

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

**TRANSPORTE E RETENÇÃO DE TRIAZINAS EM COMPARTIMENTOS
AMBIENTAIS TERRESTRES E AQUÁTICOS EM ÁREA DE MILHO NO
SISTEMA DE PLANTIO DIRETO**

Adriana Regina Bohn Kleinschmitt
(Tese)

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

**TRANSPORTE E RETENÇÃO DE TRIAZINAS EM COMPARTIMENTOS
AMBIENTAIS TERRESTRES E AQUÁTICOS EM ÁREA DE MILHO NO
SISTEMA DE PLANTIO DIRETO**

ADRIANA REGINA BOHN KLEINSCHMITT
Licenciada em Biologia (UNISINOS)
Mestre em Ciência do Solo (UFRGS)

Tese apresentada como um
dos requisitos à obtenção do
Grau de Doutor em Ciência do Solo

Porto Alegre (RS) Brasil
Fevereiro de 2007

Dedico esse trabalho ao meu filho Vinícius e ao meu marido, André Kleinschmitt, que sempre me incentivou na busca do meu aperfeiçoamento profissional.

AGRADECIMENTOS

À professora Deborah Dick pela confiança em mim depositada, disponibilidade constante, amizade e orientação dedicada, não medindo esforços para que esse trabalho fosse realizado.

Ao André Kleinschmitt pelo amor, companheirismo, incentivo, apoio, compreensão e principalmente pelo auxílio nas coletas. Sem a sua ajuda este trabalho não teria sido viável. Obrigada por tudo.

Aos bolsistas de Iniciação Científica e estudantes do Curso de Engenharia Química (UFRGS) Marlon dos Santos e Wagner Casagrande e do Curso de Química (UFRGS) Mauro Hirsch pela inestimável ajuda com as centenas de amostras a serem processadas no laboratório.

À professora Maria do Carmo Peralba pela disposição em ajudar a resolver qualquer problema que envolvia as análises cromatográficas.

Aos professores João Mielniczuk e Gustavo Merten pelas idéias compartilhadas.

Ao colega Paulo Cesar Conceição, pelo auxílio na análise estatística.

Ao professor Reimar Carlesso e equipe do Sistema Irriga da UFSM, pelas informações fornecidas.

Aos proprietários da área experimental pela cedência da área e aos funcionários pela disposição em ajudar no que fosse possível para a realização das coletas.

Ao PPG Ciência do Solo/UFRGS e seus professores pela oportunidade de aprendizado e aperfeiçoamento profissional.

A todos os colegas de PPG Ciência do Solo e do Laboratório K-104B do Instituto de Química (UFRGS) pela amizade e auxílio.

Ao meu filho Vinícius, que nasceu durante o curso de doutorado, pela compreensão da minha ausência.

À minha família pelo apoio e pela valorização constante do meu esforço.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de doutorado.

TRANSPORTE E RETENÇÃO DE TRIAZINAS EM COMPARTIMENTOS AMBIENTAIS TERRESTRES E AQUÁTICOS EM ÁREA DE MILHO NO SISTEMA DE PLANTIO DIRETO ^{1/}

Autor: Adriana Regina Bohn Kleinschmitt

Orientador: Deborah Pinheiro Dick

RESUMO

No sistema de plantio direto destaca-se o uso dos herbicidas atrazina (ATZ) e simazina (SIM) no controle de plantas daninhas na cultura de milho. O objetivo deste trabalho foi avaliar a dinâmica e a retenção de ATZ e de SIM em compartimentos ambientais terrestres e aquáticos de área de lavoura de milho sob plantio direto. Foram coletadas amostras da área de lavoura (palha, solo, sedimento e de água de escoamento superficial) com elevada e com baixa densidade de cobertura. Amostras de água e de sedimento dos açudes adjacentes às áreas de lavoura também foram coletadas imediatamente após as duas primeiras chuvas ocorridas após a aplicação dos herbicidas. A dessorção das amostras sólidas foi realizada com solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e com metanol para determinação de ATZ e SIM fracamente e fortemente retidas, respectivamente. Amostras aquosas foram concentradas em colunas SPE (Extração em Fase Sólida). Visando avaliar o potencial de retenção dos compartimentos, foram realizadas isotermas de sorção de ATZ e SIM (5 a 50 mg L^{-1}) na palha e no solo. Os herbicidas foram quantificados nos sobrenadantes por cromatografia gasosa. Na área com elevada densidade de cobertura, a ATZ e a SIM foram preferencialmente retidas pela palha de cobertura, enquanto que na área com baixa densidade de cobertura tanto o solo quanto a palha retiveram ATZ. A concentração das formas de ATZ e SIM fracamente retidas e de ATZ fortemente retida na palha de cevada decresceram acentuadamente após o 1º dia, tendendo a valores nulos aos 167 dias. A concentração de SIM fortemente retida aumentou consideravelmente entre o 3º e o 29º dia, decrescendo gradativamente até o 167º dia. Este comportamento foi relacionado com a sua liberação da palha devido à acelerada decomposição da mesma após a 1ª chuva. A mineralização intensa da palha foi evidenciada pelo valor máximo da razão C/P, pelo mínimo da razão C/N e pelo aumento da aromaticidade a partir desta data. As concentrações elevadas de ATZ e SIM nas amostras de água do escoamento superficial ($280 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) e água do açude ($25 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) são um indicativo de que a ATZ e SIM foram transportadas da palha para a água que escoou sobre a mesma, alcançando cursos de água próximos à área agrícola. A palha de cevada apresentou maior capacidade de sorver ATZ e SIM do que o solo, e representa um importante retentor de triazinas no ambiente. Entre os dois herbicidas, a SIM apresentou maior afinidade pelo solo e pela palha de cevada, o que deve estar relacionado com sua maior hidrofobicidade.

^{1/} Tese de Doutorado em Ciência do Solo. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (136p). Fevereiro, 2007. Trabalho realizado com apoio financeiro do CNPq.

TRANSPORT AND RETENTION OF TRIAZINES IN TERRESTRIAL AND AQUATIC ENVIRONMENTAL COMPARTMENTS OF A MAIZE CROPPED AREA UNDER NO-TILLAGE ^{1/}

Author: Adriana Regina Bohn Kleinschmitt

Advisor: Deborah Pinheiro Dick

Abstract

Pesticides like atrazine (ATZ) and simazine (SIM) are commonly employed for the control of weeds plants in maize cropped areas under no-tillage system. The main objective of this work was to evaluate the dynamic and retention of ATZ and SIM in aquatic and terrestrial environmental compartments of a maize cropped area under no-tillage. Samples from the cropped field (straw, soil and run-off sediment and water) were sampled from areas with a high and with a low cover straw density. Water and sediment samples were collected from the pond aside the cropped area, immediately after the two first precipitations that occurred after the pesticide application. The desorption of the solid samples was performed with 0,01 mol L⁻¹ CaCl₂ solution followed by methanol extraction to obtain ATZ and SIM that were weakly and strongly bonded, respectively. The aqueous samples and extracts were concentrated in SPE columns (solid phase extraction). In order to evaluate the retention potential of the terrestrial compartments, sorption isotherms of ATZ and SIM (5 to 50 mg L⁻¹) were determined in the straw and in the soil. The herbicides in the supernatants were quantified by gas chromatography. In the high cover density area, ATZ and SIM were preferentially retained in the cover straw, while in the low cover density area both the soil and the straw retained ATZ. The concentrations of weakly retained ATZ and SIM and of the strongly retained ATZ in the barley straw, decreased drastically after the 1st day after herbicide application (daa), tending to zero at the 167th daa. The concentration of strongly retained SIM increased considerably between the 3rd and the 29th daa, and then decreased steadily till the 167th daa. This behavior was related to the SIM release from the straw due to its accelerated decomposition after the 1st rain. The intense mineralization of the straw was evidenced by the highest value of the C/P ratio, by the lowest C/N ratio and by the increase of the aromaticity, observed from this day on. The high concentrations of ATZ and SIM observed in the run-off water (280 µg L⁻¹) and in the pond water (25 µg L⁻¹) are indicative that ATZ and SIM were removed from the straw by the run-off water, reaching the water bodies nearby the cropped area. The barley straw showed a higher sorbing capacity of ATZ and SIM than the soil, and represents an important retainer of triazines in the environment. Among the two herbicides, SIM has a higher affinity to the barley straw than ATZ, which is probably related to the lower solubility in water.

^{1/} Doctoral thesis in Soil Science. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (136p). February, 2007. Research financed by CNPq.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	01
2. AGROTÓXICOS NO AMBIENTE: PROCESSOS DE DISSIPAÇÃO, MECANISMOS DE RETENÇÃO E APLICAÇÃO DE TRIAZINAS	04
2.1. Revisão bibliográfica	04
2.1.1. Aplicação e uso de agrotóxicos no mundo e no Brasil	04
2.1.2. Destino dos agrotóxicos no ambiente	06
2.1.2.1. Lixiviação	07
2.1.2.2. Escoamento superficial	08
2.1.2.3. Volatilização	10
2.1.2.4. Sorção	11
2.1.2.5. Resíduo ligado	12
2.1.2.6. Degradação microbiana	14
2.1.3. Métodos de extração, concentração e quantificação de pesticidas .	16
2.1.4. Controle de plantas daninhas na cultura do milho	17
2.1.4.1. Importância da cultura do milho	17
2.1.4.2. Perdas provocadas pelas plantas daninhas na cultura de milho ..	20
2.1.4.3. Estratégias de controle das plantas daninhas na cultura de milho	21
2.1.5. Herbicidas triazínicos	23
2.1.5.1. Composição, mecanismo de ação e recomendações de uso	23
2.1.5.2. Transporte	25
2.1.5.3. Retenção	26
2.1.5.4. Degradação	28
2.1.5.5. Toxicologia	29
2.1.5.6. Interação de herbicidas triazínicos com os componentes do solo	30
2.2. Hipóteses	32
2.3. Objetivos	33
2.3.1. Geral	33
2.3.2. Específicos	33
2.4. Referências bibliográficas	33
3. TRIAZINAS EM PALHA E EM SOLO DE ÁREA AGRÍCOLA SOB PLANTIO DIRETO NO RIO GRANDE DO SUL: TESTE DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E INSTRUMENTAIS PARA SUA DETECÇÃO POR CROMATOGRAFIA GASOSA	49
3.1. Introdução	49

3.2. Material e métodos	50
3.2.1. Área de estudo e coleta das amostras	50
3.2.2. Caracterização química das amostras de solo	51
3.2.3. Dessorção do herbicida atrazina das amostras de solo e palha	52
3.2.4. Identificação e quantificação dos herbicidas atrazina, simazina e metabólitos por cromatografia gasosa	53
3.3. Resultados e discussão	54
3.3.1. Características químicas das amostras de solo	54
3.3.2. Identificação de atrazina, simazina e metabólitos	57
3.3.3. Concentração de atrazina no solo e na palha em função do tempo	57
3.4. Conclusões	60
3.5. Referências bibliográficas	60
4. RETENÇÃO E TRANSPORTE DE ATRAZINA E DE SIMAZINA EM ÁREAS DECLIVOSAS DE LATOSSOLO VERMELHO SOB PLANTIO DIRETO COM CULTURA DE MILHO E EM CURSOS DE ÁGUA ADJACENTE	62
4.1. Introdução	62
4.2. Material e métodos	64
4.2.1. Localização e caracterização da área experimental	64
4.2.2. Coletas na safra 2004/2005	65
4.2.2.1. Caracterização da área, aplicação dos herbicidas e épocas de coleta	65
4.2.2.2. Procedimentos de coleta	67
4.2.3. Coletas na safra 2005/2006	68
4.2.2.1. Caracterização da área, aplicação dos herbicidas e épocas de coleta	68
4.2.4. Acondicionamento e preparo das amostras	70
4.2.5. Extração e dessorção de atrazina e simazina das amostras de palha, solo e sedimento	71
4.2.6. Preparo dos extratos para análise por cromatografia gasosa	71
4.2.7. Identificação e quantificação dos herbicidas atrazina, simazina e de metabólitos	72
4.2.8. Caracterização química da palha	72
4.2.9. Análise estatística	73
4.3. Resultados e discussão	73
4.3.1. Estudo 2004/2005: área com elevada densidade de cobertura	73
4.3.1.1. Condições climáticas e cobertura do solo da área experimental	73
4.3.1.2. Atrazina e simazina no solo	75

4.3.1.3. Composição química da palha	78
4.3.1.4. Atrazina na palha de cevada	84
4.3.1.5. Simazina na palha de cevada	88
4.3.1.6. Atrazina e simazina na palha de milho	93
4.3.1.7. Atrazina e simazina em amostras dos coletores após chuvas	95
4.3.1.8. Atrazina e simazina em amostras do açude	97
4.3.2. Estudo 2005/2006: áreas de baixa densidade de cobertura	100
4.3.2.1. Condições climáticas das áreas em estudo	100
4.3.2.2. Atrazina no solo	102
4.3.2.3. Composição química da palha de aveia	104
4.3.2.4. Atrazina na palha de aveia	105
4.3.2.5. Atrazina na palha de milho	106
4.3.2.6. Atrazina em amostras dos coletores após chuvas	107
4.3.2.7. Atrazina em amostras dos açudes	109
4.4. Conclusões	109
4.5. Referências bibliográficas	109
5. ISOTERMAS DE SORÇÃO DE ATRAZINA E DE SIMAZINA EM AMOSTRAS DE LATOSSOLO VERMELHO SOB PLANTIO DIRETO E EM PALHA DE CEVADA	114
5.1. Introdução	114
5.2. Material e métodos	115
5.2.1. Sorventes e sorbatos	115
5.2.2. Determinação das isotermas de sorção	115
5.2.3. Quantificação da concentração de atrazina e de simazina	117
5.2.4. Tratamento matemático dos dados de sorção	118
5.3. Resultados e discussão	118
5.4. Conclusões	123
5.5. Referências bibliográficas	124
6. CONCLUSÕES GERAIS	126
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	127
8. APÊNDICES	128

RELAÇÃO DE TABELAS

01	Importações mundiais de agrotóxicos no período de 2001 a 2005....	05
02	Consumo mundial de agrotóxicos em Kg ha ⁻¹	05
03	Comparativo de área, produtividade e produção de milho total (1 ^a e 2 ^a safra) das safras 2004/2005 e 2005/2006.....	19
04	Propriedades físico-químicas dos herbicidas ATZ e SIM (Vidal & Merotto Jr., 2001).....	24
05	Local e época de coleta de palha e de solo de Latossolo Vermelho sob plantio direto.....	51
06	Principais características físico-químicas das amostras de solo coletadas em dezembro de 2003 na camada de 0-20 cm sob três pivôs de irrigação.....	55
07	Teores de C e N do solo sob pivô 9, composição elementar da matéria orgânica concentrada com HF 10% (MOS) e índice de aromaticidade (FTIR).....	56
08	Concentração de ATZ dessorvida com metanol das amostras de palha e de um Latossolo Vermelho distroférico irrigado após 14, 30 e 90 dias após aplicação (daa).....	59
09	Características e doses de herbicidas triazínicos aplicadas na cultura de milho na safra 2004/2005 na área sob o pivô 6.....	66
10	Épocas de coleta e material coletado em função do tempo de aplicação dos herbicidas ATZ e SIM.....	66
11	Épocas de coleta e material coletado em função do tempo de aplicação do herbicida ATZ.....	70
12	Massa seca de palha de cevada coletada em 9 pontos de 1m ² na área em estudo antes da aplicação dos herbicidas.....	75
13	Teores de argila e de matéria orgânica (M.O.) das amostras de solo coletadas nas camadas 0-1, 1-5 e 5-20 cm em três diferentes quotas do terreno sob pivô 6 (tempo zero, outubro de 2004).....	75
14	Média das concentrações de ATZ (mg kg ⁻¹ solo seco) extraídas com metanol (ATZ _{forte}) das amostras de solo coletadas nas diferentes quotas do terreno e em diferentes tempos após aplicação do herbicida ATZ.....	76
15	Média das concentrações de SIM (mg kg ⁻¹ solo seco) extraídas com metanol (SIM _{forte}) das amostras de solo coletadas nas diferentes quotas do terreno e em diferentes tempos após aplicação do herbicida SIM.....	77
16	Teores de C, H, N e P da palha de cevada durante o ciclo do milho (2004/2005) e da palha de milho 30 dias após colheita (dac).....	79
17	Atribuições químicas das regiões do espectro de ¹ H RMN e suas relativas abundâncias obtidos da matéria orgânica co-extraída com metanol das amostras de palha de cevada em função do tempo de aplicação dos herbicidas (daa).....	83
18	Atribuições químicas das regiões do espectro de ¹³ C RMN e suas relativas abundâncias obtidos da matéria orgânica co-extraída com metanol das amostras de palha de cevada em função do tempo de aplicação dos herbicidas (daa).....	83
19	Teores médios de ATZ (mg ATZ kg ⁻¹ palha seca) extraída da palha de cevada com solução de CaCl ₂ 0,01 mol L ⁻¹ (ATZ _{fraca}) e com	

	metanol (ATZ _{forte}) e proporção de ATZ extraída da palha de cevada em relação ao total aplicado, em função do tempo de aplicação do herbicida.....	87
20	Teores médios de SIM (mg SIM kg ⁻¹ palha seca) extraída da palha de cevada com solução de CaCl ₂ 0,01 mol L ⁻¹ (SIM _{fraca}) e com metanol (SIM _{forte}) e proporção de SIM extraída da palha de cevada em relação ao total aplicado, em função do tempo de aplicação do herbicida.....	91
21	Teores de argila e de matéria orgânica (M.O.) das amostras de sedimento do açude coletadas antes da aplicação e após a 1 ^a e 2 ^a chuva depois da aplicação dos herbicidas na área de lavoura adjacente ao açude.....	97
22	Média das concentrações de ATZ e de SIM (mg kg ⁻¹ sedimento seco) extraídas com metanol das amostras de sedimento do açude coletadas em diferentes tempos após aplicação dos herbicidas ATZ e SIM.....	98
23	Precipitações (mm dia ⁻¹) durante o ciclo do milho (2005/2006) em Latossolo Vermelho sob os pivôs 2 e 8.....	101
24	Teores de argila e matéria orgânica (M.O.) das amostras de solo sob os pivôs 2 e 8 coletadas nas camadas 0-2,5 e 2,5-10 cm (tempo zero, setembro de 2005).....	102
25	Teores de C, H, N e P e índices de FTIR da palha de aveia durante o ciclo do milho (2005/2006).....	104
26	Média das concentrações de ATZ na palha de aveia em área sob pivô 8, extraída com solução de CaCl ₂ 0,01 mol L ⁻¹ (ATZ _{fraca}) e com metanol (ATZ _{forte}) em função do tempo de aplicação do herbicida ATZ.....	106
27	Massa de solo e de palha, volume de solução de ATZ e de SIM e relação solo: solução e palha: solução de ATZ e de SIM utilizadas nas isotermas de sorção em solo (Latossolo Vermelho nas camadas de 0-1 e 5-20 cm) e na palha de cevada.....	116
28	Teor de carbono orgânico total (COT) e parâmetros obtidos com a aplicação da curva linear nas isotermas de sorção.....	122

RELAÇÃO DE FIGURAS

01	Estrutura química da atrazina (a) e da simazina (b).....	23
02	Espectros de FTIR da palha de trigo (a) e da MOS de QS (b), camada 0-20 cm.....	56
03	Cromatogramas dos padrões de ATZ e de SIM (a) e dos metabólitos DEA, DIA, DDA (b).....	58
04	Representação esquemática da área de coleta (pivô 6) das amostras de palha, solo, água e sedimento da área de lavoura e água e sedimento do açude adjacente à área (1, 2 e 3: pontos de coleta em cada quota).....	65
05	Representação esquemática das áreas de coleta (pivôs 2 e 8) das amostras de palha, solo, água e sedimento das áreas de lavoura e água e sedimento dos açudes adjacentes à áreas (1, 2 e 3: pontos de coleta em cada pivô).....	69
06	Precipitação pluviométrica e temperatura do ar (Tar) e na área em estudo nos meses de outubro (a), novembro (b), dezembro (c) de 2004 e janeiro (d) de 2005. As setas na vertical nas figuras 6a e 6b indicam o dia da semeadura do milho (S) e o de aplicação dos herbicidas (A) na área em estudo. Dados obtidos do programa IRRIGA da UFSM.....	74
07	Relação das razões C/P e C/N determinados na palha de cevada... 79	79
08	Espectro de FTIR da palha de cevada (0 daa) e atribuições das bandas (a), espectros de FTIR da palha de cevada coletada em diferentes tempos (b) e espectros de FTIR da palha de milho dos pivôs 2 e 8 coletada 1 dac (c).....	80
09	Relação dos índices $I_{C=C}/I_{C-H}$ e I_{C-H}/I_{Si-O} determinados na palha por FTIR.....	81
10	Média das concentrações de ATZ extraídas com $CaCl_2$ $0,01mol L^{-1}$ (ATZ_{fraca}) (a) e com metanol (ATZ_{forte}) (b) das amostras de palha de cevada coletadas nas diferentes quotas do terreno (QS, QM, QI) e em diferentes tempos após aplicação do herbicida ATZ.....	85
11	Média da extração total de ATZ das amostras de palha de cevada coletadas antes e após a aplicação do herbicida ATZ. Médias seguidas por letras distintas diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5%.....	88
12	Média das concentrações de SIM extraídas com $CaCl_2$ $0,01mol L^{-1}$ (SIM_{fraca}) (a) e com metanol (SIM_{forte}) (b) das amostras de palha de cevada coletadas nas diferentes quotas do terreno e em diferentes tempos após aplicação do herbicida SIM.....	89
13	Média da extração total de SIM das amostras de palha de cevada coletadas nas diferentes quotas do terreno antes e após a aplicação do herbicida SIM. Médias seguidas por letras distintas diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5%.....	92
14	Concentrações de SIM e ATZ extraídas com metanol das amostras de palha de milho coletadas 13 meses (15/10/2004) e 6,5 meses (21/04/2005) após aplicação dos herbicidas SIM e ATZ.....	93
15	Média das concentrações de ATZ e SIM na água de escoamento superficial captada pelos coletores após as duas primeiras chuvas após a aplicação dos herbicidas. Médias seguidas por letras distintas diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5%. Letras	

	minúsculas comparam ATZ em diferentes tempos e letras maiúsculas comparam SIM em diferentes tempos.....	96
16	Concentração de atrazina (a) e de simazina (b) na água coletada no açude adjacente á área de lavoura em função do tempo. Médias seguidas por letras distintas diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5%. Linha na horizontal indica limite permitido para água potável (Resolução 1469, 2000).....	99
17	Média das concentrações de ATZ na camada de solo de 0-2,5 cm ao 1 daa nas áreas sob pivôs 2 e 8 extraída com solução de CaCl_2 0,01 mol L ⁻¹ (ATZ _{fraca}) e com metanol (ATZ _{forte}). A linha na horizontal indica limite de ATZ permitido para solo (Struthers et al., 1998).....	103
18	Espectros de FTIR da palha de aveia coletada em diferentes tempos e atribuições das bandas.....	105
19	Média das concentrações de ATZ na água de escoamento superficial captada pelos coletores após as duas primeiras chuvas da aplicação do herbicida ATZ. Médias seguidas por letras distintas diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5%. Letras maiúsculas comparam concentração de ATZ nas duas chuvas na área sob mesmo pivô e letras minúsculas comparam concentração de ATZ na mesma chuva entre as áreas sob os dois pivôs.....	107
20	Sorção de ATZ em Latossolo Vermelho distroférico na camada de 0-1 cm (a) e na camada de 5-20 cm (b). * Regressão linear até o ponto de saturação.....	119
21	Sorção de SIM em Latossolo Vermelho distroférico na camada de 0-1 cm (a) e na camada de 5-20 cm (b).....	120
22	Sorção de ATZ (a) e de SIM (b) em palha de cevada.....	121

RELAÇÃO DE APÊNDICES

01	Curva padrão de ATZ e de SIM a partir dos produtos comerciais Primatop Syngenta (ATZ + SIM) e Gesaprim GrDA Syngenta (ATZ granulada).....	128
02	Vista geral da área experimental (Pivô 6) um dia após aplicação dos herbicidas atrazina e simazina, com palha de cevada (remanescente da cultura de inverno) e milho semeado há 19 dias...	129
03	Localização dos pontos de coleta de palha, solo e coleta de água e sedimento dos coletores instalados nas quotas inferior (QI), média (QM) e superior (QS) do terreno. Os números 1,2 e 3 em cada quota representam as repetições de campo.....	129
04	Aplicação dos herbicidas mediante o uso de pulverizador de barras autopropelido.....	130
05	Área de coleta de palha para estimativa da quantidade de palha de cevada produzida por hectare.....	130
06	Coleta de palha e solo na entrelinha de semeadura de milho.....	131
07	Coletor instalado na área em estudo para captar a água e solo perdidos por escoamento superficial após as duas primeiras chuvas após a aplicação dos herbicidas atrazina e simazina.....	131
08	Coletor com solo erodido após a 1ª chuva.....	132
09	Posição dos pivôs 2 e 8 e do açude receptor de água e sedimento dos respectivos pivôs.....	132
10	Principais características químicas das amostras de solo coletadas nas camadas 0-1, 1-5 e 5-20 cm em três diferentes quotas do terreno no pivô 6 (tempo zero, outubro de 2004).....	133
11	Concentração de atrazina (a e b) e de simazina (c e d) na água de escoamento superficial captada pelos coletores instalados em três quotas da lavoura após a aplicação do herbicida. (a e c) água da 1ª chuva e (b e d) água da 2ª chuva. Médias seguidas por letras distintas diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5%.....	134
12	Principais características químicas das amostras de sedimento coletadas na margem do açude antes da aplicação e após a 1ª e 2ª chuva depois da aplicação dos herbicidas na área de lavoura adjacente ao açude.....	135
13	Palha de aveia (remanescente da cultura de inverno) sob pivô 8 no dia da aplicação do herbicida atrazina, com milho semeado há 33 dias.....	136
14	Principais características físico-químicas das amostras de solo sob os pivôs 2 e 8 coletadas nas camadas 0-2,5 e 2,5-10 cm (tempo zero, setembro de 2005).....	136

1. INTRODUÇÃO GERAL

O Brasil é um dos maiores consumidores mundiais de agrotóxicos, destacando-se soja, cana-de-açúcar, milho e arroz, como as principais culturas responsáveis pelo elevado consumo. Entre os agrotóxicos, os herbicidas são os mais utilizados em todo o mundo, tanto em volume como em área tratada. No Brasil, em 2003, foram gastos aproximadamente US\$ 3,1 bilhões anuais com herbicidas, o que corresponde a 160 mil toneladas lançadas ao meio ambiente, colocando o Brasil como oitavo maior consumidor do mundo (ANDEF, 2006). O Estado do Rio Grande do Sul é responsável pela utilização de cerca de 20% dos herbicidas consumidos no país.

O efeito ótimo de um herbicida no solo se verifica quando este permanece ativo durante o período crítico da cultura e, após, sofre decomposição tornando-se inativo no meio.

Ao ser aplicado no ambiente, o destino final de um determinado agrotóxico, independentemente da forma de aplicação, será, na maioria dos casos, o solo, onde as moléculas podem sofrer diferentes processos. Uma alternativa é a sua retenção aos colóides minerais e orgânicos (sorção), passando a formas indisponíveis, ou sendo liberadas para a solução do solo, processo conhecido como dessorção. As moléculas também podem ser transformadas em outras, originando os metabólitos. O ponto final dessa transformação é a mineralização do herbicida à CO_2 , H_2O e íons minerais, o que se dá fundamentalmente via microrganismos.

As moléculas de herbicidas que se encontram na solução do solo podem ser absorvidas por raízes de plantas, serem lixiviadas para camadas subsuperficiais do perfil do solo, sofrerem escoamento superficial, ou ainda serem volatilizadas. Estes processos ocorrem no solo simultaneamente em

intensidades diferentes, e dependem principalmente das propriedades físico-químicas da molécula, propriedades físicas, químicas e biológicas do solo e dos fatores climáticos (Colombo et al., 1990; Lydy et al., 1990; Day, 1991).

Estima-se 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). Estudos de monitoramento de herbicidas têm confirmado a contaminação de reservatórios, lagos, riachos e rios. Os herbicidas mais comumente detectados incluem metalochlor, atrazina, simazina, cianazina e alachlor (Thurman et al., 1996, 2000; Senseman et al., 1997; Clark & Goolsby, 2000; Scribner et al., 2000). Estimativas indicam que nos Estados Unidos existem cerca de 300.000 locais de solo e água contaminados perigosamente com agrotóxicos, sendo necessários, aproximadamente, US\$ 9 bilhões anuais para a remediação dessas áreas (Scientific American, 1999).

As práticas de manejo do solo podem alterar suas propriedades químicas, influenciando desta forma a quantidade e o tipo de matéria orgânica, a qual desempenha importante papel na degradação de herbicidas (Stevenson, 1972; Stearman et al., 1989). Atualmente, no Rio Grande do Sul, práticas conservacionistas de manejo de solos, que visam recuperar e manter as suas propriedades químicas, físicas e biológicas são largamente utilizadas. Na região do Planalto Médio do RS, onde são cultivados principalmente, soja, trigo e milho, aproximadamente 90% da área agrícola encontra-se sob plantio direto.

No sistema plantio direto o controle das plantas daninhas é realizado mediante a aplicação de herbicidas não seletivos, destacando-se o glifosato, e herbicidas seletivos, destacando-se a classe das triazinas. Herbicidas triazínicos ajudam a controlar o crescimento das plantas daninhas através da inibição da fotossíntese (Chapman & Stranger, 1992; Kamrin, 1997; Vidal & Merotto Jr., 2001). No Brasil, estes produtos são empregados no controle pré e pós-emergente de ervas daninhas principalmente nas culturas de cana-de-açúcar e de milho.

A atrazina (ATZ) é empregada na agricultura desde os anos 50 do século passado, sendo o seu princípio ativo o mais usado no mundo. O princípio ativo da simazina (SIM) geralmente está disponível no mercado

combinado com outros agrotóxicos, incluindo paraquat, diuron, metolachlor e atrazina, entre outros. A produção do seu princípio ativo é de 5 a 10 % da produção anual de ATZ (Cogger et al., 1998).

A dinâmica de um herbicida no ambiente é afetada pelas relações que este composto estabelece com os outros componentes do meio. As interações dos herbicidas triazínicos com o solo têm sido estudadas por vários autores (Bailey et al., 1968; Barriuso et al., 1992; Xing et al., 1996; Celis et al., 1997; Picollo et al., 1998; Herwing et al., 2001; Martin-Neto et al., 2001). Entretanto, com a implantação do sistema plantio direto, os herbicidas não atingem mais o solo diretamente, pois são aplicados sobre uma camada de palha de cobertura. Estudos que avaliem as relações entre os herbicidas e a palha de cobertura praticamente inexistem. Neste contexto torna-se imprescindível o conhecimento das propriedades físico-químicas da palha de cobertura, para avaliar a sua contribuição na retenção, no transporte e na degradação das triazinas no ambiente.

Considerando-se a crescente utilização de herbicidas no Brasil, devido principalmente à expansão de áreas cultivadas e a necessidade crescente na produção de alimentos é de fundamental importância que o comportamento dos herbicidas em diferentes compartimentos ambientais seja avaliado sob diferentes aspectos. Visando contribuir para o entendimento do comportamento dos herbicidas ATZ e SIM aplicados a campo, foi desenvolvido o presente trabalho, o qual foi estruturado em 4 capítulos. O capítulo I contém uma revisão de literatura sobre o uso dos agrotóxicos e suas implicações no ambiente e apresenta as hipóteses e objetivos desta tese. O capítulo II estabelece as condições experimentais e instrumentais para detecção de ATZ e de SIM aplicadas a campo, bem como a detecção de metabólitos da ATZ. O capítulo III apresenta o monitoramento e a dinâmica dos herbicidas ATZ, SIM e seus principais produtos de degradação em áreas declivosas de Latossolo Vermelho sob plantio direto com cultura de milho e em cursos de água adjacentes durante 2 safras consecutivas (2004/2005 e 2005/2006). O capítulo IV contém as isotermas de sorção de ATZ e SIM em amostras de solo e palha e relaciona o comportamento sortivo com a fração orgânica do sorvente.

2. AGROTÓXICOS NO AMBIENTE: PROCESSOS DE DISSIPAÇÃO, MECANISMOS DE RETENÇÃO E APLICAÇÃO DE TRIAZINAS

2.1. Revisão bibliográfica

2.1.1. Aplicação e uso de agrotóxicos no mundo e no Brasil

O atual sistema de produção agrícola, com cultivo de extensas áreas, exige a utilização intensiva de insumos agrícolas. Dentre estes, os agrotóxicos figuram entre os mais importantes para a obtenção dos altos índices de produtividade atuais. Por outro lado, o uso inadequado destas moléculas organossintéticas pode acarretar sérias conseqüências para o ambiente, como a contaminação de águas subterrâneas e superficiais. Em menos de quarenta anos, a contar da década de 50, esses produtos químicos de utilização agrônômica, tornaram-se os insumos mais utilizados na produção agrícola de larga escala, tendo seu uso se intensificado em meados dos anos 70 do século passado, com a chamada Revolução Verde.

Atualmente, o comércio de agrotóxicos no mundo (Tabela 1) chega à aproximadamente 129.10^6 kg (SINDAG, 2006), sendo a Holanda o maior consumidor, com $17,5 \text{ kg ha}^{-1}$ (Tabela 2). O Brasil é o oitavo maior consumidor, com $3,2 \text{ kg ha}^{-1}$. De 2001 até 2004 houve aumento considerável no consumo de agrotóxicos, entretanto em 2005 diminuiu o consumo, sendo 21,7% para os herbicidas, 32,7% para os fungicidas, 11,1% para os inseticidas e 29,1% para os acaricidas (Tabela 1). Esta diminuição pode estar vinculada ao desenvolvimento de produtos mais eficientes no controle de ervas daninhas e pragas, assim como a implantação de práticas agrícolas mais adequadas e manejo ecológico de pragas.

