas em membrana de Teflon da Millipore de 0,45 µm. A Figura 13 mostra os pontos de coleta.



Figura 13. Pontos de coleta das águas do córrego 2, poços 1 e 2 adjacente a área de pesquisa 1 (primeira série de coleta do solo) e córrego 1 adjacente a área de pesquisa 2 (segunda série de coleta do solo e palha) do IAPAR-PB, imagem: (GOOGLE EARTH 6.1.0.5001).

Alíquotas de 2,00 mL foram transferidas para *vials* com capacidade para 2,0 mL em duplicata. Uma segunda etapa foi conduzida de forma similar, sendo as amostras fortificadas com uma solução padrão de AT, DEA e DIA, de modo a proporcionar uma concentração próxima às concentrações verificadas para as amostras. Para tal, 10 μ L de uma solução padrão contendo os três compostos, foi adicionada às alíquotas de 2,00 mL. Em seguida, todas as amostras foram submetidas ao processo de quantificação por HPLC.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Caracterização das amostras de solo

6.1.1. Características físico-químicas

As características físico-químicas dos solos em estudo permitem inferir sobre as limitações e efeitos provocados pelos diferentes tipos de uso e manejo. Todas as determinações foram realizadas em triplicata, exceto os teores de C, H e N, sendo apresentados os valores médios, para alguns dos principais parâmetros na Tabela 5.

Tabela 5. Determinações físico-químicas e caracterização por análise elementar dos solos de Passo da Pedra (PP) e IAPAR, Pato Branco (IPB).

Parâmetros	Profundidades (cm)					
	0-10 PP	10-30 PP	30-50 PP	0-10 IPB	10-30 IPB	30-50 IPB
Argila (%)	73 ± 1	75 ± 1	76 ± 1	75 ± 1	76 ± 1	74 ± 1
Silte (%)	24 ± 1	22 ± 1	21 ± 1	26 ± 2	22 ± 1	24 ± 2
Areia (%)	2,7 ± 0,1	2,9 ± 0,2	2,8 ± 0,1	2,6 ± 0,3	2,8 ± 0,2	2,9 ± 0,1
M.O. (%) ¹	4,8 ± 0,4	3,6 ± 0,4	3,3 ± 0,2	4,2 ± 0,2	3,4 ± 0,8	3,6 ± 0,5
pH (em CaCl ₂)	5,1 ± 0,5	4,8 ± 0,6	4,7 ± 0,6	5,0 ± 0,3	4,7 ± 0,5	4,9 ± 0,5
Ca (cmol _c dm ⁻³)	6,3 ± 0,4	4,2 ± 0,6	3,1 ± 0,3	4,8 ± 0,5	2,9 ± 0,5	2,6 ± 0,5
Mg (cmol _c dm ⁻³)	3,6 ± 0,4	2,3 ± 0,7	3 ± 2	3,0 ± 0,2	1,7 ± 0,3	2,0 ± 0,6
P (ppm)	3,2 ± 0,1	2,4 ± 0,2	1,5 ± 0,1	2,9 ± 0,4	2,1 ± 0,2	2,4 ± 0,6
CTC (cmol _c dm ⁻³) ²	16 ± 1	12 ± 1	13 ± 1	13 ± 1	10 ± 1	10 ± 1
C (%)	2,7	2,4	2,0	2,8	2,3	2,1
N (%)	0,21	0,22	0,19	0,37	0,26	0,19
H (%)	1,85	1,83	1,74	1,92	1,75	1,62

¹ M.O. – Matéria Orgânica; ² CTC – Capacidade de Troca Catiônica.

As determinações físico-químicas do solo mostradas na Tabela 5 são importantes parâmetros na avaliação do comportamento dos agrotóxicos em solos. Características como pH, teor de matéria orgânica e textura influenciam diretamente na sorção das moléculas dos agrotóxicos no solo, sua persistência e degradação (LANGENBACH *et al.*, 2001, NEURATH *et al.*, 2004). Nesse sentido, essas características podem propiciar um melhor entendimento no que diz respeito aos processos de interação da atrazina, ou mesmo dos produtos de degradação com as amostras de solo. De modo geral, os resultados apresentados na Tabela 5 permitem inferir que há uma grande similaridade para as duas amostras PP e IPB, para cada uma das profundidades.

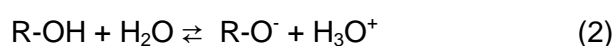
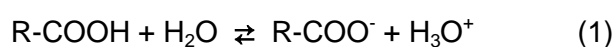
As amostras são compostas em média por aproximadamente 75% de argila, 23% de silte e 2,8% de areia, o que determina uma textura muito argilosa. Praticamente não foram constatadas diferenças significativas entre as três profundidades estudadas, e pode-se inferir que a textura argilosa poderia contribuir significativamente na retenção de herbicidas, em virtude de uma grande área superficial, e conseqüentemente uma elevada exposição de sítios sorventes. O teor de argila foi relativamente superior em comparação com resultados recentemente divulgados por Balena *et al.* (2011) utilizando amostras de solo Latossolo e Nitossolo Vermelho da mesma região do Sudoeste do Paraná, ao passo que os teores de silte e areia foram significativamente inferiores. De acordo com esses autores, os resultados (%) médios para a camada entre 0 e 20 cm foram de 63 ± 5 , 30 ± 4 e 7 ± 2 , para argila, silte e areia, respectivamente.

As determinações de pH foram efetuadas em meio de CaCl_2 0,01 mol L⁻¹, e apresentaram valores entre 4,7 e 5,1, para todas as profundidades estudadas. Adicionalmente, o processo de calagem poderia contribuir também nos maiores valores de pH, o que é evidenciado pelos maiores teores de cálcio na camada superficial. Ao contrário, nas camadas inferiores, uma possível influência do alumínio poderia ocorrer com a formação de espécies hidroxiladas como AlOH^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ e $\text{Al}(\text{OH})_3$, o que propiciaria a liberação de H_3O^+ ao meio, e conseqüente menor valor de pH, o que entretanto, não foi possível diferenciar em virtude dos elevados valores de estimativas de desvio padrão. A acidez do solo é um importante parâmetro, pois está relacionada com a possível protonação das moléculas do herbicida ou mesmo da matéria orgânica, podendo contribuir também com a ocorrência de ligações de hidrogênio.

Na Tabela 5 foram apresentados os resultados de Ca, Mg, sendo verificados teores de Ca e Mg mais elevados para a camada entre 0 e 10 cm, provavelmente em virtude da contribuição do processo de calagem do solo. Os teores de alumínio não foram confiáveis, sendo muito baixos e por isso não foram apresentados na Tabela 5, o que indica uma contribuição de acidez majoritariamente devida a acidez potencial não trocável à matéria orgânica, bem como uma baixa influência no valor da CTC, a qual também foi superior na camada superficial, com valores de 16 e 13 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ para PP e IPB, respectivamente. Essa contribuição mais significativa da CTC nessa camada é observada para solos que utilizam o sistema de plantio direto (BAYER e MIELNICZUK, 1997; SOUZA e ALVES, 2003; OLIVEIRA *et al.*, 2004).

De acordo com a Tabela 5, os resultados obtidos na área do PP e do IPB demonstraram que em ambas as áreas houve um decréscimo do teor de M.O. com a profundidade. Um teor de M.O. de 4,8% foi constatado para PP, ao passo que para IPB o teor foi de 4,2%. Isso pode ser justificado pelo não revolvimento do solo, o que ratifica os resultados obtidos por Fonseca *et al.* (2007). Considerando amostras de solo da mesma

região (camada 0-20 cm), um teor de $5,1 \pm 0,8 \%$ foi obtido (BALENA *et al.*, 2011), demonstrando uma boa similaridade com resultados do presente trabalho. Outros autores também observaram diferenças no teor de MO entre as profundidades e os sistemas de manejo do solo (SÁ 1993; SANTOS *et al.*, 1995 e SANTOS e TOMM, 2003). O poder tampão de acidez aumenta com o teor da matéria orgânica, indicando que os grupos ácidos da matéria orgânica são os principais compostos do solo responsáveis pela manutenção do equilíbrio entre as formas adsorvidas e solúveis de H^+ . O húmus destas contém grupos reativos de compostos carboxílicos (R-COOH) e fenólicos (R-OH) que se dissociam liberando H_3O^+ na solução, de acordo com as Equações 1 e 2 (PAVAN e MIYAZAWA, 1996).



Apesar dessas substâncias não terem estrutura definida, diversas propostas são apresentadas na literatura, sendo que a Figura 14 apresenta um exemplo para a estrutura do ácido húmico, na qual é possível constatar a presença em grande proporção de grupos carboxílicos e fenólicos.

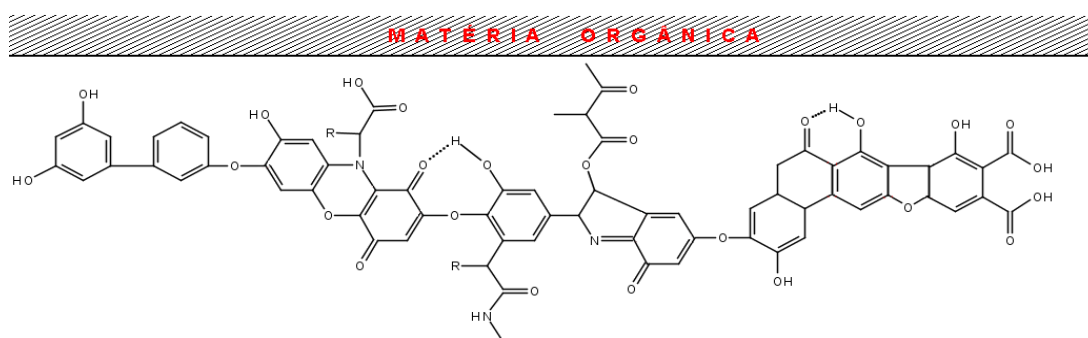


Figura 14. Proposta do ácido húmico, com os grupos COOH e OH constituindo-se em sítios de carga negativas dependentes de pH ou CTC (STEVENSON,1994).

O teor relativamente elevado de matéria orgânica observado nesse trabalho e a contribuição da textura argilosa permitem um processo de sorção mais significativo, reduzindo assim o movimento do herbicida atrazina em solos (ABATE *et al.*, 2004; NEURATH *et al.*, 2004), e em consequência uma menor possibilidade de atingir águas subterrâneas, visto que a matéria orgânica associada à fração argila pode minimizar o processo de lixiviação (LANGENBACH *et al.*, 2001).

Os teores de carbono obtidos por análise elementar também mostram valores mais elevados para a camada superficial de 2,7 e 2,8% para PP e IPB, respectivamente.

Esses resultados, quando multiplicados pelo fator 1,724 (SITE *et al.*, 2001), são relativamente bem concordantes com os teores de matéria orgânica obtidos pelo método Walkley-Black. As amostras IPB e PP apresentaram menor razão C/H, evidenciando maior presença de compostos mais aromáticos e humificados e a maior razão C/N pode estar associada à presença de compostos menos humificados como aminoácidos e proteínas, provavelmente devidos ao histórico de cultivo de soja da região (STEVENSON, 1994). De acordo com Kiehl (1985) e Kumada (1987), a relação C/N ideal para o início do processo de biodegradação em solo é de 30/1, ou seja, os microrganismos atacarão mais facilmente a matéria orgânica levando a uma degradação mais rápida dos mesmos, quando comparada a degradação de materiais que apresentam uma relação C/N elevada. Foi verificado que as amostras de solo apresentam baixos valores na relação C/N, entre 10 e 13 para os solos das duas áreas avaliadas, o que sugere que a degradação dos compostos sob investigação será rápida.

6.1.2. Análise por difração de raios-X (XRD)

As amostras de solos das localidades do IPB Figura 15a e PP Figura 15b nas profundidades de 0-10, 10-30 e 30-50 cm de profundidade apresentaram difratogramas semelhantes confirmando que as amostras são do mesmo tipo de solo.

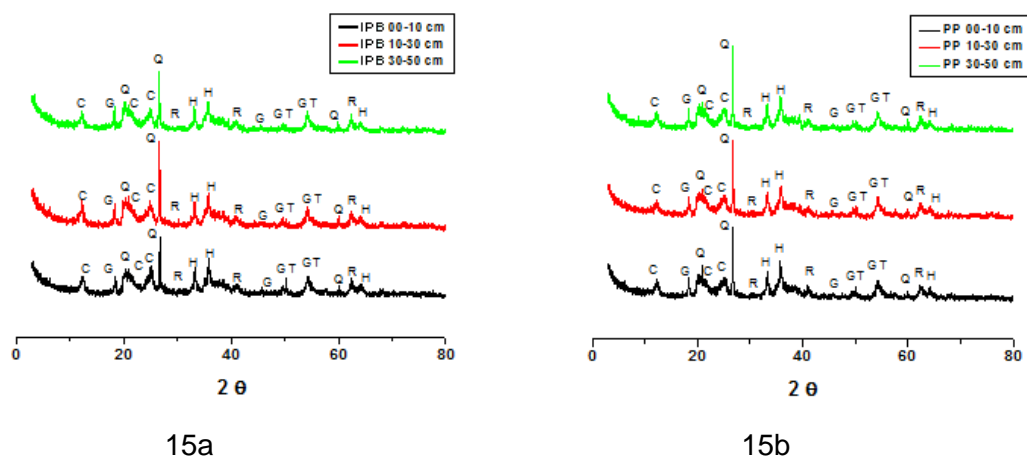


Figura 15. Difratogramas de raios-X das amostras: (15a) solos do IPB e (15b) solos do PP, com os minerais caulinita (C), gibsitita (G), quartzo (Q), rutilo (R), goetita (GT) e hematita (H).

Foi constatada a presença de diversas fases minerais conforme as identificações sobre cada um dos principais picos nas duas Figuras. Foi possível identificar algumas fases minerais nas amostras de solo, com o auxílio da técnica de XRD, com minerais como caulinita (C), gibsitita (G), quartzo (Q), rutilo (R), goetita (GT) e hematita (H), conforme Figura 14.

Nos dois casos o quartzo (Q), a caulinita (C) a hematita (H) e a gibsita (G) são os principais minerais encontrados, os quais são característicos das zonas tropicais do planeta (USDA, 1999). Constatou-se ainda a presença de geotita (GT). A gibsita (G) é comum na região do Sudoeste do Paraná. Sob condições favoráveis, a caulinita (C) pode ser dissolvida e formar a gibsita (G) ou, então, pode ser formada diretamente a partir de minerais de feldspato pelos processos intempéricos (EMBRAPA, 2006). A hematita (H) é um mineral comum nos solos estudados em razão do clima subtropical quente e úmido e solos bem drenados. Confere uma coloração avermelhada e indica a presença de ferro na fração argila. O elevado teor de quartzo proporciona obter picos bem definidos e de grande intensidade, e são características de solos da região de estudo (ALBERS *et al.*, 2002; RESENDE *et al.*, 2007; OLIVEIRA, 2007).

6.1.3. Determinação dos óxidos por Fluorescência de Raios-X (XRF)

Os maiores teores encontrados para o IPB e para o PP foram de SiO_2 , parte é fixada no solo como componentes das argilas ou compõe. O Al_2O_3 é pouco móvel e permanece no solo, o que explica os elevados teores. O Fe_2O_3 constitui a hematita e no ambiente oxidante (situação dos solos estudados), possui pouca mobilidade, permanecendo no solo; nele também existe Fe_3O_4 , compondo minerais opacos como a magnetita. O óxido de Titânio (TiO_2), uma vez liberado da rocha, permanece no solo na forma de ilmenita e rutilo (PICCIRILO E MELFI, 1988). Balena *et al.* (2011) reportam resultados aproximados (%) de 32 ± 2 (SiO_2), 23 ± 2 (Al_2O_3), $20,6 \pm 0,9$ (Fe_2O_3) e $5,8 \pm 0,9$ (TiO_2), para a camada entre 0 e 20 cm, utilizando amostras de solo Latossolo e Nitossolo Vermelho, demonstrando uma razoável similaridade com o Latossolo Vermelho em estudo, sendo que esses teores são característicos de solos tropicais onde ocorre alta incidência de chuvas (RESENDE *et al.*, 2007). De modo geral, pode-se afirmar que as amostras de solo PP e IPB apresentaram características físico-químicas muito similares. Em virtude disso, em todos os estudos subsequentes de avaliação dos métodos de extração e das amostragens em campo, foi adotada a utilização do solo IPB.

6.2. Otimização cromatográfica

Os compostos estudados foram comparados pelo tempo de retenção com os padrões dessas substâncias, determinadas nas mesmas condições cromatográficas (COLLINS *et al.*, 2006; SÁNCHEZ-BRUNETE *et al.*, 2008). A determinação cromatográfica dos padrões e da amostra foi realizada de acordo com o método descrito no subitem 5.5.2. Na Figura 16 são apresentados três cromatogramas de cada padrão, os quais foram obtidos empregando soluções padrão na concentração de $2,50 \text{ mg L}^{-1}$ em

meio aquoso, com tempo de corrida de 15 minutos, tendo sido as injeções feitas separadamente e os cromatogramas foram sobrepostos (Figura 16).

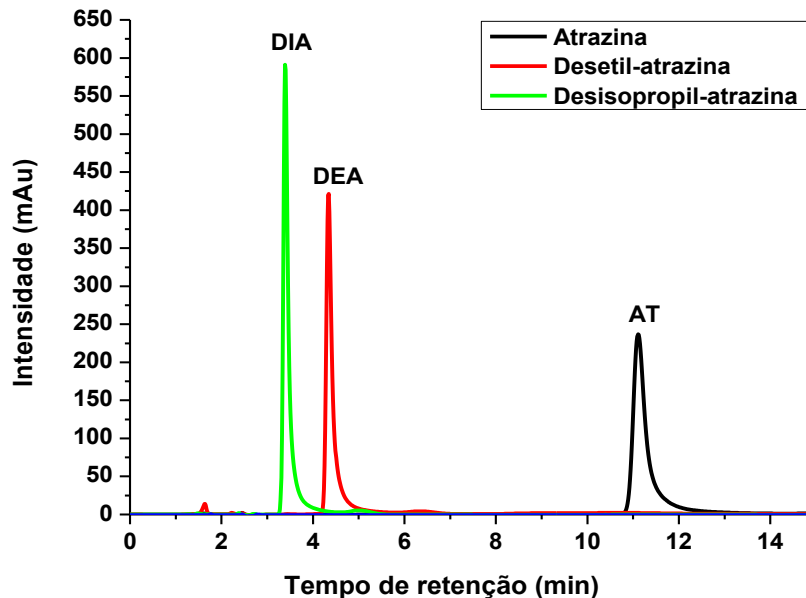


Figura 16. Cromatogramas de três soluções padrão de DIA, DEA e AT. Concentração de $2,50 \text{ mg L}^{-1}$, em meio aquoso, t_R (min) = 3,43 (DIA); 4,29 (DEA) e (11,3) AT. Fase móvel ACN:Água (40:60); vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, e volume injetado de $25 \text{ }\mu\text{L}$.

Os três cromatogramas foram obtidos após a otimização da composição da fase móvel, a qual foi utilizada na proporção de 40:60 (ACN:Água), para uma vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e $25 \text{ }\mu\text{L}$ de volume injetado.

Os analitos apresentaram tempos de retenção (t_R), iguais a 3,43; 4,29 e 11,3 minutos, de acordo com os picos obtidos para a DIA, DEA e AT, respectivamente, sendo esses valores coerentes em relação aos valores de $\log K_{OW}$ de 1,13 (DIA), 1,52 (DEA) e 2,68 (AT), demonstrando uma menor polaridade para a AT em comparação aos produtos de degradação. Foi constatada uma boa resolução, sendo as condições adequadas para praticar o estudo proposto, não sendo necessário recorrer ao processo de eluição por gradiente de concentrações. Nas condições cromatográficas ajustadas para a determinação simultânea dos herbicidas, as temperaturas observadas do injetor variaram de $17 \text{ }^\circ\text{C}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. A coluna e o detector foram mantidos em $21 \text{ }^\circ\text{C}$, e a vazão utilizada foi de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. Após ajuste do método cromatográfico, foram elaboradas curvas analíticas com intervalo de concentração entre $0,10$ e $2,50 \text{ mg L}^{-1}$, conforme mostra a Figura 17.

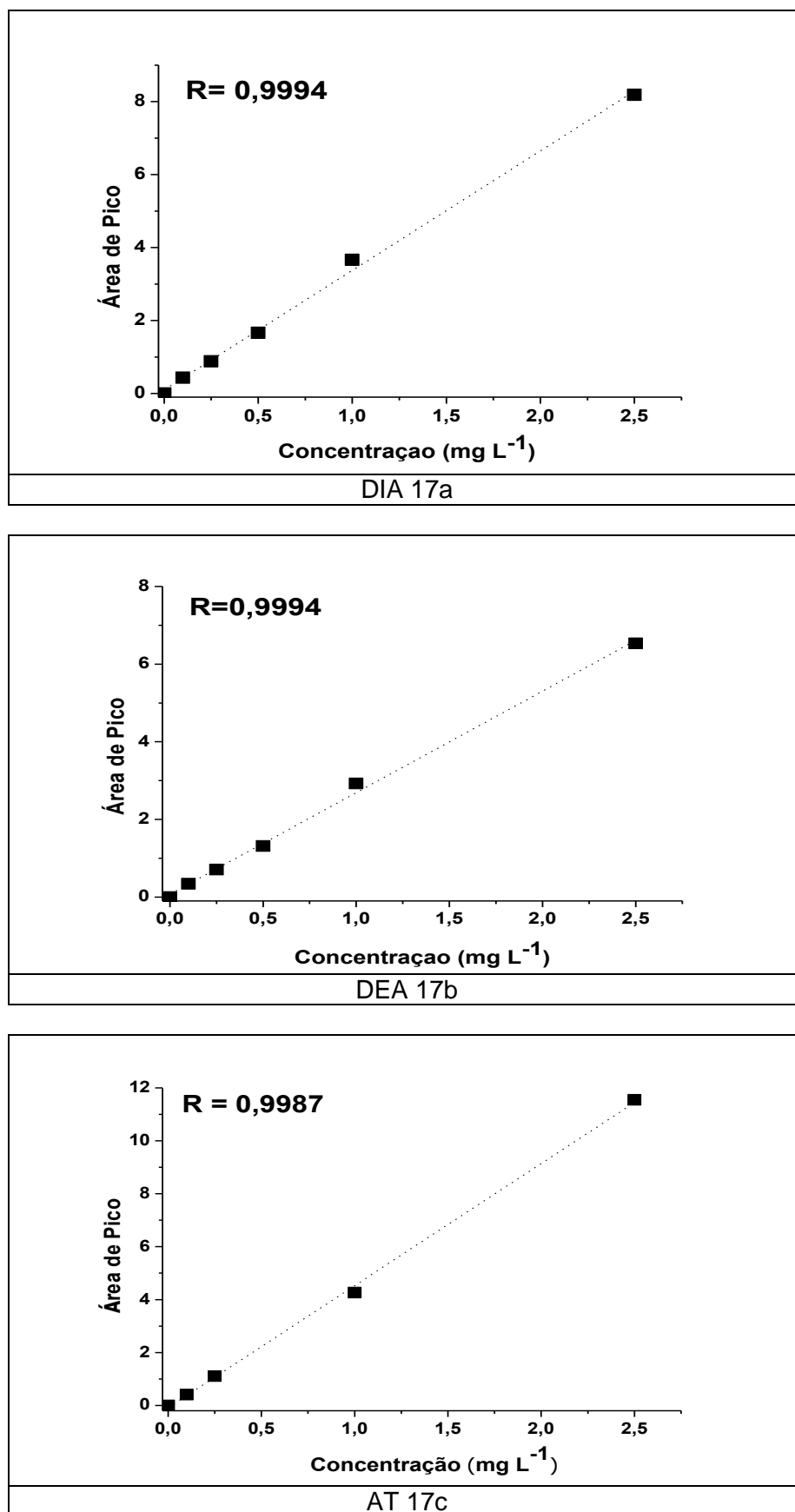


Figura 17. Curvas analíticas para determinação cromatográfica do DIA 17a (superior), do DEA 17b (meio) e da AT 17c (inferior) no intervalo de concentração de 0,10 a 2,50 mg L⁻¹.

Foi constatada boa linearidade no intervalo de concentração estudado, com coeficientes de correlação de 0,9994; 0,9994 e 0,9987 para a DIA, DEA e AT, respectivamente, estando, portanto, as condições adequadas para avaliar as concentrações dos compostos estudados, após a condução dos estudos de extração.

6.2.1. Otimização dos métodos de extração

Na otimização do método alguns parâmetros de extração por agitação mecânica foram avaliados: o tempo de contato da AT, DIA e DEA com o solo, em seguida a extração por agitação mecânica e sonicação e por último foi realizado um planejamento fatorial em que foram avaliadas três variáveis (tempo de agitação mecânica entre a AT, DIA e DEA e o solo, número de extrações e composição dos solventes ACN e água ultrapura em três níveis representados por (-1) e (+1)). Os valores utilizados foram: tempo de agitação mecânica (AM) - 30 e 90 minutos, número de extrações – uma e três e polaridade do solvente ACN:água ultrapura de 60:40 e 100:0.

Conforme comentado anteriormente, em todas as etapas envolvendo as amostras de solo que seguem, foi adotado o uso da amostra IPB.

6.2.1.1. Tempo de contato entre os herbicidas e o solo

Em uma etapa preliminar foi avaliado o processo de otimização do método de extração por agitação mecânica com três agitações e três tempos de contato de 60 min, nas profundidades de 0-10,10-30 e 30-50 cm. Com base nos cromatogramas, foi investigado de forma qualitativa, o efeito observado quando os analitos com teor de 2,50 $\mu\text{g g}^{-1}$ foram mantidos em contato com o solo, sendo os resultados mostrados na Figura 18. Foram realizadas extrações logo após a fortificação (Figuras 18a e 18b) e após 72 horas de tempo de contato, em repouso (Figuras 18c e 18d).

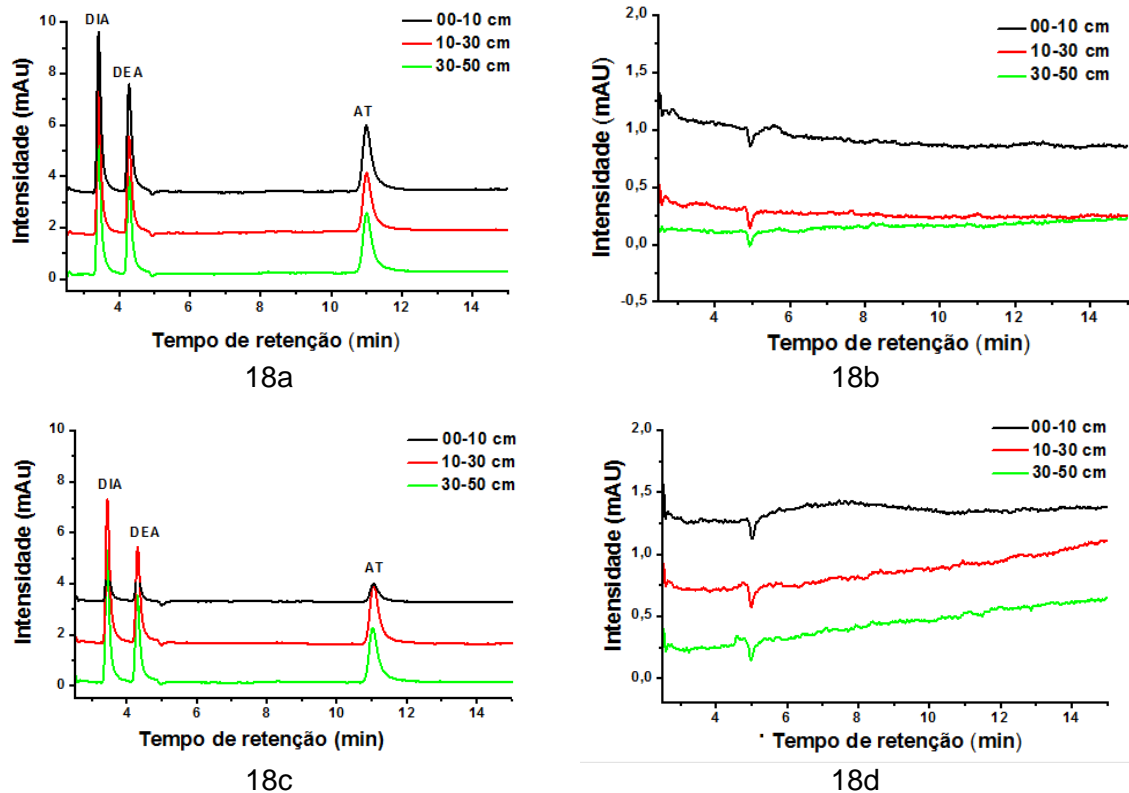


Figura 18. Cromatogramas obtidos após fortificação das amostras de solo. Fortificações de $2,50 \mu\text{g g}^{-1}$, de AT, DEA e DIA sendo a extração efetuada logo em seguida (18a), com os respectivos cromatogramas das provas em branco (18b); Cromatogramas obtidos após fortificação das amostras de solo com $2,50 \mu\text{g g}^{-1}$, de AT, DEA e DIA sendo a extração efetuada após 72 h de tempo de contato (18c), com os respectivos cromatogramas das provas em branco (18d). As linhas preta, vermelha e verde, denotam as profundidades de 0-10, 10-30 e 30-50 cm, respectivamente.

Os cromatogramas das Figuras 18a e 18c permitem constatar que praticamente não há diferenças significativas de tempos de retenção entre os picos da AT e metabólitos DIA e DEA, para as amostras de solos estudadas, em comparação com os tempos de retenção apresentados na Figura 16, indicando que não houve influência da matriz dos solos. As concentrações injetadas foram ao redor de $0,25 \text{ mg L}^{-1}$, podendo variar em virtude das possíveis diferenças de recuperações. As Figuras 18b e 18d evidenciam que não houve influência da matriz do solo nas provas em branco, ou seja, não houve a presença de picos que poderiam comprometer a quantificação dos compostos estudados.

É possível constatar para as duas amostras de solo, uma elevação da linha base, sendo $0-10 \text{ cm} > 10-30 \text{ cm} > 30-50 \text{ cm}$, provavelmente isso esteja relacionado com os maiores teores de matéria orgânica, nas camadas mais superficiais. Dessa forma, com base na Figura 18, pode-se inferir que é possível efetuar as separações cromatográficas dos três compostos, sem haver influência significativa das matrizes dos solos, atestando ser desnecessária uma etapa adicional de *clean up*. Apesar disso, cabe salientar que houve uma grande redução na área de pico para a AT, após 72 h de tempo de contato

com o solo da camada superficial (Figura 18c), sugerindo que pode ter ocorrido degradação, perda por volatilização, ou um processo de sorção parcialmente irreversível, característicos de compostos não extraíveis (MAHÍA *et al.*, 2008). Isso demonstra a necessidade de uma avaliação mais detalhada em relação ao processo de extração.

6.2.1.2. Extração por Agitação Mecânica (AM)

Em decorrência dos resultados obtidos anteriormente, uma nova avaliação foi efetuada por Agitação Mecânica (AM), a qual é muito empregada para conduzir a extração de moléculas orgânica de sólidos (SANTOS e CAPELO, 2007). Nesta etapa foram avaliados três tempos de agitação de 60 minutos, com a solução extratora composta por 2,40 mL de ACN e 0,60 mL de água ultrapura. Os resultados são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Percentuais de recuperação sob agitação mecânica (AM) da AT, DIA e DEA, para a amostra IPB.

Profundidades	AT (%)	DIA (%)	DEA (%)
00 – 10 cm ^a	77	91	96
10 – 30 cm ^a	68	83	84
30 – 50 cm ^a	68	82	84
00 – 10 cm ^b	71	87	89
10 – 30 cm ^b	68	82	84
30 – 50 cm ^b	68	73	72

^a Extrações efetuadas logo após a fortificação; ^b Extrações efetuadas após 72 horas de tempo de contato.

De acordo com a Tabela 6 os resultados do percentual de recuperação da AT e metabólitos DIA e DEA nas profundidades de 0-10, 10-30 e 30-50 cm foram satisfatórios, tanto para a extração logo após a fortificação, como após o tempo de contato de 72 horas. As porcentagens de recuperação variaram, de 68% a 77% para a AT, 73% a 91% para a DIA e 72% a 96% para a DEA. De modo geral foram constatadas recuperações inferiores para a AT para as duas situações estudadas, nas três profundidades, provavelmente devido à sua menor polaridade, o que reflete uma interação mais significativa com a matéria orgânica. Resultados semelhantes foram relatados por Correia *et al.*, (2006) de 75 a 85% e Mahía *et al.*, (2008) de 75 a 86%, utilizando extrações sob condições similares. Em função da semelhança dos resultados para as extrações efetuadas logo após a fortificação e após 72 h, os estudos adiante foram conduzidos fazendo as extrações logo após a fortificação.

6.2.1.3. Extração por Agitação Mecânica (AM) e Ultrassom (US)

Assim como a agitação mecânica, o ultrassom vem sendo empregado para auxiliar a extração das moléculas orgânicas de sólidos. Os efeitos do ultrassom têm sido atribuídos a cavitação, definida como um processo físico no qual numerosas bolhas minúsculas de gás são produzidas. As bolhas crescem, vibram e sofrem uma explosão. A cavitação pode causar desagregação dos sólidos incluindo a ruptura das partículas, além de outras espécies químicas que podem ser formadas (SANTOS e CAPELO, 2007). Os resultados das recuperações de AT, DIA e DEA obtidos para extração por agitação Mecânica (AM) são mostrados na Figura 19, comparativamente com aqueles apresentados na Tabela 6.

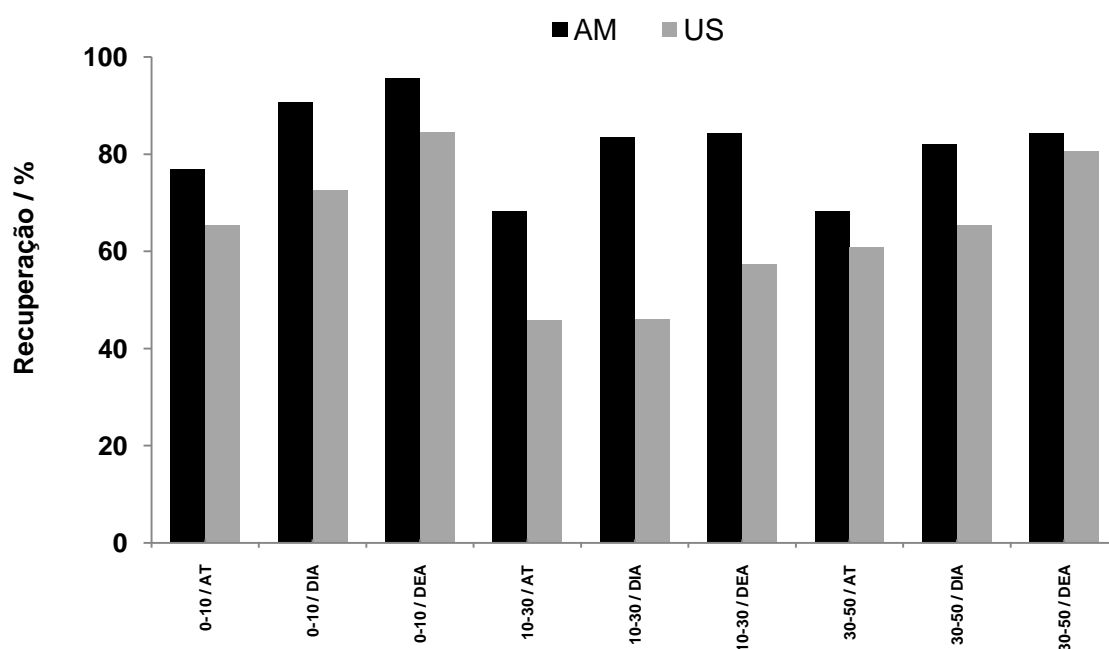


Figura 19. Recuperações de AT, DIA e DEA, obtidas para extração por agitação mecânica (AM) e por ultrassom (US).

De acordo com a Figura 19, foram observadas recuperações superiores para as três profundidades, e para os três compostos para AM, frente a US, indicando que o US foi um processo pouco eficiente, ao menos para os solos estudados com os analitos no teor de $2,50 \mu\text{g g}^{-1}$. Essa baixa eficiência provavelmente está relacionada com a frequência e força do ultrassom inadequadas, que são proporcionadas por banhos de ultrassom convencionais, com força de irradiação de apenas $1 \text{ a } 5 \text{ W cm}^{-2}$ (SANTOS e CAPELO, 2007). Considerando os melhores resultados obtidos por AM, foi aplicado um planejamento fatorial de experimentos (2^3), visando investigar quais seriam as condições mais satisfatórias de extração.

6.2.1.4. Planejamento fatorial na otimização do método de extração por AM

Métodos estatísticos de planejamento experimental e otimização como planejamento fatorial e análise de superfícies de resposta, têm sido aplicados em diversos sistemas, devido à capacidade de extrair informações relevantes de sistemas que requerem um número reduzido de experimentos (SCOTT *et al.*, 2006). O planejamento fatorial é empregado para obter as melhores condições operacionais de um sistema sob estudo, permitindo a condução de um número menor de experimentos quando comparado com o processo univariado de otimização. O planejamento fatorial permite medir as interações entre diferentes fatores e quantificar a relevância dos seus efeitos na resposta (BRASIL *et al.*, 2007). A investigação de algumas variáveis, tais como tempo de agitação mecânica, número de extrações e polaridade do solvente, foram necessárias para auxiliar na escolha de quais fatores e níveis seriam estudados no planejamento estatístico do método de extração por agitação mecânica (AM).

O planejamento fatorial 2^3 foi desenvolvido sendo avaliado simultaneamente o tempo de agitação mecânica (t), número de extrações (N) e polaridade do solvente R na porcentagem de recuperação da AT, DIA e DEA. Os ensaios foram realizados em duplicata e geraram 22 respostas que permitiram estimar os erros experimentais associados à determinação de cada resposta média, mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Planejamento fatorial 2^3 para otimização das condições de extração por AM da AT, DIA e DEA

	Variáveis	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
R	ACN:H ₂ O	60:40	80:20	100:0
T	Tempo (min)	30	60	90
N	Nº de extrações	1	2	3

Experimento	ACN/H ₂ O	Tempo (min)	Nº de extrações	% Recuperação		
	R	t	N	AT	DIA	DEA
1	-	-	-	76,9	70,3	77,9
2	+	-	-	74,9	74,0	84,9
3	-	+	-	71,9	62,2	62,0
4	+	+	-	49,8	83,8	91,8
5	-	-	+	68,4	89,0	91,5
6	+	-	+	108,5	102,5	99,3
7	-	+	+	48,5	66,1	74,0
8	+	+	+	50,5	87,9	97,5
9	0	0	0	63,9	101,9	104,5
10	0	0	0	58,7	92,9	99,8
11	0	0	0	62,5	84,2	88,9

Com essas repetições foi possível calcular as porcentagens de recuperação médias, os efeitos de cada fator, as interações entre os fatores na extração da AT, DIA e DEA, o erro padrão do efeito (S) % sendo de 2,01, 1,91 e 2,17 %, respectivamente e o erro padrão do efeito médio global (V) % sendo de 1,00, 0,96 e 1,08 %, respectivamente. De acordo com a Tabela 7, o método de extração por AM devidamente otimizado por meio de um planejamento fatorial de experimentos possibilitou a obtenção de elevados percentuais de extração do herbicida e de seus principais metabólitos do solo, pelo menos para as condições estudadas e para o tipo de solo investigado.

A partir do planejamento fatorial 2^3 foi construída representação geométrica para extração da AT, DIA e DEA relacionando os fatores estudados em seus diversos níveis que podem ser visualizados na Figura 20. As réplicas do ponto central têm como finalidade verificar a variância da resposta prevista e fornecer uma medida do erro (CHO e ZOH, 2007).

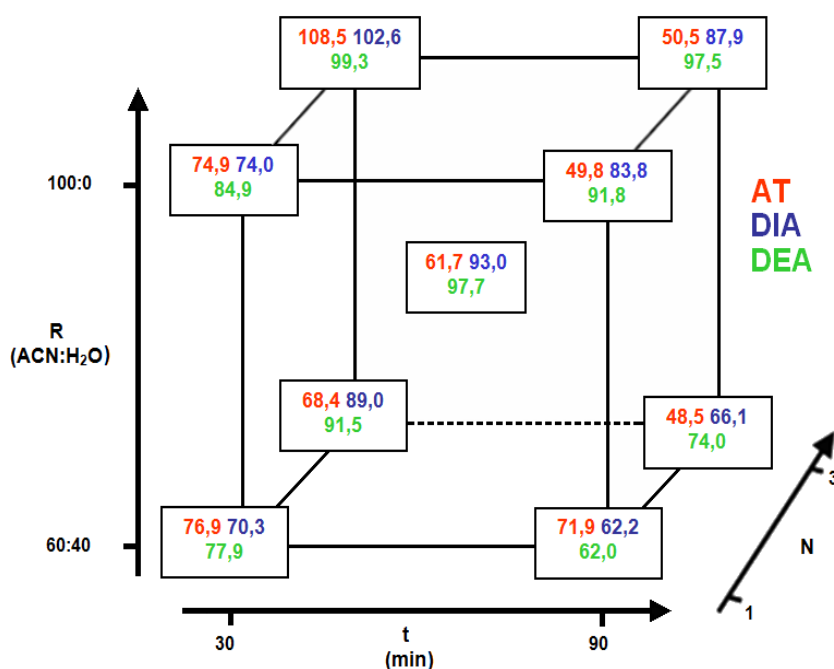


Figura 20. Representação Geométrica do planejamento (2^3), N = número de extrações, ACN:H₂O = razão acetoneitrila:água, t = tempo de extração. Os resultados mostrados expressam os valores médios de recuperação da AT, DIA e DEA.

O ponto ideal de extração, obtido por meio do método de planejamento de experimentos, correspondeu aos valores: 100% de ACN e três extrações com tempo de AM de 30 minutos, proporcionando percentuais de recuperação próximos de 100% para os três compostos investigados (experimento 6, Tabela 7). Essa condição permitiu uma polaridade mais satisfatória, em especial para a AT que é o composto menos polar, e de forma inesperada, o menor tempo estudado de 30 min permitiu uma maior recuperação.

Kleinschmitt *et al.* (2006) utilizaram metanol puro na extração de atrazina de solos usando 24 h como tempo de contato sob agitação. De acordo com os autores, a recuperação obtida foi entre 30 e 35%, sugerindo que a maior parte da AT permanece sorvida ao solo. Kookana *et al.* (2010), também empregaram processo por agitação mecânica, porém utilizando ACN:H₂O (90:10) e agitação durante duas horas, para extração de AT, DIA e DEA. Entretanto, nesse caso não houve relato de estudos de recuperação, indicando que os autores adotaram as condições como ideais para a extração. Cabe ressaltar que embora haja processos de extração para herbicidas em solos mais rápidos e de boa eficiência, como extração por microondas (SILVA *et al.*, 2010; SHAH *et al.*, 2011), extração por solvente pressurizado (CAMINO-SÁNCHEZ *et al.*, 2011), entre outros, o processo de extração por extração mecânica, consistiu em uma estratégia simples, de baixo custo e apresentou boa recuperação com base nos resultados obtidos, além de ser mais rápida e consumindo menos solvente do que o tradicional processo de Soxhlet, o qual apresenta uma série de limitações (ANDREU e PICÓ, 2004).

Após a otimização da extração por agitação mecânica foi realizada a validação do método, sendo avaliados alguns parâmetros de mérito de maior relevância.

6.3. Avaliação dos parâmetros de mérito

Validar um método analítico consiste em avaliar e quando possível aprimorar uma série de diferentes parâmetros visando proporcionar a máxima credibilidade possível nos resultados obtidos. Como todo método apresenta limitações, o importante na validação é conhecer essas limitações e assegurar que o sistema analítico apresente o desempenho esperado e adequado à qualidade pretendida, dentro de limites determinados no processo de validação (RIBANI *et al.*, 2004).

6.3.1. Seletividade

A seletividade de um método analítico é a capacidade em determinar o analito de maneira inequívoca na presença de substâncias como outros ingredientes ativos, impurezas e produtos de degradação susceptíveis a interferirem na determinação (RIBANI *et al.*, 2004). Conforme já demonstrado anteriormente, as provas em branco não apresentaram picos (Figura 18), mesmo sem a etapa de *clean up*, sugerindo que os extratos de solo não interferem na quantificação dos compostos. Para avaliar este parâmetro, cromatogramas dos extratos isentos de AT, DIA e DEA foram comparados com extratos das matrizes de solo fortificados (Figura 21) com a solução em concentração de 0,25 mg L⁻¹ de forma a gerar um teor de 2,50 µg g⁻¹ de AT, DIA e DEA.

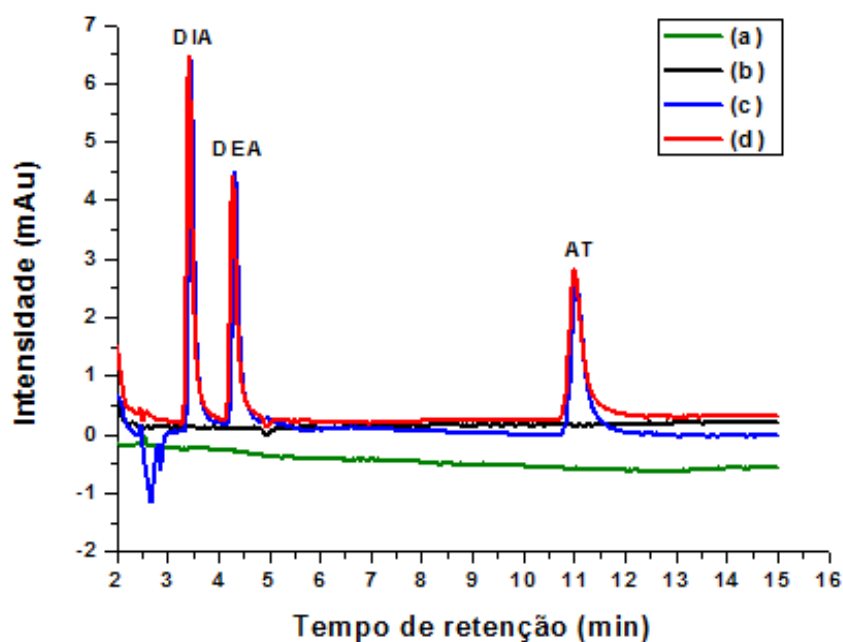


Figura 21. Cromatogramas obtidos para uma prova em branco (a); prova em branco na presença do extrato de solo da camada superficial (b); solução padrão contendo AT, DEA e DIA em concentração de $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ (c); solução padrão contendo AT, DEA e DIA em concentração de $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ na presença do extrato de solo da camada superficial (d).

Conforme Figura 21, nos cromatogramas *a* e *b* foi verificado que há uma alteração na linha de base, porém não há a presença de picos sugerindo não haver interferência devido ao extrato de solo. Essa situação foi similar para provas em branco de outras profundidades (Figura 18). Também pode ser constatado não haver diferenças significativas nos tempos de retenção na ausência do extrato de solo (cromatograma *c*) em comparação com os picos obtidos nos cromatogramas na presença do extrato de solo (cromatograma *d*). Foi verificada boa resolução entre os picos e simetria adequada, sugerindo uma seletividade apropriada para o presente estudo.

6.3.2. Linearidade e faixa de trabalho

A linearidade é a capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância sob investigação, dentro de uma faixa de aplicação (RIBANI *et al.*, 2004). A faixa de trabalho foi determinada com base nos coeficientes de determinação (r^2) da curva analítica (Figuras 22a, 22b, 22c, e 22d) construídas pelo método de padronização externa com as concentrações de $0,01$ a $2,50 \text{ mg L}^{-1}$ de AT, DIA e DEA em água ultrapura.

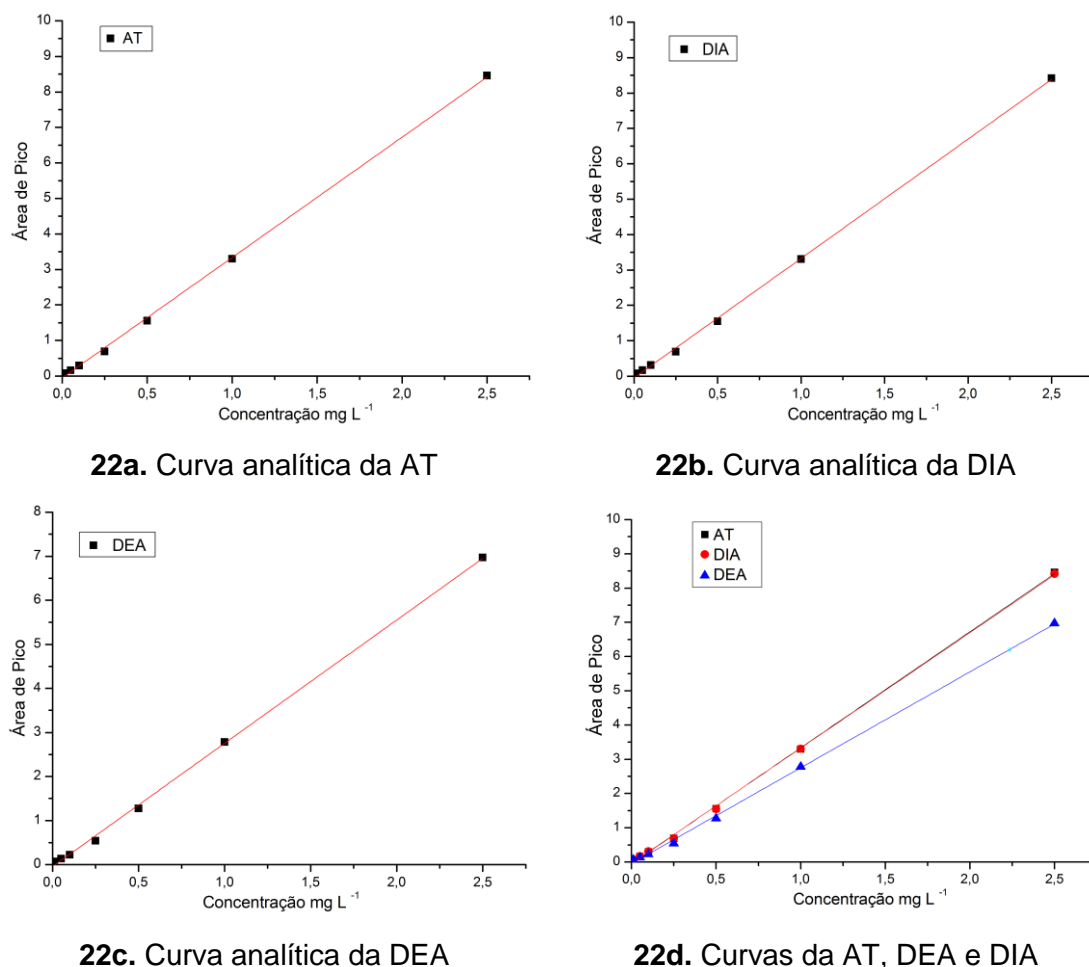


Figura 22. Curvas analíticas obtidas para: AT (22a); DIA (22b); DEA (22c) e as três curvas analíticas para AT, DEA e DIA sobrepostas (22d).

As equações das curvas analíticas e os coeficientes de determinação (r^2) são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Equações das curvas analíticas e coeficientes de determinação obtidos para a AT, DIA e DEA

Composto	Equação $A_p^1 = a + bc^2$	r^2
AT	$A_p = -0,0507 + 3,388c_{AT}$	0,9993
DIA	$A_p = -0,0423 + 3,371c_{DIA}$	0,9993
DEA	$A_p = -0,0435 + 2,798c_{DEA}$	0,9991

¹ A_p = Área de pico; ² c = Concentração analítica de AT, DEA e DIA.

De acordo com as equações obtidas, os coeficientes angulares referentes à AT e DIA são ligeiramente superiores ao da DEA, indicando maior sensibilidade para estes compostos. Os valores de r^2 encontrados são maiores que 0,999, o que caracteriza um ajuste ideal dos dados para regressão linear (INMETRO, 2010). Dessa forma foi considerado que as curvas foram adequadas até a concentração de 2,50 mg L⁻¹. Cabe

informar que concentrações mais elevadas não foram investigadas, pois provavelmente não seriam encontradas, e caso contrário, poderia ser conduzida uma simples diluição da amostra. Em contrapartida, valores inferiores de concentração são de grande interesse, especialmente para os produtos de degradação, os quais podem estar presentes em concentrações muito baixas.

6.3.3. Limite de detecção e limite de quantificação

O limite de detecção (LD) corresponde à menor concentração da substância de interesse que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada como valor exato. O limite de quantificação (LQ) corresponde à menor concentração da substância de interesse que pode ser quantificada com exatidão (INMETRO, 2010).

A Figura 23 representa a injeção de um padrão em concentração de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ de AT, DEA e DIA, em comparação com uma prova em branco. De acordo com a Figura 23, pode-se constatar que mesmo na menor concentração empregada, os picos dos três compostos permitem uma fácil integração, determinação das áreas de pico e consequentemente a quantificação.

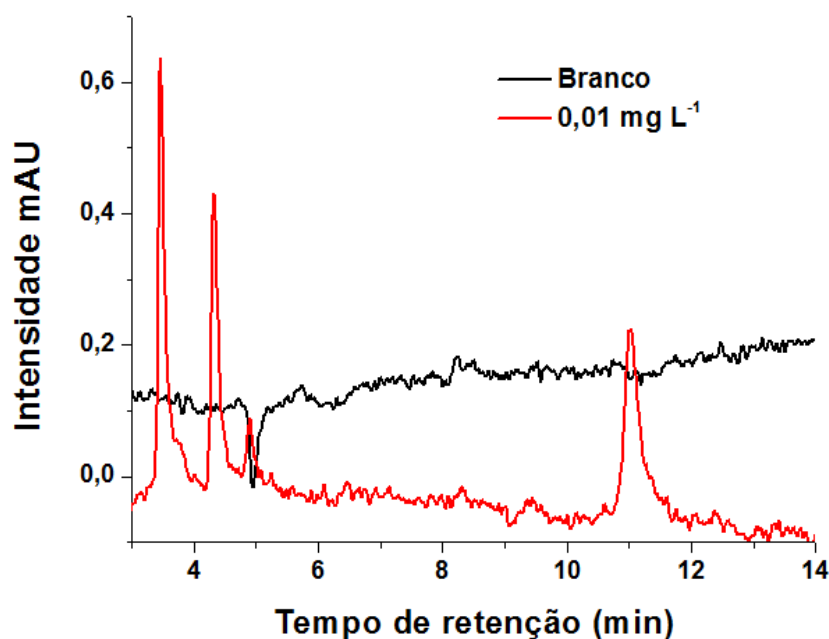


Figura 23. Cromatogramas de uma prova em branco do extrato de solo e o padrão em concentração $0,010 \text{ mg L}^{-1}$ de AT, DIA e DEA.