Tabela 1. Importações mundiais de agrotóxicos no período de 2001 a 2005.

Classes	Quantidade (kg)					Variação percentual			
	2001	2002	2003	2004	2005	05/01	05/02	05/03	05/04
Herbicidas	44.619.269	33.640.989	57.180.577	98.257.419	76.961.177	72,48	128,77	34,59	-21,67
Fungicidas	9.527.199	11.181.079	18.771.031	31.496.201	21.209.170	122,62	89,69	12,99	-32,66
Inseticidas	17.309.837	14.815.515	21.358.398	31.570.649	28.057.354	62,09	89,38	31,36	-11,13
Acaricidas	4.232.674	4.094.484	2.388.355	2.481.996	1.760.058	-58,42	-57,01	-26,31	-29,09
Outros	764.989	622.622	685.672	1.026.854	503.238	-34,22	-19,17	-26,61	-50,99
Total	76.453.968	64.354.689	100.384.033	164.833.119	128.490.997	68,06	99,66	28,00	-22,05

Fonte: SINDAG, 2006 acesso em 30/08/2006

Tabela 2. Consumo mundial de agrotóxicos em Kg ha⁻¹.

Países	Holanda	Bélgica	Itália	Grécia	Alema- nha	França	Reino Unido	Brasil	Luxem- burgo	Espa- nha	Dina- marca	Irlanda	Portu- gal
Kg ha ⁻¹	17,5	10,7	7,6	6,0	4,4	4,4	3,6	3,2	3,1	2,6	2,2	2,2	1,9

Fonte: ANDEF, 2006 acesso em 30/08/2006

Tanto no Brasil quanto no resto do mundo, os herbicidas representam a maior proporção de agrotóxicos consumidos, atingindo cerca de 85% do total consumido em alguns países desenvolvidos (Conceição, 2000). Estima-se que cerca de 10 milhões de toneladas de ingredientes ativos de herbicidas são utilizados mundialmente (Schäffer, 1994). Considerando que exista uma área de terra agricultável no planeta de 13,8 milhões de km² e taxas anuais de aplicação de agrotóxicos variando de 0,1 a 10 kg ha⁻¹ de ingrediente ativo, obtém-se uma aplicação média de 0,7 kg ha⁻¹ ano⁻¹. Este valor é baixo em relação à quantidade de C-orgânico existente na camada agricultável do solo que atinge de 80 a 100 Mg ha⁻¹ de C, porém quando se considera que as substâncias xenobióticas não degradam com a mesma velocidade que as de origem biogênica e que são mais bioativas que as naturais, os agrotóxicos merecem atenção muito especial com relação ao seu destino e impacto nos processos do solo e dos ecossistemas (Moreira & Siqueira, 2002).

2.1.2. Destino dos agrotóxicos no ambiente

Uma vez no ambiente, os herbicidas estão sujeitos a três processos básicos: transferência ou remoção do ambiente, retenção e degradação. Estes processos atuam de forma simultânea e com intensidade variável, dependendo dos atributos dos herbicidas (solubilidade em água, ionizabilidade, meia-vida, volatilidade, reatividade), do solo (estrutura, matéria orgânica, argila, óxidos, pH, umidade) e do clima (precipitação, evaporação, temperatura, transpiração). As propriedades do solo são influenciadas pelo sistema de manejo (Locke & Bryson, 1997).

A influência do manejo no destino dos agrotóxicos é bem documentada na literatura (Hall et al., 1989; Clay & Koskinen, 1990; Czapar et al., 1992; Shaw et al., 1992; Myers et al., 1995; Isensee et al., 1990, Sadeghi et al., 2000; Mickelson et al., 2001; Gish et al., 1995; Gaynor et al., 1995; Ding et al., 2002; Ferri et al., 2002; 2005, 2006; Tan et al., 2002; Knezevic et al., 2003; Santos, 2005).

No plantio direto, o solo sofre o mínimo revolvimento e as plantas mortas das culturas anteriores (palha) cobrem pelo menos 30% da superfície do solo (Gish et al., 1995). A manutenção da palha de cobertura tem como objetivos principais aumentar o teor de matéria orgânica, melhorar a infiltração

de água, reduzir o escoamento superficial e a erosão do solo, diminuir a evaporação de água do solo e reduzir a temperatura do solo. Geralmente a palha está presente durante o período de aplicação dos herbicidas, resultando que uma menor quantidade do produto chega ao solo durante a aplicação, podendo diminuir a eficiência agronômica dos mesmos.

2.1.2.1. Lixiviação

A lixiviação é a principal forma de transporte no solo das moléculas não voláteis e solúveis em água (Enfiel & Yates, 1990; Ayeni et al., 1998). Essas moléculas acompanham o fluxo de água no perfil do solo, o qual é governado pela diferença de energia potencial da água no solo. Ao ser lixiviada, a molécula orgânica pode atingir zonas subsuperficiais no perfil e, em alguns casos, pode até mesmo alcançar o lençol freático.

A disponibilidade e, conseqüentemente, o transporte de agrotóxicos no solo são governados pelos processos de sorção, transformação e absorção radicular das moléculas, aliados às condições ambientais (pluviosidade, temperatura, etc.). As propriedades físico-químicas das moléculas, tais como, a hidrofobicidade (avaliada pelo coeficiente de partição octanol-água, K_{ow}), pK_a , solubilidade em água etc., e os atributos físicos, químicos e biológicos do solo, destacando-se a estrutura, classe textural, mineralogia, conteúdo de matéria orgânica, pH, CTC, atividade e biomassa microbiana afetam diretamente a movimentação das moléculas no perfil do solo (Bouchard et al., 1989).

O manejo pode alterar a estrutura, o pH e o teor de matéria orgânica, que influenciam na lixiviação dos agrotóxicos. No sistema plantio direto, a manutenção dos resíduos vegetais sobre a superfície e a reduzida mobilização do solo incrementam a infiltração de água no perfil e favorecem condições à lixiviação de agrotóxicos. A reduzida mobilização do solo mantém a estabilidade da estrutura e conseqüentemente a continuidade do sistema poroso. Isto resulta num caminho preferencial de água e de agrotóxicos no perfil do solo e favorece a lixiviação destes compostos (Radcliffe et al., 1988; Stearman & Wells, 1997). O aumento do conteúdo de matéria orgânica na camada superficial do solo no plantio direto pode exercer dois efeitos opostos na dinâmica dos agrotóxicos: diminuir a mobilização dos agrotóxicos devido à

sorção e estimular a degradação dos mesmos devido ao aumento decorrente da atividade microbiana (Radcliffe et al., 1988).

Em relação à cobertura do solo, a lixiviação de agrotóxicos é influenciada pela quantidade de palha existente na superfície do solo. A presença de resíduos vegetais aumenta o tempo de residência dos agrotóxicos na superfície do solo e reduz as perdas por lixiviação (Reddy et al., 1995).

O preparo convencional do solo promove a quebra da estabilidade da estrutura, uma redução acentuada dos resíduos vegetais presentes na superfície do solo, a formação de camadas compactadas de subsuperfície e redução nos teores de matéria orgânica. Estes fatores reduzem a infiltração de água no solo, reduzindo a lixiviação dos agrotóxicos (Mostarghimi et al., 1988).

Apesar de algumas pesquisas indicarem que a estabilidade da estrutura pode elevar a lixiviação de agrotóxicos no plantio direto em relação ao plantio convencional, existem divergências nos resultados destas pesquisas. A mudança na taxa de infiltração de água no solo devido à alteração de uso de vegetação nativa para a agricultura é específica para cada tipo de solo e depende do sistema de manejo adotado.

2.1.2.2. escoamento superficial

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”.

A concentração e distância do agrotóxico transportado são influenciadas por fatores tais como: taxa de aplicação, propriedades físico-químicas do agrotóxico e do solo, intervalo de tempo entre aplicações, precipitação pluviométrica versus taxa de infiltração, topografia do terreno e tipo de cobertura vegetal (Leonard, 1990). A deposição de agrotóxicos é o resultado final do transporte de massa superficial, a qual é determinada pela velocidade da força carregadora (água ou vento) e o tamanho da partícula no qual o agrotóxico pode estar sorvido.

O transporte de um agrotóxico por escoamento superficial não é tão previsível como o é por lixiviação, uma vez que é muito dependente da forma de aplicação, das condições climáticas e da geomorfologia. No processo de

“runoff”, características dos agrotóxicos como coeficiente de distribuição (K_d) ou coeficiente de distribuição relativo ao teor de carbono orgânico do solo (K_{oc}) tem importância secundária, pois este poderá ser transportado tanto sorvido às partículas do solo como livre na solução do solo (Schuz, 2001).

Tipicamente elevadas concentrações de herbicidas ocorrem na água de escoamento superficial logo após a aplicação dos herbicidas. Perdas de herbicidas maiores do que 10% da taxa de aplicação são típicas em áreas com declividade maior do que 3% e perdas menores do que 2,0% da aplicação são comuns para áreas com baixo declive (Hall et al., 1972, 1974, 1983; Wauchope & Leonard, 1980; Klaine et al., 1988; Gaynor et al., 1992; Pantone et al., 1992). As perdas se reduzem drasticamente (0,1-2,0% do aplicado) quando o evento de escoamento superficial ocorre após uma semana, devido à degradação do herbicida e a ligação (sorção/ resíduo ligado) do herbicida às partículas do solo (Gaynor et al., 1995).

O manejo do solo influi nas perdas de agrotóxicos por erosão por influir na estrutura e cobertura do solo com palha. A presença de palha pode diminuir o contato do herbicida com o solo durante a aplicação, aumentando a concentração de herbicidas perdidos por escoamento superficial devido à fraca sorção à palha (Gaynor et al., 1995).

Quando comparado ao plantio convencional, o plantio direto diminui as perdas de solo e de agrotóxicos por erosão e conseqüentemente diminui o transporte de agrotóxicos sorvidos ao sedimento, por elevar a infiltração de água no solo. No entanto, a redução da quantidade do volume escoado superficialmente nem sempre se verifica. A concentração dos agrotóxicos na água que escoia superficialmente pode ser elevada neste sistema (Mostarghimi et al., 1988). Mickelson et al. (2001) observaram que a incorporação dos herbicidas ao solo no plantio convencional reduziu as perdas de agrotóxicos por erosão, quando comparado ao plantio direto.

O transporte de herbicidas com alta afinidade pelos constituintes do solo pode ser reduzido com o plantio direto, entretanto para os agrotóxicos com baixa afinidade de sorção e alta solubilidade em água, a mobilidade pode não ser afetada, podendo aumentar com o plantio direto (Wauchope, 1978; Wu et al., 1983; Baker, 1985). Em contrapartida, outros pesquisadores têm encontrado menores perdas de herbicidas com a água de escoamento

superficial em plantio direto do que em plantio convencional (Gaynor et al., 1995; Smith et al, 1995; Zhang et al. (1997).

2.1.2.3. Volatilização

A volatilização é responsável pela passagem do agrotóxico das superfícies do solo, da planta ou da água para a atmosfera.

A entrada e transporte do agrotóxico para a atmosfera vão depender de fatores como sua pressão de vapor, a entalpia de vaporização da molécula, o coeficiente de partição entre a atmosfera e qualquer outra fase e o fluxo de massa de ar, o qual transportará qualquer agrotóxico disperso na fase atmosférica (Glotfelty & Schomburg, 1989; Taylor & Spencer, 1990).

A pressão de vapor de um agrotóxico pode fornecer uma boa estimativa do seu transporte no ar enquanto o produto estiver no estado livre ou estiver volatilizando de uma superfície inerte. Quando o agrotóxico estiver ligado a uma superfície, a pressão de vapor não é um índice adequado para avaliar-se o transporte de vapor (Taylor & Spencer, 1990). Neste caso, outros fatores como a temperatura, concentração inicial do agrotóxico, umidade e pH podem controlar a liberação do agrotóxico (Goellner, 1995).

A elevação da temperatura na superfície do solo intensifica a perda por volatilização dos agrotóxicos em geral. Da mesma forma, a intensificação dos ventos sobre a superfície tende a favorecer a volatilização pelo arraste dos vapores que se formam e reduzindo a sua concentração nas camadas junto ao solo. A baixa umidade na camada superficial do solo favorece a interação das moléculas de herbicida com a fase sólida, reduzindo sua perda para a atmosfera. Se a temperatura for suficientemente elevada, a volatilização da água pode aumentar a perda de agrotóxicos por arraste no fluxo ascendente de vapor. Por outro lado, moléculas de água podem competir com as dos agrotóxicos pelos mesmos sítios de sorção no solo, podendo até deslocá-los em determinados casos (Taylor & Spencer, 1990; Deuber, 1992).

Dependendo dos agrotóxicos, as perdas por volatilização variam de 10 a 90%, sendo portanto bem superior às perdas de 0 a 4% por lixiviação ou 0 a 10% por erosão (Graveel & Turco, 1994).

No plantio convencional a incorporação do agrotóxico ao solo minimiza as perdas por volatilização. No plantio direto, resíduos vegetais no

solo interceptam o agrotóxico, tornando-o suscetível à volatilização, mas esta pode ser reduzida por agrotóxicos com forte afinidade pelos resíduos de vegetais (Locke & Bryson, 1997). Também menores temperaturas e maior umidade observada em áreas com resíduos de palha podem minimizar as perdas por volatilização. Wienhold & 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.

2.1.2.4. Sorção

O termo sorção representa a retenção de um soluto (íon ou molécula) pela matriz do solo, sem indicar a extensão do mecanismo envolvido (Bouchard et al., 1989). O processo de sorção pode ser caracterizado quantitativamente pelo coeficiente de distribuição (K_d). O K_d é determinado a partir da relação linear entre a quantidade sorvida por massa de solo (Q_{ads}) e a concentração na solução de equilíbrio (C_e). Geralmente, a variabilidade no K_d do herbicida entre solos é atribuída a diferenças no teor de carbono orgânico total (COT) no solo. Esta variabilidade pode ser reduzida dividindo-se o K_d pelo teor de COT do solo, obtendo-se o coeficiente de partição de carbono orgânico (K_{oc}). O processo inverso da sorção é chamado de dessorção e este ocorre quando o equilíbrio entre quantidade sorvida e quantidade em solução é deslocado no sentido da liberação das moléculas sorvidas, devido à diminuição da concentração da solução ou devido às alterações físico-químicas do meio.

A sorção regula o equilíbrio entre o herbicida retido e o presente na solução do solo. Ela retarda, ou em alguns casos até mesmo impede, o movimento das moléculas no perfil. Pode ser reversível ou parcialmente irreversível, podendo afetar os processos de transformação e transporte, a eficiência agronômica dos agrotóxicos, assim como a contaminação do ambiente.

A força de interação sorbato-sorvente afeta a persistência do agrotóxico no solo. Agrotóxicos fortemente sorvidos às partículas do solo são geralmente mais persistentes do que aqueles de baixa sorção e, por isto, oferecem maior risco ao ambiente a longo prazo. Agrotóxicos com baixo coeficiente de sorção apresentam baixa persistência no solo, e oferecem maior

potencial de risco a curto prazo, pois podem ser facilmente lixiviados da camada arável do solo, atingindo o lençol freático e aquíferos, comprometendo a qualidade dos reservatórios de água.

Os principais fatores determinantes na sorção do herbicida no solo são o teor de matéria orgânica e a solubilidade em água do composto orgânico (Triegel & Guo, 1994). O solo manejado em plantio direto proporciona o acúmulo de nutrientes e resíduos vegetais (Colozzi-Filho et al., 1997), alterando o conteúdo de matéria orgânica do solo e conseqüentemente a sorção dos herbicidas.

A matéria orgânica apresenta acentuada capacidade de sorver herbicidas (Stevenson, 1972), reduzindo a atividade biológica e a mobilidade dos compostos químicos aplicados ao solo (Lee & Farmer, 1989; Scheunert et al., 1992). A pronunciada reatividade da matéria orgânica está relacionada principalmente com sua elevada área superficial específica e a presença de vários grupos funcionais, como carboxilas, hidroxilas e aminas, e estruturas alifáticas e aromáticas (Stevenson, 1994; Stearman et al., 1989; Kuckuk et al., 1997).

2.1.2.5. Resíduo ligado

Durante o processo de dissipação, uma parte do agrotóxico aplicado inicialmente pode permanecer no solo na forma de resíduos. Esses resíduos, que podem ser o próprio composto ou seus metabólitos, podem estar na forma extraível ou ligada ao solo (resíduo não-extraível) (Capriel & Haisch, 1983; Reuter et al., 1999). Resíduo ligado é definido como sendo compostos que persistem no solo, planta ou animal, na forma de molécula original ou de seus metabólitos, após extrações que não alterem significativamente a natureza da molécula nem a estrutura da matriz (Führ et al., 1998).

O resíduo ligado é formado em geral por meio de ligações de hidrogênio, ligação hidrofóbica, forças de Van der Waals e a troca catiônica entre a molécula do agrotóxico e a matéria orgânica do solo (Steinberg et al., 1987; Brusseau et al., 1991; Reuter et al., 1999). A formação do resíduo ligado pode ter como conseqüência a diminuição da degradação do agrotóxico (Steen et al., 1980; Kawamoto & Urano, 1989), a perda da sua atividade biológica (Kaufman & Kearney 1970) e da sua identidade química, a alteração da sua

absorção por plantas, e a alteração do escoamento superficial e da lixiviação desses agrotóxicos. Entretanto, em alguns casos, parte dessa fração ligada do agrotóxico pode retornar a solução do solo, sendo esse processo conhecido como remobilização (Lavorenti, 1997).

Após sua aplicação no ambiente as moléculas podem ser rapidamente dissipadas, sendo transformadas em metabólitos ou apresentar rápida cinética de formação de resíduo ligado. Entretanto, tais metabólitos podem ser tão ou mais tóxicos que a própria molécula original. O fungicida clorotalonil, o herbicida atrazina e o inseticida paration são exemplos deste comportamento (Cox, 1997; Peixoto, 1998). Em outros casos, pode haver a remobilização de seus resíduos ligados, tornando-se novamente ativos. A atrazina, a anilazina, o metabenzthiazuron etc. são exemplos de moléculas que podem apresentar remobilização de sua fase resíduo ligado (Printz et al., 1995; Lavorenti, 1997; Liebich et al., 1999; Peixoto et al., 2000; Lavorenti et al., 2001).

Em geral, uma fração significativa das moléculas de agrotóxicos aplicada na agricultura permanece no solo como resíduo ligado, sendo que a matéria orgânica é a principal responsável pela formação desses resíduos (Gevao et al., 2000). Além da ligação química, os agrotóxicos são fortemente retidos pelas frações húmicas por um processo que envolve sorção às superfícies externas e penetração nos vazios internos das substâncias húmicas e/ou dos microagregados argilo-húmicos com arranjo estrutural tipo peneira (Khan, 1991). Esse fenômeno, provavelmente, se dê por difusão física numa fase mais lenta da cinética da sorção levando à interação hidrofóbica (Gamble et al., 2000; Regitano et al., 2002).

Os resíduos ligados podem ser formados tanto com as frações húmicas do solo solúveis em água como também com as frações insolúveis, de estrutura química mais complexa (Andreux et al., 1993). O melhor entendimento sobre a formação dos resíduos ligados torna-se necessário, pois estes podem ser acumulados na superfície dos solos, devido a sua difícil remobilização quando comparados com moléculas livres na solução do solo (Barriuso et al., 1997).

2.1.2.6. Degradação microbiana

A degradação exerce efeito direto na persistência dos agrotóxicos no ambiente e conseqüente atividade residual para controle de plantas daninhas e potencial de contaminação ambiental.

A degradação microbiana é um dos principais meios de dissipação dos agrotóxicos no solo. Em geral, os agrotóxicos são utilizados pelos microrganismos como fonte de energia. Os métodos de preparo do solo provocam diferentes modificações nos fatores ambientais (temperatura, pH e umidade), no teor de matéria orgânica e na sorção aos colóides do solo, afetando a atividade microbiana e a disponibilidade de moléculas de agrotóxicos ao ataque dos microrganismos no solo (Chapman et al., 1986; Loux & Reese, 1992).

No plantio direto, a matéria orgânica do solo se concentra nas camadas superficiais e decresce acentuadamente com a profundidade. Já no sistema convencional há uma distribuição mais uniforme no perfil, devido à inversão da camada superficial e à incorporação dos resíduos durante a aração (Alvarez, 1995). Além da distribuição da matéria orgânica e dos resíduos ao longo do perfil, os métodos de preparo do solo diferem quanto à possibilidade de acesso a estes substratos pela microbiota e, por conseqüência, influenciam a sua taxa de mineralização.

No preparo de solo no sistema convencional ocorre um aumento temporário da aeração e da disponibilidade de nutrientes pela quebra dos agregados e morte de parte da biomassa microbiana, bem como da incorporação de resíduos, o que resulta em estímulo à população de microrganismos. Porém, este efeito é de curta duração, sendo comumente observado em períodos que sucedem imediatamente à aração do solo (Silva Filho & Vidor, 1984).

No plantio direto, num primeiro momento, observa-se redução nos teores de C e uma deficiência temporária de N (Castro-Filho et al. 1991), em vista do aumento da atividade microbiana decompositora e da não-incorporação da palhada ao solo. Entretanto, a longo prazo, os solos sob plantio direto acumulam mais C e N em relação ao plantio convencional (Bayer & Mielniczuk, 1997).

Diversos autores têm relatado aumento na biomassa microbiana e atividade microbiana em solos submetidos ao plantio direto (Balota et al. 1998; Vargas & Scholles 2000; D'Andréa et al. 2002). Estes aumentos têm implicações práticas importantes na agricultura. Uma maior biomassa microbiana implica maior imobilização temporária de C, de N e de nutrientes e no aumento na taxa de degradação dos agrotóxicos.

A degradação de um agrotóxico pode ser total (mineralização), dando origem a CO₂, H₂O e íons minerais ou pode ser parcial, dando origem a subprodutos (metabólitos). Os metabólitos resultantes da degradação tendem a diminuir a toxicidade do agrotóxico, embora, ocasionalmente, componentes mais tóxicos do que a própria molécula original possam ser produzidos (Cox, 1997).

A degradação de agrotóxicos é constituída, em geral, por processos distintos e complexos, os quais são influenciados pelos mais diferenciados fatores. Isso faz com que este processo seja específico para cada molécula. A degradação microbiológica pode ser dificultada em função do tipo de ligação química envolvendo o cloro e outros halogênios, condensação aromática e a carga da molécula (Monteiro, 1997). Em geral, quanto maior, mais condensada e mais ramificada for a molécula, maior a estabilidade química e menor a taxa de degradação microbiológica.

O tipo de formulação, os solventes e os surfactantes utilizados no produto comercial também podem influenciar na transformação dos agrotóxicos. Agrotóxicos em formulações granuladas, por exemplo, tendem a ser mais resistentes que concentrados emulsionáveis e outros. Os solventes, emulsificantes, estabilizantes, espalhantes e algumas impurezas da síntese do ingrediente ativo são capazes, potencialmente, de afetar a microbiota do solo (Monteiro, 1997). Em baixas concentrações os surfactantes diminuem a sorção de ATZ ao solo, aumentando a disponibilidade deste herbicida e conseqüentemente facilitam o ataque dos microrganismos ao mesmo (Abu-Zreig et al., 1999).

2.1.3. Métodos de extração, concentração e quantificação de agrotóxicos

A metodologia utilizada na extração de agrotóxicos de amostras sólidas deve ser eficaz e apresentar boa percentagem de recuperação, consumir pouco tempo e usar pequenas quantidades de matriz e solvente para diminuir custos e o risco de contaminação ambiental a partir do laboratório (Molins et al., 1996).

Algumas técnicas que têm sido utilizadas na extração de agrotóxicos são: extração com sonda de ultra-som, extração acelerada com solvente (Mandelbaum et al., 1993; Babic et al., 1998; Adams, 2002), extração em fase sólida (SPE) (Cassada et al., 1994; Albanis et al., 1998; Almeida, 2003; Du Preez et al., 2005;), extração com fluido super-crítico (SFE) (Cassada et al., 1994; Yarita et al., 1996) e microextração em fase sólida (SPME) (Wang & Wong, 1996; Komatsu & Vaz, 2004). Estas técnicas apresentam as vantagens de menor tempo de extração e redução no consumo de solventes.

Outras técnicas mais tradicionais que continuam sendo utilizadas são a extração em aparelhagem soxhlet (Babic et al., 1998; Herwing et al., 2001; Papini et al., 2003) e a extração por agitação mecânica (Herwing et al., 2001; Adams, 2002; Kleinschmitt, 2003, 2004; Abate & Masini, 2005;). Estas técnicas se caracterizam pelo maior tempo de extração (24 horas) e consumo de elevada quantidade de solvente (100 a 500 mL).

A interação de agrotóxicos com os constituintes do solo se verifica basicamente pela quimiossorção (interação forte) e pela sorção física (interação fraca) (MacBride, 1994). Geralmente a solução de CaCl_2 é utilizada nos testes de sorção e na dessorção dos agrotóxicos fracamente ligados ao solo (Moreau & Mouvet, 1997; Houot et al., 2000; Gomes, 2002; Almeida, 2003, Ferri et al, 2005).

Diferentes solventes orgânicos podem ser utilizados na extração dos agrotóxicos fortemente sorvidos ao solo. A escolha do solvente ocorre em função do tipo de agrotóxico ou conjunto de agrotóxicos presente na amostra. Geralmente quando se têm vários agrotóxicos em uma mesma amostra, a recuperação será diferenciada para cada composto. Desse modo, cabe ao pesquisador selecionar o solvente com recuperação mais homogênea e satisfatória possível para todos os compostos ou priorizar os agrotóxicos de

maior interesse. Os solventes mais eficientes na extração de diversos agrotóxicos de amostras de solo são: acetona, metanol, hexano, éter, acetonitrila, acetato de etila, clorofórmio, benzeno, diclorometano, entre outros (Murherjee & Gopal, 1996; Motohashi et al., 1996; Babic et al., 1998; Bernal et al. 1996; Guardino et al. 1998).

A detecção de agrotóxicos geralmente é feita por métodos cromatográficos tais como: Cromatografia Gasosa com Detector Seletivo de Massas (GC-MSD) (Ma et al., 2003; Jalali-Heravi & Vosough, 2005; Jiang et al., 2005), Cromatografia Gasosa com Detector de Elétrons (GC-ECD) (Motohashi et al., 1996), Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chama (GC-FID) (Almeida, 2003; Kleinschmitt, 2003; Santos, 2005), Cromatografia Gasosa com Detector de Fósforo (GC-NPD) (Navarro et al., 2004), Cromatografia Gasosa com ionização química-negativa (Yasin et al., 1996), Cromatografia Gasosa com Detector de Emissão Atômica (Bernal et al., 1996), Cromatografia com Fluido Super Critico (SFC) (Yarita et al., 1996), Cromatografia Líquida de Alta Performance (HPLC) (Herwing et al., 2001; Abate & Masini, 2005; Ying et al., 2005).

Em laboratório, a lixiviação, a sorção e a degradação dos agrotóxicos pode ser avaliada em estudos utilizando radiotraçadores (^{14}C) nas amostras a serem identificadas e quantificadas. No caso específico das triazinas este método é a técnica mais sensível na sua quantificação (Nakagawa et al., 1995; Barriuso & Houot, 1996; Kruger et al., 1997; Queiroz, 1997; Houot et al., 2000; Peixoto et al., 2000; Albuquerque et al., 2001; Kristensen et al., 2001; Hang et al., 2003). Porém em virtude dos custos elevados relacionados ao reagente marcado e à sua detecção, a extração com metanol tem se mostrado uma alternativa viável (Kleinschmitt & Dick, 2004; Kleinschmitt et al., 2006).

2.1.4. Controle de plantas daninhas na cultura do milho

2.1.4.1. Importância da cultura do milho

A área cultivada no Brasil é de 47,3 milhões de hectares. Dessa área, o milho ocupa 12,9 milhões de hectares (27,3%), sendo inferior somente à cultura de soja, com 22,2 milhões de hectares (47,1%) (CONAB, 2006).

O milho (*Zea mays* L.) é uma planta que pertence à família Gramineae/Poaceae. É uma das plantas cultivadas de maior interesse, quanto à sua origem, estrutura e variação. Somente é conhecido em cultivo e, na sua forma atual, não apresenta indicativos de que poderia subsistir sem os cuidados do homem. A Ciência tem desenvolvido tipos tão diferentes de milho que seu cultivo é possível desde o Equador até o limite das terras temperadas e desde o nível do mar até altitudes superiores a 3.600 m (Magalhães et al., 2002). O milho é cultivado em regiões cuja precipitação varia de 300 a 5.000 mm anuais, sendo que a quantidade de água consumida por planta de milho durante o seu ciclo está em torno de 600 mm (Aldrich et al., 1982).

Essa adaptabilidade, representada por genótipos variados, é paralela à variedade de sua utilização como alimento, forragem ou na indústria. A partir do início da década de 70 até recentemente, em face de fatores como o crescimento da indústria de rações e das atividades de criação (principalmente avicultura, suinocultura e pecuária leiteira), o consumo interno de milho cresceu consideravelmente (CONAB, 2006).

A Tabela 3 reflete bem a importância da cultura do milho no Brasil, onde se pode observar, nas diversas regiões e estados produtores, a área plantada (em mil ha⁻¹), a produtividade (em kg ha⁻¹) e a produção (em mil toneladas) nas duas safras: a normal e a safrinha.

A maior produção nacional de milho ocorre nas regiões Sul e Sudeste, embora a região Sudeste tenha menor área plantada do que a região Nordeste. As diferenças nos rendimentos agrícolas são essencialmente resultantes de fatores edafoclimáticos e econômicos, bem como devido ao estoque de conhecimento disponível e disseminado entre os agricultores, principalmente no que se refere ao uso de insumos e práticas culturais.

Tabela 3. Comparativo de área, produtividade e produção de milho total (1ª e 2ª safra) das safras 2004/2005 e 2005/2006.

Região/UF	Área (em mil ha)		Produtividade (em kg ha ⁻¹)		Produção (em mil t)	
	Safra 04/05	Safra 05/06	Safra 04/05	Safra 05/06	Safra 04/05	Safra 05/06
NORTE	567,3	560,8	1.953	1.980	1.107,8	1.110,4
RR	13,0	12,2	2.000	2.500	26,0	30,5
RO	137,3	138,9	1.950	1.855	267,8	257,6
AC	42,5	36,6	1.489	1.459	63,3	53,4
AM	12,9	20,5	1.938	2.200	25,0	45,1
AP	1,5	1,5	867	800	1,3	1,2
PA	281,6	275,7	2.010	2.078	566,0	572,9
TO	78,5	75,4	2.018	1.985	158,4	149,7
NORDESTE	2.749,6	2.791,2	1.080	1.122	2.969,4	3.132,8
MA	385,8	362,7	1.050	1.170	405,1	424,4
PI	294,8	265,3	663	1.034	195,5	274,3
CE	558,9	638,3	460	910	257,1	580,9
RN	65,2	84,0	451	625	29,4	52,5
PB	189,5	191,4	476	920	90,2	176,1
PE	246,4	262,4	575	700	141,7	183,7
AL	79,0	79,0	615	630	48,6	49,8
SE	127,4	146,5	1.300	1.456	165,6	213,3
BA	802,6	761,6	2.039	1.546	1.636,2	1.177,8
CENTRO-OESTE	2.264,8	2.366,5	3.454	3.799	7.823,1	8.989,3
MT	1.058,7	1.060,7	3.197	3.456	3.384,4	3.666,3
MS	564,4	610,9	2.475	3.434	1.396,9	2.098,0
GO	605,0	655,5	4.653	4.578	2.814,8	3.001,1
DF	36,7	39,4	6.185	5.683	227,0	223,9
SUDESTE	2.484,1	2.472,0	4.147	3.881	10.302,8	9.594,2
MG	1.359,7	1.371,7	4.539	3.850	6.172,3	5.280,8
ES	46,0	39,8	2.600	2.101	119,6	83,6
RJ	11,6	11,1	2.276	2.396	26,4	26,6
SP	1.066,8	1.049,4	3.735	4.005	3.984,5	4.203,2
SUL	4.142,4	4.720,4	3.091	3.943	12.803,6	18.613,8
PR	2.106,1	2.499,6	3.995	4.356	8.414,3	10.887,6
SC	798,4	784,8	3.530	4.050	2.818,4	3.178,4
RS	1.237,9	1.436,0	1.269	3.167	1.570,9	4.547,8
NORTE/NORDESTE	3.316,9	3.352,0	1.229	1.266	4.077,2	4.243,2
CENTRO-SUL	8.891,3	9.558,9	3.479	3.891	30.929,5	37.197,3
BRASIL	12.208,2	12.910,9	2.867	3.210	35.006,7	41.440,5

Fonte: CONAB – Levantamento: Ago/2006.

2.1.4.2. Perdas provocadas pelas plantas daninhas na cultura de milho

Estima-se que a redução causada pelas plantas daninhas 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). A redução do rendimento de produção na cultura de milho, devido à competição estabelecida com as plantas daninhas pode alcançar até 70% da produtividade potencial, variando em função da espécie e do grau de infestação das plantas daninhas, do tipo de solo, das condições climáticas, bem como do espaçamento, variedade e do estágio fenológico da cultura em relação a convivência das plantas daninhas (Fancelli & Dourado-Neto, 2000).

Para um eficiente manejo de irrigação, de aplicação de agrotóxicos, de nutrientes e de outras práticas culturais, é de fundamental importância o conhecimento das diferentes fases de desenvolvimento do milho. Pode-se dividir as fases de desenvolvimento do milho em fase vegetativa e fase reprodutiva. Cada fase apresenta vários estádios de desenvolvimento. A fase vegetativa vai desde a emergência até o pendoamento e a fase reprodutiva inicia com o embonecamento e termina na maturidade fisiológica (Ritchie & Hanway, 1989). O controle de plantas daninhas na fase vegetativa, mais especificamente entre a terceira e a quinta folha emitida, é fundamental para reduzir a competição por luz, água e nutrientes (Magalhães et al., 2002).