O LD foi calculado pela expressão $LD = 3,3 \times s/S$, ao passo que o LQ foi obtido como $LQ = 10 \times s/S$ onde s = estimativa do desvio padrão do coeficiente linear da equação da curva analítica obtida e S = Coeficiente angular da curva analítica (RIBANI *et al.*, 2004). Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9. Valores de LD e LQ para os compostos AT, DIA e DEA

Composto	Coefficiente Linear	Coefficiente Angular	r^2	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
AT	-0,0507	3,388	0,9993	0,9	2,9
DIA	-0,0423	3,371	0,9993	0,5	1,6
DEA	-0,0435	2,798	0,9991	0,5	1,6

Os limites de detecção e quantificação mostrados na Tabela 9 foram maiores para a AT, e similares para DIA e DEA. Apesar dos valores de LQ constatados, de acordo com o cromatograma da Figura 22 pode-se inferir ser possível quantificar concentrações dos compostos em concentrações inferiores a $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Dessa forma, foram testadas injeções de um padrão com os compostos em concentração analítica de $5,00 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo verificado ser possível quantificar com exatidão e precisão aceitáveis os analitos nessa concentração. Embora esse valor de LQ seja superior àqueles mostrados na Tabela 9, é mais condizente com as condições reais de trabalho. Assim, foi adotado no presente estudo o valor de LQ de $5,00 \mu\text{g L}^{-1}$, o qual está em boa concordância com a literatura (ABATE *et al.*, 2004). Esse valor implica em um LQ de $0,05 \mu\text{g g}^{-1}$ dos compostos no solo, com base nas massas empregadas e diluições efetuadas.

6.3.4. Precisão e exatidão

Existem vários processos para avaliar a exatidão de um método, como o emprego de materiais de referência, a comparação de métodos e os ensaios de recuperação. A exatidão de um método representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados em um ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro (INMETRO, 2010).

Na avaliação deste parâmetro analítico, foi realizado um ensaio de recuperação em que os extratos foram obtidos a partir de solos fortificados em níveis de 0,50, 2,00 e $5,00 \mu\text{g g}^{-1}$ que são teores de aproximadamente 10, 40 e 100 vezes o valor de LQ estimado de $0,05 \mu\text{g g}^{-1}$, de acordo com o subitem 6.3.3. A porcentagem de recuperação e o intervalo de confiança são apresentados na Tabela 10, sendo os resultados representativos do valor médio de três experimentos para 95% de confiança.

Tabela 10. Recuperações obtidas para o método de extração por AM, para AT, DIA e DEA com nível de confiança de 95%.

AT			
Amostras	0,50 $\mu\text{g g}^{-1}$	2,00 $\mu\text{g g}^{-1}$	5,00 $\mu\text{g g}^{-1}$
	Recuperação Média (%)	Recuperação Média (%)	Recuperação Média (%)
00 - 10 cm	83 \pm 4	104 \pm 9	94 \pm 4
10 - 30 cm	81 \pm 9	108 \pm 7	95 \pm 5
30 - 50 cm	81 \pm 8	93 \pm 5	96 \pm 13
DIA			
Amostras	0,50 $\mu\text{g g}^{-1}$	2,00 $\mu\text{g g}^{-1}$	5,00 $\mu\text{g g}^{-1}$
	Recuperação Média (%)	Recuperação Média (%)	Recuperação Média (%)
00 - 10 cm	78 \pm 7	102 \pm 9	98 \pm 11
10 - 30 cm	68 \pm 9	98 \pm 16	105 \pm 3
30 - 50 cm	64 \pm 7	99 \pm 5	96 \pm 15
DEA			
Amostras	0,50 $\mu\text{g g}^{-1}$	2,00 $\mu\text{g g}^{-1}$	5,00 $\mu\text{g g}^{-1}$
	Recuperação Média (%)	Recuperação Média (%)	Recuperação Média (%)
00 - 10 cm	67 \pm 7	90 \pm 7	98 \pm 5
10 - 30 cm	61 \pm 9	94 \pm 5	99 \pm 6
30 - 50 cm	64 \pm 3	99 \pm 5	100 \pm 10

Os valores de percentuais de recuperação médios entre 94 e 105% para a AT, DIA e DEA em teor de 5,00 $\mu\text{g g}^{-1}$, e intervalo de confiança de 3 e 15%, confirmam a eficiência do método de extração por agitação mecânica, embora para o menor teor estudado (0,50 $\mu\text{g g}^{-1}$), valores relativamente baixos foram observados. A proposta de extração nas condições apresentadas, permitiu que o método pudesse ser implementado para o estudo do comportamento do herbicida atrazina no solo, bem como para a avaliação da possível formação dos principais produtos de degradação (DIA e DEA). Os resultados do processo de extração e a avaliação da recuperação dos compostos após a otimização, foram bastante satisfatórios e adequados para o nível de confiança de 95%.

A repetitividade representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas por um mesmo método sob as mesmas condições de medição. Ela pode ser expressa quantitativamente em termos da característica de dispersão dos resultados determinada pela estimativa do desvio padrão e intervalo de confiança de cinco repetições. Após ter sido otimizada a melhor condição pelo planejamento fatorial 2^3 , além dos resultados apresentados na Tabela 10, foram conduzidos novos ensaios em replicata ($n = 5$) por dois diferentes analistas em diferentes dias. Foram obtidos os seguintes

resultados: i) AT = 99 ± 9 , DIA = 111 ± 4 , DEA = 94 ± 4 e ii) AT = 98 ± 8 , DIA = 105 ± 6 , DEA = 96 ± 4 . Esses resultados corroboram aqueles apresentados na Tabela 10, sugerindo uma precisão aceitável (RIBANI *et al.*, 2004), especialmente considerando a complexidade do processo como um todo e o tipo de matriz.

Com base no conjunto de resultados apresentados, a condição previamente otimizada foi considerada satisfatória para conduzir as extrações, sendo, portanto, empregada para todos os experimentos subsequentes.

6.4. Sistemas controlados fechados e abertos

6.4.1. Sistemas controlados fechados - primeira batelada

Nos sistemas fechados as amostras de solo do IPB sem aplicação de AT, foram fortificadas em triplicata de 1 a 180 dias conforme item 5.5.3, fechadas e levadas a geladeira do laboratório de Química Analítica Ambiental (LQAA) da UFPR a 4 °C até o término do tempo, sendo então realizadas as extrações e análises cromatográficas. A Tabela 11 mostra os resultados em $\mu\text{g kg}^{-1}$ da AT, DEA e DIA para amostras de solo do IPB em 0-10, 10-30 e 30-50 cm de profundidade e os valores de estimativas de desvio padrão para os sistemas controlados fechados, ao passo que a Figura 24 apresenta o respectivo gráfico obtido.

Tabela 11. Teores de AT, DEA e DIA ($\mu\text{g kg}^{-1}$) nas profundidades de 0-10, 10-30 e 30-50 cm entre 1 e 180 dias, após a fortificação com AT no teor de $2,50 \mu\text{g g}^{-1}$ ($n = 3$, nível de confiança de 95%).

Profundidade	AT								
	1	15	30	45	60	90	120	150	180
00 - 10 cm	2847±42	2583 ±53	2186 ±10	1992 ±26	1767 ±46	1256 ±57	1004 ±69	1069 ±56	954 ±45
10 - 30 cm	2295 ±12	2353 ±57	1969 ±10	1825 ±21	1545 ±20	1451 ±65	1399 ±45	1222 ±64	1072 ±57
30 - 50 cm	2018 ±14	2233 ±36	1472 ±13	1469 ±34	1287 ±19	1621 ±70	1653 ±52	1445 ±40	1175 ±43
Profundidade	DEA								
	1	15	30	45	60	90	120	150	180
00 - 10 cm	ND	58 ± 3	33 ± 3	23 ± 14	76 ± 4	100 ± 9	114 ± 5	25 ± 3	ND
10 - 30 cm	ND	40 ± 10	29 ± 2	ND	68 ± 10	97 ± 7	120 ± 2	29 ± 5	ND
30 - 50 cm	ND	49 ± 6	27 ± 3	20 ± 5	73 ± 8	97 ± 3	105 ± 12	38 ± 6	ND
Profundidade	DIA								
	1	15	30	45	60	90	120	150	180
00 - 10 cm	ND	81 ± 2	32 ± 2	103 ± 7	94 ± 6	73 ± 4	68 ± 9	23 ± 3	ND
10 - 30 cm	ND	64 ± 3	29 ± 1	93 ± 9	90 ± 7	80 ± 6	60 ± 6	ND	ND
30 - 50 cm	ND	83 ± 1	28 ± 1	87 ± 13	97 ± 3	77 ± 4	59 ± 4	ND	ND

ND = não detectado; resultados marcados em cinza – estão abaixo do LQ ($50,0 \mu\text{g kg}^{-1}$)

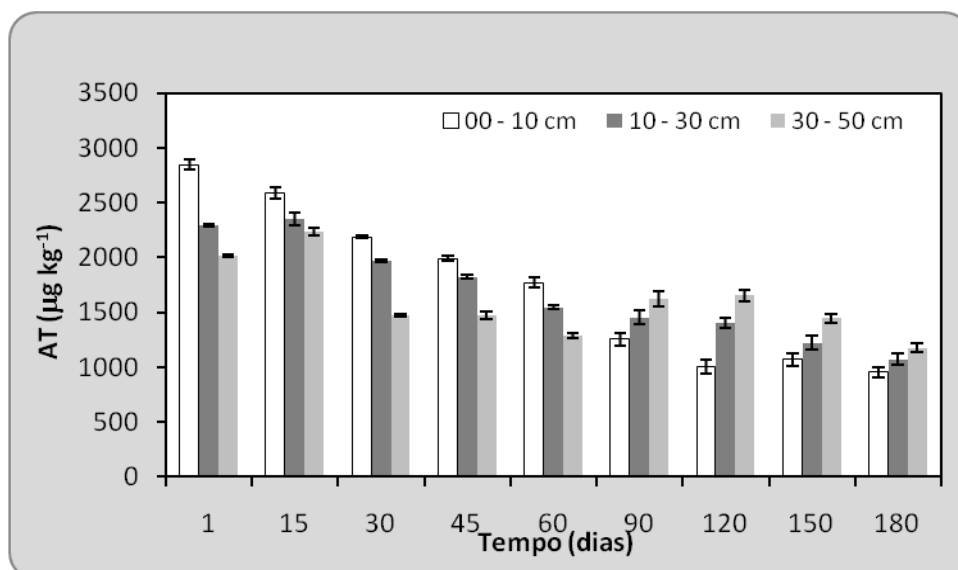


Figura 24. Resultados médios ($n=3$) do teor de AT nas amostras de solo IPB, para as profundidades de 0-10, 10-30 e 30-50 cm, após a fortificação com AT no teor de $2,50 \mu\text{g g}^{-1}$ sob condições controladas – primeira batelada (sistema fechado).

De acordo com a Figura 24 e Tabela 11, pode-se constatar que houve uma considerável diminuição no teor de AT na amostra de solo IPB, para as três profundidades estudadas. Comparando o primeiro dia, ou seja, no momento da fortificação, os teores de AT decresceram por volta de 65, 53 e 42% entre 1 e 180 dias, para 0-10, 10-30 e 30-50 cm de profundidade, respectivamente. Como o sistema é controlado, (temperatura a $4 \text{ }^\circ\text{C}$, frascos fechados e ausência de luz), pode-se inferir que não houve volatilização do herbicida. Embora o sistema seja controlado, poderia haver decomposição em decorrência da atividade biológica, o que é coerente com a maior diminuição observada para a camada superficial de 65%. Assim foi avaliada a formação de DIA e DEA, conforme resultados mostrados na Tabela 11 e na Figura 24. Apesar do emprego do padrão em concentração de $5,00 \mu\text{g L}^{-1}$, diversos resultados foram evidenciados em cinza na Tabela 11, para os quais foi possível estimar os valores médios, abaixo do valor de LQ. Os resultados obtidos evidenciam a formação de DIA e DEA, porém em quantidade não significativa, frente à diminuição de AT observada na Figura 24. Levando em consideração o maior teor observado, ao redor de $120 \mu\text{g kg}^{-1}$ para DEA (120 dias), a formação desse composto foi próxima de 4% em relação ao teor inicial de aproximadamente $40 \mu\text{g kg}^{-1}$. De modo geral não houve um aumento de DEA e DIA com o tempo, de acordo com a Figura 25, o que seria esperado pela diminuição do teor de AT. Isso indica que apesar da diminuição do teor de AT e dos baixos teores de DEA e DIA, poderia estar havendo a mineralização do herbicida com o passar do tempo, mesmo sob condições controladas.

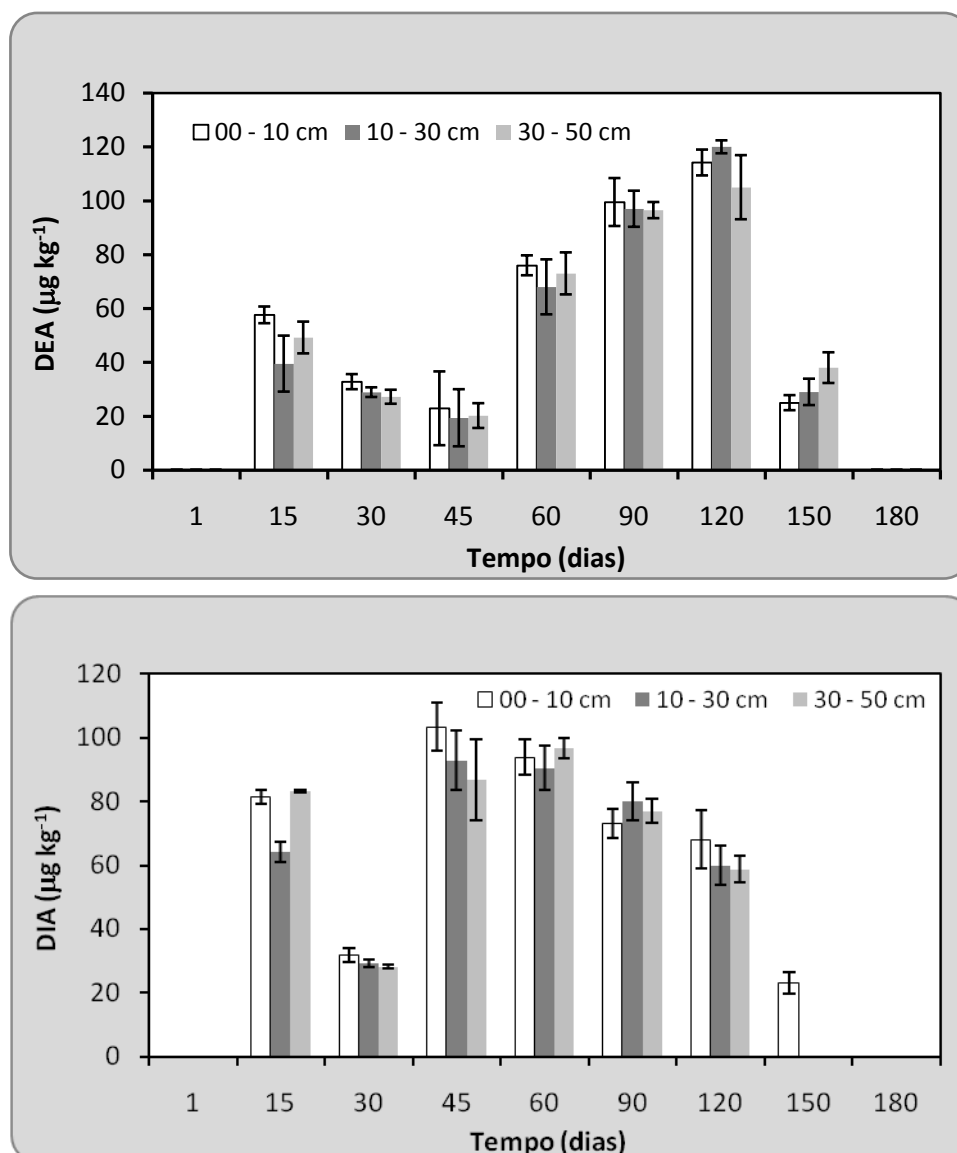


Figura 25. Resultados médios ($n=3$) do teor de DEA (superior) e DIA (inferior) nas amostras de solo IPB, para as profundidades de 0-10, 10-30 e 30-50 cm, sob condições controladas, após a fortificação com AT no teor de $2,50 \mu\text{g g}^{-1}$ – primeira batelada (sistema fechado).

Como o sistema é fechado e em baixa temperatura, a possibilidade de perdas por volatilização é muito pequena. Uma possível explicação para isso seria a formação da hidróxi-atrazina (HA), a qual não foi avaliada no presente trabalho. Esse composto tem uma forte interação com partículas do solo (ABATE *et al.*, 2004; MAHÍA *et al.*, 2008; KOOKANA *et al.*, 2010), não sendo facilmente extraível. A formação da HA é mais pronunciada na presença de ácidos fúlvicos, que é mais rico em grupos carboxílicos, gerando menores valores de pH, sendo que pH inferiores a 6,0 são suficientes para propiciar a formação de HA (STEVENSON, 1994). Com base na camada superficial (0 – 10 cm) cujo teor de matéria orgânica foi de 4,2% (Tabela 5) que é um valor considerado elevado (BALENA *et al.*, 2011) e o pH 5,0 (Tabela 5), pode-se assumir que a possibilidade de formação de HA durante o período estudado é factível, o que é

observado pelo maior decréscimo no teor de AT (65%) para essa camada de solo até 180 dias.

6.4.1.1. Sistemas controlados fechados - segunda batelada

Na segunda batelada os solos foram fortificados em triplicata com os metabólitos DEA e DIA no período de 30, 60, 120 e 180 dias no laboratório conforme item 5.5.3, sendo os frascos mantidos em geladeira a 4 °C até o término do tempo, sendo então realizadas as extrações e análises cromatográficas. A Tabela 12 mostra os resultados em $\mu\text{g kg}^{-1}$ para DEA e DIA para 0-10, 10-30 e 30-50 cm de profundidade e os valores de estimativas de desvio padrão para os sistemas controlados fechados, ao passo que a Figura 26 apresenta o respectivo gráfico obtido.

Tabela 12. Teores de DEA e DIA ($\mu\text{g kg}^{-1}$) nas profundidades de 0-10, 10-30 e 30-50 cm de profundidade entre 30, 60, 120 e 180 dias, após a fortificação com DEA e DIA no teor de 2,50 $\mu\text{g g}^{-1}$ ($n = 3$, nível de confiança de 95%).

DEA				
Profundidade	30	60	120	180
00 - 10 cm	1778 ± 53	1223 ± 104	801 ± 73	589 ± 28
10 - 30 cm	2222 ± 96	1486 ± 74	1025 ± 57	629 ± 65
30 - 50 cm	2412 ± 127	1643 ± 122	1078 ± 92	751 ± 25
DIA				
Profundidade	30	60	120	180
00 - 10 cm	2655 ± 31	1586 ± 72	1168 ± 107	912 ± 110
10 - 30 cm	3125 ± 99	1988 ± 108	1516 ± 55	1007 ± 103
30 - 50 cm	3372 ± 194	2133 ± 28	1672 ± 79	1199 ± 30

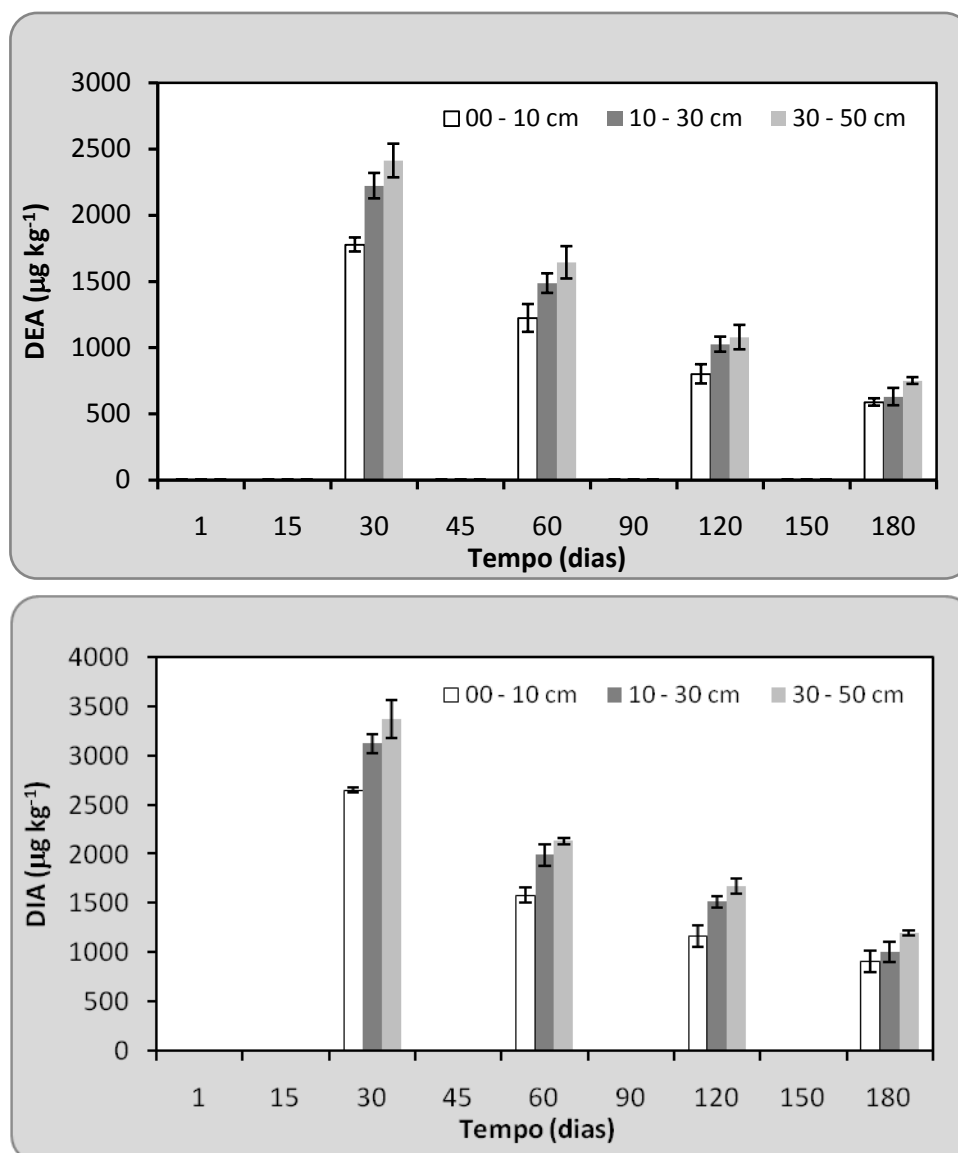


Figura 26. Resultados médios ($n=3$) do teor de DEA (superior) e DIA (inferior) nas amostras de solo IPB, para as profundidades de 0-10, 10-30 e 30-50 cm, após a fortificação com DEA e DIA no teor de $2,50 \mu\text{g g}^{-1}$, sob condições controladas - segunda batelada (sistema fechado).

É possível constatar na Tabela 12, que no tempo de 180 dias os teores foram superiores ao limite de quantificação (LQ) de $50,0 \mu\text{g kg}^{-1}$ sendo de $589 \mu\text{g kg}^{-1}$ para a DEA e $912 \mu\text{g kg}^{-1}$ para a DIA, respectivamente. Para o tempo de 30 dias na profundidade de 30-50 cm o maior teor observado na Tabela 12, para a DEA foi de $2412 \mu\text{g kg}^{-1}$ e para a DIA foi de $3372 \mu\text{g kg}^{-1}$. Os perfis são muito similares para os dois produtos de degradação, conforme pode ser constatado na Figura 26. Após 30, 60, 120 e 180 dias, os teores decrescem significativamente e na camada 30-50 cm os teores são maiores para todos os tempos. Isso indica que a diminuição dos teores de DEA e DIA poderia estar relacionado com um processo de mineralização dos mesmos com o passar do tempo, mesmo sob condições controladas. Esses resultados sugerem que apesar da

possível formação de DIA e DEA, no estudo efetuado somente com AT, esses compostos sofrem transformação de modo análogo à AT, mesmo nas condições sob estudo, o que seria uma possível explicação de não terem sido verificados teores significativos de DIA e DEA, apesar da acentuada redução nos teores de AT ao longo do tempo (Tabela 11, Figuras 24 e 25).

6.4.2. Sistemas semi-controlados abertos – primeira batelada

O preparo das amostras foi similar ao sistema fechado. As amostras foram transportadas para Pato Branco e os frascos mantidos abertos sob proteção do sol e da chuva nas mesmas temperaturas que o sistema não controlado da lavoura. Após o término de cada período as amostras foram levadas para o Laboratório de Química Analítica Ambiental (LQAA) da UFPR para a extração e as determinações cromatográficas. A Tabela 13 mostra os resultados em $\mu\text{g kg}^{-1}$ para AT, DEA e DIA de 0-10, 10-30 e 30-50 cm de profundidade e os valores de estimativas de desvio padrão, e a Figura 27, mostra o gráfico obtido para a AT.

Tabela 13. Teores de da AT, DEA e DIA ($\mu\text{g kg}^{-1}$) nas profundidades de 0-10, 10-30 e 30-50 cm entre 1 e 180 dias, após a fortificação com AT no teor de $2,50 \mu\text{g g}^{-1}$ ($n = 3$, nível de confiança de 95%).

Profundidade	AT								
	1	15	30	45	60	90	120	150	180
00 - 10 cm	2186±10	1281 ±15	1063 ±12	998 ±51	795 ±24	420 ± 9	144 ± 16	188 ± 13	86 ± 5
10 - 30 cm	1969±10	1174 ±19	1135 ±19	1161 ±35	891 ±19	772 ± 34	476 ± 62	259 ± 15	128 ± 17
30 - 50 cm	1472±13	1116 ±10	1179 ±23	1221 ±73	926 ±34	886 ± 36	593 ± 60	323 ± 30	187 ± 4
Profundidade	DEA								
	1	15	30	45	60	90	120	150	180
00 – 10 cm	ND	ND	65 ± 2	103 ± 6	124 ± 6	98 ± 7	33 ± 9	ND	ND
10 – 30 cm	ND	ND	54 ± 1	93 ± 5	130 ± 10	95 ± 5	40 ± 6	ND	ND
30 – 50 cm	ND	ND	59 ± 1	87 ± 4	118 ± 9	91 ± 7	37 ± 2	ND	ND
Profundidade	DIA								
	1	15	30	45	60	90	120	150	180
00 - 10 cm	ND	ND	64 ± 5	93 ± 1	89 ± 3	59 ± 4	ND	ND	ND
10 - 30 cm	ND	ND	55 ± 4	98 ± 3	82 ± 1	57 ± 6	ND	ND	ND
30 - 50 cm	ND	ND	51 ± 3	97 ± 4	91 ± 1	61 ± 4	ND	ND	ND

ND = não detectado; resultados marcados em cinza – estão abaixo do LQ ($50,0 \mu\text{g kg}^{-1}$)

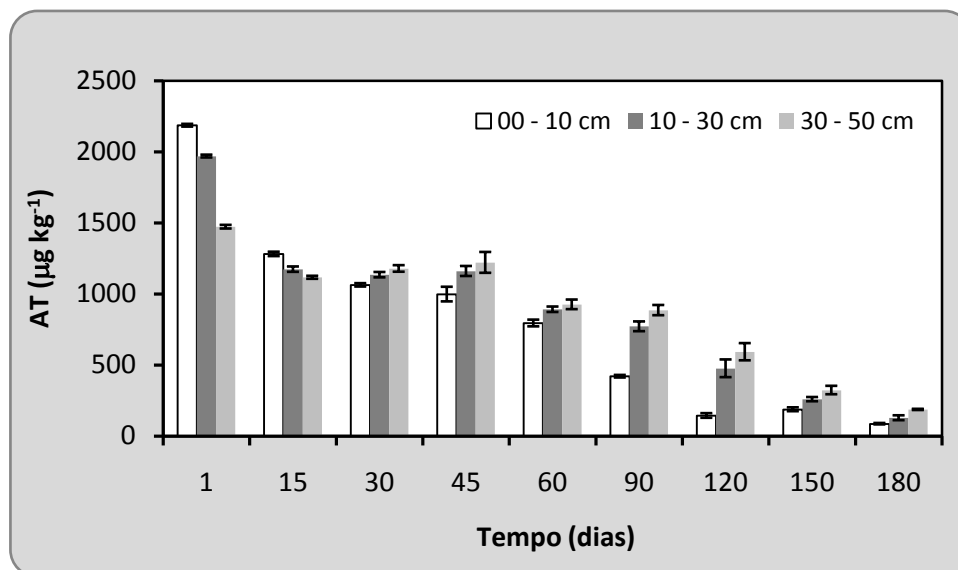


Figura 27. Resultados médios ($n=3$) do teor de AT nas amostras de solo IPB, para as profundidades de 0-10, 10-30 e 30-50 cm, sob condições semi-controladas – primeira batelada (sistema aberto).

Os resultados mostrados na Figura 27 e na Tabela 13 indicam um rápido decréscimo do teor de AT entre o primeiro dia e o 15º dia, sendo que em seguida essa queda foi menos acentuada, entretanto, fica claro uma diminuição muito maior em relação ao sistema fechado (Figura 23). Os teores de AT decresceram por volta de 97, 93 e 87% entre 1 e 180 dias, para 0-10, 10-30 e 30-50 cm de profundidade, respectivamente. Isso sugere que além do efeito da temperatura, que poderia acelerar a degradação, uma possível influência de um processo de volatilização pode ter ocorrido, ou mesmo de fotodegradação, em decorrência da incidência de luz solar indireta.

Conforme mostrado na Tabela 13 e na Figura 28 os teores de DEA e DIA aumentaram de forma muito similar para as três profundidades.

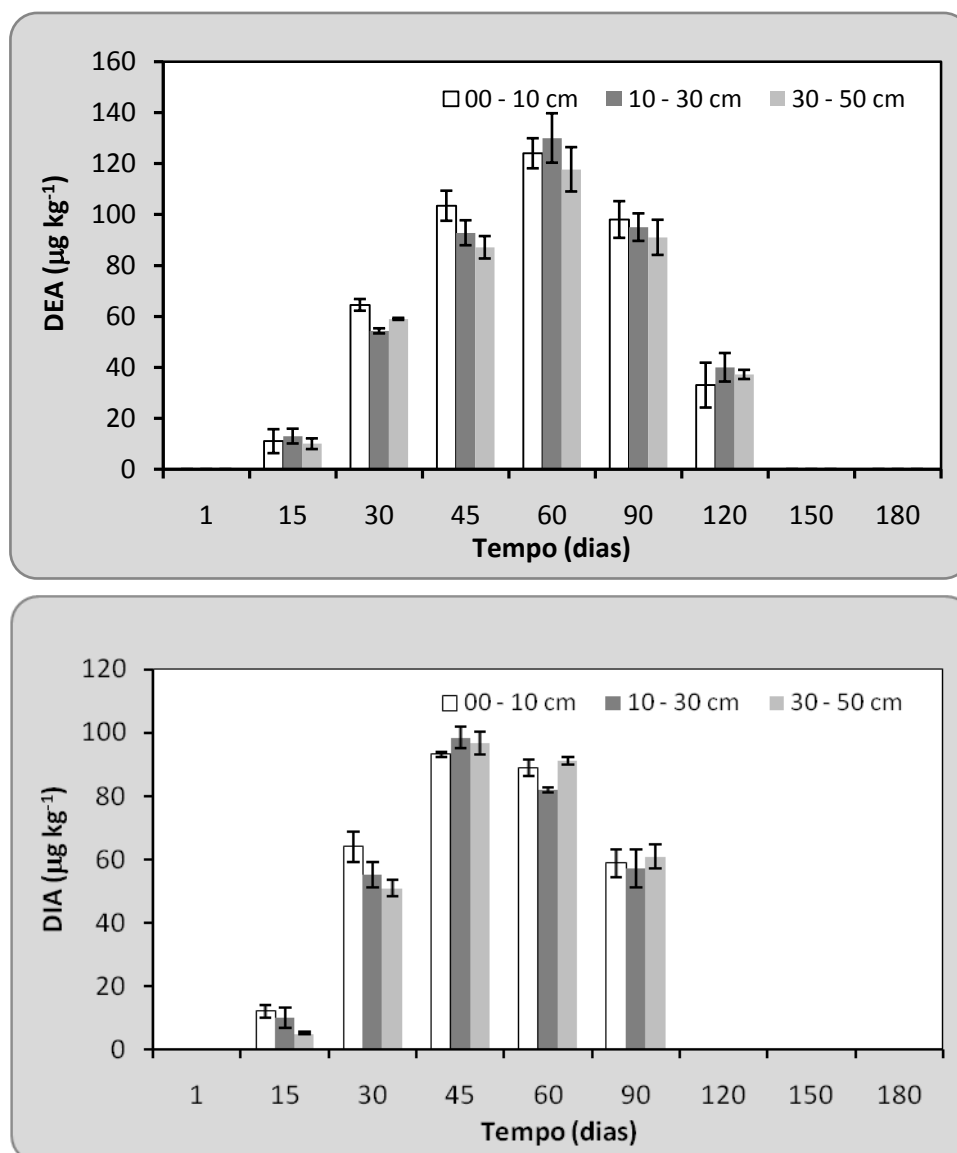


Figura 28. Resultados médios ($n=3$) do teor de DEA (superior) e DIA (inferior) nas amostras de solo IPB, para as profundidades de 0-10, 10-30 e 30-50 cm, após a fortificação com AT no teor de $2,50 \mu\text{g g}^{-1}$ sob condições semi-controladas- primeira batelada (sistema aberto).

A acentuada diminuição do teor de AT (Figura 27) sugere que haveria um aumento significativo no teor dos produtos de degradação, o que, contudo, não foi verificado, sendo que o teor máximo observado foi após 60 dias (DEA), com teores próximos de $130 \mu\text{g kg}^{-1}$, ao passo que para a DIA foi após 45 dias, com valores próximos a $100 \mu\text{g kg}^{-1}$. O fato desse sistema estudado não ter um controle rigoroso das condições de temperatura, possibilidade de volatilização e incidência de luz, poderia gerar a formação desses dois metabólitos, o que é comumente relatado na literatura. Entretanto, fica claro que a formação dos mesmos foi em uma escala muito reduzida, o que poderia ser resultado de um processo de volatilização ou mineralização por microrganismos, ou ainda a formação de HA, como sugerido anteriormente. Cabe salientar que não houve a formação de picos em diferentes tempos de retenção nos cromatogramas, para os dois

sistemas, aberto e fechado. A princípio, isso sugeriria que não houve a formação da HA. Entretanto, cabe informar que mesmo que a HA seja extraída, a fase móvel empregada não é adequada para eluir esse composto, requerendo pH próximo de 7,0 (VERMEULEN *et al.*, 1982). Cabe salientar que a HA não foi investigada no presente trabalho, em função de sua menor toxicidade, bem como de sua forte interação com solos (ABATE *et al.*, 2004; MAHÍA *et al.*, 2008; KOOKANA *et al.*, 2010), permitindo um maior tempo de contato para sua decomposição biológica, e consequente menor possibilidade de atingir o lençol freático.

Após a aplicação, a AT e os produtos gerados por degradação (DEA e DIA) podem sofrer perdas por degradação fotoquímica, volatilização para os sistemas abertos, além de degradação microbiana, que é a principal forma de degradação de AT, DEA e DIA nos solos (KAUFMAN e KEARNEY, 1970). De acordo com Martinazzo *et al.* (2010), solos que tem recebido aplicações sucessivas de AT, tendem a apresentar rápida degradação e mineralização, devido à população microbiana. De acordo com esses autores, em 85 dias de incubação (20 °C), 82% da atrazina foi mineralizada com solos que recebiam aplicações de AT. Em contrapartida, para solos não tratados, a mineralização máxima observada foi de 5,1%. Outro aspecto a ser observado, é que quando um herbicida está fortemente sorvido ao solo o processo de degradação pelo ataque dos microrganismos do solo é minimizado (MARTINAZZO *et al.*, 2011).

6.4.2.1. Sistemas semi-controlados abertos - segunda batelada

Nessa etapa os solos foram fortificados em triplicata com os metabólitos DEA e DIA conforme subitem 5.5.3. As amostras foram transportadas para Pato Branco e os frascos mantidos abertos sob proteção do sol e da chuva nas mesmas temperaturas que o sistema não controlado da lavoura. Após o término de cada tempo de 30, 60, 120 e 180 dias, as amostras foram levadas para o Laboratório de Química Analítica Ambiental (LQAA) da UFPR para extração e as determinações cromatográficas. A Tabela 14 mostra os resultados em $\mu\text{g kg}^{-1}$ para os metabólitos DEA e DIA de 0-10, 10-30 e 30-50 cm de profundidade e os valores de estimativas de desvio padrão, e a Figura 29, mostra o gráfico obtido para a DEA e DIA. Assim como no sistema controlado fechado (segunda batelada), no sistema semi-controlado aberto (segunda batelada) houve um decréscimo nos teores de DEA e DIA com o passar do tempo de 30, 60, 120 e 180 dias (Tabela 14, Figura 29).

Tabela 14. Teores de DEA e DIA ($\mu\text{g kg}^{-1}$) nas profundidades de 0-10, 10-30 e 30-50 cm de profundidade entre 30, 60, 120 e 180 dias, após a fortificação com DEA e DIA no teor de $2,50 \mu\text{g g}^{-1}$ ($n = 3$, nível de confiança de 95%).

DEA				
Profundidade	30	60	120	180
00 - 10 cm	1226 \pm 102	1021 \pm 17	182 \pm 25	25 \pm 4
10 - 30 cm	1272 \pm 52	1059 \pm 38	245 \pm 4	39 \pm 39
30 - 50 cm	1328 \pm 19	1097 \pm 42	289 \pm 13	66 \pm 19
DIA				
Profundidade	30	60	120	180
00 - 10 cm	1546 \pm 40	1290 \pm 32	410 \pm 32	104 \pm 23
10 - 30 cm	1716 \pm 62	1310 \pm 27	497 \pm 9	162 \pm 20
30 - 50 cm	1913 \pm 15	1402 \pm 21	599 \pm 8	210 \pm 29

Resultados marcados em cinza – estão abaixo do LQ ($50,0 \mu\text{g kg}^{-1}$)

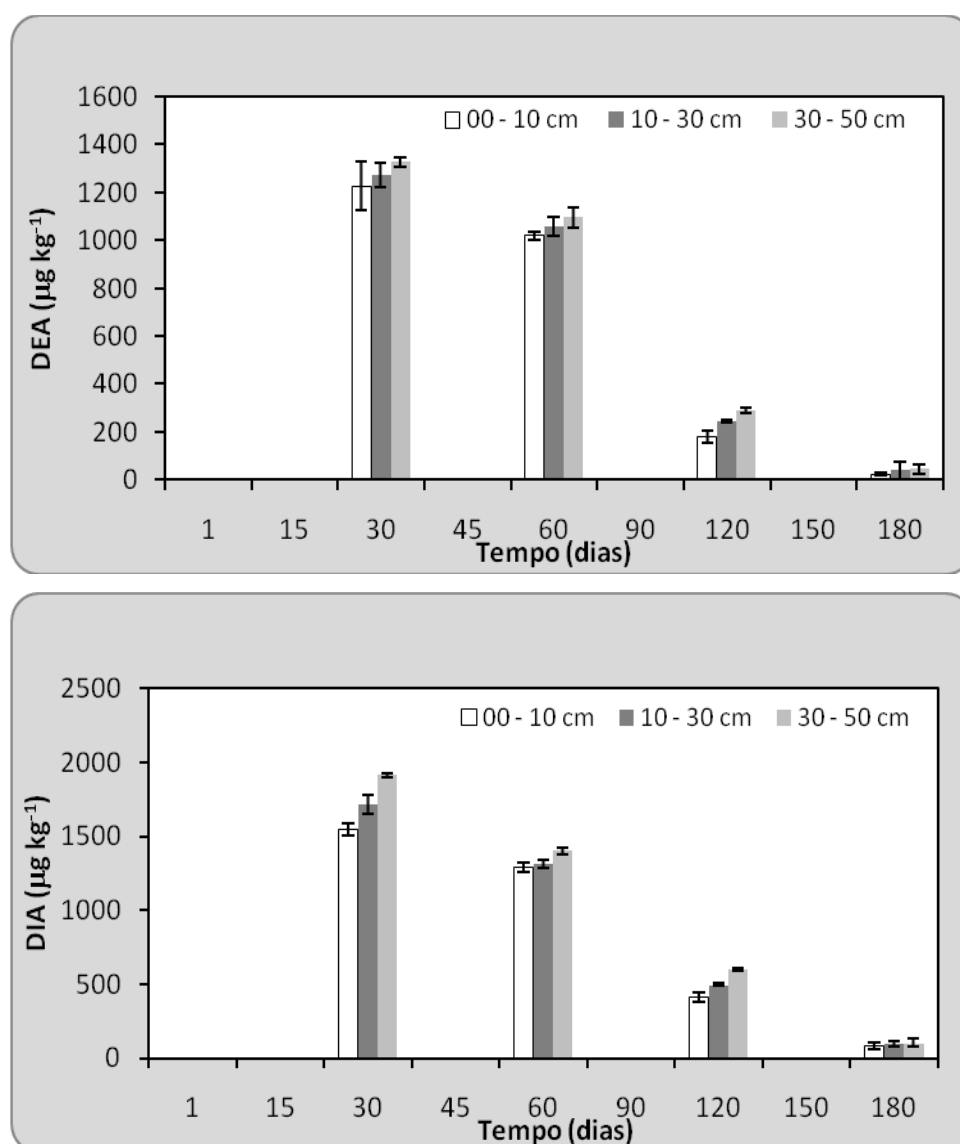


Figura 29. Resultados médios ($n=3$) do teor de DEA (superior) e DIA (inferior) nas amostras de solo IPB, para as profundidades de 0-10, 10-30 e 30-50 cm, após fortificação com DEA e DIA no teor de $2,50 \mu\text{g g}^{-1}$ sob condições semi-controladas com os frascos abertos - segunda batelada.

Após 180 dias os teores para a DEA nas profundidades de 00-10 e 10-30 cm ficaram abaixo do LQ de $50,0 \mu\text{g kg}^{-1}$ sendo estimados como 25 e $39 \mu\text{g kg}^{-1}$. Os maiores teores de DEA e DIA foram para o tempo de 30 dias na profundidade de 30-50 cm de 1328 e $1913 \mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente, similar como no sistema controlado fechado - segunda batelada, porém em teores relativamente menores, indicativo da influência de parâmetros como luz, volatilização e atividade biológica, especialmente em virtude da maior temperatura.

Essa avaliação, bem como a anterior efetuada para o sistema fechado (Figura 26) permitiu constatar que a DIA e DEA também apresentam redução nos teores ao longo do tempo de forma similar a AT. Dessa forma, a possível diminuição nos teores de AT para os sistemas fechado e aberto (Figuras 24 e 27), e o fato de ter sido observada uma moderada evolução nos teores de DIA e DEA (Figuras 25 e 28), sugere que à medida que há a formação desses produtos de degradação, os mesmos estão sujeitos a uma rápida diminuição nos teores. Um estudo envolvendo a interação de AT com cinco solos de diferentes características texturais, sob condições controladas (28°C), demonstrou não haver evolução de DEA, um pequeno aumento no teor de HA e uma grande evolução no teor de DIA para as cinco amostras, após uma semana, bem como uma grande diminuição no teor de DIA após três semanas (MAHÍA *et al.* 2008). De acordo com esses autores, o provável processo de diminuição no teor de AT, ocorre quimicamente pela eliminação do cloro e formação da forma hidroxilada (HA), seguida da dealquilação e consequente formação da DIA, podendo acarretar a mineralização da AT. Isso é particularmente favorável para valores de pH inferiores a 6,0 o que promoveria a hidrólise da AT (STEVENSON, 1994; BARCHANSKA *et al.*, 2012), que é uma possibilidade aceitável no presente estudo, visto que o pH observado para as amostras (IPB) foi entre 4,7 e 5,0 (Tabela 5).

6.5. Avaliação de amostras reais de lavoura e palha

6.5.1. Primeira série de coletas

Foi selecionada a área de 1 hectare do IAPAR-PB (IPB) cultivada com milho sob plantio direto com cobertura de aveia na safra de milho 2010/2011. A Tabela 15 mostra os resultados para AT, DEA e DIA de 0-10, 10-30 e 30-50 cm de profundidade e os respectivos valores de estimativas de desvio padrão para as amostras coletadas na lavoura, e a Figura 30 apresenta os dados na forma de gráfico.

Tabela 15. Teores de AT, DEA e DIA ($\mu\text{g kg}^{-1}$) nas profundidades de 0-10, 10-30 e 30-50 cm de profundidade entre 1 e 180 dias, após a aplicação da AT comercial 3 L ha^{-1} ($1,5 \text{ kg i.a. ha}^{-1}$).

Profundidade	AT								
	1	15	30	45	60	90	120	150	180
00 - 10 cm	325 ± 7	141 ± 2	137 ± 5	93 ± 1	95 ± 3	105 ± 4	60 ± 9	36 ± 6	47 ± 5
10 - 30 cm	90 ± 1	130 ± 3	144 ± 4	98 ± 3	91 ± 1	112 ± 6	90 ± 6	34 ± 4	34 ± 7
30 - 50 cm	90 ± 1	130 ± 0,4	145 ± 3	97 ± 4	98 ± 1	122 ± 4	85 ± 4	46 ± 8	59 ± 4
Profundidade	DEA								
	1	15	30	45	60	90	120	150	180
00 - 10 cm	ND	24 ± 2	36 ± 2	60 ± 5	33 ± 2	29 ± 6	ND	ND	ND
10 - 30 cm	ND	22 ± 3	35 ± 3	57 ± 7	31 ± 9	26 ± 10	ND	ND	ND
30 - 50 cm	ND	30 ± 1	39 ± 5	53 ± 1	37 ± 1	24 ± 5	ND	ND	ND
Profundidade	DIA								
	1	15	30	45	60	90	120	150	180
00 - 10 cm	ND	38 ± 3	76 ± 3	46 ± 8	32 ± 8	26 ± 2	ND	ND	ND
10 - 30 cm	ND	35 ± 1	73 ± 2	47 ± 2	30 ± 1	27 ± 9	ND	ND	ND
30 - 50 cm	ND	37 ± 5	70 ± 1	41 ± 1	34 ± 1	21 ± 9	ND	ND	ND

ND = não detectado; resultados marcados em cinza – estão abaixo do LQ ($50,0 \mu\text{g kg}^{-1}$)

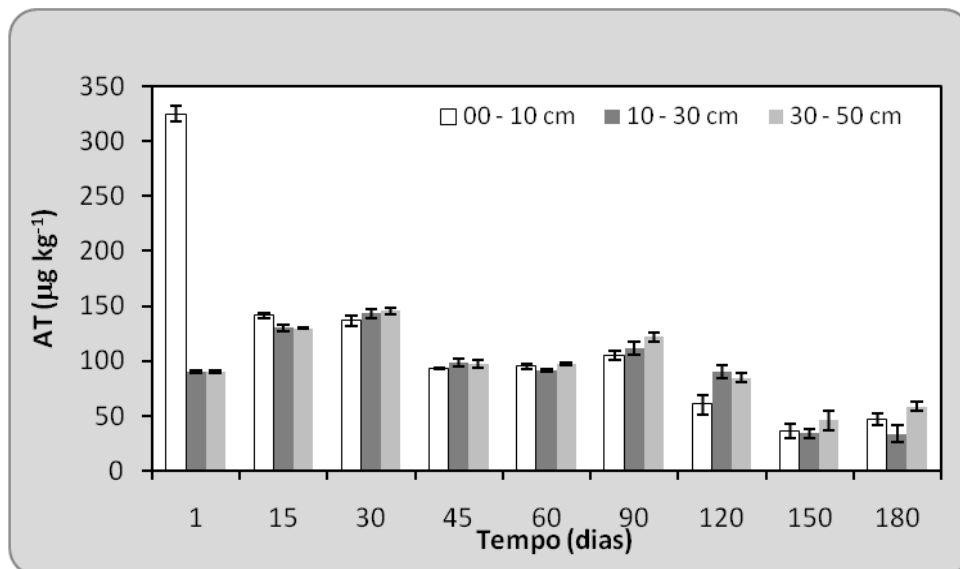


Figura 30 Resultados médios ($n=3$) do teor de AT nas amostras de solo IPB, para as profundidades de 0-10, 10-30 e 30-50 cm, para a lavoura, após a aplicação da AT comercial 3 L ha^{-1} ($1,5 \text{ kg i.a. ha}^{-1}$).

A área teve a soja como cultura de verão no ano anterior e aveia como cobertura de inverno, a aveia foi dessecada com glifosato. A cultura de verão utilizada foi o milho, semeadado no dia 03 de outubro de 2010 e a aplicação da AT comercial no dia 14 de outubro de 2010, no período da tarde, no dia anterior choveu 63 mm.

De acordo com a Tabela 15 e Figura 30, foi constatado um teor mais elevado de AT no solo na camada superficial no primeiro dia após a aplicação, o que seria naturalmente esperado. Entretanto, foram verificados teores apreciáveis de AT nas duas camadas inferiores, em torno de $90 \mu\text{g kg}^{-1}$ o que poderia ser decorrente de aplicações

anteriores. Isso de certa forma é coerente, visto que no 15º e 30º dia após a aplicação houve um aumento do teor de AT nas camadas inferiores e diminuição no teor de AT na camada superior, sendo que os teores se mantiveram relativamente estáveis entre 45 e 90 dias, e diminuíram entre 120 e 180 dias. O fato é que mesmo em 180 dias, há teores de AT próximos a $50 \mu\text{g kg}^{-1}$, indicando que há uma grande possibilidade desse herbicida atingir águas subterrâneas, especialmente pelo fato de haver uma menor atividade microbiana nas camadas mais profundas do solo, o que implicaria em uma maior dificuldade na degradação do herbicida ou dos metabólitos eventualmente formados.

Foram determinados os teores de DIA e DEA, de acordo com a Tabela 15, sendo que diversos valores foram marcados em cinza, os quais estão abaixo do LQ, ou outros não foram detectados. Os resultados são mostrados também na forma de gráfico, conforme Figura 31.

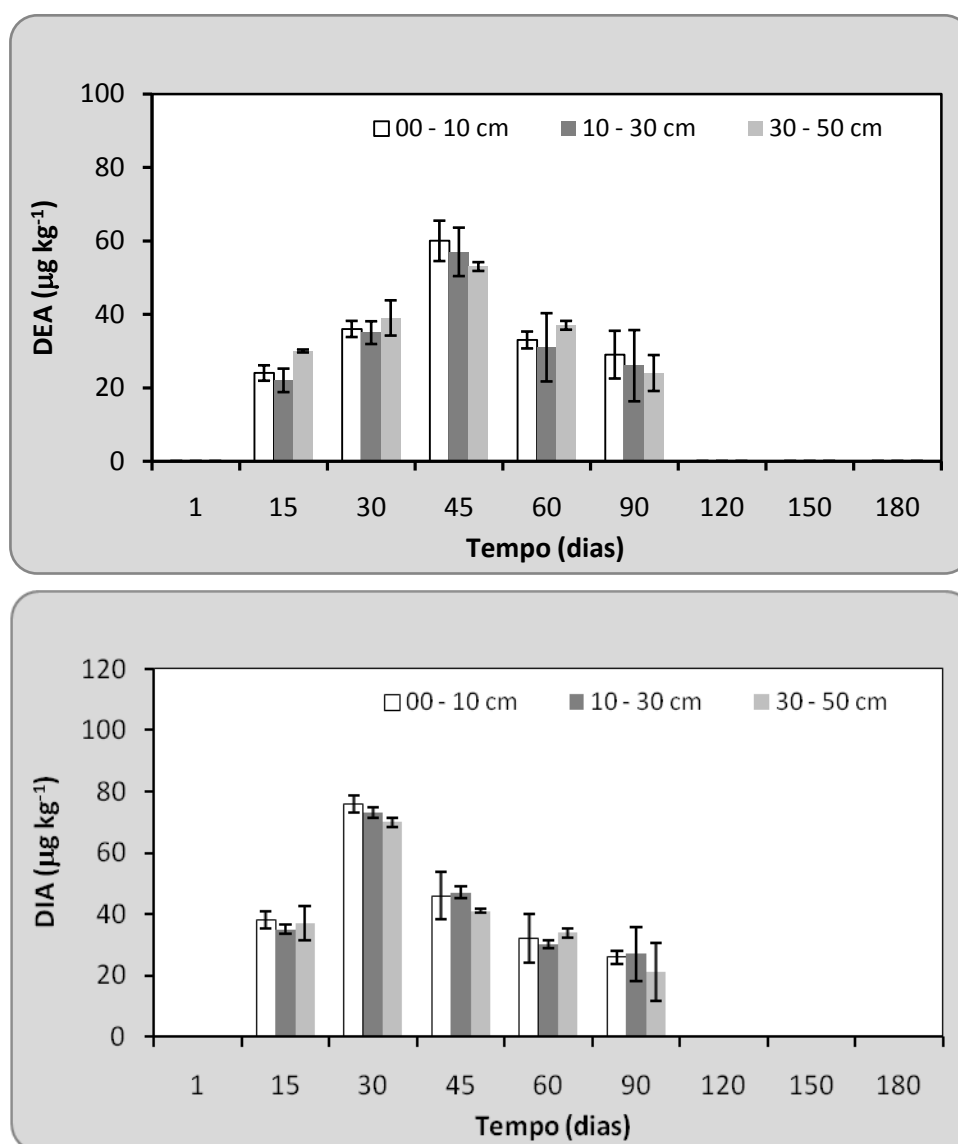


Figura 31. Resultados médios ($n=3$) do teor de DEA (superior) e DIA (inferior) nas amostras de solo IPB, para as profundidades de 0-10, 10-30 e 30-50 cm, após a aplicação da AT comercial 3 L ha^{-1} ($1,5 \text{ kg i.a. ha}^{-1}$) sob condições reais (lavoura).

Cabe ressaltar que os teores esperados para AT no solo seriam bem mais elevados, e por isso nos estudos prévios de otimização do processo de extração foram investigados teores de 500 a 5000 $\mu\text{g kg}^{-1}$, conforme mostrado na Tabela 10. Todavia, como mostra a Figura 30, no primeiro dia após a aplicação, foi determinado um teor de 325 $\mu\text{g kg}^{-1}$, ou seja, inferior ao valor mínimo esperado de 500 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Cabe ressaltar que neste período ocorreram chuvas de 56,6 mm dia^{-1} , quatro dias anteriores à semeadura, e cinco dias após a aplicação da AT, ocorreu precipitação de 59 mm, ou seja, 3 % da precipitação total deste período.

No primeiro dia após a aplicação, não foram determinados nenhum dos dois metabólitos, o que seria esperado, por não haver tempo suficiente para a formação dos mesmos. Cabe informar que o produto comercial foi previamente analisado, não sendo detectada a presença desses metabólitos, ou pelo menos as concentrações estão abaixo do valor de LQ do método de 5,00 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Houve um aumento no teor de DEA e DIA, após o 15º dia, e uma diminuição nos teores após 45 dias para DEA e 30 dias para DIA. No caso da DEA, ainda foram quantificados teores após 120 dias na camada de 10 a 30 cm, porém esses valores estão abaixo do valor de LQ de 50 $\mu\text{g kg}^{-1}$, portanto, devem ser avaliados com cautela. Apesar disso, considerando os teores entre 60 e 53 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para DEA (45 dias) e entre 76 e 70 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para DIA (30 dias) conforme Figura 31. Pode-se inferir que a proporção de formação dos produtos de degradação foi muito maior para a lavoura, ao serem considerados os teores iniciais de AT após o primeiro dia de aplicação que foi de 325 $\mu\text{g kg}^{-1}$.