De todos os fatores que influenciam o grau de interferência, o mais importante é o período em que a comunidade infestante e as plantas cultivadas estão disputando os recursos do meio, denominado período crítico de prevenção da interferência (PCPI) (Pitelli, 1985). A partir da emissão da quinta folha definitiva, a presença de plantas daninhas poderá acarretar perdas significativas de produção. Quando o início do controle de plantas daninhas ocorreu apenas a partir da emissão da quinta folha do milho, evidenciou-se a redução do comprimento médio da espiga, do número médio de grãos por fileira e do rendimento médio de grãos (Fancelli et al., 1998). Para Kozlowski (2002) o PCPI ocorreu entre os estádios fenológicos de duas a sete folhas definitivas, e a interferência das plantas daninhas reduziu em média 87% o rendimento de grãos. López-Ovejero et al. (2003) observaram sensíveis

reduções de rendimento em lavouras de milho provocadas por grande parte dos herbicidas recomendados para a cultura, principalmente quando os mesmos foram aplicados após a emissão da sexta ou da sétima folha do referido cereal.

2.1.4.3. Estratégias de controle das plantas daninhas na cultura de milho

As plantas daninhas podem ser agrupadas, de forma simples, em duas classes: as folhas largas e as gramíneas. Existem herbicidas com ação específica em cada uma dessas classes, bem como aqueles de ação mais ampla sobre as duas classes, embora apresentem menor eficácia, de modo absoluto em uma dessas classes. Nisso reside, em parte, a decisão quanto a escolha do herbicida a ser utilizado em função da infestação esperada.

As plantas daninhas de folha larga mais freqüentes encontradas nas áreas de plantio de milho são: *Amaranthus* spp. (caruru), *Bidens pilosa* (picão-preto), *Ipomea* spp. (corda de viola), *Portulaca oleracea* (beldroega), *Acanthospermum hispidum* (carrapicho-de-carneiro), *Euphorbia heterophylla* (amendoim-bravo), *Sida rhombifolia* (guanxuma), *Ageratum conyzoides* (mentrasto), *Commelina* sp. (trapoeraba), *Richardia brasiliensis* (poaia-branca), *Galinsoga parviflora* (picão branco), entre outras e as gramíneas são *Digitaria horizontalis* (capim colchão), *Brachiaria plantaginea* (capim-marmelada), *Cenchrus echinatus* (capim-carrapicho), *Eleusine indica* (capim-pé-de-galinha), *panicum máximum* (capim colônia) e *Sorghum halepense* (capim-massambará).

O controle de plantas daninhas pode ser realizado antes e depois da semeadura, em função principalmente da forma de semeadura adotada na área, da disponibilidade de máquinas e dos herbicidas escolhidos.

No sistema de plantio direto, o método químico é o mais utilizado no manejo de coberturas verdes e controle de plantas daninhas na cultura de milho. A dessecação de coberturas verdes antes do plantio de milho é realizada exclusivamente com a aplicação de herbicidas não-seletivos, sendo o glyphosate o mais utilizado para este fim (Penckowski, 2001).

Após a semeadura da cultura são empregados herbicidas pré-emergentes e/ou pós-emergentes para o controle de plantas daninhas na cultura de milho. Os principais critérios para a escolha dos herbicidas

dependem da sua seletividade e eficácia. Na cultura de milho os herbicidas seletivos aplicados na pós-emergência da cultura estão sendo utilizados pelos produtores, principalmente devido à opção de escolher o herbicida em função das plantas daninhas que ocorrem na área e por não serem afetados pelo preparo de solo, teor de argila e de matéria orgânica (Ruedell, 1991).

A seletividade do herbicida é a base para o sucesso do controle químico de plantas daninhas na produção agrícola. Esta é considerada como uma medida da resposta diferencial de diversas espécies de plantas a um determinado herbicida. Quanto maior a diferença de tolerância entre a cultura e a planta daninha, maior a segurança de aplicação (Oliveira Jr., 2001).

Entre os fatores que determinam a seletividade encontram-se: (a) fatores relacionados às características do herbicida, ou método de aplicação como dose, formulação, localização espacial ou temporal do herbicida em relação à planta; (b) fatores relacionados às características das plantas como seletividade associada à retenção e à absorção diferencial (idade das plantas, cultivar, tamanho da semente ou estrutura de propagação vegetativa); seletividade associada à translocação diferencial e; seletividade associada ao metabolismo diferencial (detoxificação); (c) antídotos (Oliveira Jr., 2001).

Portanto, o herbicida a ser empregado deve ser preferencialmente seletivo para a cultura não causando injúrias às plantas de milho, tanto na parte aérea quanto no sistema radicular, visto que várias condições de uso podem causar distintos efeitos fitotóxicos.

Até 1995 só existiam herbicidas recomendados em pré-plantio incorporado e de pré-emergência para o controle de plantas daninhas na cultura de milho, limitando de certa forma a adoção do plantio direto pelo agricultor (Silva & Melhorança, 1991; Franco, 2003). Para a solução desse problema surgiu a necessidade do desenvolvimento de novos herbicidas recomendados em pós-emergência, sendo que, com a entrada das sulfoniluréias no mercado brasileiro, foi facilitado o controle de plantas daninhas na cultura, especialmente as da classe de folhas estreitas (Franco, 2003). Herbicidas inibidores da biossíntese de caroteno, como a mesotriona são uma alternativa utilizada no controle de plantas daninhas de folhas largas (MAPA, 2004).

Entre os herbicidas utilizados no controle pré e pós-emergente inicial de ervas daninhas na cultura de milho destaca-se a classe das triazinas com 30% da produção mundial de herbicidas. No Brasil estes produtos são empregados principalmente nas culturas de milho e cana-de-açúcar, as quais, juntamente com a soja, são as culturas mais produtivas no Brasil. Estas culturas ocupam aproximadamente 17.10^6 hectares no país, e são responsáveis por 36,5 % do consumo anual nacional de agrotóxicos (CONAB, 2006).

2.1.5. Herbicidas triazínicos

2.1.5.1. Composição, mecanismo de ação e recomendações de uso

As triazinas (atrazina, cianazina, propazina, ametrina e simazina) constituem um grupo de herbicidas químicos similares, usados para o controle de ervas daninhas, devido à capacidade destes compostos orgânicos em inibir a fotossíntese.

Quanto ao aspecto químico, as triazinas são derivados nitrogenados heterocíclicos. No caso das triazinas, o anel é composto de átomos de nitrogênio e carbono. A maioria das triazinas são simétricas (s-triazinas).

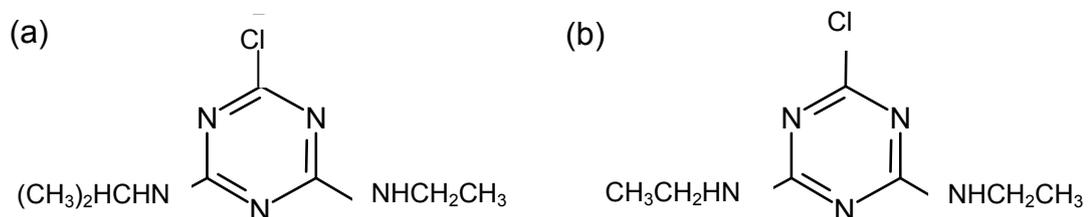


Figura 1. Estrutura química da atrazina (a) e da simazina (b).

A atrazina e herbicidas contendo atrazina na sua formulação como ingrediente ativo são empregados como herbicidas desde os anos 50 do século passado, sendo o princípio ativo da atrazina o mais usado no mundo e também no Estado do Rio Grande do Sul na cultura de milho. Atrazina (ATZ) é o nome comum para 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina ($C_8H_{14}ClN_5$). Comercialmente está disponível na forma de suspensão concentrada de 500 g L^{-1} (50% m/v atrazina + 50% m/v de ingredientes inertes) ou na forma de grânulos dispersíveis em água com 880 g ATZ Kg^{-1} (88% m/m de atrazina +

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. Simazina (SIM) é o nome comum para 2-cloro-4,6-dietilamino-s-triazina ($C_7H_{12}ClN_5$). Comercialmente está disponível na forma de suspensão concentrada de 250 g L^{-1} (25% m/v atrazina + 25% m/v simazina + 50% m/v de ingredientes inertes).

Na Tabela 4 constam as principais propriedades físico-químicas dos herbicidas ATZ e SIM, que determinam em parte o comportamento dos mesmos no ambiente.

Tabela 4. Propriedades físico-químicas dos herbicidas ATZ e SIM (Vidal & Merotto Jr., 2001).

Nome Comum	PM ¹ (g.mol^{-1})	Solub.(H_2O) ² a 20-25 °C (mg.L^{-1})	Pressão de vapor a 20 °C (mm Hg)	pK _a ³ a 21°C	Kow ⁴	Koc ⁵
Atrazina	215,69	33	$2,9 \cdot 10^{-7}$	1,7	481	100
Simazina	201,45	3,5	$6,1 \cdot 10^{-9}$	1,6	122	130

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

A ATZ e a SIM são herbicidas seletivos recomendados para o controle de plantas daninhas 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 ATZ e a SIM. Caracterizam-se pela sua ação específica sobre as espécies de folhas largas anuais (latifoliadica por excelência), destacando-se entre elas, algumas espécies de difícil controle na pré-emergência. Sua ação gramicida é, em geral, moderada (Compêndio de Defensivos Agrícolas, 1999).

A ATZ e a SIM, quando aplicadas nas doses recomendadas são altamente seletivas à cultura de milho, sem restrição a qualquer híbrido (López-Ovejero et al., 2003). O ingrediente ativo da ATZ e da SIM aplicado em pré-emergência é absorvido pelas plantas através das raízes (após germinação) e se transloca 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 (Compêndio de Defensivos Agrícolas, 1999).

As doses recomendadas de ATZ variam de 2,0 kg ha⁻¹ de produto comercial (p.c.) contendo 88% (m/m) de ATZ a 3,5 kg ha⁻¹ de p.c. As doses recomendadas para as associações do produto ATZ + SIM variam de 3,0 L ha⁻¹ de p.c. de concentração 250 g L⁻¹ a 5,0 L ha⁻¹ de p.c. Podem ser aplicados 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 (Compêndio de Defensivos Agrícolas, 1999).

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 ATZ e a SIM são aplicadas 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, azevem, ervilhaca, tremoço e outras; de plantas daninhas dessecadas nas áreas de pousio. O solo deve estar úmido durante a aplicação da ATZ e da SIM e a ocorrência de chuvas normais após a aplicação, ou a irrigação da área tratada com estes herbicidas promove o carregamento do herbicida retido nas palhadas para o solo, assegurando boa atividade de controle das plantas daninhas. Nos tratamentos pós-emergentes deve-se adicionar adjuvantes para obter melhor efeito pós-emergente, aumentando também o espectro de controle de plantas infestantes (Compêndio de Defensivos Agrícolas, 1999).

2.1.5.2. Transporte

A ATZ é o herbicida mais encontrado em águas superficiais e subsuperficiais nos Estados Unidos (Pereira & Rostad, 1990; Thurman et al., 1991; Thurman et al., 1994; Cai et al., 1994; Blanchard & Donald, 1997; Senseman et al., 1997; Lerch et al., 1998), na Alemanha (Steinberg et al.,

1995; Guzzella et al., 1996; Dorfler et al., 1997), na França (Garmouma et al., 1997), no Canadá (Masse et al., 1998), na Austrália (Chapman & Stranger, 1992; Davies et al., 1994; Kookana et al., 1998), na Espanha (Readman et al., 1993; Claver et al., 2006), na Grécia (Readman et al., 1993; Albanis et al., 1998), na Itália (Brambilla et al., 1993; Readmann et al., 1993), no Egito (Readman et al., 1993), na Inglaterra (Chapman & Stranger, 1992, Lapworth & Godoy, 2006) e no Brasil (Laabs et al., 2000; Dores e De-Lamonica-Freire, 2001; Reichember et al., 2002).

Grande parte do transporte da ATZ ocorre na fase aquosa, porém o transporte de moléculas sorvidas aos argilominerais pelo processo de erosão também pode ocorrer em menor escala (Kookama et al., 1998).

Uma quantidade significativa de ATZ pode ser lixiviada através do perfil do solo, atingindo o lençol freático. Em áreas agrícolas, a contaminação pelo processo natural de drenagem é inevitável, sendo que em algumas áreas dos Estados Unidos detectaram-se concentrações acima de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ (Christopher & Bird, 1992).

Alguns experimentos foram realizados mostrando a importância do enxurrada no transporte de agrotóxicos no ambiente. Os estudos de Triplett et al. (1978) mostraram a redução do transporte de ATZ e de SIM devido a enxurrada, em áreas sob plantio direto, o que mais tarde foi comprovado nos trabalhos de Walker (1987), de Leonard (1988) e Konda & Pasztor (2001).

O processo de contaminação é mais acentuado em solos com baixo teor de matéria orgânica (Mersie & Seybold, 1996; Moreau & Mouvet, 1997; Herwig et al., 2001). Já em solos com altos teores de matéria orgânica tem-se observado uma maior sorção da ATZ nos horizontes mais superficiais, reduzindo assim perdas para camadas mais inferiores do solo (Shelton et al., 1998).

2.1.5.3. Retenção

A contribuição da matéria orgânica do solo no processo de sorção da ATZ foi verificada por Barriuso et al (1992), que obtiveram alta correlação entre a quantidade de ATZ sorvida com o teor de matéria orgânica de diferentes solos da região temperada. Em alguns solos da região tropical, esta correlação foi verificada também por Queiroz et al. (1997) e Almeida (2003).

Embora se tenha conhecimento que a matéria orgânica é o principal constituinte do solo responsável pela sorção da ATZ no solo, a natureza dessas interações é, todavia um tema de controvérsia.

Segundo Senesi (1992), a sorção via ligação ou troca iônica aplica-se somente àqueles agrotóxicos que, em solução, estão na forma catiônica ou àqueles que possam protonar-se. Esse mecanismo envolveria grupos ionizáveis ou facilmente ionizáveis como os grupos carboxílicos e/ou fenólicos das substâncias húmicas da fração orgânica do solo. O herbicida ATZ, fracamente básico, torna-se catiônico em pH's ≤ 3 . Desta forma, a interação via troca iônica no solo é improvável. Outro fato a ser observado é a presença de numerosos grupos funcionais contendo oxigênio e grupos hidróxi sobre a fração orgânica dos solos, tornando altamente provável a formação de ligações hidrogênio. Este é o caso da ATZ e da SIM que possuem nos grupos amino secundários átomos de hidrogênio disponíveis.

Em experimentos de laboratório Nakagawa et al. (1995) encontraram 48% a 36% de resíduo ligado de ATZ em Glei Húmico e Latossolo Vermelho-Escuro, respectivamente. Alguns autores (Kubiak et al., 1990) relatam diferenças entre os teores de resíduo ligado em experimentos de campo e de laboratório, apontando menor formação de resíduo ligado em campo.

Barriuso & Koskinen (1996) avaliando a distribuição de resíduo ligado de ATZ marcada (^{14}C -ATZ) em diferentes frações físicas do solo, verificaram uma maior concentração na fração 0,2-2 μm , a qual continha 50% do carbono orgânico total do solo. Após 1 dia e após 4 meses da aplicação do herbicida, 22 e 55% da ATZ aplicada, respectivamente, encontrava-se na forma de resíduo ligado. Ainda com relação à distribuição dos resíduos ligados de ATZ, Queiroz (1997) verificou que 6,6, 3,3 e 20,3% da radioatividade do herbicida marcado aplicado permaneceu como resíduo ligado nas frações ácido fúlvico, humina e ácido húmico, respectivamente, de um Latossolo Vermelho. Os autores também observaram que a formação de resíduo ligado aumentou com o tempo: após 15, 60 e 150 dias de incubação, 57, 39 e 21% da radioatividade aplicada foi extraída, respectivamente.

2.1.5.4. Degradação

A degradação da ATZ e da SIM é predominantemente biológica ocorrendo a desclorinação, desalquilação e posterior quebra do anel. A degradação de um agrotóxico no solo muitas vezes está relacionada a microrganismos ou grupos de microrganismos específicos, tais como *Agrobacterium*, *Klebsiella*, *Rhodococcus* e *Pseudomonas*. *Agrobacterium radiobacter*, isolado de campos de milho em Nebraska – USA, mineralizou mais de 90% da ATZ em 12 horas em meio de cultura (Struthers et al., 1998). Kontchou & Gschwind (1995) mostraram que a degradação da ATZ em vários solos foi aumentada em 50% após incubação com uma linhagem de *Pseudomonas*, crescida em meio líquido contendo somente ATZ como fonte de carbono.

Nos solos com alto teor de matéria orgânica, a biodegradação da ATZ foi limitada pelos mecanismos de sorção. Struthers et al. (1998) encontraram apenas 420 células de biodegradadores por grama de um solo agrícola no qual a decomposição do herbicida ATZ foi de apenas 5%, enquanto que em outro solo havia 1.400 células g⁻¹ de solo e uma decomposição de 50%. Este resultado ilustra as peculiaridades das rotas de biodegradação dos agrotóxicos, assim como diferenças nas populações degradadoras de ATZ. As diferenças de populações e atividades degradadoras são importantes no contexto de biodegradação e na eficácia do produto no campo e quando se pretende fazer a biorremediação de áreas contaminadas com herbicidas.

Barriuso & Houot (1996) observaram que a mineralização da ATZ decresceu quando o teor de C e N aumentaram. Isto demonstrou que a sorção da ATZ aumenta com o aumento do teor de matéria orgânica (Barriuso & Calvet, 1992) e a biodisponibilidade para degradação microbiana diminui quando aumenta a sorção e a formação de resíduo ligado.

O tempo de meia-vida da ATZ pode variar de 2 meses a 6 anos, dependendo do tipo de solo e das condições do meio, como temperatura, luminosidade e concentração de microrganismos (Chung & Gu, 2003). Valores de meia-vida de 50, 64 (Kleinschmitt, 2003) 54 e 56 dias (Nakagawa et al., 1995) foram encontrados, respectivamente, para um Vertissolo Ebânico e um Argissolo Vermelho no Estado do Rio Grande do Sul e um Latossolo Vermelho-Escuro e um Gley Húmico no Estado de São Paulo.

2.1.5.5. Toxicologia

As triazinas estão classificadas como um agente tóxico, um desregulador hormonal e um agente carcinogênico da classe C, na qual estão incluídos compostos potencialmente cancerígenos para o homem (Biradar & Rayburn, 1995). Estes produtos são altamente tóxicos a organismos aquáticos (algas), altamente persistentes no meio ambiente e perigosos irritantes oculares para mamíferos. Os produtos não dispõem de antídoto específico (Compêndio de Defensivos Agrícolas, 1999).

Vários países estabelecem um nível máximo permitido destes compostos na água potável, os quais não causariam problemas para a saúde humana. Concentrações de 3 μg de ATZ L^{-1} e de 4 μg de SIM L^{-1} são permitidos nos Estados Unidos, países europeus e Japão. No Brasil o limite máximo permitido para ATZ é de 2 μg L^{-1} (Portaria 1469, 2000).

Estudos com microrganismos fotossintetizantes mostraram que a remoção do grupo propil da ATZ resulta em derivados com toxicidade 3,5 vezes menor do que removendo o grupo etil (Kotrikla et al., 1997). Mills & Thurman (1994) constataram que a DEA (dietilatrazina) é o principal produto de degradação da ATZ, enquanto a DIA (deisopropilatrazina) é o principal produto de degradação da SIM e ambas são fitotóxicas. A toxidez da DEA é similar a da ATZ para animais e humanos, e tem sido frequentemente detectada na água do solo em concentrações entre 0,01 e 1 μg L^{-1} (Brouwer et al., 1990, Kruger et al., 1993). A hidroxiatrazina (HYA) é um metabólito não tóxico da ATZ e elevadas quantidades desse resíduo podem ser sorvidas nas superfícies sólidas do solo (Schiavon, 1988a, b; Brouwer et al., 1990; Pionke & Glotfelty, 1990; Jones & Winchell, 1984; Mills & Thurman, 1994). Algumas evidências toxicológicas indicam que somente os metabólitos clorados DEA, DIA e DDA (didealquilatrazina), em adição a ATZ e SIM, apresentam risco à saúde humana (Winkelmann & Klaine, 1991).

Em experimentos realizados com ramsters consumindo níveis de 3 μg L^{-1} ATZ dia^{-1} , foram observadas alterações cromossômicas nas células de ovários de fêmeas, o que pode causar deformidades de gerações futuras (Newman, 1995). Anormalidades em cromossomos também tem sido observadas em filhotes de ratos, o que pode levar ao desenvolvimento de câncer (Biradar & Rayburn, 1995). Em fêmeas de suínos, as quais foram

submetidas a doses diárias de 2 mg kg^{-1} por dia, durante 19 dias, foram observadas alterações degenerativas no fígado dos animais (Gojmerac, 1995).

Patlack (1996) sugeriu que muitos agrotóxicos clorados, incluindo a ATZ, desencadeiam a formação de células cancerosas devido a estes compostos afetarem o metabolismo do estradiol (hormônio esteróide que representa 95% da secreção estrogênica da mulher durante a vida fértil). Uma simples dose de 1 mg kg^{-1} de ATZ pode afetar a testosterona (Babic-Gojmerac, 1989), a prolactina (Cooper & Feher, 2000), a progesterona (Cooper et al., 1996) e os hormônios luteinizantes (Eubanks, 1997).

Estudos realizados em célula de sangue humano identificaram que ATZ afeta o sistema imunológico. A redução no número de glóbulos brancos do sangue foi mais intensa, a partir da ministração de 100 mg kg^{-1} durante um período de três semanas (Vas & Krajnic, 1983; Hooghe et al., 2000).

2.1.5.6. Interação de herbicidas triazínicos com os componentes do solo

A intensidade e abundância de interações determinam os processos de sorção e dessorção, os quais controlam a quantidade de herbicida na solução do solo. Adicionalmente, estas reações afetam a bioatividade, a persistência, a biodegradabilidade, a lixiviação e a volatilização destes compostos (Guenzi, 1980).

O comportamento da ATZ no solo está relacionado à intensidade dos mecanismos de interação que ocorrem tanto com a fração mineral como com a fração orgânica (Sheng et al., 2001; Almeida, 2003). Entretanto, a fração orgânica parece influenciar mais intensamente a sorção de ATZ no solo (Konda & Pasztor, 2001; Almeida, 2003).

Vários trabalhos tem investigado o comportamento sortivo da atrazina em compostos orgânicos (Barriuso et al., 1992; Xing et al., 1996; Celis et al., 1997; Picollo et al., 1998; Herwing et al., 2001; Martin-Neto et al., 2001), assim como, a sorção da atrazina em função da características químicas e físico-químicas da matéria orgânica (Kosak, 1996; Almeida, 2003) e ao tipo de solo (Almeida, 2003) e ao sistema de manejo do solo (Santos, 2005).

Os mecanismos de interação podem atuar juntos ou isoladamente, dependendo do sorbato e do sorvente, assim como das características do

sistema. Interações do tipo forças de van der Waals, ligações hidrofóbicas e ligações hidrogênio são mecanismos comuns da ATZ com ambas as frações minerais e orgânicas (Bailey et al., 1968; Senesi et al., 1995).

A interação hidrofóbica é considerada um importante mecanismo de sorção de ATZ em superfícies de substâncias húmicas (Gomes, 2002), onde a sorção ocorre entre os grupamentos alquilamina e anel s-triazina da ATZ com cadeias alifáticas (hidrofóbicas) das substâncias húmicas do solo (Stevenson, 1994). Modelos têm sido propostos indicando que substâncias húmicas em concentrações e pH's definidos podem formar espécies de agregados. Neste caso, cadeias hidrofóbicas se orientariam no interior da micela, enquanto que os grupos polares ficariam em contato com o meio aquoso. Assim, a ATZ poderia ser sorvida no interior destas micelas por interações hidrofóbicas (Martin-Neto et al., 1994; Piccolo, 1996). A interação hidrofóbica também foi observada entre a ATZ e as camadas siloxanas de esmectitas (Laird et al., 1999; El-Nahhal et al., 2000).

Ligações hidrogênio são interações relativamente fracas ($15 - 20 \text{ kJ mol}^{-1}$), no entanto tornaram-se muito importantes tanto em minerais como em substâncias húmicas devido a seu efeito aditivo (Welhouse & Blean, 1992). Este é um dos principais mecanismos de interação entre ATZ e substâncias húmicas do solo (Martin-Neto et al., 1994). Este mecanismo é uma interação do tipo dipolo-dipolo na qual átomos de H atuam como ponte entre 2 átomos eletronegativos, sendo que uma interação ocorre por ligação covalente e outra por interação eletrostática. Senesi et al. (1987), em estudos de sorção de atrazina em substância húmicas, ácido húmico e fúlvico através de análise de espectroscopia de infravermelho observou uma variação na região próxima a 1250 cm^{-1} , indicando uma possível ocorrência de ponte de H entre OH alcólico dos ácidos húmicos com grupos aminas ou átomos de N do anel s-triazina. Estes estudos confirmaram a importância de pontes de hidrogênio na interação entre a ATZ e substâncias húmicas.

O mecanismo de transferência de carga é um mecanismo específico de sorção da ATZ em ácido húmico (Piccolo et al, 1998). A ATZ 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., 1995). Este mecanismo é uma importante forma de

sorção da ATZ no solo, devido a forte interação (quimisorção), e também a grande influência nos processos de transporte, degradação e persistência de ATZ no solo (Stevenson, 1972; Wang et al., 1991). Esta reação tem sido sugerida também para a interação com a montmorilonita (Bailey et al., 1968; Weber, 1970).

A contribuição da fração mineral na retenção da ATZ em solos é moderada quando comparada com o poder sorvente da matéria orgânica (Barriuso & Calvet, 1992; Laird et al., 1994; Queiroz et al., 1997; Gomes et al., 2002). No caso de minerais, a sorção de ATZ na superfície de esmectitas ocorre principalmente por pontes de hidrogênio e por interações hidrofóbicas em superfícies de baixa densidade de carga (Laird et al., 1992; Sawhney & Singh, 1997).

O plantio direto, largamente empregado na lavoura de milho do Rio Grande do Sul, 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-se que as condições climáticas e de solo no campo são dificilmente reproduzidas em laboratório, estudos realizados em área de lavoura podem contribuir relevantemente para a avaliação da dinâmica de herbicidas no ambiente.

2.2. Hipóteses

Quando aplicados na lavoura, os herbicidas atrazina e simazina podem permanecer retidos na palha de cobertura, dificultando o contato dos mesmos com o solo.

As quantidades de atrazina e de simazina transportadas da superfície do solo para cursos de água à jusante da área agrícola são afetadas pela intensidade das chuvas e pelo intervalo de tempo decorrido entre a aplicação dos herbicidas e as precipitações.

O comportamento sortivo da atrazina e da simazina na palha de cobertura e no solo será condicionado pelas propriedades físico-químicas dos herbicidas e pelas características químicas da fração orgânica dos sorventes.

2.3. Objetivos

2.3.1. Geral

Avaliar a dinâmica e a retenção de atrazina e de simazina em compartimentos ambientais terrestres e aquáticos de área de lavoura de milho cultivado sob sistema de plantio direto.

2.3.2. Específicos

Monitorar a presença dos herbicidas atrazina, simazina e seus principais produtos de degradação no solo, na palha, no sedimento e nos cursos de água adjacentes a área agrícola em estudo, em função da intensidade das chuvas e do intervalo de tempo decorrido entre a aplicação dos herbicidas e as precipitações, visando identificar fatores que influenciam a retenção ou o transporte dos herbicidas atrazina e simazina.

Monitorar a decomposição da palha visando relacionar este fenômeno com a remobilização dos herbicidas atrazina e simazina para o ambiente.

Determinar a capacidade de sorção de atrazina e de simazina pelo solo e pela palha, visando determinar a contribuição de cada componente na retenção ou no transporte dos herbicidas no ambiente.

2.4. Referências bibliográficas

ABATE, G.; MASINI, J.C. Sorption of atrazine, propazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine and hydroxyatrazine onto organovermiculite. **J. Braz. Chem. Soc.**, São Paulo, v.16, n.5, p.936-943, 2005.

ABU-ZREIG, M. et al. Effect of surfactants on sorption of atrazine by soil. **J. Contam. Hydrol.**, Amsterdam, v.36, n.1, p.249-263, 1999.

ADAMS, M.M. **Estudo de diferentes métodos de extração por ultra-som de pesticidas em Latossolo utilizando técnicas cromatográficas**. 2002. 69f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

ALBANIS, T.A. et al. Monitoring of pesticide residues and their metabolites in surface and underground waters of Imathia (N. Greece) by means of solid-

phase extraction disks and gas chromatography. **J. Chromatogr. A**, Amsterdam, v.823, n.1, p.59-71, 1998.

ALBUQUERQUE, M.A. **Degradation of atrazine in soil and subsurface**. 1995. 164f. Tese (Doutorado) - University of Reading, Reading, 1995.

ALDRICH, S.R.; SCOTT, W.O.; LENG, E.R. **Modern corn production**. 2 ed. Champaign: A & L Publication, 1982. 371p.

ALMEIDA, P.S.G de. **Sorção de atrazina em solos de diferentes classes**. 2003. 108f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

ALVAREZ, R. et al. Soil organic carbon, microbial biomass and CO₂-C production from three tillage systems. **Soil Tillage Res.**, Amsterdam, v.33, n.1, p.17-28, 1995.

ANDEF - Associação Nacional de Defesa Vegetal. **[Informações]**. Disponível: <http://www.andef.com.br>. Acesso em: 30 ago. 2006.

ANDREUX, F et al. The binding of pesticide residues to natural organic matter, their movement and their bioavailability. In: MANSOUR, M. (Ed.). **Fate and prediction of environmental chemicals in soils, plants, and aquatic systems**. Florida: Boca Raton, 1993. p.133-148.

AYENI, A.O.; MAJEK, B.A.; HAMMERSTEDT, J. Rainfall influence on imazethapyr bioactivity in New Jersey soils. **Weed Sci.**, Lawrence, v.46, n.2, p.581-586, 1998.

BABIC, S.; PETROVIC, M; KASTELAN-MACAN, M. Ultrasonic solvent extraction of pesticides from soil. **J. Chromatogr. A**, Amsterdam, v.823, n.1, p.3-9, 1998.

BABIC-GOJMERAC, V. Testosterone metabolism in neurendocrine organs in male rats under atrazine and deethylatrazine influence. **J. Biochem.**, Amsterdam, v.33, n.1, p.141-146, 1989.

BAILEY, G.W.; WHITE, J.L.; ROTHBERG, T. Adsorption of organic herbicides by montmorillonite: role of pH and chemical character of adsorbate. **Soil Sci. Soc. of Am. Proc.**, Madison, v.32, n.2, p.222-234, 1968.

BAKER, D.B. Regional water quality impacts of intensive rowcrop agriculture:A Lake Basin case study. **J. Soil Water Cons.**, Ankeny, v.40, n.1, p.125-132, 1985.

BALOTA, E.L. et al. Biomassa microbiana e sua atividade em solos sob diferentes sistemas de preparo e sucessão de culturas. **Rev. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, v.22, n.3, p.641-649, 1998.

BARRIUSO, E.; BAER, U.; CALVET, R. Dissolved organic matter and sorption desorption of dimefuron, atrazine and carbetamide by soils. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.21, n.2, p.359-367, 1992.

BARRIUSO, E.; CALVET, R. Soil type and herbicides adsorption. **Intern. J. Environ. Anal. Chem.**, Reading, v.46, n.1, p.117-128, 1992.

BARRIUSO, E.; HOUOT, S. Rapid mineralization of the herbicide adsorption. **Intern. J. Environ. Chem.**, Madison, v.46, n.1, p.117-128, 1996.

- BARRIUSO, E.; KOSKINEN, W.C. Incorporation nonextractable atrazine residues into soil size fractions as a function of time. **Soil Sci. Soc. of Am. J.**, Madison, v.60, n.1, p.150-157, 1996.
- BARRIUSO, E.; HOUOT, S.; SERRA-WITTLING, C. Influence of compost addition to soil on the behaviour of herbicides. **Pestic. Sci.**, W Sussex, v.49, n.1, p.65-75, 1997.
- BAYER, C.; MIELNICZUK, J. Características químicas do solo afetadas por métodos de preparo e sistemas de cultura. **Rev. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, v.21, n.1, p.105-112, 1997.
- BERNAL, J.L. et al. Possibilities of gas chromatography-atomic emission detection in pesticide multiresidue analysis: Application to herbicide analysis in soils. **J. Chromatogr. A**, Amsterdam, v.754, n.2, p.245-256, 1996.
- 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, 1998. p.125-142.
- BIRADAR, D.P.; RAYBURN, A.L. Chromosomal damage-induced by herbicide contamination at concentrations observed in public water-supplies. **J. Environ Qual.**, Madison, v. 24, n.4, p. 1222-1225, 1995.
- BLANCHARD, P.E.; DONALD, W.W. Herbicide contamination of groundwater beneath claypan soils in north-central Missouri. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.26, n.6, p.1612-1621, 1997.
- BOUCHARD, D.C.; ENFIELD, C.G.; PIWONI, M.D. Transport processes involving organic chemicals. In: SAWHNEY, B.L.; BROWN, B.L.(Eds.). **Reactions and movement of organic chemicals in soils**. Madison: Soil Sci. Soc. of Am., 1989. p.349-372.
- BRAMBILLA, A. et al. The fate of triazine pesticides in River Po water. **Sci. Total Environ.**, Amsterdam, v.132, n.2, p. 339-348, 1993.
- BRASIL. Portaria nº 1469, de 29 de dezembro de 2000. 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. **Diário Oficial da União [da República Federativa do Brasil]**, Brasília, nº 1-E, p. 19, de 2 jan. 2001. Seção 1.
- BROUWER, W.W.M.; BOESTEN, J.J.; SIEGERS, W.G. Adsorption of transformation products of atrazine by soil. **Weed Res.**, Oxford, v.30, n.2, p.123-128, 1990.
- BRUSSEAU, M.L.; JESSUP, R.E.; RAO, P.S.C. Nonequilibrium sorption of organic chemicals: elucidation of rate limiting processes. **Environ. Sci. Technol.**, Washington, v.25, n.1, p.134-142, 1991.
- CAI, Z. et al. Liquid-solid extraction and fast atom bombardment high-resolution mass spectrometry for the determination of hydroxyatrazine in water at low-ppt levels. **Analyt. Chem.**, Columbus, v.66, n.23, p.4202-4209, 1994.
- CAPRIEL, P.; HAISCH, A. Persistenz von atrazin und seiner metaboliten in boden nach einmaliger herbizidanwendung. **Z. Pflanzenerenähr**, Bodenk, v.146, n.4, p.474-480, 1983.