Nesse sentido, quando se compara a formação dos produtos de degradação com o sistema aberto, o valor inicial de 2186 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (camada superficial) gerou a formação de um valor máximo de 130 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (após 60 dias) para DEA e de 98 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para DIA (Figura 28). Isso permite estimar que houve a formação de aproximadamente 6 e 4,5% de DEA e DIA, respectivamente, para o sistema aberto, em relação ao teor inicial de AT. Por outro lado, em campo (lavoura) valores de 18,5 e 23,5% foram obtidos para DEA e DIA, respectivamente, considerando o teor inicial de AT que foi obtido. Isso provavelmente está relacionado com as condições mais drásticas, especialmente a atividade biológica de decomposição, além da incidência direta de luz solar e chuvas. Esses eventos são importantes, pois de acordo com a literatura, a atrazina e seus metabólitos podem ser considerados compostos persistentes em solos (JABLONOWSKI *et al.*, 2009). De acordo com Rodrigues e Almeida (2005), a AT possui tempo de meia vida ao redor de 60 dias em solo, e em função de apresentar moderada interação com partículas do solo, e em solos com baixos teores de matéria orgânica, apresenta grande tendência de atingir águas superficiais e subterrâneas (AMALRIC *et al.*, 2008;

JABLONOWSKI *et al.*, 2009) o que é reforçado pelos valores de solubilidade em água de 33, 3200 e 650 mg L⁻¹ para AT, DEA e DIA, respectivamente. Contudo, deve-se salientar que ambientes quentes e úmidos promovem a degradação da AT, de forma que tempos de meia-vida muito baixos indicam que ocorre degradação acelerada (HOUOT *et al.*, 2000; SHANER e HENRY, 2007). Essa situação seria interessante sob o ponto de vista ambiental, em virtude da menor possibilidade de contaminação do lençol freático.

Em decorrência dos resultados obtidos, houve uma dúvida com relação ao valor aplicado de AT na lavoura, que geraria supostamente um teor ao redor de 3000 µg kg⁻¹ do herbicida, ao contrário de 325 µg kg⁻¹, conforme Figura 30. Dessa forma, foi proposta uma nova campanha de coleta, porém somente da camada superficial do solo IPB (0 a 5 cm) e incluindo a coleta da palha de aveia existente na camada superficial (em função do sistema de plantio direto).

6.5.2. Segunda série de coletas

Essa segunda série de coletas foi dedicada a avaliar somente a camada superficial de solo (0-5 cm) e a palha. Cabe salientar que a escolha dessas duas matrizes foi devido ao fato da boa similaridade entre as diferentes camadas, observado no estudo anterior, bem como a inclusão da palha visando um melhor entendimento do processo de retenção e diminuição no teor de AT. No caso da palha, foi utilizado um processo de extração similar, porém com uma massa menor de amostra.

Foi selecionada a área de 1 hectare do IAPAR-PB (IPB) cultivada com milho sob plantio direto com cobertura de aveia na safra de milho 2011/2012. A Tabela 16 mostra os resultados em µg kg⁻¹ da AT, DEA e DIA, em triplicata para três amostras (1a, 1b e 1c) e os valores de estimativas de desvio padrão para a camada de solo superficial (0-5 cm), ao passo que a Figura 32, apresenta o gráfico obtido em µg kg⁻¹ para a AT.

Tabela 16. Teores de AT, DEA e DIA ($\mu\text{g kg}^{-1}$) na profundidade de 0-5 cm, para o solo, entre 1 e 180 dias após a aplicação da AT comercial 5 L ha^{-1} ($2,0 \text{ kg i.a. ha}^{-1}$), para três amostras (1a, 1b e 1c).

Solo	AT									
	1	15	30	45	60	90	120	150	180	
Amostra 1a	3899 ± 225	569 ± 54	124 ± 2	52 ± 2	34 ± 8	31 ± 3	23 ± 1	34 ± 1	27 ± 1	
Amostra 1b	3483 ± 237	577 ± 88	132 ± 6	55 ± 2	34 ± 1	29 ± 4	19 ± 2	35 ± 2	31 ± 2	
Amostra 1c	3417 ± 290	708 ± 69	70 ± 4	56 ± 2	35 ± 1	27 ± 3	25 ± 3	36 ± 1	28 ± 4	
Solo	DEA									
	1	15	30	45	60	90	120	150	180	
Amostra 1a	ND	41 ± 4	98 ± 11	87 ± 8	71 ± 11	67 ± 3	44 ± 6	21 ± 3	ND	
Amostra 1b	ND	38 ± 9	106 ± 9	81 ± 7	76 ± 9	59 ± 7	48 ± 4	27 ± 2	ND	
Amostra 1c	ND	34 ± 3	113 ± 13	85 ± 12	75 ± 7	63 ± 5	45 ± 3	24 ± 4	ND	
Solo	DIA									
	1	15	30	45	60	90	120	150	180	
Amostra 1a	ND	53 ± 7	69 ± 5	103 ± 13	92 ± 7	70 ± 8	58 ± 8	31 ± 9	24 ± 3	
Amostra 1b	ND	64 ± 3	76 ± 8	116 ± 11	85 ± 10	67 ± 7	63 ± 9	32 ± 4	27 ± 1	
Amostra 1c	ND	59 ± 4	83 ± 5	129 ± 12	83 ± 9	65 ± 5	57 ± 3	34 ± 3	29 ± 1	

ND = não detectado; resultados marcados em cinza – estão abaixo do LQ ($50,0 \mu\text{g kg}^{-1}$)

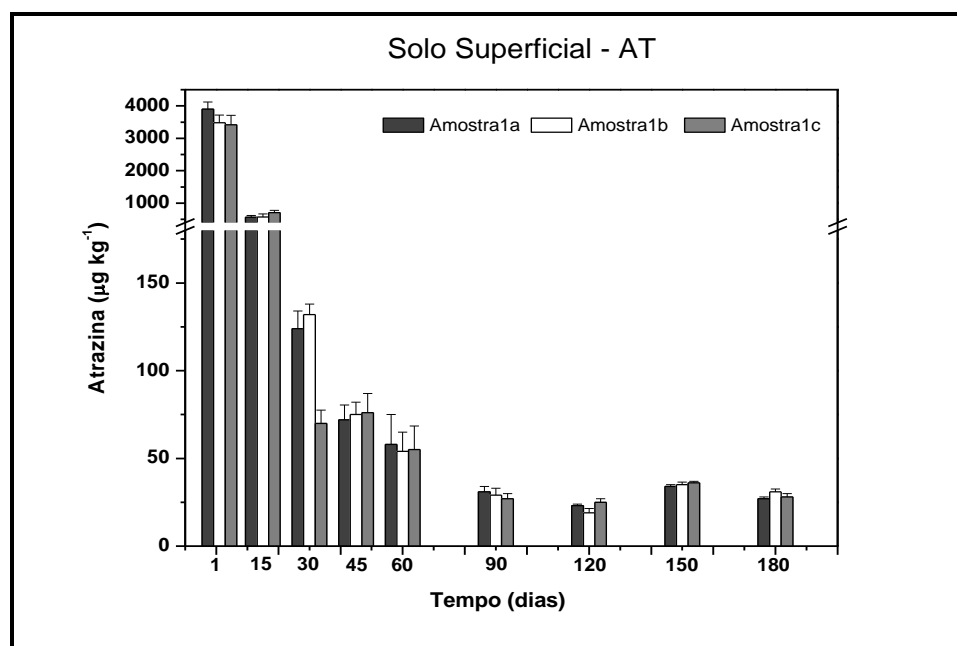


Figura 32. Resultados médios ($n=3$) para três amostras (1a, 1b e 1c) do teor de AT nas amostras de solo IPB, para a profundidade de 0-5 cm, após a aplicação da AT comercial 5 L ha^{-1} ($2,0 \text{ kg i.a. ha}^{-1}$), sob condições reais (lavoura).

A área teve a soja como cultura de verão no ano anterior e aveia como cobertura de inverno, a qual foi dessecada com glifosato. Nessa segunda série de coletas, a semeadura do milho ocorreu no dia 5 de setembro de 2011 e a aplicação da AT comercial no dia 20 de setembro de 2011 no período da manhã, sendo que no dia anterior choveu 59 mm.

O teor de AT variou consideravelmente entre as três amostras (1a, 1b e 1c), de 3900 a 3400 $\mu\text{g kg}^{-1}$ no primeiro dia após a aplicação, com estimativas de desvio padrão próximas de 300. Uma exacerbada diminuição no teor de AT foi observada já na segunda coleta entre 569 e 708 $\mu\text{g kg}^{-1}$, diminuindo muito rápido, sendo que após 60 dias, pode ser estimado um teor de 34 $\mu\text{g kg}^{-1}$, ou seja, abaixo do LQ do método. O comportamento nesse caso foi bastante distinto em relação àquele mostrado na Figura 30, cujo teor inicial foi de 325 $\mu\text{g kg}^{-1}$; entretanto, nesse caso, após 60 dias havia um teor de AT em torno de 100 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Os valores iniciais mostrados na Tabela 16 e Figura 32 são coerentes com o valor aplicado em campo. É importante informar que houve uma pequena diferença na aplicação do herbicida em campo, tendo sido aplicado 1,5 kg e 2,0 kg de princípio ativo por hectare, para o primeiro e segundo períodos de coleta, respectivamente. Além disso, no segundo período de coleta, a camada superficial amostrada foi entre 0 e 5 cm. Assim, é indicativo que os maiores resultados observados na segunda coleta, mostrados na Figura 32 em comparação com aquele da Figura 30, em parte tenham sido influenciados por esses dois fatores. De modo geral, uma grande diminuição no teor de AT foi observada entre o primeiro dia e 180 dias, embora mesmo em 180 dias, ainda foi possível constatar a presença de AT extraível, sugerindo uma considerável possibilidade de atingir águas subterrâneas. Cabe ressaltar que na primeira série de coletas ocorreram chuvas de 56,6 mm dia^{-1} quatro dias anteriores à semeadura e até cinco dias após a aplicação da AT, ocorreu precipitação de 59 mm, ou seja, 3 % da precipitação total deste período. Dessa forma, pode ter havido perda da AT principalmente por escoamento superficial e lixiviação. Para a segunda série de coletas que foi conduzida para a palha e solo somente da camada superficial, a ocorrência de chuvas na área do experimento foi muito pequena, o que sugere uma maior perda da AT por volatilização e ou por degradação biológica.

A Figura 33 apresenta os teores em $\mu\text{g kg}^{-1}$ de DEA e DIA (mostrados na Tabela 16), em triplicata para três amostras (1a, 1b e 1c) e os valores de estimativas de desvio padrão para as amostras de solo superficial de (0-5 cm).

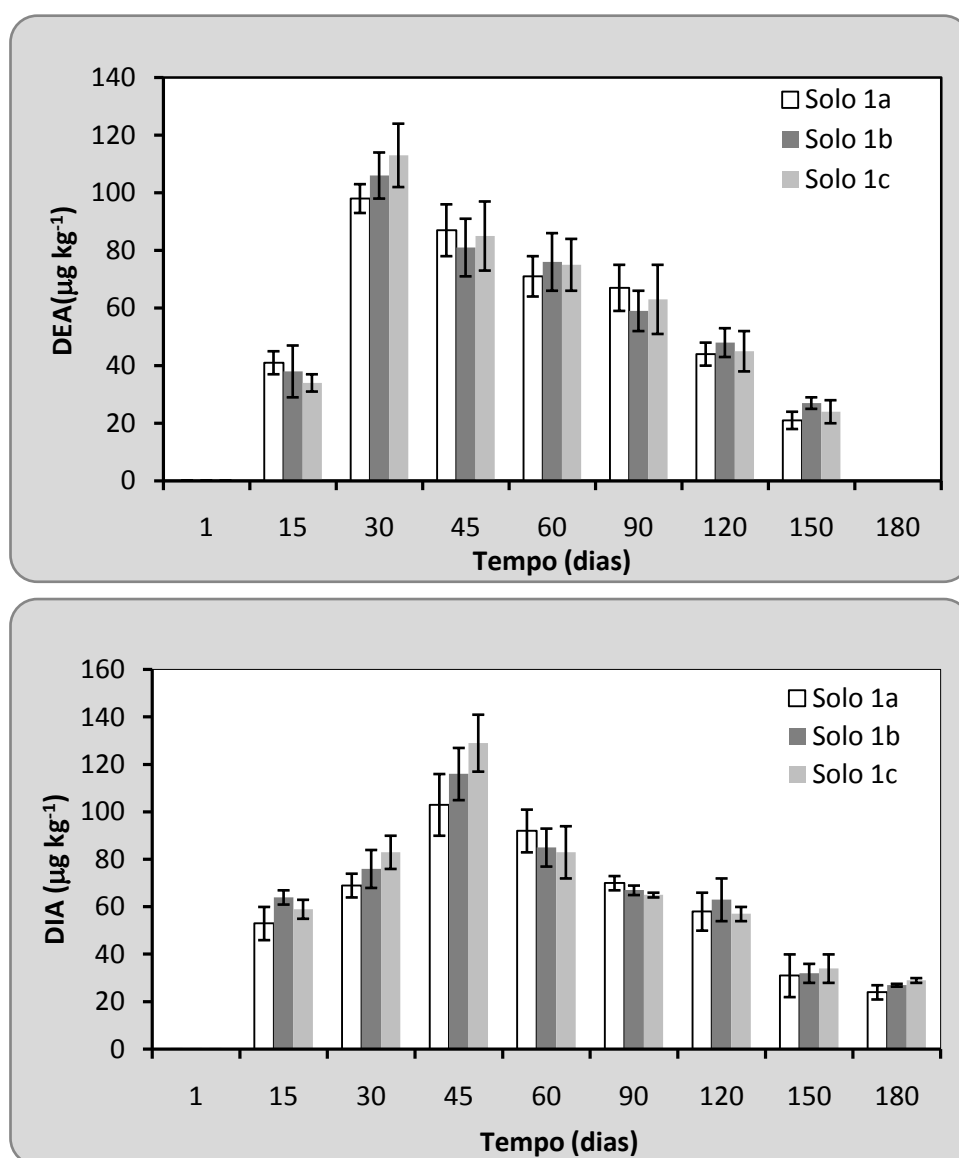


Figura 33. Resultados médios ($n=3$) para três amostras (1a, 1b e 1c) do teor de DEA (superior) e DIA (inferior) nas amostras de solo IPB, para a profundidade de 0-5 cm, após a aplicação da AT comercial 5 L ha^{-1} ($2,0 \text{ kg i.a. ha}^{-1}$), sob condições reais (lavoura).

No primeiro dia após a aplicação, não foram determinados nenhum dos dois produtos de degradação, o que seria esperado, por não haver tempo suficiente para a formação dos mesmos. Houve um aumento no teor de DEA e DIA, após o 15^o dia, e uma diminuição nos teores após 30 dias para DEA e 45 dias para DIA. No caso da DEA, ainda foram quantificados após até 90 dias e do DIA após 120 dias nas amostras solo1a, 1b e 1c de 0-5 cm, porém esses valores estão abaixo do valor de LQ de $50,0 \mu\text{g kg}^{-1}$, portanto, devem ser avaliados com cautela. Apesar disso, teores entre 98 e $113 \mu\text{g kg}^{-1}$ para DEA (30 dias) e entre 103 e $129 \mu\text{g kg}^{-1}$ para DIA (45 dias) foram verificados conforme Figura 33. Nesse caso foi observado que os teores de DEA e DIA foram maiores do que aqueles

verificados para a AT de 30 a 120 dias, indicando um maior tempo de residência dos dois produtos de degradação.

Em paralelo às coletas desse solo, foram coletadas e analisadas as amostras de palha na camada superficial do solo da lavoura, nos mesmos locais que foram coletadas as amostras de solo. Os resultados são mostrados na Tabela 17 e nas Figuras 34 (AT) e 35 (DEA e DIA).

Tabela 17. Teores de AT, DEA e DIA ($\mu\text{g kg}^{-1}$) na palha, na camada superficial sob condições reais (lavoura) do IPB, entre 1 e 180 dias após a aplicação da AT comercial 5 L ha^{-1} ($2,0 \text{ kg i.a. ha}^{-1}$), para três amostras (1a, 1b e 1c).

Palha	AT								
	1	15	30	45	60	90	120	150	180
Amostra 1a	11410 ±192	8305 ±279	4251 ±61	2424 ±99	1087 ±50	689 ±54	439 ±34	258 ±23	110 ±27
Amostra 1b	11362 ±196	8321 ±248	4035 ±54	2287 ±93	1099 ±44	639 ±58	429 ±34	228 ±24	105 ±19
Amostra 1c	11052 ±194	7850 ±269	4133 ±67	2248 ±90	1018 ±49	648 ±60	470 ±32	274 ±23	103 ±21
Palha	DEA								
	1	15	30	45	60	90	120	150	180
Amostra 1a	ND	787±64	1579±78	1080±56	743 ±56	343 ±16	203 ±23	109 ±9	62± 6
Amostra 1b	ND	698±43	1756±86	974±67	565 ±45	365 ±25	189 ±12	117 ±23	53± 9
Amostra 1c	ND	639±53	1465±98	1123±51	485 ±34	285 ±34	176 ±15	98 ±28	47± 3
Palha	DIA								
	1	15	30	45	60	90	120	150	180
Amostra 1a	ND	582 ± 9	1054 ±32	1879±76	1217±58	543 ±45	223 ±24	105 ±9	57 ±3
Amostra 1b	ND	638 ±15	1017 ±38	1956±67	1132±43	495 ±42	210 ±21	87 ±13	43 ±5
Amostra 1c	ND	673 ±14	1005 ±42	1767±72	1078±38	476 ±41	187 ±19	93 ±16	49 ±6

ND = não detectado; resultados marcados em cinza – estão abaixo do LQ ($50,0 \mu\text{g kg}^{-1}$)

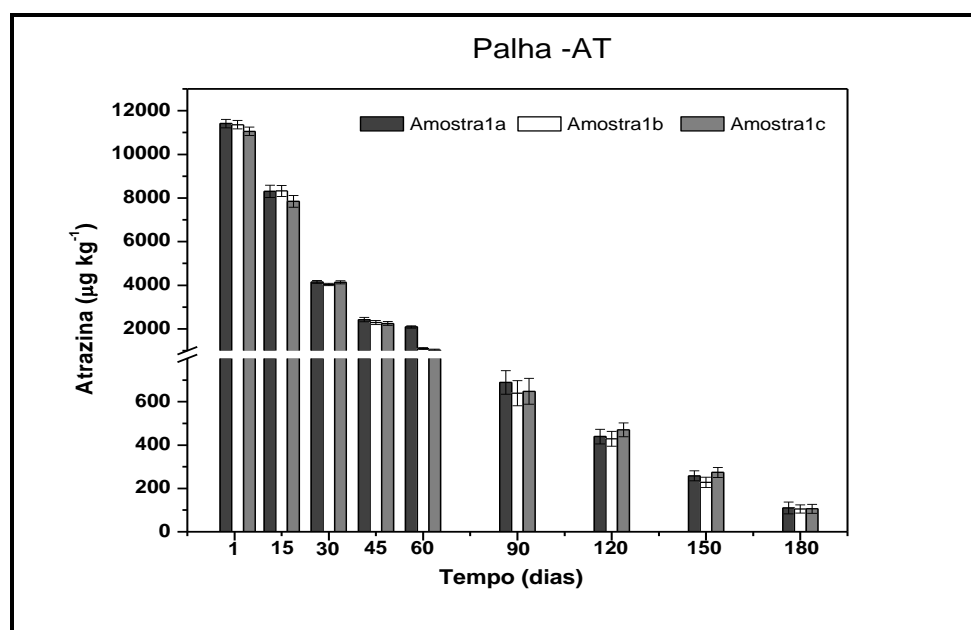


Figura 34. Resultados médios ($n=3$) para três amostras (1a, 1b e 1c) do teor de AT nas amostras de palha IPB, na camada superficial, após a aplicação da AT comercial 5 L ha^{-1} ($2,0 \text{ kg i.a. ha}^{-1}$), sob condições reais (lavoura). As coletas de palha foram realizadas nos mesmos pontos que as amostras de solo.

O teor de AT nas amostras de palha coletadas no mesmo local das camadas superficial do solo foi bastante elevado, sendo que cada uma das amostras apresentou um teor médio ao redor de $11000 \mu\text{g kg}^{-1}$, após o primeiro dia de aplicação de AT. Uma grande diminuição foi observada, assim como para as amostras de solo, sendo que a partir de 90 dias os teores observados foram próximos de $600 \mu\text{g kg}^{-1}$, acima do valor mínimo esperado nos estudos de extração para os quais foram investigados teores de 500 a $5000 \mu\text{g kg}^{-1}$, conforme mostrado na Tabela 10. A partir de 120 dias os teores determinados foram em torno de $400 \mu\text{g kg}^{-1}$, sugerindo a ocorrência de perdas por volatilização ou lixiviação. De acordo com Fornarolli *et al.*, (1998), um evento de chuva de 20 mm é suficiente para transferir a AT da palha para a superfície do solo. Ainda assim, a palha apresenta um papel atenuador do processo de lixiviação da AT, em virtude de reter uma considerável quantidade do herbicida. Como os teores de matéria orgânica diminuem com a profundidade (Tabela 5), após atingir as camadas inferiores, o menor teor de matéria orgânica e as solubilidades relativamente elevadas em água em comparação com a AT, sugerem uma grande chance de que esses compostos atinjam o lençol freático, como comentado anteriormente.

Na Figura 35 é apresentado o gráfico obtido em $\mu\text{g kg}^{-1}$ para a DEA e DIA na palha em triplicata no período de 180 dias.

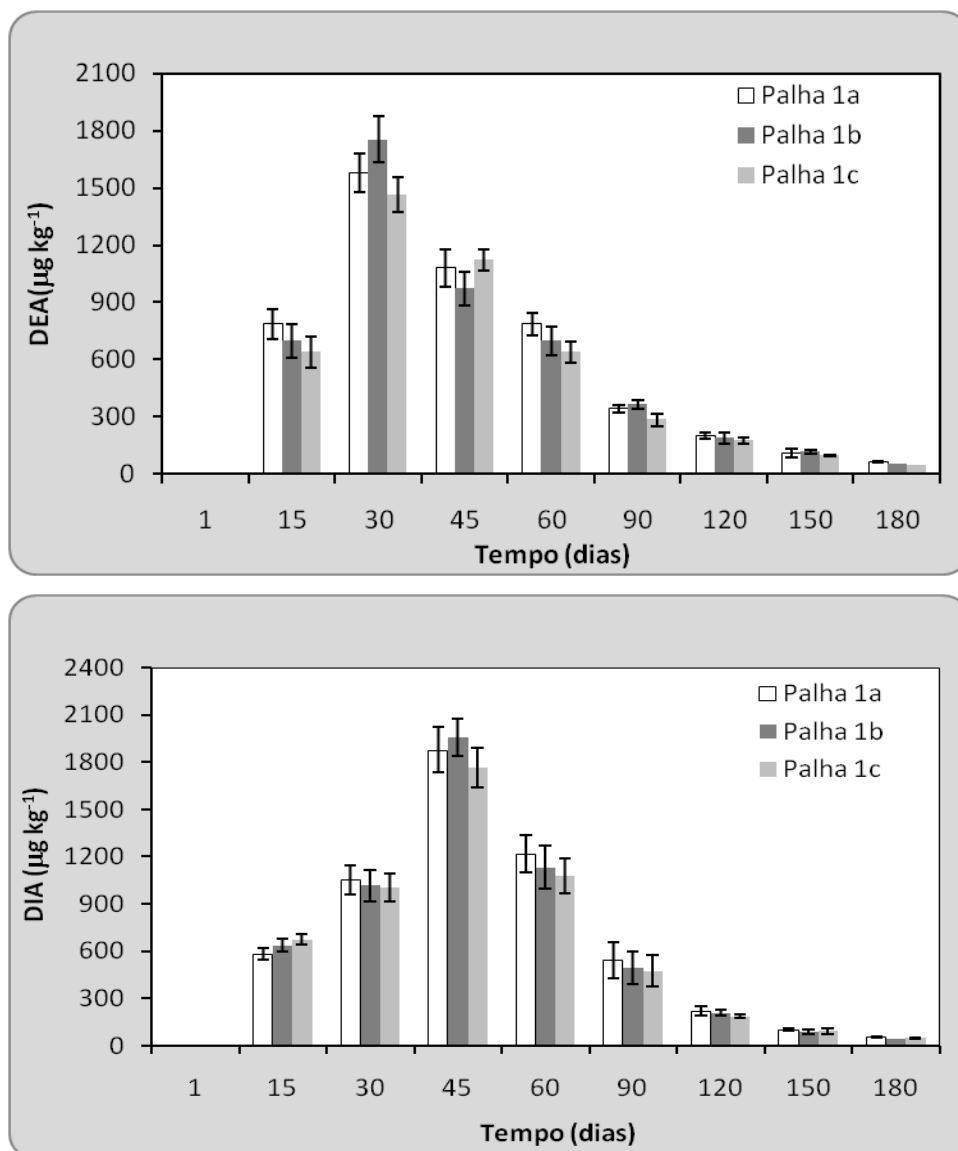


Figura 35. Resultados médios ($n=3$) para três amostras (1a, 1b e 1c) do teor de DEA (superior) e DIA (inferior) nas amostras de palha IPB, na camada superficial, após a aplicação da AT comercial 5 L ha^{-1} ($2,0 \text{ kg i.a. ha}^{-1}$), sob condições reais (lavoura). As coletas de palha foram realizadas nos mesmos pontos que as amostras de solo.

No primeiro dia após a aplicação, não foram determinados nenhum dos dois produtos de degradação, o que seria esperado, por não haver tempo suficiente para a formação dos mesmos. Houve um aumento no teor de DEA e DIA, após o 15^o dia, e uma diminuição nos teores após 30 dias para DEA e 45 dias para DIA. No caso da DEA, o maior teor foi de $1756 \mu\text{g kg}^{-1}$ e para o DIA de $1956 \mu\text{g kg}^{-1}$ conforme Tabela 16, para a amostra 1b em 30 e 45 dias e os teores de DEA e DIA diminuíram em torno 60% e 70%. Foi observado no período de 60 dias que os teores de AT foram inferiores aos teores da DIA para as amostras 1a, 1b e 1c, após 60 dias os teores de DEA e DIA diminuíram até 180 dias após aplicação. Pode-se inferir ainda que a formação de DEA foi preferencial

em relação à DIA para 15 e 30 dias, embora essa situação foi invertida para 45, 60 e 90 dias, e foram muito similares após 120 dias para os dois produtos de degradação.

Considerando os teores de DEA e DIA obtidos no solo superficial Tabela 16 e palha Tabela 17, sob condições reais (lavoura) do IPB, entre 1 e 180 dias após a aplicação da atrazina, para três amostras (1a, 1b e 1c), é possível inferir que a proporção de formação dos metabólitos foi muito maior para a lavoura (segunda série de coletas), ao serem considerados os teores iniciais de AT após o primeiro dias de aplicação que foi de 325 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (primeira série de coletas) e os teores iniciais de AT após a primeira aplicação que foi de 3899 e 11410 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (segunda série de coletas) solo superficial (0-5 cm) e palha.

Os herbicidas, aplicados na pré-emergência sobre as coberturas de palha, deveriam chegar até a superfície do solo. No entanto, uma boa parte desses herbicidas é interceptada pela palha, não atingindo o solo. Baumann (1977) observou que 30% a menos de atrazina chegou ao solo quando aplicado em cobertura de centeio. Alguns herbicidas são mais retidos pelas coberturas e outros, menos. Devido a isso, Crutchfield *et al.* (1985) e Lowder e Weber (1979) afirmam que há necessidade de se aumentar as doses dos herbicidas para compensar as perdas, evitando-se com isso redução da eficiência de controle (FERRI *et al.*, 2003).

A sorção de herbicidas à palha depositada na superfície do solo pode ser de grande magnitude, atingindo, algumas vezes, valores superiores à sorção ao solo (DAO, 1995). A proporção de herbicida retido na palha que passa ao solo dependerá de vários fatores, tais como a intensidade da precipitação e o intervalo entre a aplicação do herbicida e a ocorrência desta, bem como as características físico-químicas do herbicida e da composição da palha depositada na superfície do solo (LOWDER e WEBER, 1979; BANKS e ROBINSON, 1986; DAO, 1995).

De acordo com a literatura (NUNES e VIDAL, 2008) após a aplicação de herbicidas sobre a cobertura de aveia-preta (*Avena Strigosa*), a quantidade dos herbicidas detectadas no solo foi menor, comparativamente à aplicada em solo sem cobertura de palha, pois parte do produto fica retido na palha, embora nesse caso não tenha sido estudada a AT. Comparando o poder de retenção de AT aplicada sobre restos da cultura do milho ou de aveia, a retenção é maior na palha do milho (LOWDER; WEBER, 1979). A utilização de irrigação (100 mm) em seguida a aplicação da AT, removeu 87% do herbicida da cobertura de palha, mas realizada sete dias após a aplicação removeu 77% do produto (LOWDER e WEBER, 1979). Todavia, o herbicida retido na palha pode dessorver e manter o controle de plantas daninhas por maior tempo (NUNES e VIDAL, 2008). Dessa forma, alguns parâmetros físico-químicos são fundamentais para auxiliar na interpretação dos resultados.

Segundo a literatura, torna-se importante discutir a natureza e a intensidade das forças de ligação que operam nos processos de sorção da AT e metabólitos ao solo, principalmente da fração orgânica. Nem todos os mecanismos ocorrem ao mesmo tempo; entretanto, dois ou três deles podem predominar e ocorrer simultaneamente, dependendo da natureza do grupo funcional e da acidez do sistema.

Senesi (1992) propôs a transferência de elétrons entre o anel da AT (ou grupos amina), que atuaria como doador de elétrons (agente redutor), e os grupos funcionais quinona dos ácidos húmicos mostrado na Figura 36, que atuariam como receptores de elétrons (agente oxidante), como o principal mecanismo de sorção da AT à MO do solo, postulando que o complexo poderia ser estabilizado como radicais “semiquinonas” pela complexa estrutura molecular do ácido húmico.

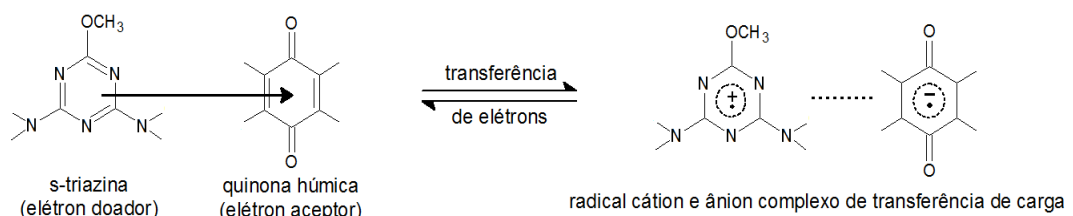


Figura 36. Transferência de elétrons entre o anel da AT (ou grupos amina), e os grupos funcionais quinona dos ácidos húmicos (SENESI 1992).

Os mecanismos das ligações mostrado na Figura 37a tem sido válido para herbicidas do grupo das triazinas as quais se tornam catiônicas pela sua protonação, tanto na solução do solo como durante o processo de sorção (SCHWARZENBACH *et al.*, 1993; SENESI, 1992).

As substâncias húmicas, assim como os minerais de argila, com seus inúmeros radicais com oxigênio (-O) e hidroxilas (-OH) podem formar ligações de H que constitui importante mecanismo de sorção das AT com a MO do solo mostrado na Figura 37b.

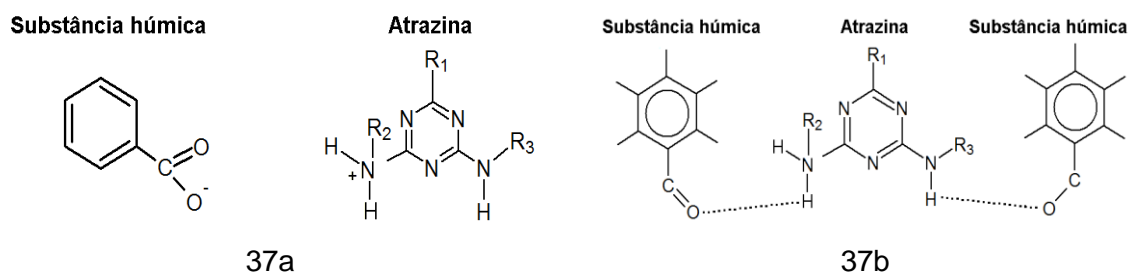


Figura 37. Ligação entre as substâncias húmicas e a AT (36a). Ligações de H (linhas tracejadas) entre as substâncias húmicas e a AT (36b) (SENESI 1992).

Esse tipo de ligação é mais importante nas ligações das moléculas dos herbicidas com a superfície da matéria orgânica, do que com a superfície de argilominerais,

ocorrendo em compostos com os grupos $>C=O$ + grupos $-NH$ (ou $-COOH$, $-OH$, $>C=O$ ou $-NH_2$) (SENESI, 1992).

Além das características físico-químicas da molécula o comportamento dos herbicidas, no solo, depende do somatório de diversos processos envolvidos, os quais são responsáveis pelo destino final desses compostos. O resultado dos processos de transporte, retenção e transformação que ocorrem com as moléculas representa a capacidade de contaminação e persistência destas no meio ambiente, e uma abordagem detalhada da sua dinâmica seria difícil diante dos diversos interferentes relacionados ao seu comportamento.

No estado do Rio Grande do Sul em Latossolo Vermelho-Escuro os valores de meia vida da AT variaram de 50 a 64 dias (KLEINSCHMITT, 2006). No estado de São Paulo, em solo Gley Húmico, a meia vida variou entre 54 e 56 dias (NAKAGAWA *et al.*, 1995). Esses dados corroboram a possibilidade de lixiviação da AT, visto que haveria um maior tempo de residência no solo; além disso, o $\log K_{OW}$ de 2,68, não é um valor muito favorável para retenção na matéria orgânica do solo, embora seja superior aos valores de 1,13 e 1,52, para DIA e DEA, respectivamente, o que indica uma tendência muito maior desses compostos atingirem águas subterrâneas. A redução da lixiviação da AT é um aspecto importante, considerando-se que a AT é um contaminante potencial da água, pois apresenta alto potencial de escoamento, elevada persistência nos solos, hidrólise lenta, solubilidade baixa a moderada em água, moderada sorção à matéria orgânica e a argila (UETA *et al.*, 2004). Nos EUA e Europa a Atrazina tem sido encontrada em níveis superiores ao permitido ($3,0 \mu\text{g L}^{-1}$ - EUA; $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ - Europa) em águas subterrâneas, sendo que na Alemanha seu uso está proibido desde 1991, devido aos altos níveis encontrados nas águas (ÁVILA *et al.*, 2009). No Brasil o limite máximo permitido é de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ em água para consumo humano de acordo com o Ministério da Saúde (Portaria 2914 de 12/12/2011) e CONAMA (Resolução 396, de 03/04/2008), voltada para águas subterrâneas. Isso sugere que seria de grande relevância uma avaliação voltada para águas, não apenas da região de estudo, como também de outras regiões agrícolas, em especial aquelas que utilizam herbicidas com características físico-químicas susceptíveis aos processos de lixiviação.

6.6. Condições climáticas da área Experimental

Em Pato Branco no sudoeste do Paraná, no ano de 2010 a cultura de milho em áreas agrícolas não irrigadas foi afetada pelo excesso de chuvas no período das coletas das amostras dos sistemas não controlados na lavoura, nos meses de novembro, dezembro de 2010 e janeiro e fevereiro de 2011, já na cultura do milho de setembro de 2011 a março de 2012, em áreas agrícolas não irrigadas foi negativamente afetada pela a

ocorrência de precipitação tendo sido muito pequena no período da coleta das amostras de palha e solo superficial. A área sob sistema de plantio direto contém resíduos vegetais na superfície do solo com mínima mobilização do solo, diminuindo as perdas de água por evaporação e incrementando a infiltração de água.

A Figura 38 mostra a variação das temperaturas mínimas e máximas e os valores de precipitação, para o primeiro período de coletas, ao passo que a Figura 39 apresenta os resultados para os mesmos parâmetros para o segundo período de coletas.

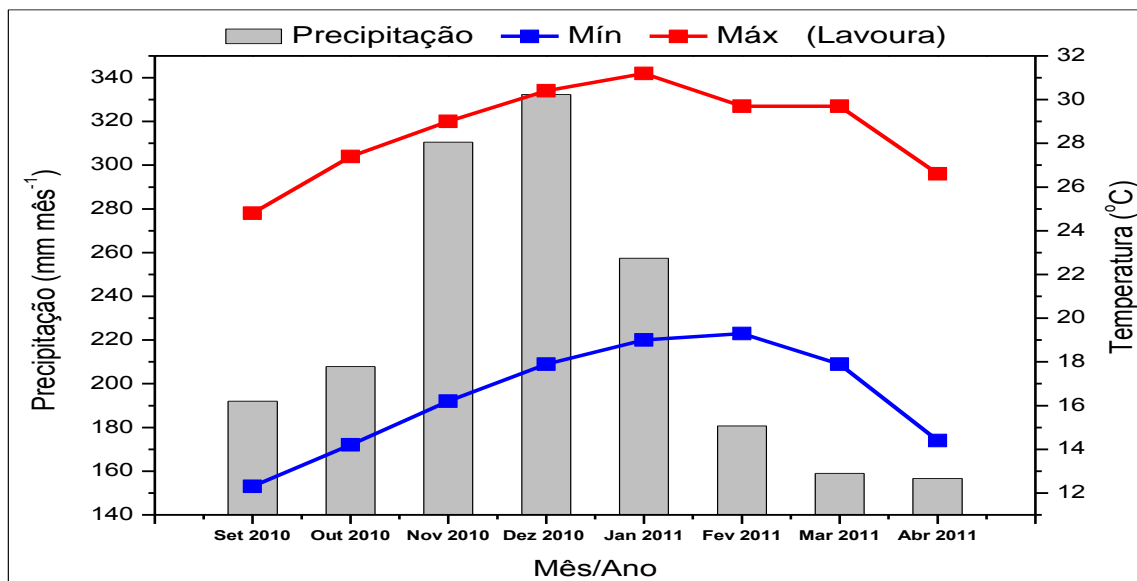


Figura 38. Resultados médios das temperaturas Máxima, Mínima e das Precipitações em (mm mês⁻¹) no período de 180 dias após a aplicação, de setembro de 2010 a abril de 2011 (primeira série de coletas).

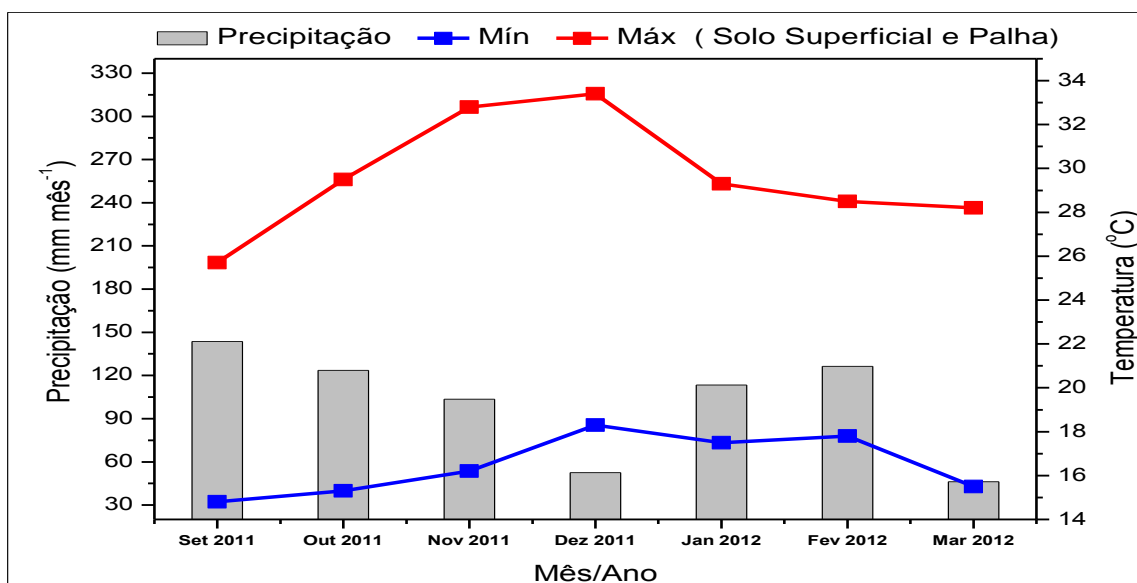


Figura 39. Resultados médios das temperaturas Máxima, Mínima e das precipitações em (mm mês⁻¹) no período de 180 dias após a aplicação, de setembro de 2011 a março de 2012 (segunda série de coletas). Entre maio e agosto de 2011 não houve coleta de amostras.

A temperatura mínima em setembro de 2010 foi de 12,3 °C e a máxima foi de 31,2 °C no mês de janeiro 2011 (Figura 37). De modo geral, foi constatada uma boa similaridade nos perfis de temperaturas mínimas e máximas para os dois períodos de coleta, sugerindo que não haveria diferenças relativas à esse parâmetro no comportamento do herbicida atrazina no solo estudado. Na época da semeadura do milho 13 de setembro de 2010 o solo estava bastante úmido, tendo em vista que ocorreram chuvas de 56,6 mm dia⁻¹ 4 dias anteriores à semeadura.

Na primeira série de coletas, a ocorrência de eventos pluviométricos na área do experimento, entre o período de aplicação do herbicida até o último dia de coleta (180 dias) foi de 1796,5 mm. Até cinco dias após a aplicação da AT, ocorreu precipitação de 59 mm, ou seja, 3 % da precipitação total deste período. Do período entre 6 a 30 dias após a aplicação não houve ocorrência de precipitação. Todavia, no período a partir de 30 dias, as chuvas foram mais intensas de setembro a janeiro, mais regulares de fevereiro a abril, nas coletas das amostras de solo para avaliação da persistência dos herbicidas, aos 180 dias, conforme Figura 38.

Para a segunda série de coletas que foi conduzida para a palha e solo da camada superficial, a ocorrência de precipitação pluvial na área do experimento, entre o período de aplicação dos tratamentos até o último dia de coleta (180 dias) foi de 709,1 mm, ou seja, muito inferior àquela observada para a primeira série de coletas. Na época da semeadura do milho em 05 de setembro de 2011 o solo encontrava-se bastante úmido, tendo em vista que ocorreram chuvas de 46,4 mm dia⁻¹ cinco dias anteriores à semeadura. Até sete dias após a aplicação de AT, ocorreu precipitação de 59 mm, ou seja, 16 % da precipitação total deste período. Do período entre 8 a 22 dias não houve ocorrência de precipitação. A partir de 22 dias, a ocorrência de chuvas na área do experimento foi muito pequena nos meses de novembro, dezembro de 2011 e março de 2012, aos 180 dias, a temperatura variou de 15 a 33°C no período de setembro de 2011 a março de 2012, conforme Figura 39.

Solos com textura argilosa e maior teor de matéria orgânica, permitem um processo de sorção mais significativo, e conseqüentemente, redução do movimento do herbicida AT. Para o segundo período de coleta de palha e solo superficial, os resultados mostram que houve pouca chuva nos meses de novembro, dezembro de 2011 e março de 2012 com valores de precipitações de 103,6; 52,4 e 46,2 mm, respectivamente, mostrados na Figura 39. Apesar dos menores valores de precipitação para o segundo período de coleta, cabe ressaltar que os valores obtidos para o teor de AT, foram praticamente constantes após 60 dias (Tabela 16), ao passo que para o primeiro período de coleta, isso só foi observado em 150 e 180 dias (Tabela 15). Embora na primeira série de coletas não tenha sido amostrada a palha, e admitindo que o comportamento do teor

de AT na palha tenha sido similar nos dois períodos, é possível que o maior índice pluviométrico no primeiro período tenha contribuído de forma significativa para os valores de AT mais elevados observados no solo, nas três camadas avaliadas. Por outro lado, considerando o segundo período de coleta, e com base nos elevados valores de AT determinados na palha, cerca de $1000 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Tabela 17) após 60 dias, pode-se inferir que não apenas o processo de lixiviação esteja atuando, pois seriam esperados resultados decrescentes a partir de 60 dias, e não constantes como foi observado. É possível que fatores como volatilização e decomposição, ou mesmo fotodegradação (na palha) estejam atuando em paralelo. Conforme o sistema aberto estudado, o valor decresceu de um teor inicial de 2186 para $86 \mu\text{g kg}^{-1}$, (Tabela 13), que foi bem diferente do sistema fechado de 2850 para $954 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Tabela 11), em ambos os casos, considerando entre 1 e 180 dias.

A lixiviação de herbicidas é influenciada por vários fatores atuando em conjunto. Por vezes, está associada ao fluxo preferencial causado por fissuras no solo. São fatores determinantes no potencial de lixiviação de pesticidas no solo a solubilidade em água da molécula, textura e estrutura do solo e o índice pluviométrico do local (LAVORENTI *et al.*, 2003). Após a aplicação, a AT pode sofrer perdas por degradação fotoquímica, escoamento superficial e degradação microbiana, que é a principal forma de degradação de AT nos solos (KAUFMAN e KEARNEY, 1970). Quando um herbicida está fortemente sorvido ao solo ocorre baixa degradação, em consequência disso, a sua degradação é minimizada pelo ataque dos microrganismos do solo (HANG *et al.*, 2007). A ocorrência de chuvas normais após a aplicação é desejável, pois promove o carreamento dos herbicidas retidos na palha para o solo, assegurando boa atividade de controle das ervas daninhas infestantes (ANDREI *et al.*, 1999). Por outro lado, sob o ponto de vista ambiental e levando em consideração as características do solo e dos compostos sob investigação no presente estudo, há um forte indicativo da existência de processo de degradação biológica com uma possível mineralização parcial. Os resultados indicam a formação de DEA e DIA, especialmente na palha, entretanto, o decréscimo é relativamente rápido, em especial no solo, o que, contudo, não impediria a contaminação de águas superficiais e subterrâneas, especialmente pelos baixos valores de $\log K_{OW}$ dessas duas espécies, além do próprio herbicida, o que reforça a necessidade de uma avaliação de águas dessa região, em especial em períodos de maior influência de eventos pluviométricos.

6.7. Determinação de AT nas águas adjacentes as áreas de pesquisa

Foram realizadas três coletas das águas de córregos e poços nos períodos de fevereiro a março de 2012, próximos as áreas de pesquisa 1 e 2. A área de pesquisa 1 é

referente a área da lavoura (± 50 m próximo ao córrego 2) e a área de pesquisa 2 é referente a área da palha e solo superficial (± 200 m próximo ao córrego 1). Os poços ficam próximos as duas áreas de pesquisa, na cota inferior do solo, que é levemente ondulado para ambas as áreas de pesquisa. Foram determinadas as concentrações de AT, o pH e a condutividade das amostras de águas, na temperatura de 24 °C, além de um estudo de fortificação das amostras. A Figura 40 mostra o gráfico obtido após a fortificação de uma das amostras do córrego 2 como exemplo, ao passo que a Tabela 18 mostra os resultados obtidos nesse estudo.

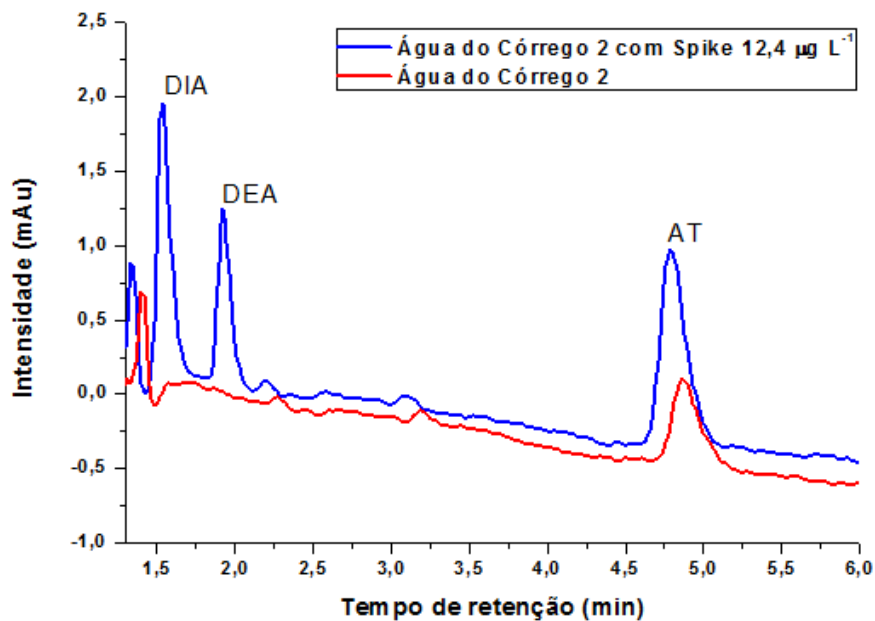


Figura 40. Cromatogramas obtidos para a amostra de água do córrego 2 e a mesma amostra de água com fortificação de 12,4 µg L⁻¹ de AT, DEA e DIA.

Nos cromatogramas sobrepostos observa-se a formação de um pico no tempo de retenção de 4,87 min para a AT na água do córrego 2, observa-se também, que não houve a formação de picos nos tempos de retenção de 1,53 e 1,92 min, respectivamente, o que indica que não houve a formação dos metabólitos DIA e DEA, ou estão abaixo do LQ de 5,00 µg L⁻¹. Apesar de ter ocorrido uma diferença no tempo de retenção da amostra fortificada em relação àquela sem a fortificação, pode-se inferir que o pico observado tem grande possibilidade de ser da AT, visto que o mesmo foi verificado em todas as amostras. Cabe informar que os tempos de retenção mostrados nessa Figura 40, diferiram significativamente de outros cromatogramas (Figuras 16, 18, 21 e 23), em decorrência do uso de uma segunda coluna cromatográfica, conforme subitem 5.5.2, a qual propiciou uma boa resolução, com tempos de corrida significativamente inferiores.

Tabela 18. Concentrações de AT, pH e condutividade das amostras de água dos córregos e poços avaliados. Temperatura de 24 °C, fortificação das amostras em concentração de 12,4 µg L⁻¹.

Dia da coleta	Amostra	pH	Condutividade (µs cm ⁻¹)	AT (µg L ⁻¹)	AT (µg L ⁻¹) após <i>spike</i>	Recuperação (%)
27/02/12	Córrego 1	7,60	64	9,4	20,6	94
	Córrego 2	7,51	135	28,0	39,5	98
	Poço 1	7,76	48	8,2	19,8	96
	Poço 2	7,51	56	8,3	19,7	95
13/03/12	Córrego 1	7,67	102	16,0	27,3	96
	Córrego 2	7,83	48	8,2	20,3	98
	Poço 1	7,73	42	5,3	17,0	96
	Poço 2	7,53	49	5,8	17,7	97
27/03/12	Córrego 1	7,92	83	11,0	22,4	96
	Córrego 2	7,89	42	5,2	17,3	98
	Poço 1	7,71	36	4,0	15,3	93
	Poço 2	7,60	42	5,0	16,8	96

Em cinza, valor abaixo do LQ de 5,00 µg L⁻¹.

As determinações foram conduzidas em duplicata sendo uma amostra de água coletada dos córregos e poços normal (filtrada com o sistema de filtração a vácuo), outra amostra fortificada conforme item 5.5.8.

De modo geral as amostras apresentaram características similares com relação aos valores de pH (entre 7,51 e 7,92) e não houve distinção entre os córregos e poços, bem como com relação aos valores de condutividade, tendo sido observados dois valores mais elevados de 102 e 135 µs cm⁻¹ em comparação às demais amostras. As concentrações de AT mostradas na Tabela 18, mostraram valor mínimo de 4,0 µg L⁻¹ (poço 1) e máximo de 28 µg L⁻¹ (córrego 2), o que corresponde a 2 e 14 vezes, respectivamente, o valor permitido para água potável de 2,0 µg L⁻¹ no Brasil (Portaria 2914 de 12/12/2011). Entretanto o valor mínimo determinado está abaixo do LQ do método de 5,00 µg L⁻¹, e, portanto, deve ser avaliado com cautela. Embora as águas de córrego não sejam para consumo humano, todas as amostras de águas dos poços apresentaram teores elevados e acima da legislação. Em relação às concentrações da AT no córrego 1 de 9,4; 16,0 e 11,0 µg L⁻¹, na 1ª; 2ª e 3ª coletas se justifica por estar próximo a área de pesquisa 2 (com a cultura de milho), área de coleta da palha e solo superficial e a AT pode ter sido lixiviada ou carregada por escoamento superficial com tempo conforme foi mostrado para a AT que ficou retida na palha no período de 180 dias após a aplicação no período de setembro de 2011 a março de 2012, com chuvas mais

intensas em fevereiro na 1^a do que; 2^a e 3^a coletas ou pode estar relacionada com o efeito de diluição.

Os dados obtidos ao longo deste estudo fornecem um indicativo de que o herbicida AT está sendo degradado e sofrendo o efeito diluição pela chuva, no período avaliado, uma vez que suas concentrações são reduzidas gradativamente no solo. De modo geral os valores em águas adjacentes as áreas de pesquisa 1 e 2, são superiores aos valores máximos permitidos e dessa forma foi conduzido um estudo de recuperação tendo sido efetuado uma fortificação de 12,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ nas amostras, sendo os valores encontrados e as respectivas recuperações mostradas na Tabela 18.

Os valores de percentuais de recuperação médios (duplicata) foram entre 93 e 98% para a AT com fortificação de 12,4 $\mu\text{g L}^{-1}$, sugerindo uma boa confiabilidade no método utilizado, bem como uma possível contaminação das amostras estudadas. Apesar disso, cabe ressaltar que esse estudo é apenas preliminar, tendo o intuito de alertar sobre a possibilidade de contaminação de águas da região pela atrazina.

Em estudos realizados por Junk *et al.* (1980), no estado de Nebraska (EUA), as concentrações de AT em águas superficiais chegaram a 88 $\mu\text{g L}^{-1}$ na época do final de irrigação. Concentrações de AT da ordem de 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ em águas superficiais foram também observadas por Dillaha *et al.* (1987), Ritter *et al.* (1994) e Nogueira *et al.*, (2012). A concentração da maioria dos agrotóxicos em água superficiais tende a ser baixa, devido ao fato de serem geralmente pouco solúveis em água como também devido ao efeito de diluição. Isto, no entanto, não exclui a possibilidade de que concentrações muito elevadas venham a ocorrer após intensas chuvas, especialmente quando as áreas ao redor de um pequeno corpo hídrico tenham sido recentemente tratadas com agrotóxicos (HIGASHI, 1991).