CASSADA, D.A. et al. Determination of atrazine, deethylatrazine and deisopropylatrazine in water and sediment by isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry. **Anal. Chem. Acta**, Amsterdam, v.287, n.1, p. 7-15, 1994.

CASTRO FILHO, C. et al. Tillage methods and soil and water conservation in Southern Brazil. **Soil Tillage Res.**, Amsterdam, v. 20, n.2, p.271-283, 1991.

CELIS, R. et al. Sorption-desorption of atrazine and simazine by model soil colloidal components. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, Madison, v.61, n.3, p.436-443, 1997.

CHAPMAN, R.N.; STRANGER, J.W. **Horticultural pesticide residues in water: a review of potential for water contamination by pesticides used in the vegetable industry in Victoria.** Melbourne, Australia: Department of Food and Agriculture, 1992. 137p.

CHAPMAN, R.A.; HARRIS, C.R.; HARRIS, C.J. Observations on the effect of soils type, treatment intensity, insecticide formulation, temperature and moisture on the adaptation and subsequent activity of biological agent associated with carbofuron degradation in soil. **J. Environ. Sci. Health**, New York, v.B21, n.1, p.125-141, 1986.

CHRISTOPHER, S.V.; BIRD, K.T. The effects of herbicides on development of *Myriophyllum spicatum* L. cultured in vitro. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.21, n.2, p.203-207, 1992.

CHUNG, SE-W.; GU, R.R. Estimating time-variable transformation rate of atrazine in a reservoir. **Adv. in Environ. Res.**, Amsterdam, v.7, n.4, p.933-947, 2003.

CLARK, G.M.; GOOLSBY, D.A. Occurrence and load of selected herbicides and metabolites in the lower Mississippi River. **Sci. Total Environ.**, Amsterdam, v.248, n.1, p.101-113, 2000.

CLAVER, A. et al. Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain). **Chemosphere**, Oxford, v.64, n.4, p.1437-1443, 2006.

CLAY, S.A.; KOSKINEN, W.C. Adsorption and desorption of atrazine, hydroxyatrazine, and S-glutathione atrazine on two soils. **Weed Sci.**, Champaign, v.38, n.2, p.262-266, 1990.

COGGER, C.G.; BRISTON, P.R.; STARK, J.D. Transport and persistence of pesticides in alluvial soils: I. Simazine. **J. Environ. Qual**, Madison, v.27, n.3, p.543-550, 1998.

COLOMBINI, M.P et al. Protonation and degradation reactions of s-triazine herbicides. **Microchem. J.**, San Diego, v.59, n.2, p.239-245, 1998.

COLOMBO, J.C. et al. Distribution of chlorinated pesticides and individual polychlorinated biphenyls in biotic and abiotic compartments on the Rio de la Prata, Argentina. **Environ. Sci. Technol.**, Washington, v.24, n.4, p.498-505, 1990.

COLOZZI-FILHO, A.; BALOTA, E.L.; ANDRADE, D.S. Microrganismos e processos biológicos no sistema plantio direto. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTIO DIRETO PARA UMA AGRICULTURA SUSTENTÁVEL, 1997, Ponta Grossa. **Palestras ...** Ponta Grossa, 1997. 275p.

- CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. [Informações]. Disponível em: <http://www.conab.gov.br>. Acesso em: 30 ago. 2006.
- CONCEIÇÃO, M.Z. Segurança na aplicação de herbicidas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 23., Foz do Iguaçu, 2000. **Anais...** Foz do Iguaçu: Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, 2000. p.46-48.
- COOPER, R.L.; GOLDMAN, J.M.; STOKER, T.E. Effect of atrazine on ovarian function in the rat. **Reproduc. Toxicol**, New York, v.10, n.2, p.257-264, 1996.
- COOPER, R.L.; FEHER, F. Atrazine disrupts the hypothalamic control of pituitary-ovarian function. **Toxicol. Sci.**, London, v.53, n.2, p.297-307, 2000.
- COX, C. Chlorothalonyl. **J. Pest. Reforms**, Amsterdam, v.17, n.1, p.14-20, 1997.
- CZAPAR, G.F.; HORTON, R.; FAWCETT, R.S. Herbicide and tracer movement in soil columns containing an artificial macropore. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.21, n.1, p.110-115, 1992.
- D'ANDRÉA, A.F. et al. Atributos biológicos indicadores da qualidade do solo em sistemas de manejo na região do cerrado no sul do Estado de Goiás. **Rev. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, v.26, n.4, p.913-923, 2002.
- DAY, K.E. Pesticide transformation products in surface waters. In: SOMASUNDARAN, L. ;COATS, S.R. (Eds.). **Pesticide transformation products fate and significance in the environment**. Whashington, USA : American Chemical Society, 1991. p.215-241.
- DEPARTAMENTO DE DEFESA E INSPEÇÃO VEGETAL. **Compêndio de Defensivos Agrícolas**. 6 ed. São Paulo: Andrei, 1999. 672p.
- DEUBER, R. **Ciência das plantas daninhas**. Fundamentos, Jaboticabal: FUNEP, 1992. 431p.
- DORES, E.F.G.C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E.M. Contaminação do ambiente aquático por agrotóxicos. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – análise preliminar. **Química Nova**, São Paulo, v.24, n.1, p. 27-36, 2001.
- DORFLER, U.; FRIECHT, E.A.; SCHEUNERT, I. S-triazine residues in groundwater. **Chemosphere**, Oxford, v.35, n.1, p.99-106, 1997.
- DU PREEZ, L.H. et al. Seasonal exposures to triazine and other pesticides in surface waters in the western Highveld corn-production region in South Africa. **Environ. Pollut.**, Oxford, v.135, n.1, p.131-141, 2005.
- EL-NAHHAL, Y. et al. Montmorillonite-Phenyltrimethylammonium yields environmentally improved formulations of hydrophobic herbicides. **J. Agric. Food Chem.**, Washington, v.48, n.6, p.4791-4801, 2000.
- ENFIELD, C.G.; YATES, S.R. Organic chemical transport to groundwater. In: CHENG, H.H (Ed.). **Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling**. 2 ed. Madison: Soil Sci. Soc. of Am., 1990. p.271-302.
- EUBANKS, M.W. Hormones and Health. **Health Perspective**, Amsterdam, v.105, n.3, p.482-487, 1997.

- FANCELLI, A.L. et al. Determinação do período de interferência de plantas daninhas em milho fundamentado nos estádios fenológicos da cultura. In: CONGRESSO NACIONAL DE MILHO E SORGO, 22., Recife, 1998. **Resumos ...** Recife: Idéia, 1998. p.165.
- FANCELLI, A.L.; DORADO-NETO, D. **Produção de milho**. Guaíba: Agropecuária, 2000. 360p.
- FERRI, M.V.W. et al. Atividade do herbicida acetochlor em solo submetido à semeadura direta e ao preparo convencional. **Pesq. Agropec. Bras.**, Brasília, v.37, n.12, p.1697-1703, 2002.
- FERRI, M.V.W. et al. Sorção do herbicida acetochlor em amostras de solo, ácidos húmicos e huminas de Argissolo submetido à semeadura direto e ao preparo convencional. **Rev. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, v.29, n.1, p.23-30, 2005.
- FERRI, M.V.W. et al. Activity, adsorption, and leaching of acetochlor in soil under no tillage and conventional tillage: influence of straw coverage. **Communic. in Soil Sci. and Plant Anal.**, London, v. 37, n.5, p.627-640, 2006.
- FRANCO, G.V. Controle de plantas daninhas. **Correio Agrícola**, Cruz das Almas, n.1, p.6-7, jan./jun. 2003.
- FÜHR, F. et al. Modification of the definition of bound residues. In: FÜHR, F.; OPHOFF, H. **Pesticide bound residues in soil**. Weinheim, Germany : Wiley-VCH, 1998. p.175-176.
- GAMBLE, D.S. et al. Chlorothalonyl in a quartz sand soil: Speciation and kinetics. **Environ. Sci. Technol.**, Washington, v.34, n.1, p.120-124, 2000.
- GARMOUMA, M. et al. Seasonal transport of herbicides (triazine and phenylureas) in small stream draining and agricultural basin-Melarchez (France). **Water Res.**, Oxford, v.31, n.6, p.1489-1503, 1997.
- GAYNOR, J.D.; MACTAVISH, D.C.; FINDLAY, W.I. Surface and subsurface transport of atrazine and alachlor from a Brookston clay loam under continuous corn production. **Arch. Environ. Contamin. Toxicol.**, New York, v.23, n.1, p.240-245, 1992.
- GAYNOR, J.D.; MACTAVISH, D.C.; FINDLAY, W.I. Atrazine and metolachlor loss insurface and subsurface runoff from three tillage treatments in corn. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.24, n.1, p.246-256, 1995.
- GEVAO, B.; SEMPLE, K.T.; JONES, K.C. Bound pesticide residues in soil: a review. **Environ. Pollut.**, Oxford, v.108, n.1, p.3-14, 2000.
- GISH, T.J. et al. Herbicide leaching under tilled and no-tillage fields. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, Madison, v.59, n.4, p.895-901, 1995.
- GLOTFELTY, D.E.; SCHOMBURG, C.J. Volatilization of pesticides. In: SAWHNEY, B.L.; BROWN, B.L. (Eds.). **Reactions and movement of organic chemicals in soils**. Madison: Soil Sci. Soc. of Am., 1989. p.181-207.
- GOELLNER, C. **Ecotoxicologia e toxicologia do herbicida paraquat**. São Paulo: Zêneca, 1995. 104p.
- GOJMERAC, T. Serum biochemical and histopathological changes related to the hepatic function in pigs following atrazine tratament. **J. Appl. Toxicol.**, New York, v.15, n.1, p.233-236, 1995.

GOMES, J. **Sorção de atrazina e acetochlor em substâncias húmicas de diferentes origens**. 2002. 71f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

GRAVEEL, J.G.; TURCO, R.F. Factors affecting mobility of pesticide in soil. In: PURDUE UNIVERSITY. **Herbicide action**. West Lafayette, Indiana, 1994. p.464-531.

GUARDINO, X. et al. Determination of chlorpyrifos in air, leaves and soil from a greenhouse by gas-chromatography with nitrogen–phosphorus detection, high-performance liquid chromatography and capillary electrophoresis. **J. Chromatogr. A**, Amsterdam, v.823, n.1, p.91-96, 1998.

GUENZI, W.D. **Pesticides in Soil & Water**. Madison: SSSA, 1980. 562 p.

GUZZELLA, L. et al. Migration of pesticides-residues from agricultural soil to groundwater. **Int. J. Environ. Anal. Chem.**, Madison, v.65, n.2, p.261-275, 1996.

HALL, J.K.; PAWLUS, M.; HIGGINS, E.R. Losses of atrazine in runoff water and soil sediment. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.1, n.1, p.172-176, 1972.

HALL, J.K. Erosional losses of s-triazines herbicides. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.3, n.1, p.174-180, 1974.

HALL, J.K.; HARTWIG, N.L.; HOFFMAN, L.D. Application mode alternate cropping effects on atrazine losses from hillside. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.12, n.2, p.336-340, 1983.

HALL, J.K.; MURRAY, M.R.; HARTWIG, N.L. Herbicide leaching and distribution in tilled and untilled soil. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.18, n.3, p.439-445, 1989.

HANG, S.; BARRIUSO, E. HOUOT, S. Behavior of ¹⁴C atrazine in Argentinean topsoils under different cropping managements. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.36, n.6, p.2216-2222, 2003.

HERWIG, U. et al. Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals. **Appl. Clay Sci.**, Amsterdam, v.18, n.2, p.211-222, 2001.

HOOGHE, R.J.; DEVOS, S.; HOOGHE, P. Effects of selected herbicides on cytokine production in vitro. **Life Science**, London, n. 66, n.6, p. 1519-1525, 2000.

HOUOT, S. et al. Dependence of accelerated degradation of atrazine on soil pH in French and Canadian soils. **Soil Biol. Biochem.**, Oxford, v.32, n.3, p.615-625, 2000

ISENSEE, A.R.; NASH, R.G.; HELLING, C.S. Effect of conventional vs. no-tillage on pesticide leaching to shallow groundwater. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.19, n.3, p.434-440, 1990.

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**, Amsterdam, v.537, n.1, p.89-100, 2005.

JIANG, H.; ADAMS, C.D.; KOFFSKEY, W. Determination of chloro-s-triazines including didealkylatrazine using solid-phase extraction coupled with gas

chromatography-mass spectrometry. **J. Chromatogr. A**, Amsterdam, v.1064, n.2, p.219-226, 2005.

JONES, T.W.; WINCHELL, L. Uptake and photosynthetic inhibition by atrazine and its degradation products of four submerged vascular plants. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.13, n.1, p.242-247, 1984.

KAMRIN, M.A. **Pesticide Profiles: Toxicity, Environmental Impact, and Fate**. Boca Raton, FL. : Lewis, 1997.

KAUFMAN, D.; KEARNEY, P.C. Microbial degradation of s-triazine herbicides. **Residue Rev.**, [s.l.], v.32, n.2, p.235-265, 1970.

KAWAMOTO, K.; URANO, K. Parameters for predicting fate of organochlorine pesticides in the environment (II) Adsorption constant to soil. **Chemosphere**, Oxford, v.19, n.5, p.1223-1231, 1989.

KHAN, S.U. Bound (nonextractable) pesticide degradation products in soils. In: SOMASUNDARAM, L.; COATS, J.R. (Eds.). **Pesticide transformation products. Fate and significance in the environment**. Washington: ACS, 1991. p.108-121.

KLAINE, S.J. et al. Characterization of agricultural nonpoint pollution: pesticide migration in a west Tennessee watershed. **Environ. Toxicol. Chem.**, Pensacola, v.7, n.3, p.609-614, 1988.

KLEINSCHMITT, A.R.B. **Dessorção do herbicida atrazina e atividade microbiana em duas classes de solos do estado do Rio Grande do Sul**. 2003. 78f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

KLEINSCHMITT, A.R.B.; DICK, D.P. Dessorção de atrazina em amostras de um Latossolo Vermelho sob plantio direto. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE MANEJO DO SOLO E DA ÁGUA, 25., Santa Maria, 2004. **Anais ...** Santa Maria: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2004. 1 CD

KLEINSCHMITT, A.R.B.; DICK, D.P.; HIRSCH, M.M; SANTOS, M. Retenção e transporte de atrazina em Latossolo Vermelho sob plantio direto. In: REUNIÃO SUL-BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, 6., Passo Fundo, 2006. **Anais ...** Passo Fundo : Sociedade Brasileira de Ciência do Solo/NRSul, 2006. 1 CD.

KNEZEVIC, M. et al. Effects of pre-and pos-emergence weed control on weed population and maize yield in different tillage systems. **Plant Soil Environ.**, Slezska, v.49, n.2, p.223-229, 2003.

KOMATSU, E.; VAZ, J.M. Otimização dos parâmetros de extração para determinação multiresíduo de pesticida em amostras de água empregando microextração em fase sólida. **Química Nova**, São Paulo, v.27, n.5, p.720-724, 2004.

KONDA, L.N.; PASZTOR, Z. Environmental distribution of acetochlor, atrazine, chlorpyrifos, and propirochlor under field conditions. **J. Agric. Food Chem.**, Washington, v. 49, n.8, p.3858-3863, 2001.

KONTCHOU, C.Y.; GSCHWIND, N. Mineralization of the herbicide atrazine in soil inoculated with a *Pseudomonas* strain. **J. Agric. Food Chem.**, Washington, v.43, n.6, p.2291-2291, 1995.

- KOOKANA, R.S.; BASKARAN, S.; NAIDU, R. Pesticide fate and behavior in Australian soils in relation to contamination and management of soil and water: a review. **Aust. J. Soil Res.**, Collingwood, v.36, n.4, p.715-764, 1998.
- KOSAK, J. Soil organic matter as a factor influencing the fate of organic chemicals in the environment. In: PICCOLO, A. (Ed) **Humic substance in the environmental**. Amsterdam: Elsevier, 1996. 664p.
- KOTRIKLA, A.; LEKKAS, T.; BLETTSA, G. Toxicity of the herbicide atrazine, two of its degradation products and the herbicide metolachlor of photosynthetic microorganisms. **Environ. Biol.**, Amsterdam, v.6, n.3, p.502-527, 1997.
- KOZLOWSKY, L.A. Período crítico de interferência das plantas daninhas na cultura do milho baseado na fenologia da cultura. **Planta Daninha**, Viçosa, v.20, n.3, p.365-372, 2002.
- KRISTENSEN, G.B.; JOHANNESSEN, H. AAMAND, J. Mineralization of aged atrazine and mecoprop in soil and aquifer chalk. **Chemosphere**, Oxford, v.45, n.5, p.927-934, 2001.
- KRUGER, E.L. et al. Persistence and degradation of [¹⁴C] atrazine and [¹⁴C] deisopropylatrazine as affected by soil depth and moisture conditions. **Environ. Toxicol. Chem.**, Pensacola, v.12, n.7, p.1959-1967, 1993.
- KRUGER, E.L. et al. Comparative fates of atrazine and deethylatrazine in sterile and nonsterile soils. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.26, n.1, p.95-101, 1997.
- KUBIAK, R.; FÜHR, F.; MITTELSTAEDT, W. Comparative studies on the formation of bound residues in soil in outdoor and laboratory experiments. **Intern. J. Environ. Anal. Chem.**, Reading, v.29, n.1, p.47-57, 1990.
- KUCKUK, R. et al. Preliminary investigations into the interactions of herbicides with aqueous humic substances. **Pestic. Sci.**, W Sussex, v.51, n.2, p.450-454, 1997.
- LAABS, V. et al. Leaching and degradation of corn and soybean pesticides in an Oxisol of the Brazilian Cerrados. **Chemosphere**, Oxford, v. 41, n.5, p. 1441-1449, 2000.
- LAIRD, D.A.; BARRIUSO, E.; DOWDY, R.H. Adsorption the atrazine on smectites. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, Madison, v. 56, n. 1, p. 62-67, 1992.
- LAIRD, D.A. et al. Sorption of atrazine on soil clay components. **Environ, Sci. Technol.**, Washington, v.28, n.5, p.1054-1061, 1994.
- LAIRD, D.A.; FLEMING, P.D.; BOYD, S. Mechanisms for adsorption of organic bases on hydrated smectite surface. **Environ. Toxicol. Chem.**, Pensacola, v. 18, n.7, p. 1668-1672, 1999.
- LAPWORTH, D.J.; GOODDY, D.C. Source and persistence of pesticides in a semi-confined chalk aquifer of southeast England. **Environ. Pollut.**, Oxford, v.144, n.5, p.1031-1044, 2006.
- LAVORENTI, A. Identificação de perigos de resíduos ligados de pesticidas em substâncias húmicas. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 2., São Carlos, 1997. **Anais...** São Carlos: EMBRAPA, 1997. p.66-71.
- LAVORENTI, A. et al. Remobilization of bound anilazine residues in humic acids. In: INTERNATIONAL CONFERENCE OF THE INTERNATIONAL HUMIC

- SUBSTANCES SOCIETY, 9., Adelaide, 2001. **Proceedings...** Adelaide – Australia: University of Adelaide, 2001. p.541-547.
- LEE, D.; FARMER, W.J. Dissolved organic matter interaction with napropamide and four other nonionic pesticides. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.18, n.2, p.468-474, 1989.
- LEONARD, R.A. Herbicides in surface waters. In: GROVER, R. (Ed.). **Environmental chemistry of herbicides**. Boca Raton: CRC, 1988. p.45-89.
- LEONARD, R.A. Movement of pesticides into surface waters. In: CHENG, H.H. (Ed.). **Pesticides in the soil environment: Processes, impacts, and modeling**. 2 ed. Madison: Soil Sci. Soc. of Am., 1990. p.303-349.
- LERCH, R.N.; BLANCHARD, P.E.; THURMAN, E.M. Contribution of hydroxylated atrazine degradation products to the total atrazine load in Midwestern streams. **Environ. Sci. Technol.**, Washington, v.32, n.1, p.40-48, 1998.
- LIEBICH, J.; BURAUER, P.; FÜHR, F. Microbiological degradation of nonextractable anilazine residues. **J. Agric.Food Chem.**, Washington, v.47, n.10, p.3905-3910, 1999.
- LOCKE, M.A.; BRYSON, C.T. Herbicide-soil interactions in reduced tillage and plant residue management systems. **Weed Sci.**, Lawrence, 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, 2003. p.47-79.
- LOUX, M.; REESE, K.D. Effect of soil pH on adsorption and persistence of imazaquim. **Weed Sci.**, Champaign, v.40, n.3, p.490-496, 1992.
- LYDY, M.J.; LOHNE, R.T.W.; FISHER, S.W. Influence of pH, temperature and sediment type on the toxicity, accumulation and degradation of parathion in aquatic systems. **Aquat. Toxicol.**, Amsterdam, v.17, n.1, p.27-44, 1990.
- MA, W.T. et al. Gas chromatography/mass spectrometry applied for the analysis of atrazine herbicides in environmental waters. **Chemosphere**, Oxford, v. 52, n.6, p.1627-1632, 2003.
- MAGALHÃES, P.C. et al. **Fisiologia do milho**. Sete Lagoas: EMBRAPA-CNPMS, 2002. 23p. (EMBRAPA-CNPMS. Circular Técnica, 22).
- MANDELBAUM, R.T.; WACKETT, L.P.; ALLAN, D.L. Mineralization of the s-triazines ring of atrazine by stable bacterial mixed cultures. **Appl. Environ. Microbiol.**, Washington, v.59, n.7, p.1695-1701, 1993.
- MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **[Informações]**. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br>. Acesso em: 20 out. 2004.
- MARTIN-NETO, L.; VIEIRA, E.M.; SPOSITO, G. Mechanism of atrazine sorption by humic acid: a spectroscopic study. **Environ. Sci. Technol.**, Washington, v. 28, n.7, p. 1867-1873, 1994.
- MARTIN-NETO, L. et al. On the interaction mechanisms of atrazine and hydroxyatrazine with humic substances. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.30, n.2, p.520-525, 2001.

- MASSE, L. et al. Groundwater quality under conventional and no-tillage-II atrazine, deethylatrazine and metolachlor. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.27, n.4, p.877-883, 1998.
- McBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 406p.
- MERSIE, W.; SEYBOLD, C. Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, deisopropilatrazine, and hydroxyatrazine on levy wetland soil. **J. Agric. Food Chem.**, Washington, v.44, n.8, p.1925-1929, 1996.
- MICKELSON, S.K. et al., Tillage and herbicide incorporation effects on residue cover, runoff, erosion, and herbicide loss. **Soil Tillage Res.**, Amsterdam, v.60, n.1, p.55-66, 2001.
- MILLS, M.S.; THURMAN, E.M. Preferential dealkylation reactions of s-triazine herbicides in the unsaturated zone. **Environ. Sci. Technol.**, Washington, v.26, n.9, p.2296-2300, 1994.
- MOLINS, C. et al. Microwave assisted solvent extraction (MASE) for the efficient determination of triazines in soil samples with aged residues. **J. Chromatogr. A**, Amsterdam, v.43, n.3, p.527-532, 1996.
- MONTEIRO, R.T.R. Degradação de Pesticidas. In: MELO, I.S.; AZEVEDO, J.L. **Microbiologia ambiental**. Brasília: EMBRAPA-CNPMA, 1997. p.107-124.
- MOSTARGHIMI, S.; DILLAHA, T.A.; SHANHOLTZ, V. Influence of tillage systems and residue levels on runoff, sediments, and phosphorus losses. **Trans. of ASAE**, Saint Joseph, v.31, n.1, p.128-132, 1988.
- MOREAU, C.; MOUVET, C. Sorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, and hydroxyatrazine by soil and aquifer solids. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.26, n.2, p.416-424, 1997.
- MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J.O. **Microbiologia e bioquímica do solo**. Lavras: UFLA, 2002. 626p.
- MOTOHASHI, N. et al. Official multiresidue methods of pesticide analysis in vegetables, fruits and soil. **J. Chromatogr. A**, Amsterdam, v.754, n.2, p.336-346, 1996.
- MUKHERJEE, I; GOPAL, M. Chromatographic techniques in the analysis of organochlorine pesticide residues. **J. Chromatogr. A**, Amsterdam, v.754, n.1, p.33-42, 1996.
- MYERS, J.L.; WAGGER, M.G.; LEIDY, R.B. Chemical movement in relation to tillage system and simulated rainfall intensity. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.24, n.4, p.1183-1192, 1995.
- NAKAGAWA, L.E. et al. Comportamento da atrazina em solos brasileiros em condições de laboratório. **Pesq. Agropec. Bras.**, Brasília, v.30, n.4, p.471-476, 1995.
- NAVARRO, S. et al. Effect of temperature on the disappearance of four triazine herbicides in environmental waters. **Chemosphere**, Oxford, v. 57, n.1, p.51-59, 2004.
- NEWMAN, A. Atrazine found to cause chromosomal breaks. **Environ. Sci. Technol.**, Washington, v.29, n.2, p.450-457, 1995.

- OLIVEIRA Jr., R.S. de. Mecanismos de ação de herbicidas. In: OLIVEIRA Jr., R.S. de; CONSTANTIN, J. (Coord.). **Plantas daninhas e seu manejo**. Guaíba: Agropecuária, 2001. p.207-260.
- PANTONE, D.J. et al. Water quality impacts associated with pre and postemergence applications of atrazine in maize. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.21, n.2, p.567-573, 1992.
- PATLACK, M. Estrogens may link pesticides, breast cancer: controversial hypothesis suggests that pesticides impact on estrogen metabolism can trigger cancer. **Environ. Sci. Technol.**, Washington, v.30, n.1, p.210-211, 1996.
- PEIXOTO, M.F.S.P. **Distribuição do herbicida ¹⁴C-atrazina na matéria orgânica de dois solos e remobilização de seus resíduos-ligados em ácidos fúlvicos**. 1998. 80f. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1998.
- PEIXOTO, M.F.S.P. et al. Degradação e formação de resíduos ligados de ¹⁴C-atrazina em Latossolo Vermelho e Glei Húmico. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v.57, n.1, p.147-151, 2000.
- PENCKOWSKI, L.H. Importância da dessecação para semeadura de milho em plantio direto. **Fundação ABC para Assistência e Divulgação Técnica Agropecuária**, Castro, v.4, n.18, p.11-13, 2001.
- PEREIRA, W.E.; ROSTAD, C.E. Occurrence, distribution, and transport of herbicides and their degradation products in the lower Mississippi River and its tributaries. **Environ. Sci. Technol.**, Washington, v.24, n.4, p.1400-1406, 1990.
- PICOLLO, A. Humus and soil conservation. In: PICOLO, A. (Ed.). **Humic substances in terrestrial ecosystems**. Amsterdam: Elsevier, 1996. p.225-264.
- PICOLLO, A. et al. Atrazine interactions with soil humic substances of different molecular structure. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.27, n.4, p.1324-1333, 1998.
- PIONKE, H.B.; GLOTFELTY, D.W. Contamination of groundwater by atrazine and selected metabolites. **Chemosphere**, Oxford, v. 21, n.6, p.813-822, 1990.
- PITELLI, R.A. Interferências de plantas daninhas em culturas agrícolas. **Informe Agropecuário**, v.11, n.129, p.16-27, 1985.
- PRINTZ, H.; BURAUDEL, P.; FÜHR, F. Influence of crop residues on degradation, formation of bound residues and transport of methabenzthiazuron in soil. In: WALKER, A. **Pesticide movement to water**. England: Coventry, 1995. p.53-58.
- QUEIROZ, B.S.R. **Biodegradação de ¹⁴C-atrazina em condições semi-controladas**. 1997. 95f. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1997.
- RADCLIFFE, D.E. et al. Effect of tillage practices on infiltration and soil strength of a Typic Hapludult soil after ten years. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, Madison, v.52, n.3, p.798-804, 1988.
- READMAN, J.W. et al. Herbicide contamination of Mediterranean estuarine waters: results from a MED POL pilot survey. **Mar. Pollut. Bull.**, New Haven, v.26, n.11, p.613-619, 1993.
- REDDY, K.N.; ZABLOTOWICZ, R.M.; LOCKE, M.A. Chlorimuron adsorption, desorption and degradation in soils from conventional tillage and no-tillage

- systems. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.24, n.3, p.760-767, 1995.
- REGITANO, J.B. et al. Sorção-dessorção do fungicida clorotalonil em solos com diferentes teores de matéria orgânica. **Rev. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, v.26, n.2, p.267-274, 2002.
- REICHENBERGER, S. et al. Pesticide displacement along preferential flow pathways in a Brazilian Oxisol. **Geoderma**, Amsterdam, v. 110, n.1, p. 63-86, 2002.
- REUTER, S. et al. A model for the formation of bound residues of the herbicide ^{14}C -isoproturon in soil. **Chemosphere**, Oxford, v. 39, n.4, p.627-639, 1999.
- RITCHIE, S.; HANWAY, J.J. **How a corn plant develops**. Ames: Iowa State University of Science and Technology/Cooperative Extension Service, 1989. (Special Report, 48).
- RUEDELL, J. A tecnologia dos herbicidas pós-emergente. **ICI Agrícola**, Piracicaba, n.45, p-45-49, 1991.
- SADEGHI, A.M.; ISENSEE, A.R.; SHIRMOHAMMADI, A. Influence of soil texture and tillage on herbicide transport. **Chemosphere**, Oxford, v. 41, n.6, p.1327-1332, 2000.
- SANTOS, C.A.A. **Matéria orgânica de Argissolo Vermelho e de Latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa: distribuição em frações físicas, qualidade e sorção do herbicida atrazina**. 2005. 196f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- SAWHNEY, B.L.; SINGH, S.S. Sorption of atrazine by Al- and Ca- saturated smectite. **Clays and clay Minerals**, London, v.45, n.2, p.333-338, 1997.
- SCHÄFFER, A. Pesticide effects on enzyme activities in the soil ecosystem. In: BOLLAG, J.M; STOTZKY, G. (Eds.). **Soil Biochemistry**, New York, 1994, v.8, n.2, p.273-340.
- SCHEUNERT, I.; MANSOUR, M.; ANDREUX, F. Binding of organic pollutants to soil organic matter. **Intern. J. Environ. Anal. Chem.**, Reading, v.46, n.1, p.189-199, 1992.
- SCHIAVON, M. Studies of the leaching of atrazine, of its chlorinated derivatives and of hydroxyatrazine from soil using ^{14}C ring-labelled compound under outdoor conditions. **Ecotox. Environ. Safety**, San Diego, v.15, n.1, p.46-54, 1988a.
- SCHIAVON, M. Studies of the movement and the formation of bound residues of atrazine, of its chlorinated derivatives and of hydroxyatrazine from soil using ^{14}C ring-labelled compound under outdoor conditions. **Ecotox. Environ. Safety**, San Diego, v.15, n.1, p.55-61, 1988b.
- SCIENTIFIC AMERICAN. **Not cleaning up**. February, 1999, p.22-33.
- SCHUZ, R. Comparison of spray drift and runoff related input of azinphos-methyl and endosulfuron from fruit orchards into the Lourens River, South Africa. **Chemosphere**, Oxford, v. 45, n.3, p.543-551, 2001.

- SCRIBNER, E.A. et al. Changes in herbicide concentrations in Midwestern streams in relation to changes in use, 1989-1998. **Sci. Total Environ.**, Amsterdam, v.248, n.2, p.255-263, 2000.
- SENESI, N. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. **Sci. Total Environ.**, Amsterdam, v.124, n.1 p.63-76, 1992.
- SENESI, N.; TESTINI, C.; MIANO, T.M. Physico-chemical investigations of interaction mechanisms between s-triazine herbicides and soil humic acids. **Geoderma**, Amsterdam, v.28, n.1, p.129-146, 1987.
- SENESI, N.; D'ORAZIO V.; MIANO, T.M. Adsorption mechanisms of s-triazine and bipyridylum herbicides on humic acids from top field soils. **Geoderma**, Amsterdam, v.66, n.1, p.273-283, 1995.
- SENSEMAN, S.A.; LAVY, T.L; DANIEL, T.C. Monitoring groundwater for pesticides at selected mixing/loading sites in Arkansas. **Environ. Sci. Technol.**, Washington, v.31, n.1, p.283-288, 1997.
- SHAW, D.R.; SMITH, C.A.; HAIRSTON, J.E. Impact of rainfall and tillage systems on off-site herbicide movement. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, Raleigh, v.23, n.15, p.1843-1858, 1992.
- SHENG, G. et al. Potential contributions of smectite clays and organic matter to pesticide retention in soils. **J. Agric. Food Chem.**, Washington, v.49, n.10, p.2899-2907, 2001.
- SHELTON, D.R.; SADEGHI, A.M.; ISENSEE, A. Effect of tillage on atrazine bioavailability. **Soil Sci.**, Baltimore, v.63, n.11, p.891-896, 1998.
- SILVA, A.A. da; MELHORANÇA, A.L. Controle de plantas daninhas na cultura do milho. In: EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. UEPAE, Dourados. **Milho: informações técnicas**. Dourados, 1991. p.114-127 (Circular técnica, 20).
- SILVA FILHO, G.N.; VIDOR, C. As práticas de manejo de solo na população microbiana. **R. Bras. Ci. Solo**, Campinas, v.8, n.2, p.291-296, 1984.
- SINDAG - Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola. **[Informações]**. Disponível em: <http://www.sindag.com.br>. Acesso em: 30 ago. 2006.
- SMITH, S.; SCHREI, J.D.; CULLUM, R.F. Upland soybean production: surface and shallow groundwater quality as affected by tillage and herbicide use. **Trans. of ASAE**, Saint Joseph, v.38, n.6, p.1061-1068, 1995.
- STEARMAN, G.K et al. Herbicides reactivity of soil organic matter fractions in no-tilled and tilled cotton. **Soil Sci. Soc.Am. J.**, Madison, v.53, n.7, p.1690-1694, 1989.
- STEARMAN, G.K.; WELLS, J.M. Leaching and runoff of simazine, 2,4-D, and bromide from nurse plots. **J. Soil Water Cons.**, Ankeny, v.52, n.1, p.137-144, 1997.
- STEEN, W.C.; PARIS, D.F.; BAUGHMAN, G.L. Contaminants and sediments. In: BAKER, R.A. (Ed.). **Contaminants and sediments**. Michigan: Ann Arbor Science Publications, 1980. p.477-482.
- STEINBERG, S.M.; PIGNATELLO, J.J.; SAWHNEY, B.L. Persistence of 1,2-dibromomethane in soils: entrapment in intraparticle micropores. **Environ. Sci.**

Technol., Washington, v.21, n.12, p.1201-1208, 1987.

STEINBERG, C.E.W.; LORENS, R.; SPIESER, O.H. Effects of atrazine on swimming behaviour of zebrafish, *Brachydanio rerio*. **Water Res.**, Oxford, v.29, n.3, p.981-985, 1995.

STEVENSON, S.J. Organic matter reactions involving herbicides in soil. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.1, n.4, p.333-343, 1972.

STEVENSON, S.J. **Humus chemistry: Genesis, composition, reactions**. New York: John Wiley, 1994. 443p.

STRUTHERS, J.K.; JAYACHANDRAN, K.; MOORMAN, T.B. Biodegradation of atrazine by *Agrobacterium radiobacter* J14a and use of this strain in bioremediation of contaminated soil. **Appl. Environ. Microbiol.**, Washington, v.64, n.9, p.3368-3375, 1998.

TAN, C.S. et al. Effect of long-term conventional tillage and no-tillage systems on soil and water quality at the field scale. **Water Sci. Technol.**, Washington, v.46, n.6, p.183-190, 2002.

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., 1990. p. 213-270.

THURMAN, E.M. et al. Herbicides in surface waters of the Midwestern United States: the effect of spring flush. **Environ. Sci. Technol.**, Washington, v.25, n.8, p.1794-1796, 1991.

THURMAN, E.M. et al. Formation and transport of deethylatrazine in surface water. **Environ. Sci. Technol.**, Washington, v.28, n.10, p.2267-2277, 1994.

THURMAN, E.M. et al. Occurrence of alachlor and its sulfonated metabolite in rivers and reservoirs of the Midwestern United States: the importance of sulfonation in the transport of chloroacetanilide herbicides. **Environ. Sci. Technol.**, Washington, v.30, n.3, p.569-574, 1996.

THURMAN, E.M.; BASTIAN, K.C.; MOLHAGEN, T. Occurrence of cotton herbicides and insecticides in playa lakes of the high plains of West Texas. **Sci. Total Environ.**, Amsterdam, v.248, n.1, p. 189-200, 2000.

TRIEGEL, E.K.; GUO, L. Overview of the fate of pesticides in the environment, water balance: runoff vs. leaching. In: HONEYCUTT, R.C.; SCHALACKER, D.J. **Mechanisms of pesticide movement into groundwater**. Boca Raton: CRC Press, 1994. p.1-13.

TRIPLETT, G.B.; CONNER, B.J.; EDWARDS, W.M. Transport of atrazine and simazine in runoff from conventional and no-tillage corn. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.7, n.1, p.77-84, 1978.

VARGAS, L.K.; SCHOLLES, D. Biomassa microbiana e produção de C-CO₂ e N mineral de um podzólico vermelho-escuro submetido a diferentes sistemas de manejo. **Rev. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, v.24, n.1, p.35-42, 2000.

VAS, J.G.; KRAJNIC, E.I. Immunotoxicity of pesticides. **Sci. and Pract. Toxicol.**, Amsterdam, v. 28, n. 3, p. 229-240, 1983.

VIDAL, R.A.; MEROTTO JR., A. (Eds.). **Herbicidologia**. Porto Alegre: Ed. autor, 2001. 152p.

- XING, B.; PIGNATELLO, J.J.; GIGLIOTTI, B. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents. **Environ. Sci. Technol.**, Washington, v.30, n.12, p.2432-2440, 1996.
- 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, v.26, n.7, p.1539-1547, 1997.
- WALKER, A. Herbicide persistence in soil. **Rev. Weed Sci.**, Champaing, v.3, n.1, p.1-17, 1987.
- WAN, H.B.; WONG, M.K. Minimization of solvent consumption in pesticide residue analysis. **J. Chromatogr. A**, Amsterdam, v.754, n.1, p.43-47, 1996.
- WANG, Z.; GAMBLE, D.S.; LANGFORD, C.H. Interaction of atrazine with Laurentian humic acid. **Anal. Chem. Acta**, Amsterdam, v. 244, n.1, p. 135-143, 1991.
- WAUCHOPE, R.D. The pesticide content of surface water draining from agricultural fields—a review. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.7, n.2, p.459-472, 1978.
- WAUCHOPE, R.D.; LEONARD, R.A. Maximum pesticide concentrations in agricultural runoff: a semi-empirical prediction formula. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.9, n.3, p.665-672, 1990.
- WEBER, J.B. Adsorption of s-triazines by montmorillonite: As a function of pH and molecular structure. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, Madison, v. 34, n.2, p. 401-404, 1970.
- WELHOUSE, G.J.; BLEAM, W.F. Atrazine hydrogen-bonding potentials. **Environ. Sci. Technol.**, Washington, v.27, n.2, p.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, v.23, n.2, p.292-298, 1994.
- WINKELMANN, D.A.; KLAINE, S.J. Degradation and bound residue formation of four atrazine metabolites, deethylatrazine, deisopropylatrazine and hydroxyatrazine, in a western Tennessee soil. **Environ. Toxicol. Chem.**, Pensacola, v.10, n.2, p.347-354, 1991.
- WU, T.L.; CORRELL, D.L.; REMENAPP, H.E.H. Herbicide runoff from experimental watersheds. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.12, n.2, p.330-336, 1983.
- YARITA, T. et al. On-line coupled supercritical fluid extraction and chromatography for the determination of thiolcarbamate herbicides in soil matrix. **J. Chromatogr. A**, Amsterdam, v.750, n.1, p.175-181, 1996.
- YASIN, M. et al. Analytical method development for the determination of synthetic pyrethroid insecticides in soil by gas chromatography-mass spectrometry operated in negative-ion chemical-ionization mode. **J. Chromatogr. A**, Amsterdam, v.754, n.1, p.235-243, 1996.
- YING, G.G.; KOOKANA, R.S.; MALLAVARPU, M. Release behavior of triazine residues in stabilized contaminated soils. **Environ. Pollut.**, Oxford, v.134, n.1, p.71-77, 2005.

3. TRIAZINAS EM PALHA E EM SOLO DE ÁREA AGRÍCOLA SOB PLANTIO DIRETO NO RIO GRANDE DO SUL: TESTE DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E INSTRUMENTAIS PARA SUA DETECÇÃO POR CROMATOGRAFIA GASOSA

3.1. Introdução

Na região do Planalto Médio do RS, onde são cultivados principalmente, soja, trigo e milho, aproximadamente 90% da área agrícola encontra-se sob plantio direto. Neste sistema de cultivo, o controle das plantas daninhas após a emergência é realizado mediante a aplicação de herbicidas seletivos, destacando-se a classe das triazinas para a cultura de milho. O princípio ativo da atrazina (ATZ) é empregado como herbicida desde os anos 50 do século passado, sendo o mais usado no mundo. Para atender à demanda do mercado, a sua produção anual atingiu 40 milhões de toneladas na década de 90 (Struthers et al., 1998).

Devido à sua persistência, agrotóxicos podem ser encontrados nos diferentes compartimentos ambientais (Balnova, 1996; Bruzzoniti et al., 2000). No ar, são originários dos procedimentos de pulverização na forma de aerossóis. No solo são encontrados após a sua aplicação em áreas de lavoura, ligados principalmente à matéria orgânica do solo. A contaminação de águas superficiais e do lençol freático pode ocorrer pelo descarte inadequado de agrotóxicos, bem como seu carreamento pela água da chuva.

No Brasil, o número de estudos e publicações referentes a agrotóxicos tem aumentado exponencialmente nos últimos anos. Entretanto a maior dificuldade em monitorar o comportamento dos agrotóxicos a campo é estabelecer as condições experimentais, tais como amostragem, extratores e métodos de detecção. Portanto é imprescindível adequar métodos de

amostragem e técnicas analíticas, permitindo desta forma o monitoramento destes agrotóxicos no ambiente mediante o uso de técnicas mais simples e baratas.

O impacto ambiental resultante da aplicação do herbicida no ambiente e seu efeito residual está relacionado com a concentração dos produtos e de seus metabólitos em compartimentos no solo que possam ser mobilizados a curto e médio prazo.

Dentre os solventes empregados na extração de triazinas, o metanol é um dos mais eficientes para extrair as frações fracamente e fortemente retidas (Papini et al., 2003).

Este trabalho tem como objetivo estabelecer as condições experimentais e instrumentais para detecção de ATZ e de SIM aplicadas a campo, bem como a detecção de metabólitos da ATZ, num período de 3 meses após aplicação dos herbicidas. A avaliação da quantidade extraível de ATZ em função do tempo fornecerá subsídios para o estabelecimento das épocas de coleta de solo e de palha em áreas sob plantio direto a serem efetuadas em estudos posteriores.

3.2. Material e métodos

3.2.1. Área de estudo e coleta das amostras

Amostras de palha e de solo foram coletadas em uma fazenda do município de Ibirubá, num Latossolo Vermelho distroférrico sob plantio direto há oito anos cultivado com trigo, centeio, cevada, canola, nabo ou aveia no inverno e soja e milho no período de verão.

A fazenda conta com nove pivôs de irrigação que abrangem parcialmente a área agrícola total de 2.018 ha. Neste estudo foram amostrados solo e palha sob três pivôs de irrigação em função dos diferentes tempos de aplicação do herbicida ATZ na cultura de milho (Tabela 5). As coletas foram realizadas em 7 de dezembro de 2003.

As doses de herbicidas aplicadas na cultura de milho em 2003 foram de 3 L ha⁻¹ (0,75 kg princípio ativo (p.a.) ha⁻¹) de Primatop Syngenta (ATZ + SIM na forma de suspensão concentrada de 250 g L⁻¹) e 2,0 kg ha⁻¹ (1,76 kg princípio ativo (p.a.) ha⁻¹) de Gesaprim GrDA Syngenta (88% de ATZ na forma de grânulos dispersíveis em água).

Tabela 5. Local e época de coleta de palha e de solo de Latossolo Vermelho sob plantio direto.

Local da coleta	Material coletado	Tempo (daa)*
Pivô 9	Solo e palha de trigo	14
Pivô 7	Solo e palha de nabo forrageiro	30
Pivô 6	Solo	90

* daa: dias após aplicação

Sob os 3 pivôs, 6 sub-amostras de palha e de solo das camadas de 0-5 cm e de 0-20 cm de profundidade foram coletadas em área plana na quota superior (QS) do terreno. No pivô 9, cuja área apresenta declividade acentuada (22%) também foram coletadas amostras de solo e de palha da quota inferior do terreno (QI), tendo em vista que 2 dias anteriores à coleta ocorreram chuvas intensas (62 mm dia⁻¹) na área em estudo. As 6 sub-amostras foram devidamente misturadas para formar amostras compostas. Não foram coletadas amostras de palha de trigo sob pivô 6 devido à escassez do material na lavoura em função do avançado estágio de decomposição do mesmo.

3.2.2. Caracterização química das amostras de solo

As amostras de solo foram encaminhadas ao Laboratório de Análise de Solo, Planta, Resíduos e outros Materiais da Faculdade de Agronomia da UFRGS para a determinação das principais características físico-químicas.

A matéria orgânica do solo (MOS) da QS e da QI do pivô 9 foi concentrada com solução de HF 10% (v/v) (Gonçalves et al., 2003), o qual dissolve a fração inorgânica do solo. Alíquotas de 10 g de solo foram colocadas em frascos plásticos (100 mL) e 50 mL da solução de HF 10% foram adicionados. A suspensão foi agitada durante 1 hora em agitador horizontal e após centrifugada por 10 minutos (3000 rpm). Este procedimento foi repetido 3 vezes, quando o resíduo alcançou coloração escura. As extrações foram realizadas em duplicata.

A composição elementar (CHN) da MOS foi determinada em analisador elementar Perkin Elmer 2400 e o teor de oxigênio foi calculado por diferença de 1000 g kg⁻¹, após correção dos valores de C, H e N para uma base livre de cinzas (O (gkg⁻¹) = 1000 - [C+H+N]). A partir dos resultados foram calculadas as razões atômicas H/C e O/C e a relação C/N. O teor de cinzas foi

determinado gravimetricamente, após calcinação a 750°C durante 4 horas. O teor de carbono nas amostras de solo foi determinado por combustão seca em duplicata (Shimadzu TOC 500).

Amostras de MOS e palha de trigo foram analisadas por espectroscopia de infra-vermelho com Transformada de Fourier (FTIR) em pastilhas de KBr (1:100) (Shimadzu FTIR8300), empregando-se 32 scans, resolução de 4 cm^{-1} , e varrendo-se o espectro de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras foram previamente secas a 40 °C em estufa a vácuo por 24 horas e o KBr foi seco durante 24 horas à 105 °C, esfriado em dessecador e acondicionado em frasco fechado em dessecador. Um índice de aromaticidade foi calculado, dividindo-se a intensidade de absorção em torno de 1640 cm^{-1} pela intensidade a 2920 cm^{-1} (Chefetz et al., 1996). O valor da intensidade foi obtido utilizando o software do aparelho, após ajustar-se a linha de base geral do espectro em três a quatro pontos no mesmo (aproximadamente em 3800, 1750, 980 e 500 cm^{-1}). Para a medição da intensidade dos grupos aromáticos estabeleceu-se uma linha de base entre 1696 e 1530 cm^{-1} e para os grupos alifáticos, entre 3000 e 2800 cm^{-1} .

3.2.3. Dessorção do herbicida atrazina das amostras de solo e palha

As amostras de palha foram cortadas até um tamanho de aproximadamente 1/2 centímetro e as amostras de solo foram destorroadas manualmente, ambos sem secagem prévia. A determinação de umidade foi realizada conforme Tedesco et al. (1995) a fim de poder-se expressar o resultado das análises posteriores em massa seca.

A dessorção foi realizada em amostras de 50 g de solo e de palha tratadas com 100 mL de metanol grau HPLC para extração da ATZ, sob agitação durante 24 h à temperatura ambiente (Kleinschmitt, 2003). O sobrenadante, separado por centrifugação (3000 rpm), foi filtrado em filtro comum para eliminar partículas suspensas. Os extratos foram concentrados em rotaevaporador até volume final de 10 mL.

3.2.4. Identificação e quantificação dos herbicidas atrazina, simazina e metabólitos por cromatografia gasosa

Com o intuito de determinar os tempos de retenção em cromatografia gasosa de cada composto (ATZ, SIM e possíveis metabólitos) foram injetadas amostras dos produtos comerciais utilizados pelo produtor a campo, previamente diluídos em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e concentrados em colunas de extração em fase sólida (SPE).

Previamente à extração em SPE é realizado o condicionamento do cartucho, passando-se solvente (8 mL de metanol grau HPLC), seguido de água Mili-Q com condutância de $18,3 \times 10^{-6}$ siemens (20 mL) a fim de ativar o material existente no cartucho. Em seguida, a solução aquosa contendo o analito de interesse é colocada no topo do cartucho e aspirada sob pressão reduzida de forma a penetrar no cartucho. O objetivo desta técnica é, ao tratar-se um grande volume de extrato, reter no cartucho apenas o analito, deixando passar o solvente aquoso e possíveis interferentes (Lanças, 2004). Depois de drenada toda a fase líquida, o analito retido no cartucho é eluído com pequeno volume de solvente orgânico, de forma a coletar o analito em concentração já apropriada para análise por cromatografia gasosa.

As colunas de extração em fase sólida (SPE) utilizadas neste estudo (Bound Elut atrazine, VARIAN) são compostas de copolímeros de estireno divinil-benzeno (SDB), com capacidade de 20 ml e tamanho de partículas de $120 \mu\text{m}$. A recuperação de ATZ utilizando colunas SDB é superior a 93% (Mendas et al., 2001; Almeida, 2003).

Os padrões dos metabólitos da ATZ, desetilatraxina, desisopropilatraxina e desetil-desisopropil-atrazina (Sigma-Aldrich) foram injetados sem preparo prévio, uma vez que já foram adquiridos em meio orgânico (metanol). Depois de identificado cada composto, em função do tempo de retenção, foram injetados os extratos de solo e de palha.

O equipamento utilizado para detecção e quantificação de ATZ, SIM e metabólitos foi um cromatógrafo em fase gasosa (Shimadzu GC 17A), equipado com injetor split/splitless, detector de ionização de chama (FID) e coluna capilar SPB-5 [poly(5 %diphenyl-95%dimethylsiloxane)], $30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm}$ e $0,25 \mu\text{m}$. As condições de análises foram em temperatura programada, iniciando em $130 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 min. A seguir aumentou-se a temperatura a 10

°C por min até 190 °C. A segunda rampa de aquecimento foi de 15 °C por min até 280 °C e no final 1 min em temperatura constante a 280 °C. A temperatura do injetor foi de 250 °C e o detector de 295 °C (Santos, 2005). O gás de arraste utilizado foi nitrogênio 5.0 (White Martins). O volume de injeção foi de 1 µL de amostra. Cada amostra foi injetada duas vezes e no caso de divergência dos resultados, uma terceira injeção foi realizada.

As quantidades dos herbicidas foram determinadas por comparação das áreas dos picos das amostras com uma curva padrão para ATZ e SIM. A curva padrão foi obtida a partir de 10 soluções de concentração conhecida no intervalo entre 0 a 30 mg L⁻¹ (Apêndice 1). Uma relação linear entre estas concentrações e a área do pico cromatográfico foi obtida (R = 0,99). O limite de detecção foi de 0,03 mg de ATZ ou de SIM.

3.3. Resultados e discussão

3.3.1. Características químicas das amostras de solo

Os teores de matéria orgânica e de argila foram similares para os solos sob pivôs 7 e 9 e superiores aos do solo sob pivô 6 (Tabela 6). A ampla variação no teor de argila para uma mesma área agrícola deve-se a heterogeneidade de solos encontrados naquela região (Streck et al., 2002). A diferença no teor de matéria orgânica provavelmente é resultante de diferentes adições de resíduos na rotação de culturas e as demais diferenças na composição química das amostras de solo são decorrentes da adubação química adotada em cada área, conforme necessidade de cada cultura.

O teor de C no solo inteiro diminuiu com a profundidade (Tabela 7), variando de 30 a 21 g kg⁻¹. Resultados similares têm sido obtidos para solos de regiões subtropicais (Diekow et al., 2005; Santos, 2005). O teor de N no solo inteiro variou de 2,1 a 3,1 g kg⁻¹, sendo mais elevado na camada 5-20 cm da QI (Tabela 7). Os maiores teores de C e de N foram encontrados nas amostras da QI, sugerindo transporte de material orgânico associado à água da chuva ao longo do declive.

O tratamento das amostras de solo com HF 10% foi pouco eficiente em concentrar a MOS em todas as amostras, provocando um enriquecimento de C de 2,2 a 4,4 vezes e de N de 1,8 a 3,1 vezes (Tabela 7). O aumento da

razão C/N após HF mostra que houve perdas seletivas de compostos nitrogenados pelo tratamento ácido.

Tabela 6. Principais características físico-químicas das amostras de solo coletadas em dezembro de 2003 na camada de 0-20 cm sob três pivôs de irrigação.

Determinações	Amostras de solo		
	Pivô 6	Pivô 7	Pivô 9
Argila (%)	28	> 56	56
pH H ₂ O	6,4	5,2	5,7
Índice SMP	6,8	5,7	6,6
P (mg dm ⁻³)	81	9,1	9,0
K (mg dm ⁻³)	157	> 400	209
M.O. (%)	2,9	4,6	4,0
Al _{troc.} (cmol _c dm ⁻³)	0,0	0,8	0,0
Ca _{troc.} (cmol _c dm ⁻³)	5,4	3,9	6,1
Mg _{troc.} (cmol _c dm ⁻³)	1,9	1,7	2,7
Al + H (cmol _c dm ⁻³)	1,7	6,2	2,2
CTC (cmol _c dm ⁻³)	9,4	12,9	11,5

Existe uma tendência de aumentar os teores de C e de N em profundidade e concomitante diminuição do teor de O na MOS. (Tabela 7). Com o aumento da profundidade diminui a razão O/C e aumenta H/C. Este comportamento é um indicativo de que a MOS na camada inferior é mais hidrofóbica.

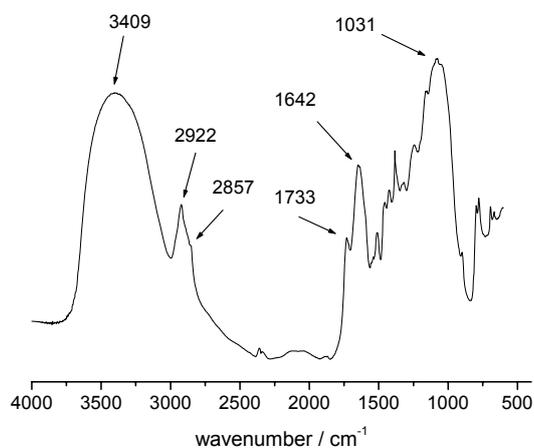
A palha de trigo e a MOS apresentaram espectros semelhantes de FTIR, diferindo apenas nas intensidades dos grupos (Figura 2). As atribuições dos principais grupos funcionais identificados nos dois espectros são: estiramento de -O-H em ponte (aproximadamente em 3400 cm⁻¹); estiramento de C-H alifático (2920 e 2850 cm⁻¹), estiramento de C=O de grupos -COOH na região de 1730 a 1709 cm⁻¹, estiramento C=C de grupos aromáticos (região de 1640 a 1620 cm⁻¹), absorção de Si-O e outras ligações em silicatos na região de 1081 e 1031 cm⁻¹ (Dick et al, 2006).

Tabela 7. Teores de C e N do solo sob pivô 9, composição elementar da matéria orgânica concentrada com HF 10% (MOS) e índice de aromaticidade (FTIR).

Amostras	Determinações	Camadas de solo (cm)			
		QS 0-5	QS 0-20	QI 0-5	QI 0-20
Solo	C (g kg ⁻¹)	21,5	20,8	29,8	24,8
	N (g kg ⁻¹)	2,1	2,1	2,5	3,1
	C/N	10	10	12	8,0
MOS (após HF)	C _{HF} ⁽¹⁾ (g kg ⁻¹)	94	59	67	86
	N _{HF} ⁽¹⁾ (g kg ⁻¹)	6,5	4,3	4,5	5,7
	C _E ⁽²⁾ (%)	4,4	2,8	2,2	3,5
	N _E ⁽²⁾ (%)	3,1	3,0	1,8	1,8
	Cinzas (%)	78	88	81	80
	C ⁽³⁾ (g kg ⁻¹)	409	492	350	398
	H ⁽³⁾ (g kg ⁻¹)	30,5	40,9	27,6	47,5
	O ⁽⁴⁾ (g kg ⁻¹)	533	431	599	528
	C/N	15	14	15	15
	H/C	0,9	1,0	0,9	1,4
	O/C	1,0	0,7	1,3	1,0
	I _{C=C} /I _{C-C}	1,45	1,06	1,92	1,70

⁽¹⁾teores de C e de N após tratamento com HF; ⁽²⁾enriquecimento de C e de N após tratamento com HF; ⁽³⁾base livre de cinzas; ⁽⁴⁾calculado por diferença.

a)



b)

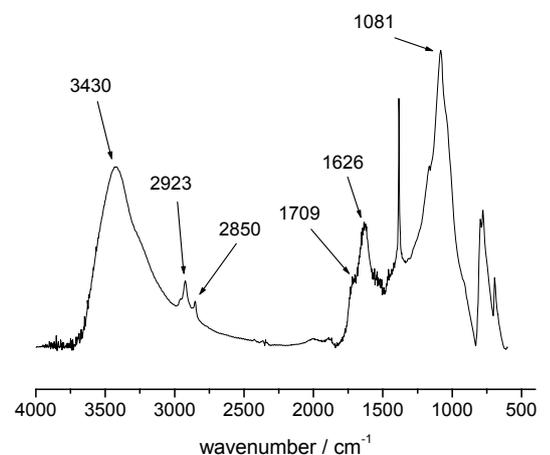


Figura 2. Espectros de FTIR da palha de trigo (a) e da MOS de QS (b), camada 0-20 cm.

O fato de a posição de absorção de C=O de COOH e de C=C de aromáticos ocorrer em números de onda mais elevados na palha, indica menor substituição de grupos aromáticos e menor conjugação (Dick et al., 2006).

O índice de aromaticidade (FTIR) da MOS tende a diminuir com a profundidade indicando um enriquecimento relativo dos grupos alifáticos, e está de acordo com os dados da razão H/C (Tabela 7). A palha apresenta valor de 1,16 para este índice e apresenta portanto um caráter mais alifático do que a MOS.

3.3.2. Identificação de atrazina, simazina e metabólitos

Os picos cromatográficos da SIM e da ATZ foram muito próximos (em torno de 8 min), o que é devido a sua semelhança química (Figura 3a). Os metabólitos da ATZ desetilatrizona (DEA), desisopropilatrizona (DIA) e desetil-desisopropil-atrizona (DDA) apresentaram pico cromatográfico entre 6 e 8 minutos (Figura 3b).

3.3.3. Concentração de atrazina no solo e na palha em função do tempo

A concentração de ATZ extraída do solo variou de 1,8 a 0,8 mg kg⁻¹ (Tabela 8). Valores superiores a 1,0 mg de ATZ Kg⁻¹ de solo encontrados após 14 dias e 30 de aplicação são considerados acima do limite permitido em países da Europa e Estados Unidos (Struthers et al., 1998).

Em geral a concentração de ATZ dessorvida no solo diminuiu com o tempo após a aplicação. Este resultado pode ser um indicativo de que o herbicida está sofrendo degradação no meio em que se encontra depositado (solo ou palha).

Por outro lado, o solo sob pivô 6 apresenta menor teor de matéria orgânica e de argila, quando comparado aos solos sob pivôs 7 e 9 (Tabela 6), o que pode levar a menor sorção de ATZ no solo no momento da aplicação. Portanto o menor valor de ATZ dessorvida observado pode ser devido tanto ao tempo decorrido como ao menor teor de matéria orgânica.

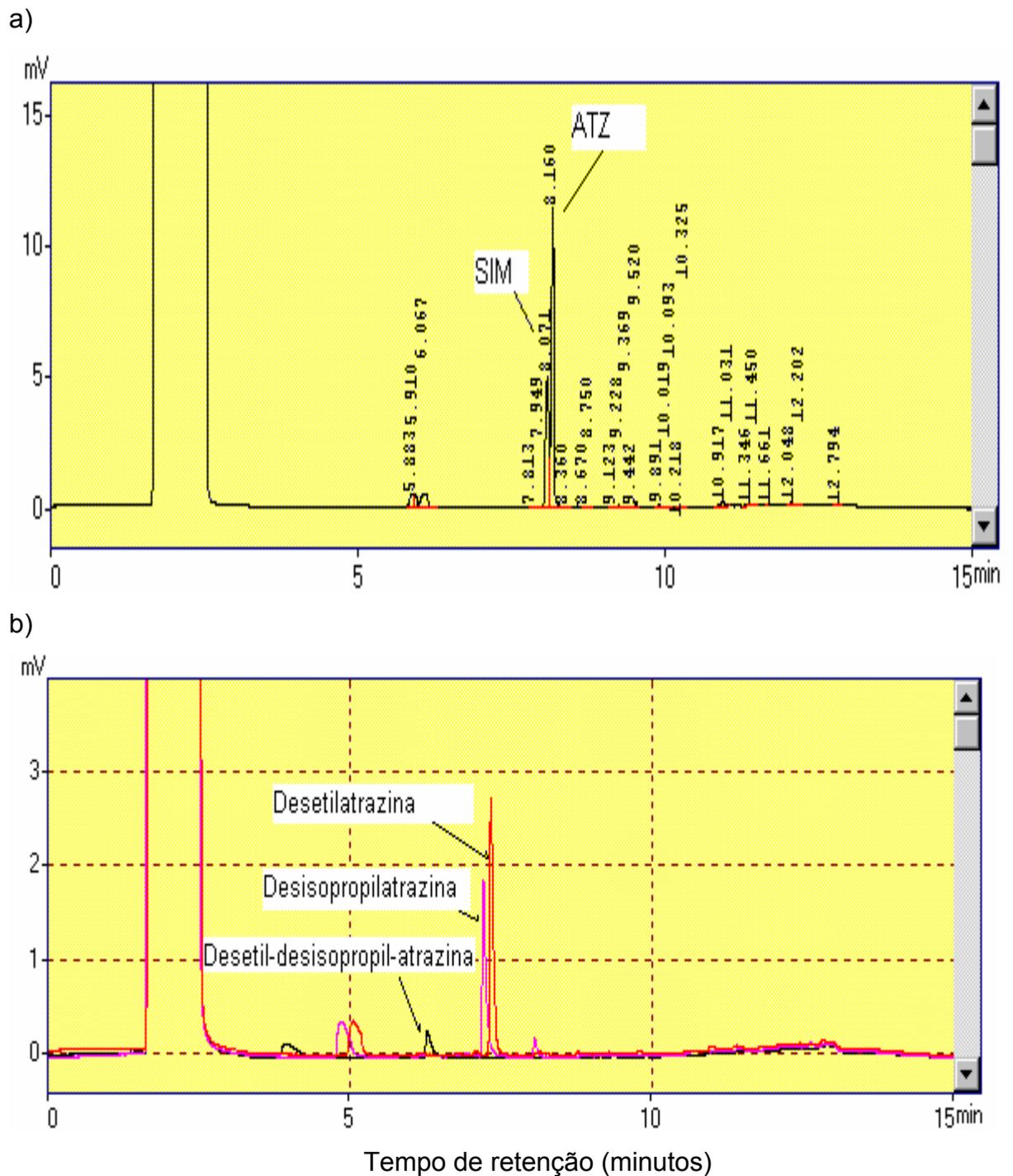


Figura 3. Cromatogramas dos padrões de ATZ e de SIM (a) e dos metabólitos DEA, DIA, DDA (b).

Os solos sob os pivôs 7 e 9 apresentam teores de matéria orgânica e argila semelhantes (Tabela 6), permitindo uma comparação da retenção de ATZ em função do tempo. O decréscimo de ATZ desorvida na camada de 0-5 cm de profundidade da QS entre 14 e 30 dias é de 7%. Esta diminuição de ATZ ao longo do tempo pode ter ocorrido devido à decomposição fotoquímica,

perdas por escoamento superficial ou degradação microbiana, a qual tem sido reconhecida como o principal mecanismo de degradação da ATZ nos solos (Kaufman & Kearney, 1970). Entretanto, o baixo percentual de degradação sugere que, possivelmente, grande parte do herbicida está fortemente sorvido ao solo, impedindo a sua degradação pelo ataque dos microrganismos ao mesmo.

Tabela 8. Concentração de ATZ dessorvida com metanol das amostras de palha e de um Latossolo Vermelho distroférico irrigado após 14, 30 e 90 dias após aplicação (daa).

Local de coleta	Material coletado	Tempo (daa)	ATZ dessorvida (mg kg ⁻¹ substrato)
Pivô 9	Solo 0- 5 cm QS	14	1,12
	Solo 0-20 cm QS		0,88
	Solo 0-5 cm QI		1,80
	Solo 0-20 cm QI		0,82
	Palha de trigo QS		22,8
	Palha de trigo QI		21,0
Pivô 7	Solo 0- 5 cm QS	30	1,04
	Solo 0-20 cm QS		< Ld
	Palha nabo forrageiro QS		13,8
Pivô 6	Solo 0- 5 cm QS	90	0,94
	Solo 0-20 cm QS		< Ld

QS: quota superior QI: quota inferior; Ld: limite de detecção

Para um dado tempo e para uma dada quota o decréscimo de dessorção de ATZ em profundidade (Tabela 8) pode estar relacionado ao efeito de diluição que ocorre ao passar-se da camada de 0-5 cm a 0-20 cm. No plantio direto, como ocorre reduzido revolvimento do solo, o herbicida aplicado é retido principalmente na camada superior do solo. Adicionalmente, é provável que tenha ocorrido transporte de ATZ ao longo do declive devido às fortes chuvas que ocorreram na área dois dias antes das coletas (62 mm dia⁻¹). Nesta situação, a ATZ foi transportada do solo das quotas superiores para as quotas inferiores pelo escoamento superficial uma vez que a concentração de ATZ na camada 0-5 cm foi superior na QI quando comparada à QS. Entretanto o

escoamento superficial não afetou a quantidade de ATZ presente na palha após 14 dias, uma vez que os resultados na QS e na QI foram semelhantes (Tabela 8).