7. CONCLUSÕES

Os ensaios de caracterização por análise elementar permitiram verificar um elevado teor de carbono nas amostras de solo estudadas, com maior predominância na camada superior (0-10 cm). Foi possível identificar algumas fases minerais nas amostras de solo, com o auxílio da técnica de XRD, com minerais como caulinita, gibsitita, hematita e goetita. Foram quantificados os dez principais óxidos nas amostras, com predominância de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , determinados pela técnica de XRF. De modo geral as características observadas são bastante similares com outras amostras de solo da região, com base em dados da literatura.

Um estudo comparativo entre os métodos de agitação mecânica (AM) e extração por ultrassom (US) permitiu verificar uma clara superioridade por AM, pelo menos para as amostras de latossolo vermelho investigadas nesse estudo. Os resultados do processo de extração e a avaliação das porcentagens de recuperação média entre 94 e 105% para a AT, DIA e DEA no teor de $5,00 \mu\text{g g}^{-1}$, e intervalo de confiança de 3 e 15%, após a otimização, foram bastante satisfatórios e adequados para o nível de confiança de 95%, confirmando a eficiência do método de extração por AM. Além disso, esse método de extração apresentou baixo consumo de solventes e não necessitou de etapas de purificação para a análise dos extratos por HPLC. A utilização de planejamento experimental permitiu determinar as melhores condições de extração por AM de forma a minimizar o tempo de extração e otimizar os percentuais de recuperação.

Estudos conduzidos com amostras de solo sob condições controladas permitiram verificar que pode haver influência significativa de parâmetros como temperatura, luz e volatilização no processo de degradação da AT, havendo indícios de que pode ocorrer um processo de mineralização, ou ainda formação do produto de degradação hidroxiatrazina embora isso não tenha sido confirmado.

Nas amostras que foram coletadas em campo, entre o primeiro dia e 180 dias após a aplicação da AT, foi verificado um percentual de DEA e DIA superior aos sistemas controlados, o que indica uma maior possibilidade de degradação, decorrente das condições ambientais. Entretanto, mesmo no maior tempo estudado, quantidades significativas de AT foram determinadas, ao contrário dos produtos de degradação, o que sugere a possibilidade de contaminação de águas subterrâneas pelo herbicida, preferencialmente frente à DEA e DIA. De modo geral os resultados sugerem que a interação entre AT e as amostras de solo é fraca, possivelmente interações de van der Waals e ligações de hidrogênio, o que permite um escoamento relativamente fácil, a possibilidade de degradação biológica com formação de metabólitos e uma possível contaminação de águas superficiais e subterrâneas.

A palha de cobertura mostrou ser uma importante fase sorvente da AT, provavelmente em função da sua composição. A sua capacidade de retenção de AT independe de posição no terreno (cotas superior, mediana ou inferior). A AT, DEA e DIA foram transportados no declive pelo escoamento superficial, associada à matéria orgânica, sendo que a AT pode ser deslocada da palha ou solo para água de escoamento superficial, por ocasião de chuvas fortes.

De acordo com as características do clima e do solo da região, e considerando que as chuvas mais intensas coincidem com o período em que os agrotóxicos são aplicados, os riscos de contaminação de águas superficiais e subterrâneas da região não podem ser desprezados. Chuvas de elevada intensidade, quando ocorrem em curtos intervalos de tempo após a aplicação, podem provocar perdas significativas da AT por escoamento superficial, podendo ocasionar a contaminação de cursos de água superficial, e ou subterrâneas, o que sugere a necessidade de um estudo voltado para avaliar águas dessa região. A maior limitação de estudos sob condições de chuva natural para proceder a uma avaliação das perdas de herbicidas por transporte como escoamento superficial é a incapacidade de controle sob as variações climáticas, tais como a duração e a intensidade das chuvas, o tempo decorrido entre a aplicação do herbicida e o evento de escoamento superficial e/ou lixiviação.

Estudos preliminares conduzidos com águas de córregos e poços do entorno da região estudada, apontam para uma possível contaminação dessas águas com o herbicida, em valores superiores ao LQ ($5,00 \mu\text{g L}^{-1}$). Por outro lado, não foi constatada a presença dos produtos de degradação DEA e DIA, considerando o mesmo LQ, sendo que esses compostos não tem valores máximos permitidos estipulados na legislação vigente, como para a AT que é de $2 \mu\text{g L}^{-1}$. Apesar disso, estudos voltados para a qualidade de águas de regiões agrícolas seriam de grande valia, visto o elevado risco de contaminação das mesmas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABATE, G.; PENTEADO, J.C.; CUZZI, J.C.; VITTI, G. C. VITTI, 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. **J. Agric. Food Chem.** 52, 6747-6754, 2004.
- ALBERS, A. P. F., et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica** 48 (305) Jan/Fev/Mar, 2002.
- ALMEIDA, J. A.; TORRENT, J.; BARRÓN, V. Propriedades químicas de um Cambissolo Húmico sob preparo convencional e semeadura direta após seis anos de cultivo. **Rev. Bras. de Ciênc. do Solo**, Viçosa, 29, 437-445, mai./jun. 2005.
- ALVARENGA, M. I. N.; DAVIDE, A.C. Características físicas e químicas de um Latossolo Vermelho-Escuro e a sustentabilidade de agrossistemas. **Rev. Bras. de Ciênc. do Solo**, Campinas, 23, 933-942, 1999.
- AMALRIC, L.; MOUVET, C.; PICHONC, V.; BRISTEAU, S. Molecularly imprinted polymer applied to the determination of the residual mass of atrazine and metabolites within an agricultural catchment (Brévilles, France). **J. Chromatogr A** 1206, 95–104, 2008.
- ANDEF - Associação Nacional de Defesa Vegetal. Disponível em: <<http://www.undef.com.br>>. Acessada em 09/05/2008.
- ANDRADES, T. O.; GANINI, R. N. Revolução verde e a apropriação capitalista. **Revista Centro de Ensino Superior de Juiz de Fora**, Juiz de Fora, 21, 43-56, 2007.
- ANDREI, E.; BELFOR, C.C., MOURA FÉ, E.A. **Compêndio de Defensivos Agrícolas**. São Paulo: Organização Andrei Editora Ltda, p.672, 1999.
- ANDREU, V.; PICÓ, Y. Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods. **Trend. in Anal. Chem.** 23, 10–11, 2004.
- APCEL- Asia- Pacific Center for Environmental Law. Soil Quality (TCUN 5941, 1995). Disponível em: <<http://law.nus.edu.sg/apcel/dbase/vietnam/regs/virsp.html>>. Acesso em 22/02/10.
- AQUINO, R. F.; LIMA, J. M.; MAGALHÃES, C.A.S.; CARVALHO, R. F.; SANTANA, D. S. Avaliação da contaminação pelo herbicida atrazina em uma área de várzea cultivada com milho. In: **Congresso Brasileiro de Resíduos Orgânicos**, Vitória, 2009.
- ARANTES, S. A. C. M.; LIMA, J. M.; NÓBREGA, J.C.A.; GUILHERME, L. R. G.; JULIÃO, L. G. F.; JESUS, É. A. Sorção da atrazina em solos representativos da sub-bacia do Rio das Mortes-MG. Pesticidas: **Rev. de Ecotoxic. e Meio Ambiente**, Rio de Janeiro, 16, 101-110, 2006.
- ARAÚJO, A. S. F.; MONTEIRO, R. T. R.; ABARKELI, R. B. Effect of glyphosate on the microbial activity of two Brazilian soils. **Chemosphere**, 52, 799-804, 2003.
- ARBELI, Z.; FUENTES, C. L. Accelerated biodegradation of pesticides: An overview of the phenomenon, its basis and possible solutions; and a discussion on the tropical dimension. **Crop. Protection**, 26, 1733–1746, 2007.
- ARCHANGELO, E. R.; PRATES, H. T.; FERREIRA, F. A.; KARAM, D.; FERREIRA, L. R.; CARDOSO, A. A. Sorção, desorção e potencial de lixiviação de atrazine em solos Brasileiros. **Rev. Bras. de Milho e Sorgo**, 4,14-27, 2005.
- ARIAS-ESTÉVEZ, M.; LÓPEZ-PERIAGO, E.; MARTÍNEZ-CARBALLO, SIMAL GÂNDARA; MEJUTO, J-C; GARCÍA-RÍO, L. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. **Agric. Ecos. and Environ.** 123, 247-260, 2008.

- ÁVILA, L. G.; LEITE, S. B.; DICK, D. P. Formulações de atrazina em xerogéis: síntese e caracterização. **Quim. Nova**, São Paulo, v.32, n.7, p. 1727-1733, 2009.
- BABIC, S.; PETROVIC, M.; KASTELAN-MACAN, M. (1998). Ultrasonic solvent extraction of pesticides from soil. **J. Chromatogr. A**, 823, 3-9, 1998.
- BABIC-GOJMERAC, V. Testosterone metabolism in neurendocrine organs in male rats under atrazine and deethylatrazine influence. **J. Biochem.**, Amsterdam, 33,141-146, 1989.
- BALENA, S.P.; MESSERSCHMIDT, I.; TOMAZONI, J.C.; GUIMARÃES, E.; PEREIRA, B.F.; PONZONI, F.J.; BLUM, W.E.H.; MANGRICH, A.S. Use of Fe³⁺ Ion Probe to Study Intensively Weathered Soils utilizing Electron Paramagnetic Resonance and Optical Spectroscopy. **J. Braz. Chem. Soc.** 22, 1788-1794, 2011.
- BALBINOT JR, A.; MORAES, A. de; VEIGA, M. Integração lavoura-pecuária: intensificação de uso de áreas agrícolas. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.39, n.6, p. 1925-1933, 2009.
- BALBINOT JR, A.; TREZZI, M. Ecofisiologia e manejo de plantas daninhas na cultura de milho. In: WORDELL FILHO, J.; ELIAS, H. **A cultura do milho em Santa Catarina**. Florianópolis: EPAGRI, p. 7-46, 2010.
- BANKS, A.P.; ROBINSON, E.L. Soil reception and activity of acetochlor, alachlor, and metolachlor as affected by wheat (*Triticum aestivum*) straw and irrigation. **Weed Sci.**, Champaign, v.34, n.3, p. 607 – 611, 1986.
- BARBOSA, L. C. A. **Os pesticidas o homem e o meio ambiente**. 1a edição, UFV, Viçosa, MG, 2004.
- BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2a edição, Editora Bookman, Porto Alegre, RS, 2002.
- BARCHANSKA, H.; RUSEK, M.; SZATKOWSKA, A. New procedures for simultaneous determination of mesotrione and atrazine in water and soil. Comparison of the degradation processes of mesotrione and atrazine **Environ. Monit. Assess.** 184, 321-334. 2012.
- BAUMANN, T.T. Amount and persistence of atrazine in soil with three tillage systems. **Dissert. Abstr. Int.**, 37, 4794-4795, 1977.
- BEN-DOR, E. Quantitative remote sensing of soil properties. **Adv. Agronomy**. 75, p.174-243, 2002.
- BEN-DOR, E., LEVIN, N., SINGER, A., KARNIELI, A., BRAUN O., KIDRON G. J. Qualitative mapping of the rubification process on sand dunes using an airborne hyperspectral sensor. **Geoderma**, 131, 1-21, 2006.
- BESTER, K.; LAMANI, X. Determination of biocides as well as some biocide metabolites from facade run-off waters by solid phase extraction and high performance liquid chromatographic separation and tandem mass spectrometry detection. **J. Chromatogr. A**, 1217, 5204-5214, 2010.
- BEWKET, W; STROOSNIJDER, L. Effects of agroecological land use succession on soil properties in Chemoga watershed, Blue Nile basin, Ethiopia. **Geoderma**, 111, 85-98, 2003.
- BIANCHI, M.A. Manejo integrado de plantas daninhas. In: CAMPOS, B.C. de (Coord.). **A cultura do milho em plantio direto**. Cruz Alta: FUNDACEP: FECOTRIGO, p.125-142, 1998.
- BONFLEUR, E. J.; LAVORENTI, A.; TORNISIELO, V. L. Mineralization and degradation of glyphosate and atrazine applied in combination in a Brazilian Oxisol. **J. Environ. Sci.** 69-75, 2010.

- BORTOLUZZI, E. C.; TESSIER, D.; RHEINHEIMER, D. S.; JULIEN, J. L. The cation exchange capacity of a sandy soil in southern Brazil: an estimation of permanent and pH-dependent charges. **Eur. J. Soil Sci.** 57, 356–364, 2006.
- BRASIL. Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Ministério da Agricultura e do Abastecimento, Brasília, DF. Seção 1, p. 11459-11460, 12 de jul. 1989.
- BRASIL, J.L.; VAGHETTI, J. C. P.; ROYER, B.; SANTOS Jr., A. A.; SIMONE, N.; PAVAN, F.A.; DIAS, S. L. P.; LIMA, E. C. Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de biossorção de Cu (II) em batelada utilizando-se casca de nozes peçã como biossorvente. **Quim. Nova**, 30, 548-553, 2007.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Disponível em <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/anvisa/home>>. Acesso em 13/05/2012.
- BRIGHENTI, A.M. ; MORAES, V.J. ; OLIVEIRA JR., R.S. ; GAZZIERO, D.L.P. ; VOLL, E. ; GOMES, J.A. Persistência e fitotoxicidade o herbicida atrazina aplicado na cultura do milho sobre a cultura do girassol em sucessão. **Planta Daninha**, 20, 291-297, 2002.
- BAYER, C.; MIELNICZUK, J. **Dinâmica e função da matéria orgânica**. In: SANTOS, G.A.; CAMARGO, F.A.O. (ed.). Fundamentos da matéria orgânica do solo ecossistemas tropicais e subtropicais. Porto Alegre: Gênese, 9-26, 1999.
- CAMINO-SÁNCHEZ, F.J.; ZAFRA-GÓMEZ, A.; PÉREZ-TRUJILLO, J.P.; J.E. CONDE-GONZÁLEZ, J.E.; J.C. MARQUES, J.C.; VÍLCHEZ, J.L. Validation of a GC–MS/MS method for simultaneous determination of 86 persistent organic pollutants in marine sediments by pressurized liquid extraction followed by stir bar sorptive extraction. **Chemosphere**, 84, 869-881, 2011.
- CARR, J. A.; GENTLES, A.; SMITH, E. E.; GOLEMAN, W.L.; URQIDI, L. J.; THUETT, K.; KENDALL, R. J.; GIESY, J. P.; GROSS, T. S.; SOLOMON, K. R.; VAN DER KRAAK, G. Response of larval *Xenopus laevis* to atrazine : assessment of growth, metamorphosis, and gonad and laryngeal morphology, **Environ. Toxic. Chem.** New York, 22, 396-405, 2003.
- CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**. Editora Interciência Ltda, Rio de Janeiro – RJ, 606p, 2000.
- CASTELO-GRANDE, T.; AUGUSTO, P.A.; BARBOSA, D. Removal of pesticides from soil by supercritical extraction - A preliminary study, Solid-Liquid Separation, special issue of **Chem. Engineering J.**, 2004.
- CELANO, G.; SMEJKALOVA, D.; SPACCINI, R.; PICCOLO, A. Interaction of Three s-Triazines sith Humic Acids of Different Structure. **J. Agric. Food Chem.** 56, 7360-7366, 2008.
- CENTURION, J. F.; DEMATTÊ, J. L. I.; FERNANDES, F. M. Efeitos de sistemas de preparo nas propriedades químicas de um solo sob cerrado cultivado com soja. **Rev. Bras. de Cienc. do Solo**, Campinas, 9, 267-270, 1985.
- CHEN, J.; LOO, B.; RAY, C. Determination of Trifloxystrobin and Its Metabolites in Hawaii Soils by ASE-LC-MS/MS. **J. Agric. Food Chem.** 56, 1829-1837, 2008.
- CHO, I.; ZOH, K. Photocatalytic degradation of azo dye (Reactive Red 120) in TiO₂/UV system: Optimization and modeling using a response surface methodology (RSM) based on the central composite design. **Dyes and Pigments**, 75, 533-543, 2007.
- COLLINS, C.M.; BRAGA, G, L.; BONATO, P.S. **Introdução a Métodos Cromatográficos**, UNICAMP, 7^a edição, Campinas, 2006.

- COLOMBINI, M.P. *et al.* Protonation and degradation reactions of s-triazine herbicides. **Microchem. J.**, 59, 239-245, 1998.
- COMPÊNDIO DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS. São Paulo: Departamento de Defesa Vegetal, 672p, 1999.
- CONAMA- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, **Resolução 396, de 03 de abril de 2008.** "Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências." - Data da legislação: 03/04/2008 - Publicação DOU nº 66, p. 64-68 de 07/04/2008.
- CONCEIÇÃO, P. C. *et al.* Qualidade do solo em sistemas de manejo avaliada pela dinâmica da matéria orgânica e atributos relacionados. **Rev. Bras. de Cienc do Solo**, Viçosa, 29, 777-788, 2005.
- COQUET, Y. Sorption of Pesticides Atrazine, Isoproturon, and Metamitron in the Vadose Zone. **Vadose Zone Journal**, Madison, 2, 40-51, 2003.
- CORREIA, F. V.; LANGENBACH, T. Dinâmica da distribuição e degradação de atrazina em Argissolo Vermelho-Amarelo sob condição de clima tropical úmido. **Rev. Bras. Cienc. do Solo**, 30,183-192, 2006.
- CORREIA, F. V.; MERCANTE, F. M.; FABRÍCIO, A. C.; CAMPOS, T. M. P.; VARGAS JR., E.; LANGENBACH, T. Adsorção de atrazina em solo tropical sob plantio direto e convencional. **Pesticidas: Rev. de Ecotoxic. e Meio Ambiente**. Curitiba, v. 17, p.37-46, 2007.
- CORREIA, F. V.; LANGENBACH, T.; CAMPOS, T. M. Avaliação do transporte de atrazina em solos sob diferentes condições de manejo agrícola **Rev. Bras. de Cienc. do Solo**, 34, 525-534, 2010.
- COVELO, E. F.; VEGA, F. A.; ANDRADE, M. L. The cation exchange capacity of a sandy soil in southern Brazil: an estimation of permanent and pH-dependent charges. **European Journal of Soil Science**. 57, 356–364, 2006.
- CRUTCHFIELD, D. A., WICKS, G. A.; BURNSIDE, O .C. Effect of winter wheat (*Triticum aestivum*) straw mulch level on weed control. **Weed Sci.**, 34, 110-114, 1985.
- DAO, T. H. Subsurface mobility of metribuzin as affected by crop residue placement and tillage method. **J. Environ. Qual.** , 24, 1193-1198, 1995.
- [DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, R. T. R.](#) Isolation of diuron-degrading bacteria from treated soil. **Braz. Arch. Biol. Technol.**, Curitiba, 47, 999-1003, 2004.
- 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. **Quim. Nova**, 33, 14-19, 2010.
- DILLAHA, T. A.; RENEAU, R. B.; MOSTAGHIMI, S.; MAGETTE, W. L. Subsurface transport of agricultural chemicals in the Nomine Creek watershed. **Am. Soc. Agric. Engin.** , 87, 8-9, 1987.
- DOLATTO, R.G.; MESSERSCHMIDT, I.; PEREIRA, B.F.; OLIVEIRA, T.; PILLON, C.N.; ABATE, G. Interaction of Phenol, o-Cresol, and p-Cresol with a Clay-Rich Soil Sample **J. Agric. Food Chem.** 58, 2426–2432, 2010.
- DYSON, J. S.; BEULKE, S.; BROWN, C. D.; LANE, M. C. G. Adsorption and Degradation of the Weak Acid Mesotrione in Soil and Environmental Fate Implications. **J. Environ. Qual.**, 31, 613-618, 2002.
- DUROVIĆ, R.D.; DORDEVIĆ, T.M.; SANTRIC, L.R.; GASIC, S.M.; IGNJATOVIC, L.M. **J. Environ. Sci. Health Part B-Pesticides Food Contaminants Agric. Wastes**, 45, 626-632, 2010.

- EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2ª edição. Rio de Janeiro, 1997.
- EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2ª edição; Rio de Janeiro, 2006.
- FAO- Food and Agriculture Organization of the United Nations. International Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticides, 2005. Disponível em: <<ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/009/a0220e/a0220e00.pdf>>. Acessado em: 02/08/2012.
- FAN, W.; YANASE, T.; MORINAGA, H.; GONDO, S.; OKABE, T.; NOMURA, M.; KOMATSU, T.; MOROHASHI, K.; HAYES, T. B.; TAKAYANAGI, R.; NAWATA, H. Atrazine induced aromatase expression is sf-1 dependent: implications for endocrine disruption in wildlife and reproductive cancers in humans, **Environ. Health Pers.** Amsterdam, 115, 720-727, 2007.
- FAY, E.F.; SILVA, C.M.M.S. Comportamento e destino de agrotóxicos no ambiente solo-água. In: SILVA, C.M.S.; FAY, E.F. **Agrotóxicos e Ambiente**, Embrapa: Brasília, 107-143, 2004.
- FENOLL, J.; HELLÍN, P.; MARIN, C.; MARTÍNEZ, C.M.; FLORES, P. Multiresidue Analysis of Pesticides in Soil by Gas Chromatography with Nitrogen-Phosphorus Detection and Gas Chromatography Mass Spectrometry. **J. Agric. Food Chem.** 53, 7661-7666, 2005.
- FERRI, M. V. W.; VIDAL, R. A.; FLECK, N. G.; CASSOL, E. A.; GOMES, P. A. A lixiviação do herbicida acetochlor em solo submetido à semeadura direta e ou preparo convencional. **Pesticidas: Rev. de Ecotoxic. e Meio Ambiente**. Curitiba, 13, 147-156, 2003.
- FONSECA, G. C.; CARNEIRO, M. A. C.; COSTA, A. R.; OLIVEIRA, G. C.; LUIZ CARLOS BALBINO, L. C. Atributos físicos, químicos e biológicos de latossolo vermelho distrófico de cerrado sob duas rotações de cultura. **Pesq Agropec Trop.** 37, 22-30, 03-2007.
- FONTANA, A. et al., Fracionamento Químico da Matéria Orgânica em Solo Sob Diferentes Coberturas Vegetais em Sooretama (ES). **Magistra**, Cruz das Almas-BA, 17, 135-141, 2005.
- FORNAROLLI, D. A.; RODRIGUES, J.L.; VALÉRIO, M.A Influência da cobertura morta no comportamento do herbicida atrazine. **Planta Daninha**, Viçosa, 16, 97-107, 1998.
- GAYNOR, J. D.; MACTAVISH, D.C.; FINDLAY, W.I. Surface and sub-surface transport of atrazine and alachlor from a Brookston clay loan under continuous corn production. **Arch. Environ. Contamin. Toxicol.**, 23, 240-245, 1992.
- GISH, T.J.; RAWLS, W.J.; "Impact of roots on ground water quality", **Plant and Soil**, 47-54, 1998.
- GHOSH, P.K.; PHILIP, L. Environmental significance of atrazine in aqueous systems and its removal by biological processes: an overview. **Global NEST Journal**, 8, 159-178, 2006.
- GONÇALVES, C.; CARVALHO, J.J.; AZENHA, M.A.; ALPENDURADA, M.F. Optimization of supercritical fluid extraction of pesticide residues in soil by means of central composite design and analysis by gas chromatography–tandem mass spectrometry. **J. Chromatogr. A** 1110, 6-14, 2006.
- GRAYMORE, M.; STAGNITTI, F.; ALLINSON, G. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. **Environment International**, New York, 26, 483-495, 2001.
- GOOGLE EARTH 6.1.0.5001. Disponível em: <<http://www.google.com/earth/index.html>> Acessado em: fevereiro de 2009 e maio de 2012.

- GUIMARÃES, G. L. **Impactos ecológicos do uso de herbicidas ao meio ambiente. Série técnica IPEF**. Piracicaba, 4,159-180, 1987.
- GUPTA, G.; BAUMMER III, J. Biodegradation of atrazine in soil using poultry litter. **Journal of Hazardous Materials**, 45, 185 – 192, 1996.
- HANCE, R.J.; “Atrazine and groundwater – **Review and assessment**”, FAO Vienna, 63, 1988. In: Sawhney, B.L.; Brown, K. (Ed), Reactions and movement of organic compounds, 1988.
- HANG, S.; HOUOT, S.; BARRIUSO, E. Vertical variation of atrazine mineralization capacity in soils. **Agriscientia**, Córdoba, 24, 87-95, 2007.
- HAYES, T. B.; COLLINS, A.; LEE, M.; MENDOZA, M.; NORIEGA, N.; ALI STUART, A.; VONK, A. Hermaphroditic, demasculinized frogs after exposure to the herbicide atrazine at low ecologically relevant doses. **PNAS**, Washington, 99, 5476-5480, 2002.
- HIGASHI, K. Relatório de Resíduos de Pesticidas. In: ENCONTRO NACIONAL DE ANALISTAS, 15, São Paulo, 1991. **Anais**, São Paulo, 68p. 1991.
- HILL, B. D., MILLER, J. J., HARKER, K. N., BYERS, S. D., INABAD, D. J., ZHANG, G. Estimating the relative leaching of herbicides in Alberta soils. **Water Qual. Res. J. Can.** Burlington 35,693-710, 2000.
- HLADIK, M.L.; BOWER, E.J.; ROBERTS, A.L. Neutral chloroacetamide herbicide degradates and related compounds in Midwestern United States drinking water sources. **Science of the Total Environment**, 390, 155-165, 2008.
- HOUOT, S.; TOPP, E.; YASSIR, A.; SOULAS, G. Dependence of accelerated degradation of atrazine on soil pH in French and Canadian soils. **Soil Biology & Biochemistry**, 32, 615 – 625, 2000.
- HUGUE, M.; ERGAG, E.; APAK, R. Kinetic studies on UV-photodegradation of some chlorophenols using TIO₂ catalyst. **J. Environ. Sci. Health**, 37, 365-383, 2002.
- HUSSEN, A.; WESTBOM, R.; MEGERSA, N.; MATHIASSEN, L. BJÖRKLUND, E. Selective pressurized liquid extraction for multi-residue analysis of organochlorine pesticides in soil. **J. Chromatogr. A** 1152, 247-253, 2007.
- IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, BIVAR, W. S. B.; FORTES, L. P. S.; TAI, D. W.; MARIANO, L. F. P. **Manual Técnico de Podologia**. 1ª Ed., p182, 1995.
- INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, DOC-CGCRE-008, 2010.
- INOUE, M.H.; OLIVEIRA JR.; R.S.; REGITANO, J.B.; TORMENA, C.A.; TORNISIELO, V.L.; CONSTANTIN, J. Critérios para avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas comercializados no estado do Paraná. **Planta Daninha**, 21, 313-323, 2003.
- INOUE, M.H.; OLIVEIRA JR., R.S.; CONSTANTIN, J.; ALONSO, D.G. Potencial de lixiviação de imazapic e isoxaflutole em colunas de solo. **Planta Daninha**, 25, 547-555, 2007.
- JABLONOWSKI, N.D.; KÖPPCHEN, S.; HOFMANN, D.; SCHÄFFER, A. BURAUUEL, P. Persistence of 14C-labeled atrazine and its residues in a Field lysimeter soil after 22 years. **Environ. pollut**, 157, 2126-2131, 2009.
- JALALI-HERAVI, M.; VOSOUGH, M. Use of second-order calibration for residue screening of some triazines in the presence of coeluting interferences by gas chromatography-selected ion mass spectrometry. **Anal. Chim. Acta** 537, 89-100, 2005.