A concentração de ATZ extraída da palha de cobertura variou de 14 (palha de nabo forrageiro, 30 daa) a 23 mg kg⁻¹ (palha de trigo, 14 daa)(Tabela 8). A menor concentração encontrada na palha de nabo forrageiro pode ter sido tanto em função do tempo decorrido após a aplicação quanto ao tipo de palha. A maior concentração de ATZ na palha de cobertura em relação ao solo (> 11 vezes) deve-se à sua maior proporção de fração orgânica. No caso da palha de trigo o seu caráter alifático mais elevado pode também ter contribuído para este comportamento (Dick, 2003).

3.4. Conclusões

Nas condições em que se realizou o estudo, observando-se a metodologia de coleta das amostras e as condições experimentais de laboratório estabelecidas, permitiu-se concluir que:

Foi possível detectar e quantificar ATZ aplicada em amostras de solo e de palha coletadas a campo até 90 dias após aplicação dos herbicidas.

A palha de cobertura mostrou ser um importante adsorvente de ATZ. A sua capacidade de retenção de ATZ independe de posição no terreno.

A ATZ foi transportada no declive pelo escoamento superficial, associada à matéria orgânica.

A heterogeneidade das características do solo e da palha dificultam a avaliação da dinâmica de herbicidas a campo ao longo do tempo.

3.5. Referências bibliográficas

ALMEIDA, P.S.G de. **Sorção de atrazina em solos de diferentes classes**. 2003. 108f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

BALINOVA, A. Strategies for chromatographic analysis of pesticide residues in water. **J. Chromatogr. A**, Amsterdam, v.654, n.1, p.125-135, 1996.

BRUZZONITI, M.C.; SARZANINI, C.; MENTASTI, E. Preconcentration of contaminants in water analysis. **J. Chromatogr. A**, Amsterdam, v.902, n.2, p.289-309, 2000.

- CHEFETZ, B. et al. Chemical and biological characterization of organic matter during composting of municipal solid waste. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.25, n.3, p.776-785, 1996.
- DICK, D.P. Sorção de atrazina em diferentes substratos pedogênicos. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 5., Curitiba, 2003. **Anais...** Curitiba: Grupo Brasileiro da IHSS, 2003. p.5-7.
- DICK, D.P. et al. Organic matter in constructed soils from a coal mining area in southern Brazil. **Org. Geochem.**, Oxford, v.37, n.7, p.1537-1545, 2006.
- DIEKOW, J. et al. Soil C and N stocks as affected by cropping systems and N fertilization in a southern Brazil Acrisol managemented under no-tillage for 17 years. **Soil & Tillage Res.**, Amsterdam, v.81, n.1, p.87-95, 2005.
- GONÇALVES, C.N et al. The effect of 10% HF treatment on the resolution of CPMAS ¹³C NMR spectra and on the quality of organic matter in Ferralsols. **Geoderma**, Amsterdam, v.116, n.2, p.373-392, 2003.
- KAUFMAN, D.; KEARNEY, P.C. Microbial degradation of s-triazine herbicides. **Residue Rev.**, [s.l.], v.32, n.2, p.235-265, 1970.
- KLEINSCHMITT, A.R.B. **Dessorção do herbicida atrazina e atividade microbiana em duas classes de solos do estado do Rio Grande do Sul**. 2003. 78f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.
- LANÇAS, F.M. **Extração em fase sólida**. São Paulo: Rima, 2004. 93p.
- MENDAS, G.; DRAVENKAR, V.; ZUPANCIC-KROLJ, L. Solid-phase extraction with styrene-divinilbenzeno sorbent for high-performance liquid or gas chromatographic determination of urinary chloro- and methylthiotriazines. **J. Chromatogr. A**, Amsterdam, v.918, n.2, p.351-359, 2001.
- PAPINI, S.; PERES, T.B.; ANDRÉA, M.M. Comparação de metodologias de extração de ¹⁴C-herbicidas: simazina, paraquat e glifosato de solo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, Ribeirão Preto, 29., 2003. **Anais...** Ribeirão Preto: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. 1 CD.
- SANTOS, C.A.A.dos. **Matéria orgânica de Argissolo Vermelho e Latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa:distribuição em frações físicas, qualidade e sorção do herbicida atrazina**. 2005. 196f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- STRECK, E.V. et al. **Solos do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: EMATER/RS: UFRGS, 2002. 126p.
- STRUTHERS, J.K.; JAYACHANDRAN, K.; MOORMAN, T.B. Biodegradation of atrazine by *Agrobacterium radiobacter* J14a and use of this strain in bioremediation of contaminated soil. **Appl. Environ. Microbiol.**, Washington, v.64, n.9, p.3368-3375, 1998.
- TEDESCO, M.J. et al. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. Porto Alegre: Departamento de Solos da UFRGS, 1995. 174 p. (Boletim Técnico de Solos, 5).

4. RETENÇÃO E TRANSPORTE DE ATRAZINA E DE SIMAZINA EM ÁREAS DECLIVOSAS DE LATOSSOLO VERMELHO SOB PLANTIO DIRETO COM CULTURA DE MILHO E EM CURSOS DE ÁGUA ADJACENTE

4.1. Introdução

A germinação e estabelecimento de plantas daninhas em áreas agrícolas pode causar diminuição de produtividade, pois as mesmas podem competir com a cultura por água, nutrientes e luz. No sistema plantio direto o controle das plantas daninhas é realizado mediante a aplicação de herbicidas seletivos, destacando-se a classe das triazinas para as culturas de milho e cana-de-açúcar.

A atrazina (ATZ) e herbicidas contendo ATZ na sua formulação como ingrediente ativo são empregados, no Estado do Rio Grande do Sul, no controle de ervas daninhas de folhas largas, aplicados em pré e pós-emergência inicial principalmente na cultura de milho.

Em função da larga utilização da ATZ, em várias regiões de países desenvolvidos, este herbicida tem sido motivo de preocupação pela sua ação contaminadora do solo e da água, onde atinge valores superiores a 1 mg Kg^{-1} de solo, $16 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de águas de superfície e até $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ em águas subterrâneas. Estes níveis são muito superiores ao permitido para água potável, que é de $3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ nos países da Europa e Estados Unidos (Struthers et al., 1998) e de $2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ no Brasil (Portaria 1469, 2000). Em vários países, tais como França, Dinamarca, Finlândia, Alemanha, Áustria e Itália, o uso da ATZ já foi proibido e em outros (Portugal, Espanha, Reino Unido e Irlanda) seu uso está autorizado apenas até o final de 2007.

Estudos recentes têm comprovado a ocorrência e transporte de agrotóxicos e seus metabólitos em diferentes compartimentos ambientais

(Kolpin et al., 1996, 2004; Gooddy et al., 2001, 2002, 2005; Johnson et al., 2001; Postle et al., 2004). O transporte dos agrotóxicos da superfície do solo para o lençol freático é governado por diversos processos: sorção à fase sólida, migração para as fases dissolvida e coloidal, degradação microbiana e inclusive a presença de plantas (Chilton et al., 2005). A migração dos herbicidas para as fases dissolvida e coloidal favorece o transporte destes herbicidas, enquanto que a sorção à fase sólida, a degradação microbiana e a presença de plantas podem minimizar o transporte dos herbicidas para águas superficiais e subsuperficiais.

Pequenas quantidades de herbicidas podem mover-se rapidamente no perfil do solo, enquanto a maior parte dos herbicidas aplicados permanecem na superfície do solo (Isensee et al., 1990; Kladvko et al., 1991). O escoamento superficial de água da chuva predispõe a perdas de agrotóxicos do solo por erosão, que podem variar de 0,01 a 5% do total aplicado (Carroll et al., 1981; Schottler et al., 1994). A mobilização potencial de agrotóxicos por escoamento superficial diminui com o tempo decorrido após sua aplicação (Kim & Feagley, 2002; Southwick et al., 2003; Shaw et al., 2006). Em geral, a maior concentração de agrotóxico encontrada em águas superficiais é resultante do primeiro evento de escoamento superficial provocado pela primeira chuva intensa após aplicação do agrotóxico (Wauchope & Leonard, 1980, Leonard, 1990). Wauchope (1978) observou que a ausência de chuvas intensas nas 2 primeiras semanas após aplicação provocou perdas de apenas 0,5% de agrotóxicos por escoamento superficial.

Os processos de sorção e dessorção também influenciam a natureza e a extensão do transporte de herbicida no ambiente, e geralmente observa-se uma correlação inversa entre sorção e mobilização do herbicida no solo (Lavorenti et al., 2003).

No plantio direto, geralmente a palha está presente durante o período de aplicação dos herbicidas e cobre ao menos 30% da superfície do solo (Gish et al., 1995). Este fato pode impedir que parte dos herbicidas aplicados atinja o solo, podendo diminuir a eficiência agrônômica dos mesmos.

A maior parte dos trabalhos de contaminação do solo e da água por agrotóxicos tem sido realizada sob condições de solo e clima contrastantes aos encontrados no Brasil. Considerando-se a crescente utilização de herbicidas

triazínicos nas culturas de cana-de-açúcar e de milho sob plantio direto, as quais ocupam o segundo e o terceiro lugar da produção anual nacional, ocupando aproximadamente 17.10^6 hectares no país sendo responsáveis por 36,5 % do consumo anual nacional de agrotóxicos (SINDAG, 2006) é de fundamental importância que o comportamento destes agrotóxicos no solo e na água em condições de clima sub-tropical seja avaliado sob diferentes aspectos. O objetivo deste trabalho foi avaliar a dinâmica dos herbicidas ATZ e SIM em diferentes compartimentos de uma área de Latossolo Vermelho sob plantio direto no Estado do Rio Grande do Sul, ao longo de 2 anos consecutivos de cultivo de milho. Os compartimentos avaliados foram: água, sedimento, palha e solo em diferentes profundidades.

4.2. Material e métodos

4.2.1. Localização e caracterização da área experimental

A propriedade onde foram coletadas amostras de 3 áreas de lavoura e de 3 açudes conta com nove pivôs de irrigação que abrangem parcialmente a área agrícola total de 2.018 ha, no município de Ibirubá/RS. O solo é um Latossolo Vermelho distroférico sob plantio direto com rotação de culturas (trigo, centeio, cevada, canola, nabo ou aveia no inverno e soja e milho no verão). As lavouras apresentam um histórico bem documentado de aplicação de herbicidas, sendo os herbicidas ATZ e SIM aplicados nas culturas de milho há nove anos.

Foram realizados estudos sobre o comportamento do herbicida ATZ na palha, no solo, no sedimento e na água em duas safras consecutivas de cultivo de milho (2004/2005 e 2005/2006) e de SIM somente na safra de milho de 2004/2005, já que a mesma não foi aplicada na safra 2005/2006.

A coleta das amostras foi realizada em área de lavoura, sendo o manejo da área determinado e realizado pelo produtor. A temperatura do ar e a precipitação pluviométrica foram monitoradas durante os períodos dos estudos. Os dados foram obtidos do programa IRRIGA da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), a qual possui estação meteorológica instalada na fazenda onde foram realizados os estudos.

4.2.2. Coletas na safra 2004/2005

4.2.2.1. Caracterização da área, aplicação dos herbicidas e épocas de coleta

Para o estudo realizado na safra de milho 2004/2005 foi selecionada uma área de 1 ha, irrigada por um pivô central (pivô 6). A área sob o pivô 6 teve o milho como cultura de verão no ano anterior e cevada como cobertura de inverno. Adjacente à área cultivada, existe um açude de aproximadamente 0,7 ha, separado da mesma por 3 metros de estrada e 2 metros de vegetação rasteira na margem (Apêndice 2). Este corpo de água recebe água e sedimento da área cultivada por escoamento superficial.

As amostras da área de lavoura foram coletadas em três diferentes posições na paisagem, com declividade de 8%, 20% e 23%, correspondendo às quotas superior (QS), média (QM) e inferior (QI) do terreno, respectivamente (Figura 4). Em cada quota foram coletadas três amostras. A distância entre pontos na mesma quota foi de 25 metros e a distância dos pontos de coleta entre quotas foi de 35 metros. A distância dos pontos da QI em relação à estrada (limite inferior da área plantada) foi de 7 metros (Apêndice 3).

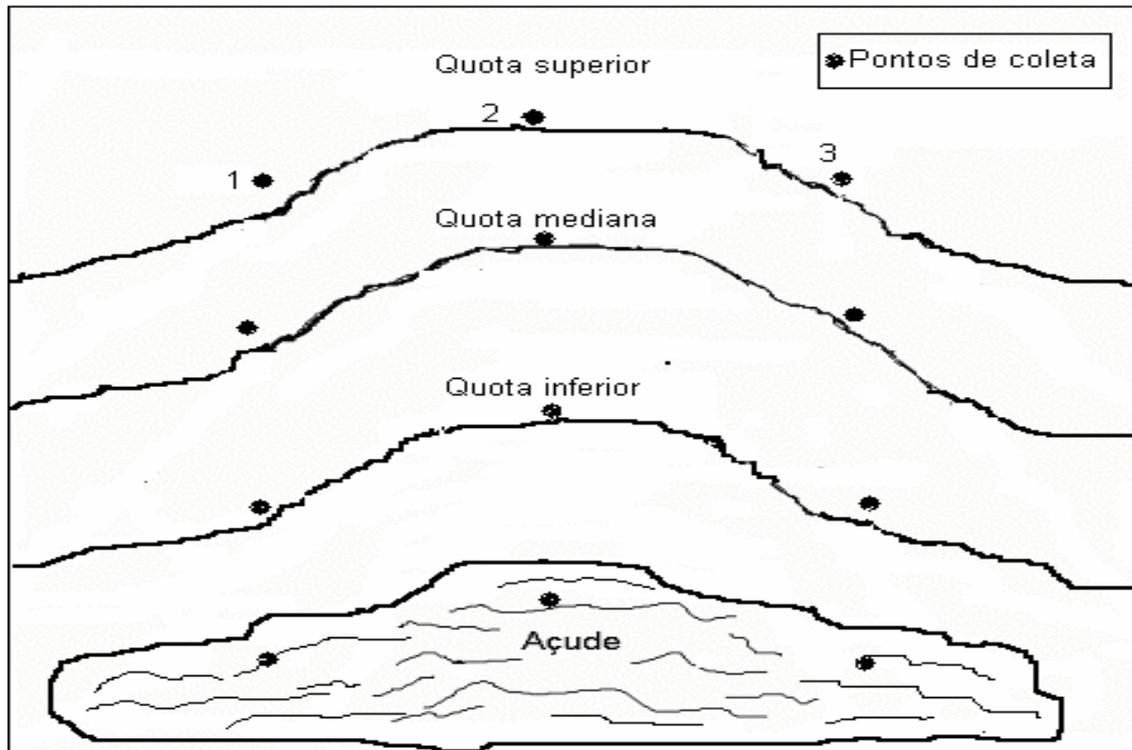


Figura 4. Representação esquemática da área de coleta (pivô 6) das amostras de palha, solo, água e sedimento da área de lavoura e água e sedimento do açude adjacente à área (1, 2 e 3: pontos de coleta em cada quota).

As amostras do açude foram coletadas em três pontos distintos, correspondendo às mesmas posições na linha vertical dos três pontos de coleta das quotas acima referidas.

Quatro dias após a colheita da cevada, o milho foi semeado e 18 dias após a semeadura foram aplicados os herbicidas ATZ e SIM mediante o uso de pulverizador de barras autopropelido, com volume de calda de 400 litros ha⁻¹ (Apêndice 4). As características e as doses dos herbicidas triazínicos aplicados na área sob o pivô 6 constam na Tabela 9.

Tabela 9. Características e doses de herbicidas triazínicos aplicadas na cultura de milho na safra 2004/2005 na área sob o pivô 6.

Nome comum	Nome comercial	Formulação	Composição	Dose aplicada
I. Atrazina	Gesaprim GrDA	GrDA ⁽¹⁾	880 g kg ⁻¹	0,5 kg p.c. ⁽³⁾ ha ⁻¹
II. Atrazina + simazina	Primatop SC	SC ⁽²⁾	250 + 250 g L ⁻¹	3,0 L p.c. ha ⁻¹

⁽¹⁾GrDA: Grânulos dispersíveis em água; ⁽²⁾SC: Suspensão concentrada; ⁽³⁾ p.c.: produto comercial

As coletas na safra de milho 2004/2005 foram realizadas de 15 de outubro de 2004 a 21 de abril de 2005, abrangendo amostras antes e após a aplicação dos herbicidas ATZ e SIM (Tabela 10).

Tabela 10. Épocas de coleta e material coletado em função do tempo de aplicação dos herbicidas ATZ e SIM.

Amostras	zero	1	3 ⁽¹⁾	5 ⁽²⁾	29	59	167
	----- daa ⁽³⁾ -----						
Solo	X	X	X	X	X	X	
Palha de cevada	X	X	X	X	X	X	X
Palha de milho							X
Coletores -sedimento			X	X			
-água			X	X			
Açude - sedimento	X		X	X	X	X	
- água	X		X	X	X	X	
Milho (grão)							X

⁽¹⁾ 1ª chuva; ⁽²⁾ 2ª chuva; ⁽³⁾ dias após aplicação

As quantidades de material coletado (massa de solo e de palha e volume de água do açude) foram determinadas com base em testes

preliminares realizados em amostras coletadas a campo em ano anterior à realização deste estudo (Kleinschmitt & Dick, 2004). O volume de água captado pelos coletores estava relacionado com a intensidade e o volume de chuva por unidade de tempo, não havendo limite mínimo para o volume. Entretanto, o volume máximo de coleta foi determinado pelo recipiente coletor utilizado (2 L). A quantidade de solo erodido que foi recolhido pelos coletores também dependeu da intensidade e do volume de chuva por unidade de tempo.

4.2.2.2. Procedimentos de coleta

Um dia após a colheita da cevada (tempo zero), foram coletadas ao acaso nove amostras de palha (produzida pela cevada + residual das culturas dos anos anteriores) em 1 m² de área para a determinação da quantidade acumulada sobre a superfície do solo. As áreas de 1 m² foram demarcadas com auxílio de estacas e barbante e as amostras de palha de cevada foram cortadas rente ao solo com auxílio de uma tesoura (Apêndice 5). A palha coletada em cada ponto foi acondicionada separadamente em sacos plásticos. No laboratório, a palha foi seca ao ar, pesada e a quantidade acumulada por hectare foi calculada.

As amostras de palha de cevada e de solo utilizadas para extração de ATZ e de SIM foram coletadas nas entrelinhas (50 cm) da cultura de milho. Em cada quota do terreno e em cada época de amostragem (Tabela 10), foram coletadas três amostras de aproximadamente 0,25 m² de palha de cevada cortadas rente ao solo com auxílio de uma tesoura. Nos mesmos locais de coleta da palha foram coletadas as amostras de solo. Amostras de solo da camada de 0-1 cm foram coletadas com o auxílio de uma pá de corte logo abaixo da camada de palha coletada (Apêndice 6). Esta amostra era composta de solo misturado a pequenos resíduos de palha e outros detritos. As amostras de solo de 1-5 cm e de 5-20 cm foram amostradas na seqüência do perfil, seguindo as recomendações do Manual de Descrição e Coleta de Solo no Campo (Lemos & Santos, 1996). As amostras de solo das camadas de 1-5 e 5-20 cm foram homogeneizadas em balde plástico e após foi retirada uma alíquota de 150 g que foi devidamente acondicionada para posteriores análises.

Para a coleta de água e sedimento transportados por escoamento superficial após a primeira e segunda chuva após aplicação dos herbicidas ATZ

e SIM foram instalados nove coletores, 24 horas após a aplicação dos herbicidas. Em cada quota do terreno foram colocados três coletores, localizados próximos aos pontos de coleta de palha e solo (Apêndice 7). Os coletores foram confeccionados conforme modelo proposto por FAO (1993), adaptado por Mello (2006). Cessada a primeira chuva as garrafas com a água coletada foram retiradas e substituídas por outras garrafas vazias para realizar a coleta de água da segunda chuva. O sedimento acumulado no interior dos coletores após cada chuva também foi coletado (Apêndice 8).

Em cada época de amostragem (Tabela 10), amostras de sedimento do açude foram coletadas a aproximadamente 3 metros da margem e a 60 cm abaixo da lâmina de água. A camada de sedimento coletada corresponde a aproximadamente 10 cm de profundidade, retirada com pá de corte. Foram coletadas três amostras em pontos distintos, correspondendo às mesmas posições na linha vertical dos três pontos de coleta das quotas superior, média e inferior.

Nos mesmos pontos de coleta de sedimento do açude e aproximadamente a 15 cm abaixo da lâmina de água foram coletadas amostras de água do açude, distribuídas em três garrafas PET de 2 litros.

4.2.3. Coletas na safra 2005/2006

4.2.2.1. Caracterização da área, aplicação dos herbicidas e épocas de coleta

Para o estudo realizado na safra de milho 2005/2006 foram selecionadas duas áreas cultivadas com milho sob plantio direto irrigadas por pivô central. A área sob o pivô 8 teve a soja como cultura de verão no ano anterior e aveia como cobertura de inverno. Na área sob pivô 2, o milho foi a cultura de verão no ano anterior, não havendo cobertura de inverno.

Na posição frontal da área sob pivô 8 onde foram realizadas as coletas da área de lavoura existe um açude com aproximadamente 0,9 ha de área, o qual recebe água e sedimento por escoamento superficial somente da área sob pivô 8. Na posição lateral dos pontos de coleta da área sob pivô 8, existe outro açude, com aproximadamente 0,6 ha, o qual recebe água e sedimento por escoamento superficial das áreas sob pivôs 8 e 2 (Apêndice 9). As coletas na área sob pivô 2 foram em posição frontal a este último açude

(Figura 5). Ambos açudes são separados das áreas cultivadas por 3 metros de estrada e 3 metros de vegetação rasteira nas margens.

Em cada área sob pivô foram coletadas três amostras na lavoura, a aproximadamente 50 m da estrada. A declividade dos pontos de coleta era de 38% no pivô 8 e de 40% no pivô 2. As amostras de água e de sedimento dos açudes foram coletadas em três pontos distintos, correspondendo às mesmas posições na linha vertical dos três pontos de coleta da área de lavoura (Figura 5).

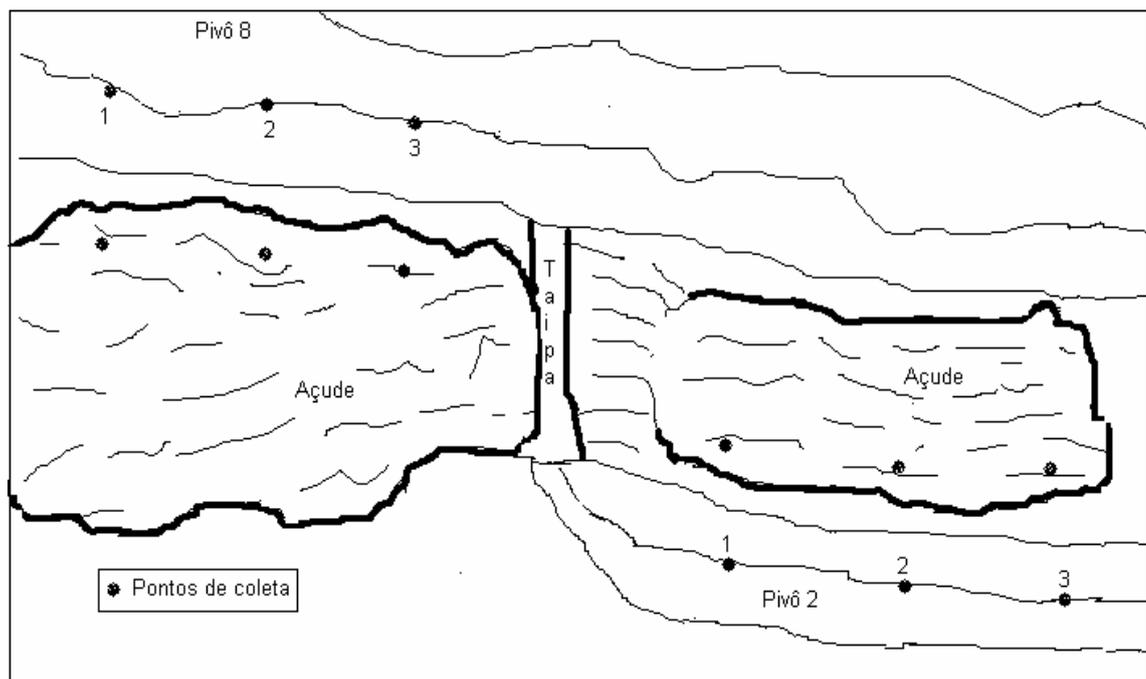


Figura 5. Representação esquemática das áreas de coleta (pivôs 2 e 8) das amostras de palha, solo, água e sedimento das áreas de lavoura e água e sedimento dos açudes adjacentes à áreas (1, 2 e 3: pontos de coleta em cada pivô).

Foram aplicados, nas áreas sob os pivôs 2 e 8, $2,0 \text{ kg p.c. ha}^{-1}$ de Gesaprim GrDA (características descritas na Tabela 9) trinta e três dias após a semeadura do milho.

As coletas da safra de milho 2005/2006 foram realizadas de 12 de setembro de 2005 a 21 de janeiro de 2006, abrangendo amostras antes e após a aplicação do herbicida ATZ (Tabela 11). O material coletado foi o mesmo nas áreas sob os dois pivôs, exceto palha de cobertura, coletada somente na área sob pivô 8.

Tabela 11. Épocas de coleta e material coletado em função do tempo de aplicação do herbicida ATZ.

Amostras	zero	1	11 (1ª chuva)	17 (2ª chuva)	67	130
	-----daa-----					
Solo	X	X	X	X	X	X
Palha de aveia*	X	X	X	X	X	
Palha de milho						X
Coletores - sedimento			X	X		
- água			X	X		
Açude - sedimento	X		X	X	X	X
- água	X		X	X	X	X
Milho (grão)						X

* Somente no pivô 8

As amostras de solo, de água e de sedimento das área sob pivôs 2 e 8 e as amostras de palha de aveia da área sob pivô 8 utilizadas para extração de ATZ foram amostradas conforme descrição anterior (Item 4.2.2.2). As amostras de solo neste estudo foram coletadas nas camadas 0-2,5 cm e 2,5-10 cm.

4.2.4. Acondicionamento e preparo das amostras

As amostras de palha, solo e sedimento dos coletores foram colocadas em sacos plásticos e as amostras de sedimento do açude foram colocadas em recipientes de plástico. As garrafas PET de 2 Litros contendo as amostras de água do açude e dos coletores foram envoltas em jornal para evitar eventual ação decompositora da luz. Todas as amostras foram devidamente etiquetadas e acondicionadas em caixas de isopor na temperatura de 14 °C para serem transportadas ao laboratório.

O processo de extração de ATZ e de SIM das amostras coletadas após 24 horas da aplicação dos herbicidas foi iniciado imediatamente após sua chegada no laboratório (aproximadamente 6 horas após coleta). As demais extrações foram realizadas conforme a disponibilidade de tempo e material, não excedendo a uma semana após a coleta e mantendo-se as amostras sob refrigeração (4 °C).

As amostras de palha de cada tempo de coleta foram cortadas até um tamanho de aproximadamente 1/2 centímetro e as amostras de solo foram destorroadas manualmente, ambos sem secagem prévia. As amostras de

sedimento do açude de cada coleta, assim como as amostras de sedimento dos coletores foram pesadas sem destorroamento e secagem prévios.

A determinação de umidade de cada amostra coletada (palha, solo e sedimento) foi realizada conforme Tedesco et al. (1995) a fim de poder-se expressar o resultado das análises posteriores em massa seca.

Amostras de solo e de sedimento foram encaminhadas ao Laboratório de Análise de Solos, Resíduos e outros Materiais da Faculdade de Agronomia da UFRGS para a determinação das principais características físico-químicas.

4.2.5. Extração e dessorção de atrazina e simazina das amostras de palha, solo e sedimento

Para a extração de ATZ e SIM, foram pesadas cerca de 30 a 40 g de palha, 50 a 55 g de solo, 80 a 100 g de sedimento do açude e 10 a 20 g de sedimento dos coletores. As amostras de palha, solo e sedimento foram agitadas com 100 ml de CaCl_2 0,01 mol L^{-1} durante 24 horas em agitador horizontal para extração do herbicida na forma fracamente ligada. Após agitação, a suspensão foi centrifugada (15 min, 3000 rpm), o sobrenadante foi filtrado em filtro de papel qualitativo e acondicionado em frascos escuros, sob refrigeração (4 °C). O resíduo sólido foi agitado por mais 24 horas com 100 mL de metanol grau HPLC para extração de ATZ e de SIM fortemente ligadas. A suspensão orgânica foi centrifugada, filtrada e devidamente acondicionada.

4.2.6. Preparo dos extratos para análise por cromatografia gasosa

As amostras de água do açude e dos coletores foram inicialmente filtradas em filtro de papel qualitativo para a retirada das impurezas sólidas mais grosseiras. As amostras filtradas de água dos coletores (0,5 L) e do açude (2,0 L) de cada tempo de coleta foram passadas nos cartuchos SPE (Bound Elut atrazine, VARIAN) a fim de concentrá-las a um volume final de 10 mL (Método descrito no item 3.2.4).

Os extratos em meio aquoso obtidos no processo de extração de ATZ e SIM da palha, do solo e do sedimento com CaCl_2 0,01 mol L^{-1} também foram concentrados a 10 mL em colunas SPE. Os extratos obtidos com metanol HPLC foram concentrados a 10 mL em rotaevaporador à temperatura

de 60 °C. Os extratos orgânicos da palha de cevada foram centrifugados novamente para separar a matéria orgânica co-extraída com metanol para posterior análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e de ^{13}C .

Após concentração, os extratos orgânicos foram passados em colunas de sulfato de sódio anidro para retirar resquícios de água. Os extratos foram novamente acondicionados em frascos escuros e sob refrigeração a 4 °C, até análise cromatográfica.

4.2.7. Identificação e quantificação dos herbicidas atrazina, simazina e de metabólitos

O equipamento utilizado para detecção e quantificação de ATZ, SIM e metabólitos foi um cromatógrafo em fase gasosa Shimadzu GC 17A, equipado com injetor split/splitless, detector de ionização de chama (FID) e coluna capilar SPB-5 [poly(5%diphenyl-95%dimethylsiloxane)], 30m x 0,25mm e 0,25 μm . As condições de análise estão descritas no item 3.2.4. Cada amostra foi injetada duas vezes e no caso de divergência dos resultados, uma terceira injeção foi realizada.

As quantidades dos herbicidas foram determinadas por comparação das áreas dos picos das amostras com uma curva de calibração para ATZ e SIM. A curva de calibração foi obtida a partir de 10 soluções de concentração conhecida no intervalo entre 0 a 30 mg L^{-1} (Apêndice 1). Uma relação linear entre estas concentrações e a área do pico cromatográfico foi obtida ($R = 0,99$). O limite de detecção foi de 0,03 mg de ATZ ou SIM.

4.2.8. Caracterização química da palha

A composição elementar da palha foi determinada por combustão seca (Perkin Elmer, 2400) e o teor de P total foi determinado por digestão nítrico/perclórica (Tedesco et al., 1995).

Os espectros de infra-vermelho (FTIR) foram obtidos em pastilhas de KBr (Shimadzu 830FTIR) e o índice de aromaticidade ($I_{\text{C}=\text{C}}/I_{\text{C}-\text{H}}$) (Chefetz et al., 1996) foi calculado a partir da razão da intensidade das estruturas aromáticas em relação às estruturas alifáticas. Adicionalmente calculou-se a razão entre as intensidades das estruturas alifáticas em relação às estruturas silicatadas ($I_{\text{C}-\text{H}}/I_{\text{Si}-\text{O}}$), que informa sobre a proporção relativa da fase inorgânica.

Os espectros de ^1H RMN e ^{13}C RMN da matéria orgânica co-extraída com metanol da palha de cevada foram obtidos em meio líquido utilizando clorofórmio deuterado como solvente. O aparelho utilizado foi o INOVA-300. As condições experimentais empregadas na obtenção dos espectros de ^1H RMN foram frequência de 300 MHz, 64-256 scans e tempo de repetição de pulso de 1,3 s. Para os espectros de ^{13}C RMN utilizou-se frequência de 75 MHz, 26.000-32.000 scans e tempo de repetição de pulso de 1,1 s. A abundância relativa dos grupos funcionais foi calculada em função da área total dos espectros excluindo o pico do solvente e suas atribuições foram feitas segundo Dick et al. (1999).

4.2.9. Análise estatística

Os resultados das variáveis estudadas foram analisados como um delineamento em blocos casualizados. As médias foram comparadas pelo teste de Tukey, ao nível de significância de 5%.

4.3. Resultados e discussão

4.3.1. Estudo 2004/2005: área com elevada densidade de cobertura

4.3.1.1. Condições climáticas e cobertura do solo da área experimental

No Planalto do Estado do Rio Grande do Sul no ano de 2004 a cultura de milho em áreas agrícolas não irrigadas foi negativamente afetada pela baixa frequência de chuvas (Figura 6a, 6b, 6c e 6d) na época de semeadura do milho (outubro/2004) até o período de enchimento do grão (janeiro/2005). No entanto a área em estudo foi pouco afetada pela seca, por ser uma área irrigada. Em adição à irrigação, a área encontra-se sob sistema plantio direto, o qual mantém os 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 temperatura mínima do ar foi de 13 °C em outubro e a máxima foi de 28 °C no mês de janeiro.

Na época da semeadura do milho (19/10/2004) o solo encontrava-se bastante úmido, tendo em vista que ocorreram chuvas de 66,6 e 40,4 mm dia⁻¹ aos 7 e 4 dias anteriores à semeadura, respectivamente (Figura 6a). Isto dificultou o tráfego de máquinas na lavoura, possivelmente pode ter provocado

a compactação do solo, e a formação de sulcos que facilitam o escoamento superficial da água.