- JAVARONI, R.C.A.; LANDGRAF, M.D.; REZENDE, M. O. Comportamento dos herbicidas e alachlor em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. **Quím. Nova**. São Paulo, 22, 58-64, 1999.
- JUNK, G.; SPALDING, R.; RICHARD, J. Areal, vertical and temporal differences in ground water chemistry. II. Organic constituents. **J. Environ.Qual.**, Madison, 9, 479-482, 1980.
- KARAM, D.; MELHORANÇA, A. L.; OLIVEIRA, M. F. **Plantas Daninhas na cultura do milho**. Ministério da agricultura e pecuária e abastecimento. Circular Técnica 79, Sete Lagoas, p.8, 2006.
- KAUFMAN, D.D.; KEARNEY, P.C. Microbial degradation of triazine herbicides. **Residue Reviews**, New York, 32, 235-265, 1970.
- KIEHL, E. J. **Fertilizantes orgânicos**. São Paulo: Ed. Agronômica Ceres, 1998.
- KLEINSCHMITT, A.; DICK, D. P.; SELBACH, P. A.; SANTOS, M. Dessorção do herbicida atrazina e atividade microbiana em duas classes de solos do Estado do Rio Grande do Sul. **Ciência Rural**, Santa Maria, 36, 1794-1798, 2006.
- 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. **J. Environ. Manag.**, 91, 2649-2656, 2010.
- KRAHENBUHL, F. M.; NASSER, L. C. B.; SANTOS, R. V.; MACALADY, D. Adsorção de atrazina, desetilatraxina e hidroxiatrazina em latossolo vermelho escuro sob cerrado e sob plantio direto no Distrito Federal. **Rev. Bras. de Herbicidas**, Maringá, 4, 62-76, 2005.
- KROVAC Jr., M.F. Regulatory aspects of bound residues (chemistry). **Residues Reviews**, 97, 1-17, 1986
- KRUGER, E. L.; RICE, P. J.; ANHALT, J. C.; ANDERSON, T. A.; COATS, J. R. Comparative Fates of Atrazine and Deethylatrazine in Sterile and Nonsterile Soils. **J. Environ. Qual.**, Madison, 26, 95-101, 1997.
- KRUTZ, J. L.; ZABLOTOWICZ, R. M.; REDDY, K. N.; KOGER III, C. H.; WEAVER, M. A. Enhanced degradation of atrazine under field conditions correlates with a loss of weed control in the glasshouse. **Pest Management Science**, Sussex, 63, 23-31, 2007.
- KRUTZ, J. L.; SHANER, D. L.; ACCINELLI, C.; ZABLOTOWICZ, R. M.; HENRY, W. B. Atrazine Dissipation in s-Triazine-Adapted and Nonadapted Soil from Colorado and Mississippi: Implications of Enhanced Degradation on Atrazine Fate and Transport Parameters. **J. Environ. Qual.** Madison, 37, 848-857, 2008.
- KUMADA, K. Chemistry of soil organic matter. **Japan Scientific Society Press**. Tokyo, and Elsevier: Amsterdam, 1987.
- LANÇAS, F.M. **Extração em fase sólida**. São Paulo: Rima, 93, 2004.
- LANGENBACH, T.; SCHROLL, R.; SCHEUNERT, I. Fate of the herbicide 14C-terbutylazine in Brazilian soils under various climatic conditions. **Chemosphere**, 45, 387-398, 2001.
- LAURINDO, M.C.O.; NÓBREGA, L.H.P.; PEREIRA, J.O.; MELO, D.; LAURINDO, E.L. Atributos físicos do solo e teor de carbono orgânico em sistemas de plantio direto e cultivo mínimo. **Eng. na Agricultura.**, 17, 367-374, 2009.
- LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J. B. Comportamento de pesticidas em solos: fundamentos. In: CURI, N.; MARQUES, J. J.; GUILHERME, L. R. G. LIMA, J. M., LOPES, A. S.; ALVAREZ V, V. H. (Org.). **Tópicos especiais em ciência do solo**. Sociedade Brasileira de Ciência do solo. Viçosa, 3, 335-400, 2003.

- LEITE, F. **Validação em Análise Química** 5ª. edição, Editora Átomo, 2008.
- LESUEUR, C.; GARTNER, M.; MENTLER, A.; FUERHACKER, M. Comparison of four extraction methods for the analysis of 24 pesticides in soil samples with gas chromatography–mass spectrometry and liquid chromatography–ion trap–mass spectrometry. **Talanta** 75, 284–293, 2008.
- LOCKE, M. A., BRYSON, C.T. Herbicide-soil interactions in reduced-tillage and plant residue management systems. **Weed Sci.**, Champaign, v. 45, n. 2, p. 307-320, 1997.
- LOPEZ-OVEJERO, R.F. et al. Manejo de plantas daninhas na cultura do milho. In: FANCELLI, A.L.; DOURADO-NETO, D. (Ed.). **Milho: estratégias de manejo para alta produtividade**. Piracicaba: ESALQ: LPV, 47-79, 2003.
- LOWDER, S.W., WEBER, J.B. Atrazine retention by crop residues in reduced – tillage systems. **Proc. South Weed Sci. Soc.**, 32, 303-307, 1979.
- MA, L.; SELIM, H. M. Atrazine retention and transport in soils. **Reviews of Environ. Contam. & Toxic.**, 145, 129-173, 1996.
- MAHÍA, J.; MARTÍN, A.; DÍAZ-RAVIÑA, M. Extractable atrazine and its metabolites in agricultural soils from the temperate humid zone. **Environ. Geochem. Health** 30,147–152, 2008.
- MAGALHÃES, P. C.; DURÃES, F. O. M.; CARNEIRO, N. P.; PAIVA, E. **Fisiologia do milho**. Ministério da agricultura e pecuária e abastecimento. Circular Técnica 22, Sete Lagoas, p, 23, 2002.
- MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C. OLIVEIRA, S.A. **Avaliação do estado nutricional das plantas**. Piracicaba, Associação Brasileira Pesquisa da Potassa e Fosfato, 201p, 1989.
- MARTIN-NETO, L.; VIEIRA, E.M. & SPOSITO, G. Mechanism of atrazine sorption by humic acid: A spectroscopic study. **Environ. Sci. Technol.**, 28,1867-1873, 1994.
- MARTIN-NETO, L.; TRAGHETTA, D. G., VAZ, C. M. P.; CRESTANA, S.; SPOSITO, G. On the Interaction Mechanisms of Atrazine and Hydroxyatrazine with Humic Substances. **J. Environ. Qual.**, 30, 520-525, 2001.
- MARTINAZZO, R.; DICK, D. P.; HIRSCH, M. M.; LEITE, S. B.; MARIA DO CARMO RUARO PERALBA, M. C. R. Sorção de atrazina e de mesotriona em latossolos e estimativa do potencial de contaminação. **Quim. Nova**, 34, 1378-1384, 2011.
- MARTINAZZO, R.; JABLONOWSKI, N.D.; HAMACHER, G.; DICK, D. P.; BURAUUEL, P. Accelerated Degradation of ¹⁴C-Atrazine in Brazilian Soils from Different Regions. **J. Agric. Food Chem.** 58, 7864-7870, 2010.
- MELFI, A. J.; MONTES, C. R.; CARVALHO, A.; FORTI, M. C. Use of pedological maps in the identification of sensitivity of soils to acidic deposition: application to Brazilian soils. **An. Acad. Bras. Cienc.**, 76, 139–145, 2004.
- MENTEN, J.O.M.; SAMPAIO, I.A.; MOREIRA, H.; FLORES, D.; MENTEN, M. **O setor de defensivos agrícolas no Brasil**. Página acessada em: 15 de novembro de 2010. <www.sindag.com.br>.
- MEURER, E, J.; BISSANI, C.A.; SELBACH, P. A. Poluentes do solo e do ambiente. **Fundamentos de química do solo**. 1, 151-168, 2000.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **Portaria Nº 2914 de 12 de dezembro de 2011**.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Instrução normativa nº 2, de 9 de outubro de 2008**.

- MOLINS, C.; HOGENDOORN, E. A.; DIJKMAN, E.; HEUSINKVELD, H. A. G.; BAUMANN R. A. Determination of linuron and related compounds in soil by microwave-assisted solvent extraction and reversed-phase liquid chromatography with UV detection **J. Chromatogr. A** 869, 487-496, 2000.
- MORGANTE, V.; FLORES, C.; FADIC, X.; GONZÁLEZ, M.; HERNÁNDEZ, M.; F. CERECEDA-BALIC, F.; SEEGER, M. Influence of microorganisms and leaching on simazine attenuation in an agricultural soil. **J. Environ. Manag.** 95, 300-305, 2012.
- MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A. & BLOCH, M.F. **Análise química de tecido vegetal**. Londrina, IAPAR, 17p, 1992.
- NAKAGAWA, L. E.; LUCHINI, L. C.; MUSUMECI, M. R.; D' ANDRÉIA, M. M. Comportamento da atrazina em solos brasileiros em condições de laboratório. **Pesq. agropec. bras.** Brasília, 30, 471-476, 1995.
- NIKAGAMA, L. E., ANDRÉIA, M. M. Degradação e formação de resíduos não-extraíveis ou ligados do herbicida atrazina em solo. **Pesq. agropec. bras.** Brasília, 35, 1509-1515, 2000.
- NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos**, São Paulo, 480p. 2007.
- NEURATH, S.K.; SADEGHI, A.M.; SHIRMOHAMMADI, A.; ISENSEE, A.R. & OLIVEIRA, G. C. Caracterização química e físico-hídrica de um Latossolo Vermelho após vinte anos de manejo e cultivo do solo. **Rev. Bras. de Cienc. do Solo**, Viçosa, 28, 327-336, 2004.
- NUNES, A.L.; VIDAL, R.A. Persistência do herbicida s-metolachlor associado ao glyphosate ou paraquat em plantio direto. **Planta Daninha**, Viçosa, 26, 385-393, 2008.
- NOGUEIRA, E. N., A ELIANA F. G. C. DORES, A. E. F. G. C., A ALÍCIO A. PINTO, A. A. A., AMORIM, A. R. S.S., RIBEIROC, B. M. L., LOURENCETTIA, C. Currently Used Pesticides in Water Matrices in Central-Western Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.**, 1-12, 2012.
- OLIVEIRA, M. F.; ALVARENGA, R. C.; ANTÔNIO CARLOS DE OLIVEIRA, A. C.; CRUZ, J. C. Efeito da palha e da mistura atrazine e metolachlor no controle de plantas daninhas na cultura do milho, em sistema de plantio direto. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, 36, 37-41, 2001.
- OLIVEIRA JR., R. S.; KOSKINEN, W. C.; FERREIRA. F. A. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. **Weed Research**. Oxford, 41, 97-110, 2001.
- OLIVEIRA, G. C. et al. Caracterização química e físico-hídrica de um Latossolo Vermelho após vinte anos de manejo e cultivo do solo. **Rev. Bras. de Cienc. do Solo**, Viçosa, 28, 327-336, 2004.
- OLIVEIRA, V. A. **Manual técnico de pedologia**, 2ª edição Rio de Janeiro, 300p, 2007.
- PANSHIN, S. Y.; CARTER, D.; BAYLLES, E. R. Analysis of Atrazine and Four Degradation Products in the Pore Water of the Vadose Zone, Central Indiana. **Environ. Sci. Technol.** 34, 2131-2137, 2000.
- PATEIRO-MOURE, MARTINEZ-CARBALLO, E.; ARIAS-ESTÉVEZ, M.; SIMAL-GÁNDARA, J. Determination of quaternary ammonium herbicides in soils. Comparison of digestion, shaking and microwave-assisted extractions. **J. Chromatogr. A** 1196-1197, 110-116, 2008.
- PAVAN, M. A. & MIYAZAWA, M. **Análise Química de Solos: parâmetros para interpretação**. Londrina-PR: IAPAR, 1996.

- PELAEZ, V. Monitoramento do mercado de agrotóxicos. **ANVISA e UTFPR. 2010**. Página acessada em: 11 de janeiro de 2010. <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/07ee7e0041d81501a0d9f5255d42da10/_estudo_monitoramento.pdf?MOD=AJPERE_>
- PERIN, E.; VIEIRA, J. A. N.; LOVATO, L. F.; MACHADO, M. L. S.; ANDRADE, M. A. A.; RAMDOMSKI, M. I.; PARIZOTTO, M. L. V. **Agricultura familiar na Região Sudoeste do Paraná**, Mediograf, Londrina: IAPAR/EMATER 1, 8-11, 2001.
- PESSOA, M.C.P.Y. et al. Identificação de áreas de exposição ao risco de contaminação de águas subterrâneas pelos herbicidas atrazina, diuron e tebutiuron. **Pesticidas: Rev. Ecotoxic. e Meio Ambiente**, Curitiba, 13, 111-122, 2003.
- PIERZYNSKI, G. M.; SIMS, J. T. ; VANCE, G. F. **Soils and Environ. Qual.** Boca Raton, Lewis Publishers: CRC Pres, 313p, 1994.
- PICCIRILO, E. M. MELFI, A. J. **Mesozoic Flood Volcanism of the Parana Basin**. USP, Instituto Agrônomo e Geofísico, São Paulo, 1988.
- PICCOLO, A.; CONTE, P.; IRENE SCHEUNERT, I.; PACI, M. Atrazine Interactions with Soil Humic Substances of Different Molecular Structure. **J. Environ. Qual.**, Madison, 27, 1324-1333, 1998.
- PIMENTEL, D.; LEVITAN, L. Pesticides: Amounts applied and amounts reaching pets. **Bioscience**, Washington, 36, 86-91, 1986.
- PITELLI, R. A. Interferência de plantas daninhas em culturas agrícolas. **Informativo Agropecuário**. v.11, n. 129, p.16-27, 1985.
- PRATA, F.; LAVORENTI, A.; VANDERBORGHT, J.; BURAUDEL, P.; VEREECKEN, H. Miscible displacement, sorption and desorption of atrazine in a Brazilian Oxisol. **Vadose Zone Journal**, Madison, 2, 728-738, 2003.
- RADOSEVICH, M.; TRAINA, S. J.; HAO, Y. L.; TUOVINEN, O. H. Degradation and mineralization of atrazine by a soil bacterial isolate. **Applied and Environment Microbiology**, Washington, 61, 297-302, 1995.
- RESENDE, M.; CURI, N.; RESENDE, S. B.; CORRÊA, G.F. **Pedologia: base para distinção de ambientes**. Viçosa: NEPUT, 322p, 2007.
- RHEINHEIMER, D. S.; ANGHINONI, I. **Distribuição do fósforo inorgânico em sistemas de manejo de solo**. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, 36, 151-160, 2001.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Quím. Nova**, 27, 771-780, 2004.
- RITTER, W.F.; SCARBOROUGH, R.W.; CHIRNSIDE, A.E.M. Contamination of groundwater by triazines, metolachlor and alachlor. **J. Contam. Hydrol.**, Amsterdam, 15, 73-92, 1994.
- ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. 1a edição, Editora Bookman, Porto Alegre, RS, 2004.
- RODRIGUES, B. N.; LIMA, J.; YADA, I. F. U. Retenção pela palhada, de herbicidas aplicados em pré-emergência na cultura do milho, em plantio direto. **Rev. Bras. de Herbicidas**. Brasília, 1, 123-128, 2000.
- RODRIGUES, B.N.; de ALMEIDA, F.S. **Guia de Herbicidas**. 5ª edição, Editora Grafmarke, 2005.

- RIZZARDI, M. A.; KARAM, D.; CRUZ, M. B. Manejo e controle de plantas daninhas em milho e sorgo. In: VARGAS, L.; ROMAN, E. S. **Manual e manejo e controle de plantas daninhas**. Bento Gonçalves. Embrapa, p. 571-594, 2004.
- SÁ, J.C. de M. Manejo da fertilidade do solo no sistema plantio direto. *in*: EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Trigo (Passo Fundo, RS). **Plantio direto no Brasil**. Passo Fundo: Embrapa-CNPT/Fundacep-Fecotrigo/Fundação ABC, 37-60, 1993.
- SÁNCHEZ-BRUNETE, C.; ALBERO, B.; TADEO, J.L. Determination of Pesticides in Soil. Citado em: **Analysis of Pesticides in Food and Environmental Samples**. Editado por José L. Tadeo, CRC Press, 2008.
- SANDERSON, J. T.; SEINEN, W.; GIESY, J. P.; VAN DEN BERG, M. 2-Chloros triazine herbicides induce aromatase (CYP19) activity in H295R human adrenocortical carcinoma cells: a novel mechanism for estrogenicity? **Toxicol. Sci.** Orlando, 54, 121-127, 2000.
- SANTOS, D.M.M. **Revolução verde**. Disciplina de Fisiologia Vegetal, Unesp, Jaboticabal. 2006.
- SANTOS, H.M.; CAPELO, J.L. Trends in ultrasonic-based equipment for analytical sample treatment. **Talanta**, 73, 795-802, 2007.
- SANTOS, H.P.; TOMM, G.O. Disponibilidade de nutrientes e teor de matéria orgânica em função dos sistemas de cultivo e de manejo do solo. **Ciência. Rural**, Santa Maria, 33, 3, 2003.
- SHOEMAKER, H.E.; McLEAN, E. O.; PRATT, P. F. Buffer methods for determining lime requirement of soil with appreciable amounts of extractable aluminum. **Soil Science Society of America Proceedings**. Madison, 25,274-277, 1961.
- SCHUZ, R. Comparison of spray drift and runoff related input of azinphos-methyl and endosulfan from fruit orchards into the Lourens river, South Africa. **Chemosphere**, 45, 543-551, 2001.
- SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. **Environ. Organic. Chem**. New York: John Wiley & Sons, 681p, 1993.
- SCOTT, R.; LIMA, E. C.; BENVENUTTI, E. V.; PIATNICKI, C. M. S.; DIAS, S. L. P.; GUSHIKEM, Y.; KUBOTA, L. T. Azul de metileno imobilizado na celulose/TiO₂ e SiO₂/TiO₂: propriedades eletroquímicas e planejamento fatorial. **Quim. Nova**, 29, 208-212, 2006.
- SENE, L.; CONVERTI, A.; SECCHI, G.A.R.; SIMÃO, R. C. G. New aspects on atrazine biodegradation. **Brazil. Arch. of Biol. and Technol.**, Curitiba, 53, 487-496, 2010.
- SENESI, N. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. **Sci. of the Total Environ.** Amsterdam, 123/124, 63-76, 1992.
- SHAH, J.; JAN, M.R.; ARA, B.; SHEHZAD, F. Quantification of triazine herbicides in soil by microwave-assisted extraction and high-performance liquid chromatography **Environ. Monit. Assess.**, 178, 111-119, 2011.
- SHANER, D.J.; HENRY, W.B. Fieldmistory and dissipation of atrazina and metolachlor in Colorado. **J. Environ. Qual.**, 36, 2007.
- SILVA, A. A.; SILVA, J. F. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. 1. ed. Viçosa: Editora UFV. 1. 367, 2007.
- SILVA, V.M.; COSTA, W.F.; VISENTAINER, J.V.; SOUZA, N.E.; OLIVEIRA, C.C.; Development of a Green Microwave Assisted Extraction Method for Triazine Herbicides Determination in Soil Samples. **J. Braz. Chem. Soc.** 21, 1045-1051, 2010.

- SENESI, N. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. **Sci. Total Environ.**, 123-124:63-76, 1992.
- SMITH, V.R.; "Groundwater contamination by triazine herbicides". **Levels Plain, South Canterbury**, Report R93 (36), Canterbury Regional Council, Christchurch, 36, 1993.
- SMITH, G.A.; PEPICH, B.V.; MUNCH, D. J. Preservation and analytical procedures for the analysis of chloro-s-triazines and their chlorodegradate products in drinking waters using direct injection liquid chromatography tandem mass spectrometry. **J. Chromatogr. A** 1202, 138-144, 2008.
- SINDAG - **Sindicato Nacional das Indústrias de Defensivos Agrícolas**. Comunicação pessoal. Disponível em: <<http://www.noticiasagricolas.com.br/>>. Acessado em: 02/04/2012.
- SITE, A. D. Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent/Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review. **J. Phys. Chem. Ref. Data** 30, 187-439, 2001.
- SKOOG, A, D. M. WEST E F. J. HOLER, **Fundamentos de Química Analítica**, 8º Ed. Saunders College Publishing, Fort Worth, 867-868, 2006.
- SOARES, M R.; ALLEONI, L. R. F.; VIDAL-TORRADO, P.; COOPER, M. Mineralogy and ion exchange properties of the particle size fractions of some Brazilian soils in tropical humid areas. **Geoderma**. 25, 355-367, 2005.
- SOLER, M.A., D. HORN, D. BARETTA, D. LEITE, J.A. PEREIRA, A.L. MAFRA, J. A ALBUQUERQUE, A. NAGAOKA & I. BERTOL. 2002. Profundidade de sulcamento na semeadura direta de pastagens anuais e modificações na taxa de infiltração e resistência a penetração de um Cambissolo Húmico. In **Reunião Sul Brasileira de Ciência do Solo**, 4. Porto Alegre, 2002.
- SONDHIA, S. Determination of imazosulfuron persistence in rice crop and soil. **J. Environ. Monit. Asses.** 137, 205-211, 2008.
- SOUZA, Z. M.; ALVES, M. C.; Propriedades químicas de um Latossolo Vermelho Distrófico de Cerrado sob diferentes usos e manejos. **Rev. Bras. de Cienc. do Solo**, Campinas, 27,133-139, 2003.
- SPADOTTO, C.A. **Comportamento e Destino Ambiental de Herbicidas**. Comitê de Meio Ambiente, Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas. 2002. [online] Disponível em:< www.cnpma.embrapa.br/herbicidas/>. Acessado em: 05/04/2009.
- SPARK, K. M.; SWIFT, R. S. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. **Sci. of the Total Eviron.** Amsterdam, 298, 147-161, 2002.
- SPONGBERG, A. L., GANLIANG, L. Adsorption of atrazine and metolachlor in three soils from Blue Creek Wetlands. **Sci. of soils**, Waterville, 5, 1-9, 2000.
- STACKELBERG, P.E.; BARBASH, J.E.; GILLIOM, R.J.; STONE, W.W.; WOLOCK, D.M. Regression Models for Estimating Concentrations of Atrazine plus Deethylatrazine in Shallow Groundwater in Agricultural Areas of the United States. **J. Environ. Qual.**, 41, 479-494, 2012.
- STEINHEIMER, T.R. HPLC Determination of atrazine and principal degradates in agricultural soils and associated surface and ground water. **J. Agric. Food Chem.**41, 588-595, 1993.
- STEVENSON, F.J. **Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions**, 2nd ed., Wiley, New York, 1994.
- TAYLOR, A.W.; SPENCER, W.F. Volatilization and vapor transport processes. In: CHENG, H.H. (Ed.). **Pesticides in the soil environment: Processes, impacts, and modeling**. 2 ed. Madison: Soil Sci. Soc. of Am., 213-270, 1990.

- TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2. ed. Porto Alegre: UFRGS, Departamento de Solos, 1995.
- TESTA, V.; SILVESTRO, M.. Situação e perspectivas socioeconômicas para o milho. In: WORDELL FILHO, J.; ELIAS, H. **A cultura do milho em Santa Catarina**. Florianópolis: Epagri, p. 7-46. 2010.
- TOLEDANO, R.M.; CORTÉS, J.M.; ANDINI, J.C.; VILLÉN, J.; VÁZQUEZ, A. Large volume injection of water in gas chromatography–mass spectrometry using the Through Oven Transfer Adsorption Desorption interface: Application to multiresidue analysis of pesticides. **J. Chromatogr. A** 1217, 4738–4742, 2010.
- TOWNSEND, M.A., YOUNG, D.P. Atrazine and its metabolites as indicators of stream-aquifer interaction in Kansas, USA. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 78, 9-23, 2000.
- TRAGHETTA, D.G.; VAZ, C. M. P.; MACHADO, S. A. S.; CRESTANA, S.; VIEIRA, E. M.; MARTIN-NETO, L. **Mecanismos de sorção e degradação de atrazina em solo e água: estudos espectroscópicos e polarográficos**. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA. São Carlos, SP. UFSCar/USP, 146-148.1996.
- TRAPĚ, A.Z. **Uso de agrotóxicos e a saúde humana**. Workshop tomate na UNICAMP: Perspectivas e Pesquisas. Campinas, 2, 2003.
- TRTIĆ-PETROVIĆ, T.; DORDEVIĆ, J.; DUJAKOVIĆ, N.; KUMRIĆ, K.; VASILJEVIĆ, T.; LAUŠEVIĆ, M. Determination of selected pesticides in environmental water by employing liquid-phase microextraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Anal. Bioanal. Chem.** 397, 2233-2243, 2010.
- TUTIDA, D.; FOGAÇA, R. "**HowStuffWorks - Como funciona a contaminação dos solos**". Disponível em: <http://ambiente.hsw.uol.com.br/contaminacao-dos-solos.htm>. Acessada em 29/07/2008.
- UETA, J.; PEREIRA, N.L.; SHUHAMA, I.K. **Biodegradação de herbicidas e biorremediação microrganismos degradadores do herbicida Atrazina**. CNPMA/ EMBRAPA, Jaguariúna, 10-13, 2004.
- VAN RAIJ, B.; de ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais**. Campinas, Instituto Agronômico, 2001.
- VERMEULEN, N.M.J., APOSTOLIDES, Z., POTGIETER, D.J.J., Separation of atrazine and some of its degradation products by high-performance liquid chromatography. **J. Chromatogr.**, 240, 247-253. 1982.
- VIDAL, R.A. e FLECK, N.G. Análise do risco da ocorrência de biótipos de plantas daninhas resistentes aos herbicidas. **Planta Daninha**, 15, 152-161, 1997.
- VIDAL, R.A.; MEROTTO JR., A. **Herbicidologia**. 1ª edição, UFRGS, Porto Alegre, RS, 2001.
- WANG, Z. D.; GAMBLE, D. S.; LANGFORD, C. H. Interaction of atrazine with Laurentian fulvic acid: binding and hydrolysis. **Anal. Chim. Acta.**, 232, 188-188, 1990.
- WANG, W.; MENG, B. LU, X.; LIU, Y.; TAO, S. Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides from soils: A comparison between Soxhlet extraction, microwave-assisted extraction and accelerated solvent extraction techniques. **Anal. Chim. Acta.**, 602, 211-222, 2007.
- WANG, X.; ZHAOB, X.; LIUB, X. LIB, Y.; FUB, L.; HUB, J. HUANG, C. Homogeneous liquid–liquid extraction combined with gas chromatography–electron capture detector for the determination of three pesticide residues in soils. **Anal. Chim. Acta.**, 620, 162-169, 2008.

- WELHOUSE, G.J.; BLEAM, W.F. Atrazine hydrogen-bonding potentials. **Environ. Sci. Technol.**, Washington, 27, 494-500, 1992.
- WIENHOLD, B.J.; GISH, T.J. Effect of formulation and tillage practice on volatilization of atrazine and alachlor. **J. Environ. Qual.**, Madison, 23, 292-298, 1994.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION/United Nations Environment Programme. **Public health impact of pesticides used in agriculture**. Geneva: WHO/UNEP, 1990.
- WOLDEAMLAK, B.; STROOSNIJDER, L. Effects of agroecological land use succession on soil properties in Chemoga watershed, Blue Nile basin, Ethiopia. **Geoderma**, 111, 85-98, 2003.
- WU, Q.; LI, Z.; WU, C.; WANG, C.; WANG, Z. Application of ultrasound-assisted emulsification microextraction for the determination of triazine herbicides in soil samples by high performance liquid chromatography **Microchim. Acta**, 170, 59-65, 2010.
- XU, L.; KEE, H.K. Novel approach to microwave-assisted extraction and micro-solid-phase extraction from soil using graphite fibers as sorbent **J. Chromatogr. A**, 1192, 203-207, 2008.
- ZHANG, X.C.; NORTON, L.D. HICKMAN, M. Rain pattern and soil moisture content effects on atrazine and metolachlor losses in runoff. **J. Environ. Qual.**, Madison, 26, 7, 1539-1547, 1997.