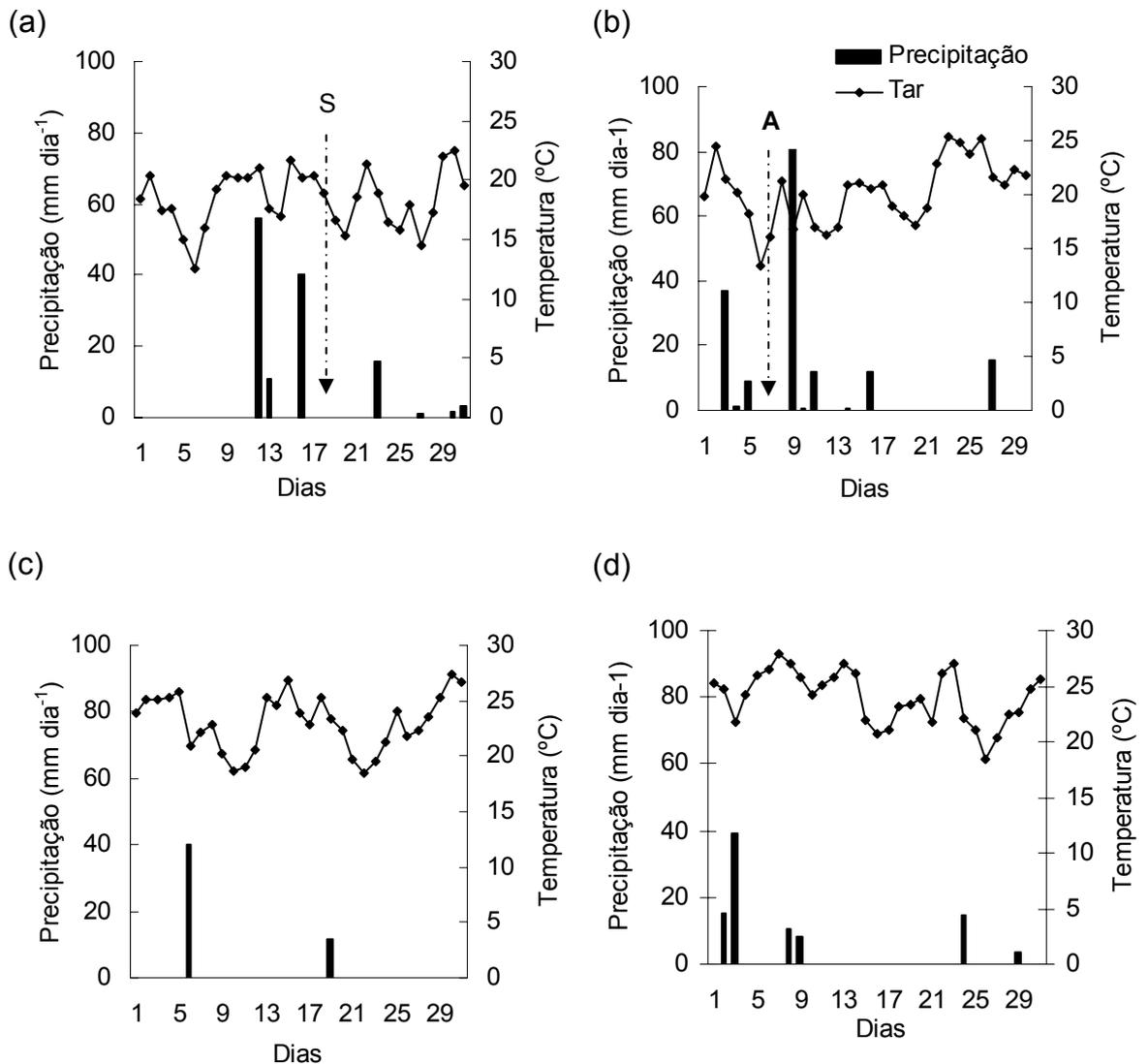


Figura 6. Precipitação pluviométrica e temperatura do ar (Tar) e na área em estudo nos meses de outubro (a), novembro (b), dezembro (c) de 2004 e janeiro (d) de 2005. As setas na vertical nas figuras 6a e 6b indicam o dia da semeadura do milho (S) e o de aplicação dos herbicidas (A) na área em estudo. Dados obtidos do programa IRRIGA da UFSM.

A quantidade média de palha (cevada + resteva de milho do ano anterior) recobrando o solo na época da aplicação dos herbicidas ATZ e SIM na cultura do milho (06/11/2004) foi de 4,9 t ha⁻¹ (Tabela 12). Valores superiores (6,8 t ha⁻¹) de massa seca foram observados por Wisniewski & Holtz (1997) na rotação de cultura aveia-preta/milho sob plantio direto em Latossolo Vermelho-Escuro no Estado do Paraná. Valores inferiores (2,2 t ha⁻¹) foram obtidos por

Zanatta (2006) na rotação de cultura aveia/milho sob plantio direto em Argissolo Vermelho nos anos de 1999-2004. Devido à densidade de cobertura de palha de cevada na área de estudo, os herbicidas aplicados incidiram principalmente sobre a palha que recobria o solo. O solo estava úmido (chuva acumulada de 47 mm dia⁻¹ três dias anteriores à aplicação), o que é desejável, pois evita que os herbicidas sejam fortemente retidos ao solo seco (Compêndio de Defensivos Agrícolas, 1999).

Tabela 12. Massa seca de palha de cevada coletada em 9 pontos de 1m² na área em estudo antes da aplicação dos herbicidas.

Pontos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Média	Sd
Massa (g)	434,5	626	615	384	327,5	374	500	465,5	677	489	124,5

Aos três e cinco dias após aplicação dos herbicidas (daa) ocorreram chuvas de 90,40 e 11,80 mm dia⁻¹, respectivamente (Figura 6b). 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 infestantes (Compêndio de Defensivos Agrícolas, 1999).

4.3.1.2. Atrazina e simazina no solo

Os teores de matéria orgânica e de argila do solo apresentaram variações em profundidade, porém tendem a ser homogêneos nas diferentes quotas amostradas. Conforme esperado, o teor de matéria orgânica decresce e o de argila aumenta em profundidade, respectivamente (Tabela 13). As demais características químicas das amostras de solo coletadas em três diferentes quotas do terreno e em três profundidades constam no Apêndice 10.

Tabela 13. Teores de argila e de matéria orgânica (M.O.) das amostras de solo coletadas nas camadas 0-1, 1-5 e 5-20 cm em três diferentes quotas do terreno sob pivô 6 (tempo zero, outubro de 2004).

Determinações	Quotas do terreno e camadas de solo (cm)								
	QS			QM			QI		
	0-1	1-5	5-20	0-1	1-5	5-20	0-1	1-5	5-20
Argila (%)	27	28	42	32	30	47	25	40	51
M.O. (%)	5,2	4,2	2,7	4,1	4,0	2,6	5,3	4,0	2,7

Utilizando como extrator a solução de CaCl_2 $0,01\text{mol L}^{-1}$ não foi possível detectar ATZ e SIM nas amostras de solo coletadas nas diferentes quotas do terreno e em diferentes tempos de aplicação dos herbicidas.

Empregando-se um extrator mais forte (metanol) as quantidades dos herbicidas ATZ (Tabela 14) e SIM (Tabela 15) dessorvidas foram muito baixas e na maioria das amostras encontravam-se abaixo do limite de detecção do aparelho utilizado ($0,03\text{ mg ATZ/SIM}$).

Tabela 14. Média das concentrações de ATZ (mg kg^{-1} solo seco) extraídas com metanol ($\text{ATZ}_{\text{forte}}$) das amostras de solo coletadas nas diferentes quotas do terreno e em diferentes tempos após aplicação do herbicida ATZ.

Tempo (daa)	Quotas do terreno e camada de solo (cm)								
	QS			QM			QI		
	0-1	1-5	5-20	0-1	1-5	5-20	0-1	1-5	5-20
Zero	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld
01	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	0,68	<ld	<ld
03 (1ª chuva)	0,53	<ld	<ld	0,55	0,55	<ld	0,57	<ld	<ld
05 (2ª chuva)	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	0,65	<ld	<ld
29	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	0,43	<ld	<ld
59	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld

ld: limite de detecção

O fato de no tempo zero não ser detectada a presença de ATZ ou de SIM dessorvida com metanol em nenhuma das amostras de solo (Tabelas 14 e 15), indica que não houve persistência destes herbicidas aplicados na cultura de milho do ano anterior, ou que os mesmos podem estar na forma de resíduo ligado, não sendo extraíveis do solo.

A presença de $\text{ATZ}_{\text{forte}}$ (extraída com metanol) foi detectada na camada 0-1 cm da QI ao 1 daa, nas amostras 0-1 cm das três quotas e na amostra de 1-5 cm da QM após a 1ª chuva (3 daa), na amostra 0-1 cm da QI aos 5 (2ª chuva) e 29 daa. As quantidades dessorvidas neste estudo foram inferiores ($\leq 0,68\text{ mg kg}^{-1}$ solo seco) à quantidade dessorvida no estudo de 2003 (capítulo 3, item 3.3.3) ($0,94\text{ mg kg}^{-1}$ solo seco). A justificativa para este resultado são as diferentes doses de ATZ aplicadas: no ano de 2003 a

aplicação foi de 2,5 kg ATZ ha⁻¹ e no ano que foi realizado este estudo foi de 1,20 kg ATZ ha⁻¹.

Tabela 15. Média das concentrações de SIM (mg kg⁻¹ solo seco) extraídas com metanol (SIM_{forte}) das amostras de solo coletadas nas diferentes quotas do terreno e em diferentes tempos após aplicação do herbicida SIM.

Tempo (daa)	Quotas do terreno e camada de solo (cm)								
	QS			QM			QI		
	0-1	1-5	5-20	0-1	1-5	5-20	0-1	1-5	5-20
Zero	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld
01	0,92	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	0,83	<ld	<ld
03 (1ª chuva)	0,87	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld
05 (2ª chuva)	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	0,98	<ld	<ld
29	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld
59	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld

ld: limite de detecção

De modo similar à ATZ, a SIM_{forte} foi detectada somente em algumas amostras da camada 0-1 cm. No 1º daa a SIM_{forte} foi detectada na QS e QI, após a 1ª chuva (3 daa) na QS e após 2ª chuva (5 daa) na QI.

As quantidades de ATZ e de SIM dessorvidas foram inferiores ao limite permitido (1,0 mg de ATZ Kg⁻¹ de solo) nos países da Europa e Estados Unidos (Struthers et al., 1998). O Brasil ainda não possui uma legislação sobre os limites permitidos para estes compostos no solo, portanto foram utilizados os parâmetros de outros países. Embora só se tenha o limite permitido para a ATZ, o mesmo será adotado neste estudo para a SIM uma vez que ambas são muito semelhantes quimicamente.

As baixas quantidades de ATZ_{forte} e SIM_{forte} na camada 0-1 cm ou a não detecção nas camadas mais profundas nas amostras de solo provavelmente estão relacionadas com a grande quantidade de palha de cevada (4,89 t. ha⁻¹) sobre a superfície do solo no momento da aplicação dos herbicidas, impedindo que os mesmos alcançassem o solo. A intensidade de chuva de 90,40 mm dia⁻¹ aos 3 daa também não provocou a lixiviação dos mesmos para o solo. De acordo com Stearman & Well (1997) a presença de resíduos vegetais aumenta o tempo de permanência dos herbicidas na

superfície do solo e reduz as perdas por lixiviação, entretanto a baixa sorção dos herbicidas à palha pode aumentar as perdas por escoamento superficial (Gaynor et al., 1995).

O impedimento de acesso ao solo dos herbicidas pela palha, comprovado pelos resultados de dessorção (Ítems 4.3.1.4 e 4.3.1.5) foi observado visualmente no campo, onde o efeito dos herbicidas ATZ e SIM não foi o esperado, uma vez que somente as ervas daninhas que já haviam germinado foram eliminadas. As sementes das ervas daninhas no interior do solo não foram atingidas e houve uma germinação pronunciada das mesmas após a aplicação dos herbicidas ATZ e SIM. Este fato fez com que o produtor fizesse a aplicação de um herbicida de pós-emergência (Equiplus), do grupo químico sulfoniluréia para conter a infestação das plantas daninhas na lavoura de milho.

Em nenhuma das amostras de solo analisadas ao longo do tempo deste trabalho foram identificados metabólitos da ATZ.

4.3.1.3. Composição química da palha

Os teores médios de carbono (C) da palha de cevada variaram de 39 a 44% e os de nitrogênio (N) de 0,4 a 1,1% ao longo de 167 daa (Tabela 16). O teor de H não variou pronunciadamente ao longo do tempo, mantendo-se em torno dos 6%. O teor de P mais elevado no tempo zero (0,170%) tendeu a decrescer com o tempo.

A relação C/N da palha de cevada diminuiu do 1º (110:1) ao 5 daa (36:1). Aos 29 daa aumentou novamente (110:1) e decresceu gradativamente até os 167 daa (42:1). A relação C/P aumentou do tempo zero (224:1) até o 5º daa (557:1) e após este período decresceu lentamente.

A decomposição mais intensiva da palha de cevada antes e após o 5º daa, que coincide com a 2ª chuva, pode ser inferida pelo valor máximo da razão C/P e pelo mínimo da razão C/N, determinados na amostra coletada nesta data (Figura 7). Posteriormente, devido a condições climáticas mais amenas a decomposição da palha sofre uma desaceleração. Conseqüentemente, a liberação preferencial de P, seguida da de C em menor intensidade, decrescem e as razões C/P e C/N tendem a um valor constante.

Tabela 16. Teores de C, H, N e P da palha de cevada durante o ciclo do milho (2004/2005) e da palha de milho 1 e 30 dias após colheita (dac).

Tempo (daa)	-----%-----					
	C	H	N	P	C/N	C/P
Palha de cevada						
0	41,41	5,93	0,65	0,170	64	244
1	44,15	5,81	0,40	0,120	110	368
3	39,86	5,55	0,56	0,084	71	475
5	38,97	5,52	1,08	0,070	36	557
29	43,08	5,55	0,43	0,082	100	525
59	43,20	5,90	0,49	0,093	88	465
167	41,50	5,62	0,99	0,093	42	446
Palha de milho						
1 dac	41,25	5,82	0,44	0,081	94	516
30 dac	44,53	6,21	0,81	0,081	55	550

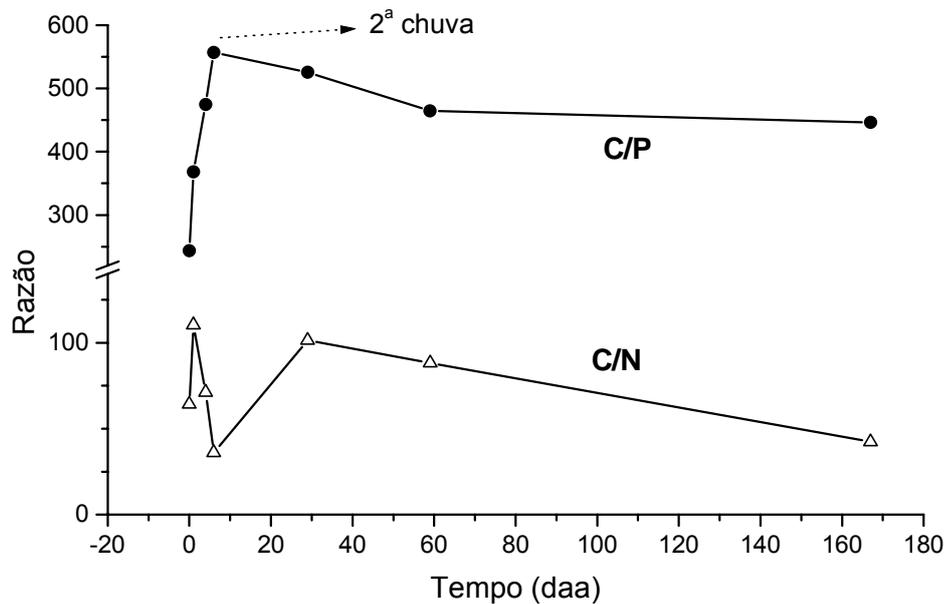


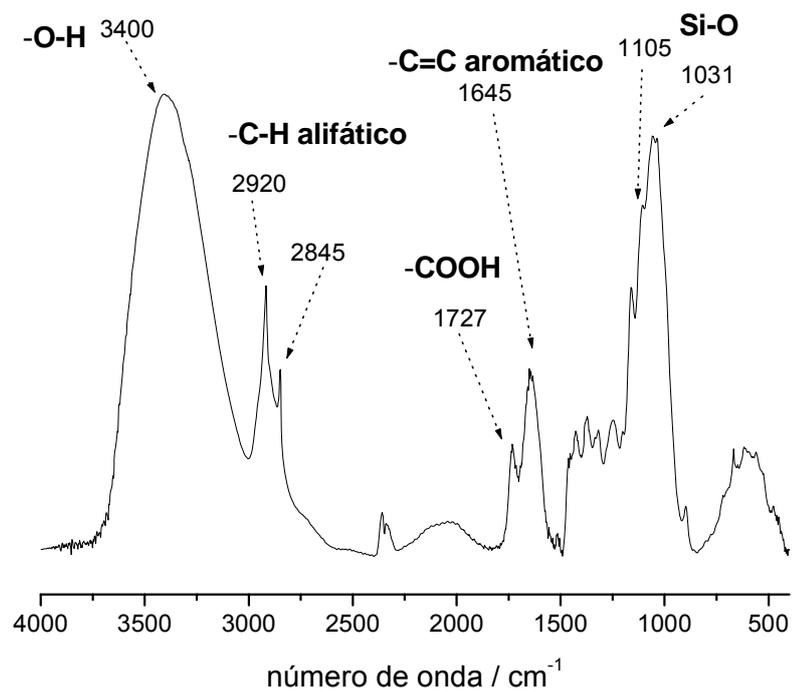
Figura 7. Relação das razões C/P e C/N determinados na palha de cevada.

Comparando os teores de N da palha de milho coletada no 1 dac, com a coletada aos 30 dac, observa-se que o teor de N de 0,44 na amostra recentemente colhida (1 dac) é praticamente a metade do observado na amostra dos 30 dac (0,81), resultando em uma menor relação C/N aos 30 dac. Estes dados indicam que houve decomposição da palha de milho neste

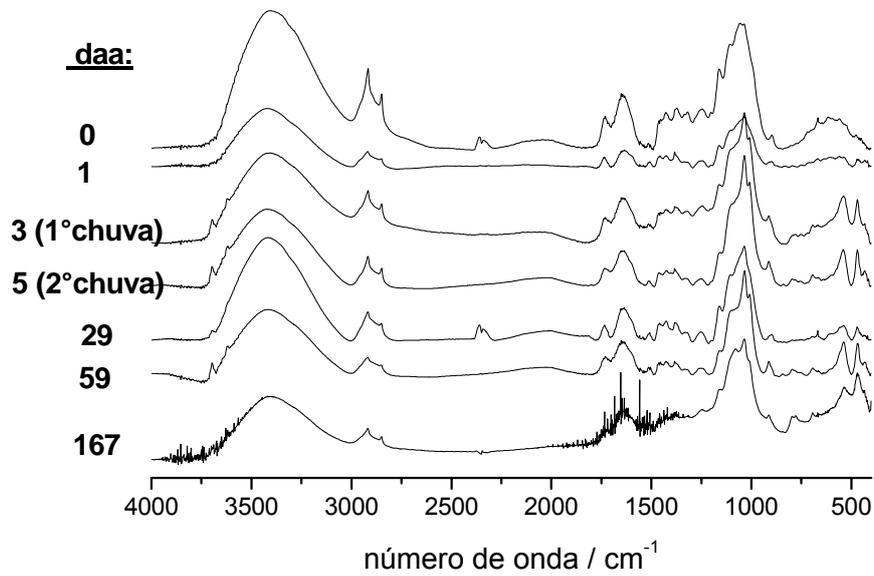
intervalo. Os valores da razão C/P da palha de milho pouco variaram ao longo de 30 dac e são comparáveis aos valores da palha de cevada obtidos em 5 daa, que corresponde a 30 dac (Tabela 16). Wisniewski & Holtz (1997) encontraram valores similares nas relações C/N (47:1) e C/P (443:1) na palha de milho 40 dias após colheita.

Os principais grupos funcionais existentes na palha estão identificados na Figura 8a (Dick et al., 2006).

(a)



(b)



(c)

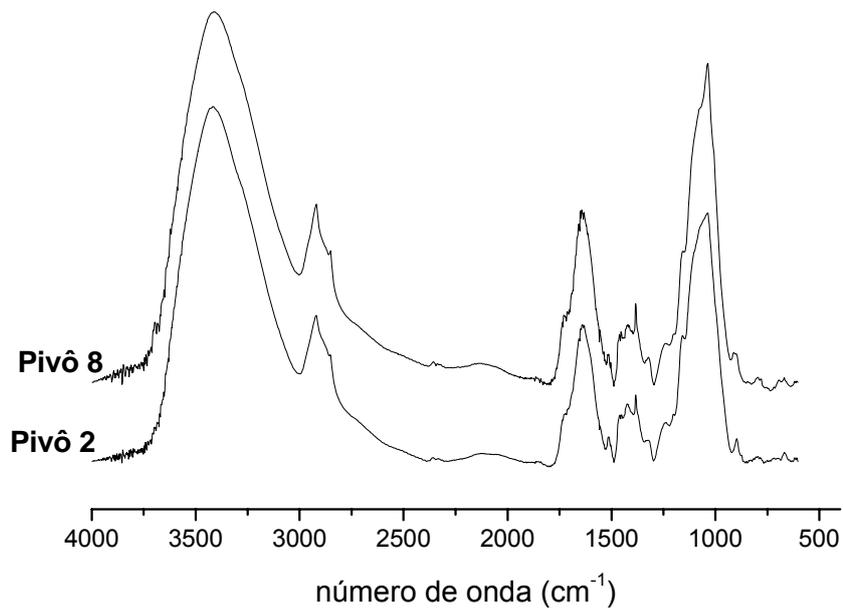


Figura 8. Espectro de FTIR da palha de cevada (0 daa) e atribuições das bandas (a), espectros de FTIR da palha de cevada coletada em diferentes tempos (b) e espectros de FTIR da palha de milho sob pivôs 2 e 8 coletada 1 dac (c).

A decomposição da palha, do ponto de vista estrutural pode ser acompanhada pelos índices de FTIR (Figura 9).

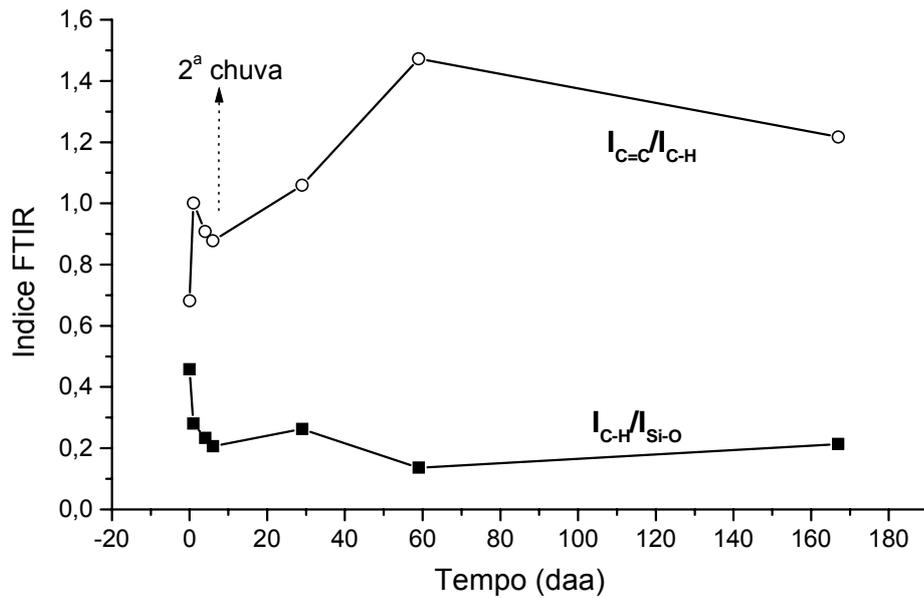


Figura 9. Relação dos índices $I_{C=C}/I_{C-H}$ e I_{C-H}/I_{Si-O} determinados na palha de cevada por FTIR.

O índice $I_{C=C}/I_{C-H}$ da palha de cevada aumentou a partir do 5º dia (Figura 9), indicando que ocorreu decomposição preferencial de estruturas alifáticas e decorrente enriquecimento relativo de estruturas aromáticas. O índice I_{C-H}/I_{Si-O} da palha de cevada diminuiu até o 5º dia (Figura 9), indicando que ocorreu enriquecimento relativo de estruturas silicatadas e decomposição preferencial de estruturas alifáticas. Estes resultados estão de acordo com os obtidos com as razões C/N e C/P, e indicam que entre a 1ª e a 2ª chuva ocorreu decomposição intensa da palha de cevada devido a elevada precipitação ao 3º daa. Já o índice $I_{C=C}/I_{C-H}$ da palha de milho (2,1) foi superior aos valores observados para a palha de cevada ao longo de toda a amostragem (Figura 9), indicando uma maior recalcitrância deste resíduo, provavelmente devido à maior proporção de material lignificado (colmos e sabugos). No monitoramento da decomposição da palha de milho em experimento de incubação ao longo de 52 semanas, foi observado uma diminuição gradativa da banda de absorção de grupamentos alifáticos em 2920 e 2850 cm^{-1} (Spaccini et al., 2001).

Os espectros de ^1H RMN da matéria orgânica co-extraída com metanol das amostras de palha de cevada ao longo do tempo mostraram as

mesmas características e diferiram somente na intensidade dos picos (Tabela 17). O mesmo comportamento foi observado nos espectros de ^{13}C RMN.

A matéria orgânica co-extraída apresentou caráter predominantemente alifático, indicado pelas maiores abundâncias relativas de CHn-H ou CHn-C (43 a 73%, Tabela 17) e de C Alquil (78 a 92%, Tabela 18).

Tabela 17. Atribuições químicas das regiões do espectro de ^1H RMN e suas relativas abundâncias obtidos da matéria orgânica co-extraída com metanol das amostras de palha de cevada em função do tempo de aplicação dos herbicidas (daa).

Tempo	CHn-H ou CHn-C (0 -1.6 ppm)	CHn-AR ou CHn-CO (1.6 – 3 ppm)	CHn-O (3.3 – 4.5 ppm)
1 daa	43,3%	4,3%	52,4%
5 daa	70,6%	6,3%	23,1%
29 daa	72,9%	5,9%	21,2%

As abundâncias relativas de estruturas H-alifáticas e H-aromáticas aumentaram ao longo do tempo e ocorreu diminuição de H-carboidrato (Tabela 17). Este comportamento é um indicativo de que a matéria orgânica mais lábil foi preferencialmente consumida pelos microrganismos.

A diminuição de 12% para 2% de C O-alquil aos 5 daa pode estar relacionado com os eventos de chuva que ocorreram aos 3 e 5 daa. Com o aumento da umidade da palha, o ataque dos microrganismos às estruturas oxigenadas foi facilitado, provocando uma decomposição mais acelerada da palha nesta data. Este comportamento também foi observado nos índices de FTIR (Figura 9) e nas relações C/N e C/P (Figura 7), já discutidos anteriormente.

Tabela 18. Atribuições químicas das regiões do espectro de ^{13}C RMN e suas relativas abundâncias obtidos da matéria orgânica co-extraída com metanol das amostras de palha de cevada em função do tempo de aplicação dos herbicidas (daa).

Tempo	C Alquil (-10 – 45 ppm)	C O-alquil (45 – 110 ppm)	C Aromático (110 - 160 ppm)	C Carbonila (160 – 220 ppm)
1 daa	78%	12%	8%	2%
5 daa	92%	2%	6%	0%
29 daa	87%	4%	9%	0%

4.3.1.4. Atrazina na palha de cevada

a) Atrazina na palha de cevada ao longo do declive

Até os 59 dias após a aplicação do herbicida (daa) a ATZ fracamente ligada (ATZ_{fracca}) foi detectada nas amostras de palha de cevada das três quotas do terreno (Figura 10). Aos 167 daa a concentração de ATZ_{fracca} ficou abaixo do limite de detecção do aparelho utilizado ($< 0,03$ mg de ATZ).

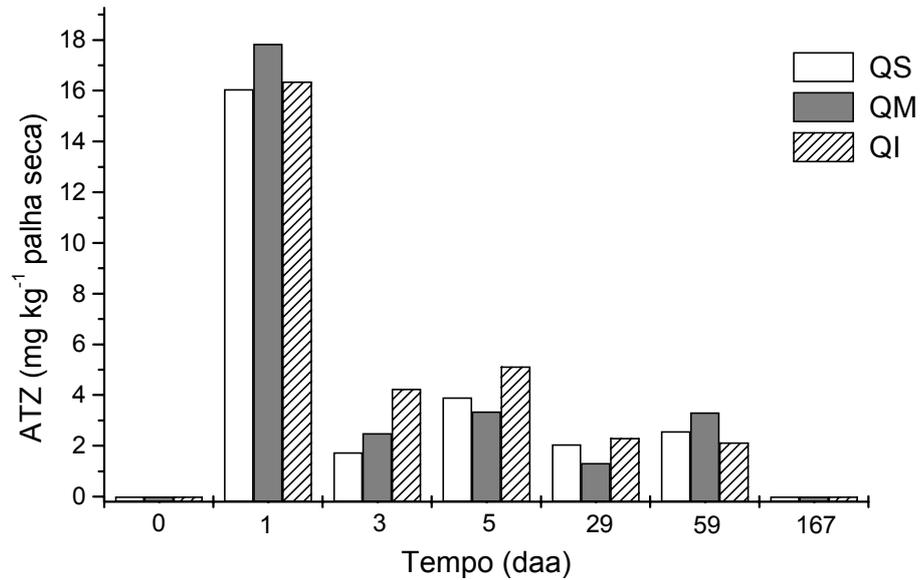
A análise de variância dos dados de concentração de ATZ e a comparação das médias das quotas pelo teste de Tukey com nível de significância de 5% indicaram que não houve um comportamento diferenciado entre quotas num dado tempo, exceto para as amostras 1 daa extraídas com metanol. Os elevados valores de coeficiente de variação ($\leq 22\%$) de várias coletas possivelmente foram os responsáveis pela não diferenciação entre quotas.

Um dos fatores responsáveis pelos elevados valores de coeficiente de variação pode ser a forma de aplicação não homogênea do herbicida. Se na aplicação o jato da barra de pulverização se sobrepuser à área já pulverizada ou se no momento da pulverização a intensidade do vento for forte o suficiente para deslocar os jatos de pulverização, pode ocorrer uma distribuição não uniforme do herbicida. O outro fator pode estar relacionado à distribuição heterogênea da palha de cevada na lavoura (Tabela 12). Em áreas mais ralas, o herbicida entra em contato com toda a massa de palha de cobertura. Em pontos onde a palha é mais densa, o herbicida só entra em contato com a fração que está na superfície e a massa de palha que está abaixo na mesma área de cobertura não recebe ou recebe muito pouco herbicida. Ao realizar-se a coleta toda a massa de palha sobre o solo é amostrada e conseqüentemente a quantidade de herbicida dessorvida da mesma é menor.

As concentrações de ATZ_{fracca} extraída da palha de cevada 1 daa são similares nas três quotas do terreno (Figura 10a). Após a 1ª chuva, que ocorreu aos 3 daa, a concentração de ATZ_{fracca} tende a aumentar ao longo do declive, sugerindo que a ATZ_{fracca} foi transportada da QS para a QI. Considerando uma chuva com intensidade de $90,40 \text{ mm dia}^{-1}$ (Figura 6b) e a variação de declividade do terreno de 8, 20 e 23%, correspondendo às quotas superior (QS), média (QM) e inferior (QI), respectivamente, este comportamento não é surpreendente. Após a 2ª chuva esta tendência também é observada,

entretanto a chuva de menor intensidade ($11,80 \text{ mm dia}^{-1}$) não provocou um efeito tão evidente. Aos 29 daa e aos 59 daa a concentração de $\text{ATZ}_{\text{fraca}}$ tende a variar em torno de um mesmo valor nas três quotas.

(a)



(b)

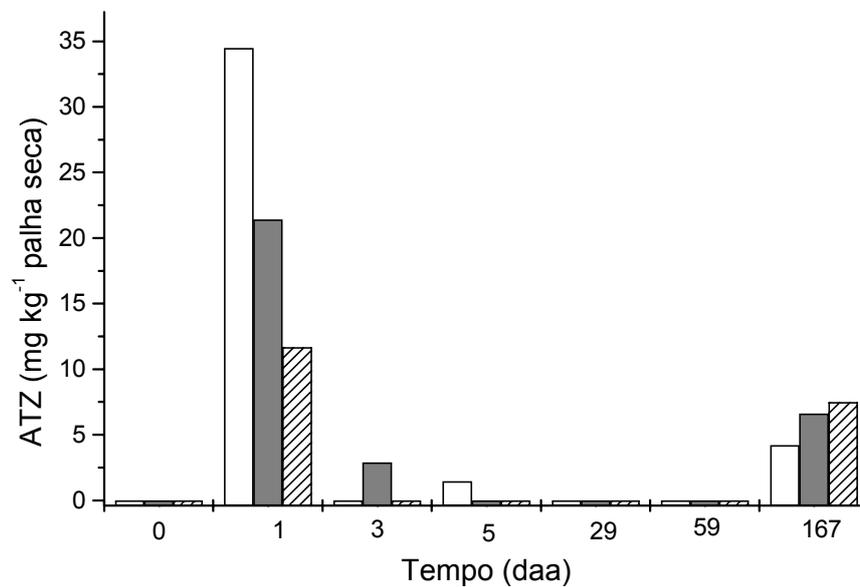


Figura 10. Média das concentrações de ATZ extraídas com CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{ATZ}_{\text{fraca}}$) (a) e com metanol ($\text{ATZ}_{\text{forte}}$) (b) das amostras de palha de cevada coletadas nas diferentes quotas do terreno (QS, QM, QI) e em diferentes tempos após aplicação do herbicida ATZ.

Após 1 dia da aplicação a concentração de ATZ fortemente retida (ATZ_{forte}) decresceu ao longo do declive (Figura 10b). Aos três e cinco daa (1ª e 2ª chuva) a ATZ_{forte} foi detectada apenas nas amostras de palha de cevada da QM e da QS, respectivamente, enquanto que aos 29 e 59 daa a ATZ_{forte} ficou abaixo do limite de detecção do aparelho utilizado ($< 0,03$ mg de ATZ). Aos 167 daa as concentrações da ATZ_{forte} aumentam em todas as quotas e ao longo do declive, indicando ter ocorrido uma liberação do resíduo ligado para esta forma fortemente retida.

b) Atrazina na palha de cevada ao longo do tempo

Os teores médios de ATZ_{fraca} e de ATZ_{forte} na palha de cevada na média das 3 quotas (QS, QM e QI) decresceram ao longo do tempo (Tabela 19). Para ambas as formas de ATZ os teores extraídos no 1º daa foram elevados e se diferenciam estatisticamente dos demais tempos. A maior diferença é observada entre o 1º daa e o 3º daa (1ª chuva), onde a concentração de ATZ_{fraca} passa de 16,75 para 2,83 mg ATZ kg⁻¹ palha seca e a concentração de ATZ_{forte} passa de 22,5 para 0,96 mg ATZ kg⁻¹ palha seca. Esta diminuição da concentração de ATZ, principalmente após a 1ª chuva (90,40 mm dia⁻¹), pode estar relacionada com o seu deslocamento da palha para o solo ou para a água do escoamento superficial. A ATZ foi detectada em algumas amostras de solo da camada 0-1 cm após as chuvas (Tabela 14), indicando que parte dos herbicidas foram deslocados da palha de cevada para o solo. A água do escoamento superficial é captada em um açude adjacente à área de cultivo. Esta hipótese será avaliada posteriormente na análise dos dados referentes à água.

As concentrações de ATZ_{forte} foram superiores às de ATZ lábil (ATZ_{fraca}) no 1º e no 167º daa (Tabela 10). Após a 1ª chuva e até os 59 dias a quantidade de ATZ_{fraca} foi superior à ATZ_{forte} (Tabela 19).

A baixa concentração de ATZ_{fraca} aos 167 daa sugere uma provável mineralização deste herbicida e não uma transformação em metabólitos uma vez que os mesmos não foram detectados na palha de cevada ao longo do tempo. Em contrapartida, o aumento da concentração de ATZ_{forte} aos 167 daa pode ser um indicativo de remobilização da ATZ que estava na forma de resíduo ligado. A decomposição da palha e conseqüentemente a mudança na

sua composição química (Figuras 7 e 9) pode ter influenciado este comportamento.

Tabela 19. Teores médios de ATZ (mg ATZ kg^{-1} palha seca) extraída da palha de cevada com solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{ATZ}_{\text{fraca}}$) e com metanol ($\text{ATZ}_{\text{forte}}$) e proporção de ATZ extraída da palha de cevada em relação ao total aplicado, em função do tempo de aplicação do herbicida.

Tempo (daa)	$\text{ATZ}_{\text{fraca}}$		$\text{ATZ}_{\text{forte}}$		Proporção de $\text{ATZ}_{\text{fraca}}$ + $\text{ATZ}_{\text{forte}}$ (%)
	----- mg ATZ kg^{-1} palha seca -----				
1	16,75	Ba	22,52	Aa	16,2
3 (1ª chuva)	2,83	Ab	0,96	Abc	1,6
5 (2ª chuva)	4,13	Ab	0,48	Bbc	1,9
29	1,90	Abc	< 0,3	Bc	0,8
59	2,67	Ab	< 0,3	Bc	1,1
167	< 0,3	Bc	6,09	Ab	2,5

Médias seguidas por letras distintas diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5%. Letras maiúsculas comparam diferentes formas de ATZ no mesmo tempo, nas colunas. Letras minúsculas comparam a mesma forma de ATZ em diferentes tempos, nas linhas.

Para fins de avaliação de possível contaminação ambiental é imprescindível a estimativa da quantidade total de ATZ extraível ($\text{ATZ}_{\text{fraca}}$ + $\text{ATZ}_{\text{forte}}$) no compartimento ambiental avaliado. O teor total de ATZ extraída diferiu relevantemente somente na extração ao 1º daa em relação aos demais tempos de extração (Figura 11). Comparando-se as concentrações de ATZ total dessorvidas no 1º ($39 \text{ mg ATZ kg}^{-1}$ palha seca) e no 3º daa ($3,8 \text{ mg ATZ kg}^{-1}$ palha seca) constata-se que a concentração média diminuiu aproximadamente 10 vezes, mantendo-se praticamente constante até o final do experimento. Entretanto estas concentrações ainda são superiores ao limite permitido para o solo ($1,0 \text{ mg kg}^{-1}$) nos países da Europa e Estados Unidos (Struthers et al., 1998). Como não há limites permitidos para resíduos de cobertura este valor foi adotado como referência também para a palha.

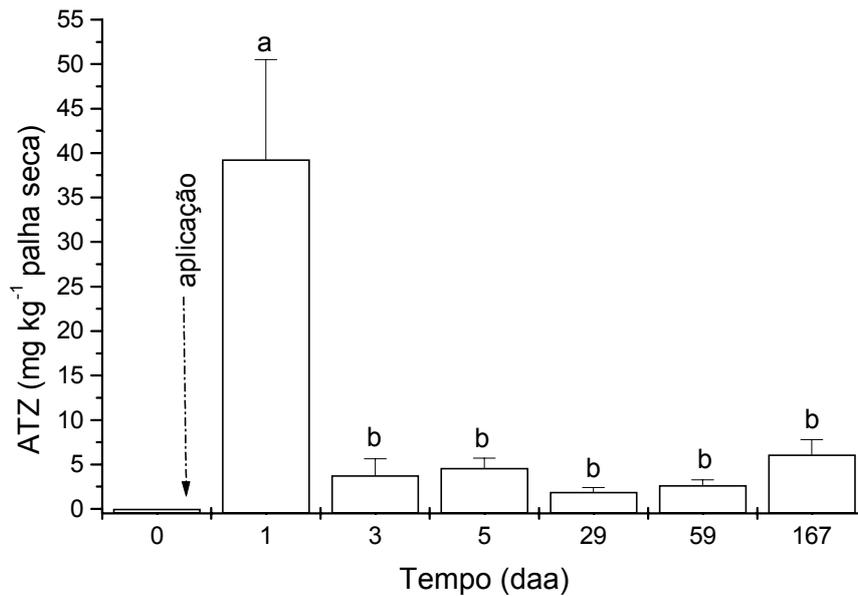


Figura 11. Média da extração total de ATZ das amostras de palha de cevada coletadas antes e após a aplicação do herbicida ATZ. Médias seguidas por letras distintas diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5%.

Em nenhuma das amostras de palha analisadas ao longo do tempo deste trabalho (167 daa) foram identificados metabólitos da ATZ.

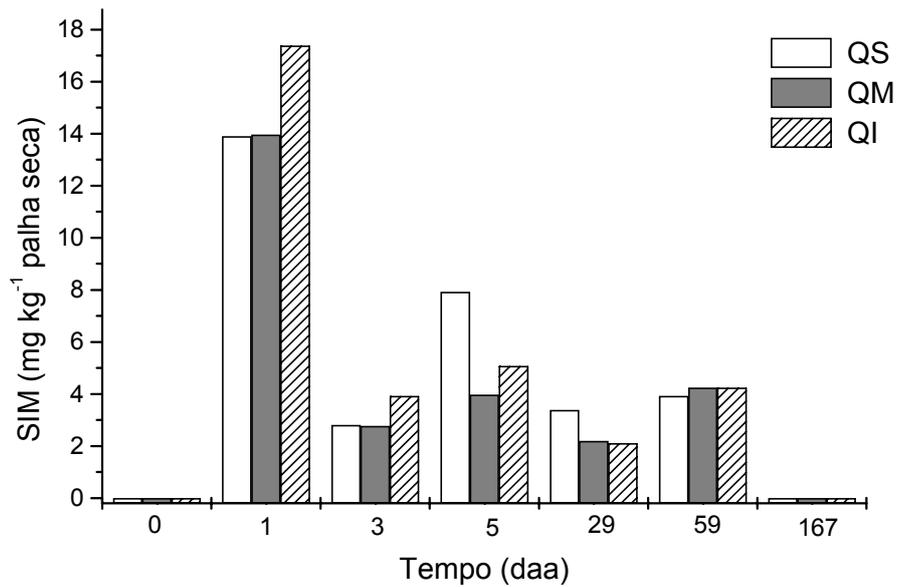
4.3.1.5. Simazina na palha de cevada

a) Simazina na palha de cevada ao longo do declive

Quantidades de SIM na forma fracamente ligada na palha (SIM_{fracca}) foram detectáveis até os 59 daa (Figura 12a), sendo que aos 167 daa a concentração de SIM_{fracca} ficou abaixo do limite de detecção do aparelho utilizado ($< 0,03$ mg de SIM).

A análise de variância dos dados de concentração de SIM e a comparação das médias das quotas pelo teste de Tukey com nível de significância de 5% indicaram que não houve um comportamento diferenciado entre quotas em um mesmo tempo. Analogamente à ATZ, a não diferenciação entre quotas foi atribuída aos elevados valores de coeficiente de variação ($\leq 26\%$) de várias coletas. Os fatores que influenciaram estes valores já foram discutidos anteriormente (Item 5.3.1.4).

(a)



(b)

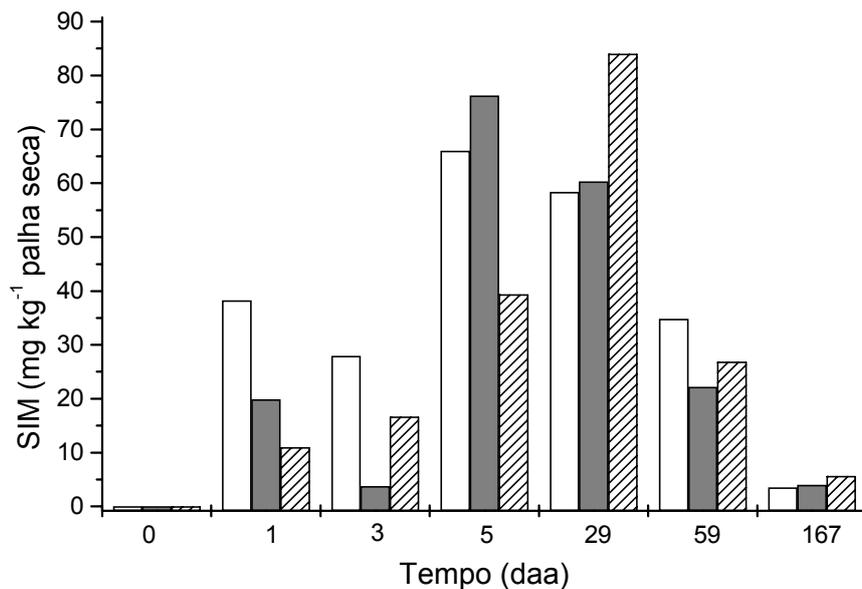


Figura 12. Média das concentrações de SIM extraídas com CaCl_2 $0,01\text{mol L}^{-1}$ (SIM_{frac}) (a) e com metanol ($\text{SIM}_{\text{forte}}$) (b) das amostras de palha de cevada coletadas nas diferentes quotas do terreno e em diferentes tempos após aplicação do herbicida SIM.

Na amostragem realizada ao 1^o daa as concentrações de SIM_{frac} são similares na QS e QM, tendendo a aumentar na QI. Este padrão de comportamento se repete após a 1^a chuva, embora as concentrações tenham se reduzido aproximadamente 5 vezes, indicando que a SIM_{frac} foi deslocada da palha para outro compartimento ambiental (solo ou água). Nas amostragens

realizadas após a 2ª chuva e aos 29 daa, a maior concentração de SIM_{fracca} foi encontrada na palha da QS. Aos 59 daa as três quotas apresentam praticamente a mesma concentração de SIM_{fracca} .

Foi detectada a presença de SIM_{forte} em todas as quotas até o tempo de 167 dias (Figura 12b). Os desvios padrão de várias coletas foram muito elevados (> 43 mg), não sendo possível identificar uma tendência de variação ao longo do declive.

b) Simazina na palha de cevada ao longo do tempo

Analogamente ao realizado com a ATZ, a comparação das duas formas do herbicida (fracamente e fortemente ligada) ao longo do tempo foi realizada empregando-se os valores médios das três quotas nos diferentes tempos amostrados (Tabela 20).

A concentração de SIM_{fracca} na palha de cevada decresceu gradativamente ao longo do tempo, sendo que o valor obtido ao 1º daa diferiu estatisticamente daqueles obtidos nos demais tempos (Tabela 20). A baixa concentração de SIM_{fracca} aos 167 daa sugere uma provável mineralização deste herbicida.

Em todos os tempos de coleta, a quantidade de SIM fortemente ligada (SIM_{forte}) foi superior ou similar à SIM_{fracca} . Chama a atenção o comportamento dessortivo da SIM_{forte} no 5º e no 29º daa. Nestas amostras ocorreu a máxima dessorção de SIM em metanol, superando a concentração dessorvida no 1º daa. A partir dos 29 daa, a concentração de SIM na palha diminuiu com o passar do tempo, indicando que o composto está sendo mineralizado. As precipitações que ocorreram aos 3 e 5 daa (90,40 e 11,80 mm dia^{-1} , respectivamente) provavelmente provocaram a aceleração da decomposição da palha após este período (Figuras 7 e 9), promovendo a liberação da SIM de resíduo-ligado para esta forma fortemente retida. Provavelmente a menor solubilidade em água da SIM (3,5 mg L^{-1}) em comparação à ATZ (33 mg L^{-1}) (Vidal & Merotto Jr., 2001), conduz a uma interação mais forte da SIM com a palha, e conseqüentemente à sua maior concentração neste compartimento do que na forma extraível pela água. A menor pressão de vapor da SIM ($6,1 \cdot 10^{-9}$ mm Hg) em comparação com a da ATZ ($2,9 \cdot 10^{-7}$ mm Hg) (Vidal & Merotto Jr., 2001) também pode estar

contribuindo para esta distribuição diferenciada dos dois herbicidas.

Tabela 20. Teores médios de SIM (mg SIM kg^{-1} palha seca) extraída da palha de cevada com solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{SIM}_{\text{fraca}}$) e com metanol ($\text{SIM}_{\text{forte}}$) e proporção de SIM extraída da palha de cevada em relação ao total aplicado, em função do tempo de aplicação do herbicida.

Tempo (daa)	$\text{SIM}_{\text{fraca}}$		$\text{SIM}_{\text{forte}}$		Proporção de $\text{SIM}_{\text{fraca}} + \text{SIM}_{\text{forte}}$ (%)
	----- mg SIM kg^{-1} palha seca -----				
1	15,08	Aa	23,02	Ab	24,9
3 (1ª chuva)	3,17	Ac	16,12	Ab	12,6
5 (2ª chuva)	5,65	Bb	60,57	Aa	43,3
29	2,56	Bc	67,58	Aa	45,8
59	4,13	Bbc	27,95	Ab	21,0
167	< 0,3	Ad	4,38	Ab	2,9

Médias seguidas por letras distintas diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5%. Letras maiúsculas comparam diferentes formas de SIM no mesmo tempo, nas colunas. Letras minúsculas comparam a mesma forma de SIM em diferentes tempos, nas linhas.

Considerando-se o total aplicado ($153 \text{ mg SIM kg}^{-1}$ palha), ao 1 daa 25% do total aplicado é dessorvido da palha de cevada e este percentual é reduzido praticamente à metade após a 1ª chuva. A liberação aumenta para 43% após a 2ª chuva e se mantém praticamente constante até os 29 daa. Dos 29 aos 59 daa o teor liberado decresce para a metade e aos 167 daa já se encontra próximo do limite permitido. Estes resultados sugerem que a SIM está sendo decomposta junto com a palha. Se o herbicida estivesse sendo somente liberado da palha para outros compartimentos ambientais, sua concentração deveria aumentar no solo (Tabela 15), no sedimento (Tabela 21) ou na água do açude (Figura 16b), o que não ocorreu.

Considerando a maior quantidade dessorvida, a qual ocorreu aos 29 daa, pode-se inferir que aproximadamente metade da quantidade de SIM aplicada (46%) ficou retida na palha de cevada (Tabela 20), não atingindo o solo. A outra metade pode ter sido retida no solo ou na palha de milho, ter sido transportada para a água por escoamento superficial, ter degradado ou ter sido volatilizada ou estar na forma de resíduo ligado. Por outro lado, Gaynor et al. (1995) observaram fraca sorção de herbicidas ao resíduo vegetal. A baixa pressão de vapor da SIM ($6,1 \cdot 10^{-9} \text{ mm Hg}$) minimiza as perdas por volatilização (Vidal & Merotto Jr., 2001), portanto sugere-se que as perdas por volatilização tenham sido baixas. Conforme já visto anteriormente, baixas concentrações de

SIM foram encontradas na camada superficial do solo (0-5 cm) e nas camadas mais profundas (5-20 cm) não foi detectada SIM (Tabela 15), indicando que não ocorreram perdas por lixiviação, ou que as concentrações foram muito baixas, não permitindo a detecção pela técnica utilizada. Alguns autores, entretanto, observaram a lixiviação dos herbicidas metalochlor, ATZ e SIM em um Oxisol do cerrado brasileiro (Laabs et al., 2000). Segundo os autores, estes herbicidas foram lixiviados após o primeiro evento de chuva (12 daa, < 15 mm dia⁻¹) e se concentraram na camada de 0-10 cm de profundidade. As perdas por escoamento superficial serão avaliadas ao longo do trabalho e talvez possam explicar o destino de SIM que não ficou retida na palha de cevada. A retenção na palha de milho também será avaliada posteriormente.

O monitoramento da quantidade total de SIM extraída da palha ao longo do tempo (Figura 13) nos permite inferir sobre o seu impacto no ambiente. Tomando por base a concentração máxima permitida para o solo (1,0 mg kg⁻¹) a concentração de SIM extraível nas amostras de palha 167 daa ainda está acima do limite permitido.

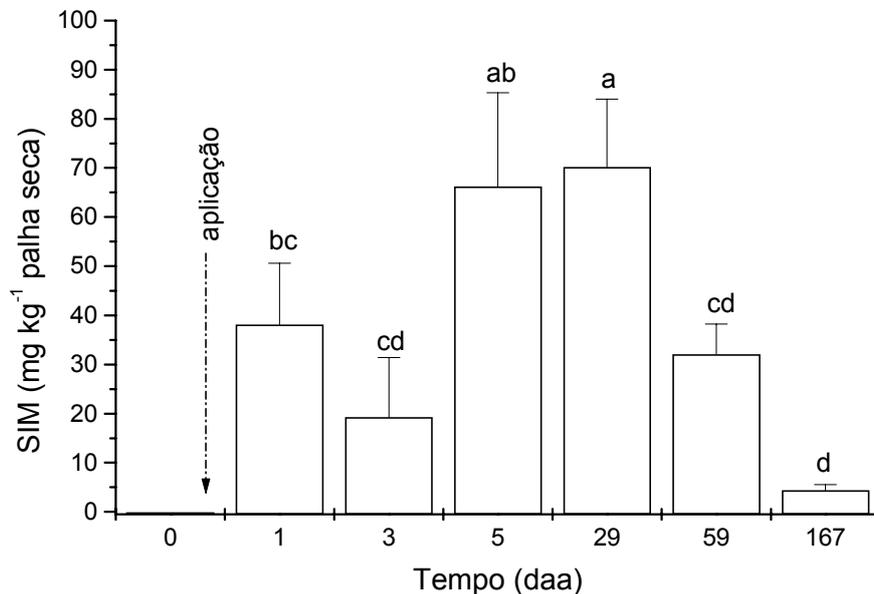


Figura 13. Média da extração total de SIM das amostras de palha de cevada coletadas nas diferentes quotas do terreno antes e após a aplicação do herbicida SIM. Médias seguidas por letras distintas diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5%.

4.3.1.6. Atrazina e simazina na palha de milho

Amostra de palha coletada no tempo zero (15/10/2004) continha, além da palha de cevada (cultura de inverno de 2004, sem aplicação de ATZ e SIM), palha de milho do cultivo do ano anterior (cultura de verão de 2003, com aplicação de ATZ e SIM em pós-emergência do milho) que ainda permanecia sobre o solo. Surpreendentemente foram detectadas concentrações de ambos os herbicidas nestas amostras de palha (1 a 15 mg de ATZ kg⁻¹ palha seca e 0,5 a 3 mg de SIM kg⁻¹ palha seca). Separou-se então os dois tipos de palha e procedeu-se à dessorção separadamente.

Os dados de dessorção da palha de cevada confirmaram que não havia ATZ ou SIM presente nas amostras coletadas no tempo zero (Figuras 11 e 13). Entretanto foi constatada a presença de ATZ e SIM (Figura 14) nas amostras de palha de milho coletadas no tempo zero (15/10/2004), que corresponde a 13 meses após a aplicação do herbicida sobre o milho da cultura anterior. A SIM, em menor concentração, parece estar sendo mais facilmente degradada do que a ATZ, ou pode ainda estar na forma de resíduo ligado. A concentração de ATZ é relativamente elevada, considerando que a aplicação ocorreu há 13 meses, indicando que a ATZ está fortemente retida à palha de milho, a qual tem uma taxa de decomposição mais lenta do que a cevada.

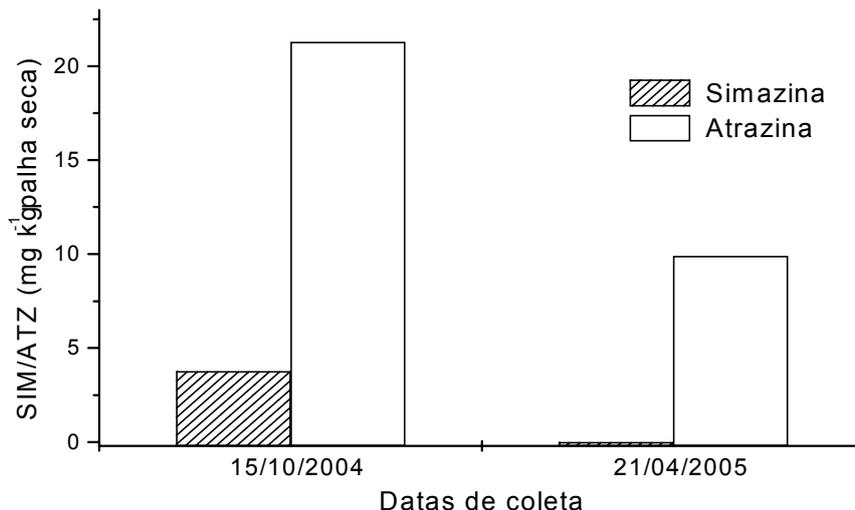


Figura 14. Concentrações de SIM e ATZ extraídas com metanol das amostras de palha de milho coletadas 13 meses (15/10/2004) e 6,5 meses (21/04/2005) após aplicação dos herbicidas SIM e ATZ.

Para confirmação deste resultado novas amostras de palha de milho foram coletadas após a colheita do milho (21/04/2005). O tempo de aplicação dos herbicidas sobre a palha de milho nesta coleta foi de 6,5 meses, sendo apenas detectada a presença de ATZ na palha de milho (Figura 14), a qual foi inferior à da coleta anterior. Entretanto não foi detectada SIM nestas amostras, descartando a hipótese de que parte dos 50% da SIM que não foi retida pela palha de cevada poderia ter sido retida pela palha de milho, embora possa ter ocorrido a degradação da SIM uma vez que o tempo decorrido entre aplicação e análise da palha foi de 6,5 meses. Outra possível explicação para este fato é que a SIM estaria quase que totalmente na forma de resíduo ligado aos 6,5 meses após aplicação. Aos 13 meses devido à decomposição da palha, ambos herbicidas seriam remobilizados da forma de resíduo ligado.

Ao serem aplicados em pós-emergência sobre o milho no início de seu cultivo, a planta apresenta de 4 a 6 folhas. Uma vez que estas folhas tendem a cair até o período da colheita, e se degradar, a sua contribuição para a presença de ATZ e SIM deveria ser baixa ou nula. A palha de milho amostrada no tempo zero corresponde às folhas que surgiram após a aspersão dos herbicidas e não tiveram até então contato direto com o produto. A presença de ATZ e SIM nesta palha de milho pode ser devido à absorção do herbicida pela planta e conseqüente translocação. Herbicidas triazínicos são absorvidos pelas folhas, cujo grau de absorção varia com o composto. SIM é pouco absorvida pelas folhas, já ATZ é moderadamente absorvida (Vidal & Merotto Jr., 2001). Quando as triazinas são aplicadas em pós-emergência, elas não são translocadas das folhas, se acumulam nas mesmas (Ashton et al, 1981).

Embora o tempo de aplicação nesta última coleta seja a metade do tempo de aplicação da primeira coleta, a concentração de ATZ na palha de milho é praticamente a metade da detectada no ano anterior. Este comportamento pode estar relacionado com a menor quantidade de herbicida ATZ aplicada neste último ano de cultivo ($1,20 \text{ kg}^{-1} \text{ ha}$), comparado à quantidade aplicada no cultivo anterior ($2,5 \text{ kg}^{-1} \text{ ha}$).

Amostras de milho (grãos) também foram analisadas, entretanto não foram detectados os herbicidas ATZ e SIM no grão.

4.3.1.7. Atrazina e simazina em amostras dos coletores após chuvas

a) Atrazina e simazina no sedimento dos coletores

O solo erodido na área de lavoura após as duas primeiras chuvas após a aplicação dos herbicidas ATZ e SIM foi denominado de sedimento das respectivas quotas (QS, QM e QI). O sedimento recolhido nos coletores em cada quota, assim como as amostras de solo das diferentes camadas analisadas não apresentaram ATZ ou SIM dessorvidas com solução de CaCl_2 $0,01\text{mol L}^{-1}$. Utilizando metanol como extrator somente a amostra de sedimento da quota inferior do terreno acusou a presença de ATZ detectada após a 1ª chuva. A concentração dessorvida nesta amostra ($1,73\text{ mg kg}^{-1}$ sedimento) está acima do limite permitido ($1,0\text{ mg kg}^{-1}$ solo). Entretanto, na coleta de sedimento após a 2ª chuva, não foi mais detectada a presença de ATZ, indicando que possivelmente estes herbicidas continuaram fortemente sorvidos à palha ou foram transportados pela água de escoamento superficial para um corpo hídrico receptor (açude). Pesquisas sugerem que o transporte de herbicidas na fase aquosa excede grandemente o transporte por sedimento (Hall, 1974; Klaine et al., 1988).

b) Atrazina e simazina na água dos coletores

Não foram observadas diferenças significativas (Teste de Tukey a 5%) nas concentrações de ATZ e SIM nas águas coletadas nas quotas superior (QS), média (QM) e inferior (QI) (Apêndice 11) em um dado tempo, portanto para fins de discussão serão apresentados os valores médios das 3 quotas.

As concentrações elevadas de ATZ e SIM (Figura 15) nas amostras de água coletadas na área de lavoura mediante o uso dos coletores são um indicativo de que a ATZ e a SIM foram transportadas da palha para a água que escoou sobre a mesma. Após a 1ª chuva as concentrações de ATZ e SIM foram elevadas (aproximadamente $280\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$). Valores similares (200 a $240\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$) aos encontrados neste estudo foram obtidos por Isensee et al. (1990) e Heppell & Chapman (2005). Gaynor et al., (1995) encontraram $763\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ de ATZ e $721\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ de metolachlor em água de escoamento superficial.



Figura 15. Média das concentrações de ATZ e SIM na água de escoamento superficial captada pelos coletores após as duas primeiras chuvas após a aplicação dos herbicidas. Médias seguidas por letras distintas diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5%. Letras minúsculas comparam ATZ em diferentes tempos e letras maiúsculas comparam SIM em diferentes tempos.

As concentrações de ATZ e de SIM na água de escoamento superficial foram mais elevadas após o primeiro evento de chuva após a aplicação dos herbicidas. Elevadas concentrações de herbicidas são comuns na água de escoamento superficial logo após a aplicação dos herbicidas, principalmente em área com declividade superior a 3% (Gaynor et al., 1992; Pantone et al., 1992). A fraca sorção dos herbicidas à palha (Gaynor et al., 1995), a umidade antecedente ao evento do escoamento superficial (chuva de 47 mm dia⁻¹ 3 dias antes da aplicação dos herbicidas), a declividade do terreno (8 a 23%), o tempo decorrido entre a aplicação dos herbicidas e o evento de chuva (3 daa) e a intensidade de chuva (90 mm dia⁻¹) favoreceram a perda de ATZ e de SIM por escoamento superficial.

A 2ª chuva, de menor intensidade (12 mm dia⁻¹), ocorreu 5 daa e teve menor efeito nas perdas de ATZ e SIM por escoamento superficial (Figura 14). Este resultado corrobora os resultados obtidos por Wauchope & Leonard (1980), Leonard (1990), entre outros, que relatam que as maiores perdas por escoamento superficial ocorreram após o primeiro evento de escoamento superficial após aplicação dos herbicidas. O fato de a concentração de SIM ter

sido 4 a 5 vezes inferior a da ATZ indica menor mobilização deste herbicida. Este resultado está de acordo com os dados de dessorção da palha, que mostraram que a SIM tem mais afinidade pela palha do que a ATZ.

4.3.1.8. Atrazina e simazina em amostras do açude

a) Atrazina e simazina no sedimento do açude

O teor de matéria orgânica do sedimento que era de 2,2% sofreu um aumento considerável após a 2ª chuva (Tabela 21). Esta matéria orgânica provavelmente foi transportada pela água do escoamento superficial da área de lavoura para o interior do açude adjacente à mesma e, associado à matéria orgânica, pode ter ocorrido o transporte dos herbicidas ATZ e SIM até o açude.

A variação dos teores de argila está provavelmente relacionada as diferentes captações que ocorrem nos pontos de coleta. As demais características químicas do sedimento do açude no tempo zero e após as duas chuvas constam no Apêndice 12.

Tabela 21. Teores de argila e de matéria orgânica (M.O.) das amostras de sedimento do açude coletadas antes da aplicação e após a 1ª e 2ª chuva depois da aplicação dos herbicidas na área de lavoura adjacente ao açude.

Determinações	Tempo de coleta		
	Zero	1ª chuva	2ª chuva
Argila (%)	32	22	27
M.O. (%)	2,2	1,2	4,9

Assim como nas amostras de solo e sedimento da área de lavoura, nas amostras de sedimento coletados no açude, o extrator CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ não extraiu ATZ ou SIM ou a quantidade extraída foi inferior ao limite de detecção do aparelho. As formas de $\text{ATZ}_{\text{forte}}$ e de $\text{SIM}_{\text{forte}}$ foram detectadas a partir da 1ª chuva (Tabela 22), entretanto não foram observadas diferenças significativas (Teste de Tukey a 5%) nas concentrações de ATZ e de SIM entre a 1ª chuva (3 daa) e aos 29 daa. O transporte de ATZ e de SIM pode ter ocorrido da área de lavoura via sedimento até o açude, permitindo a detecção de $\text{ATZ}_{\text{forte}}$ e $\text{SIM}_{\text{forte}}$ após os eventos de chuva.

Tabela 22. Média das concentrações de ATZ e de SIM (mg kg^{-1} sedimento seco) extraídas com metanol das amostras de sedimento do açude coletadas em diferentes tempos após aplicação dos herbicidas ATZ e SIM.

Tempo de aplicação (daa)	ATZ _{forte}	SIM _{forte}
	----- mg kg^{-1} sedimento seco -----	
Zero	<ld	<ld
03 (1ª chuva)	0,56	0,80
05 (2ª chuva)	0,76	0,92
29	0,71	1,16
59	<ld	<ld

ld: limite de detecção

A não-deteccção de ATZ e de SIM antes da aplicação dos herbicidas (tempo zero) neste ano de cultivo na área de lavoura adjacente ao açude, indicaram que os herbicidas ATZ e SIM aplicados nos 8 anos anteriores provavelmente foram totalmente mineralizados, uma vez que não foram encontrados metabólitos no sedimento do açude.

b) Atrazina e simazina na água do açude

As concentrações de ATZ e SIM após as duas primeiras chuvas (3 e 5 daa) na água do açude adjacente à área de lavoura foram muito elevadas (Figura 16). Após a 1ª chuva a concentração de ATZ ($25 \mu\text{L}^{-1}$) foi 12,5 vezes superior ao permitido para água potável ($2 \mu\text{L}^{-1}$) no Brasil (Portaria 1469, 2000).

Em estudos realizados por Junk et al. (1980), no estado de Nebraska (EUA), as concentrações de ATZ em águas superficiais chegaram a $88 \mu\text{g L}^{-1}$ na época do final de irrigação. Concentrações de ATZ e SIM da ordem de 25 a $29 \mu\text{g L}^{-1}$ em águas superficiais foram também observadas por Dillaha et al. (1987) e Ritter et al. (1994).

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 (Higashi, 1991). 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).

As menores concentrações de ATZ e de SIM na água do açude (25 $\mu\text{g L}^{-1}$) quando comparadas com as concentrações na água dos coletores (280 $\mu\text{g L}^{-1}$) pode estar relacionada com o efeito de diluição.

O fato da análise estatística não ter diferenciado as concentrações de ATZ em função do tempo não invalida os resultados, tendo em vista que a diminuição de 25 para 4 μL^{-1} de ATZ em termos de contaminação ambiental é relevante.

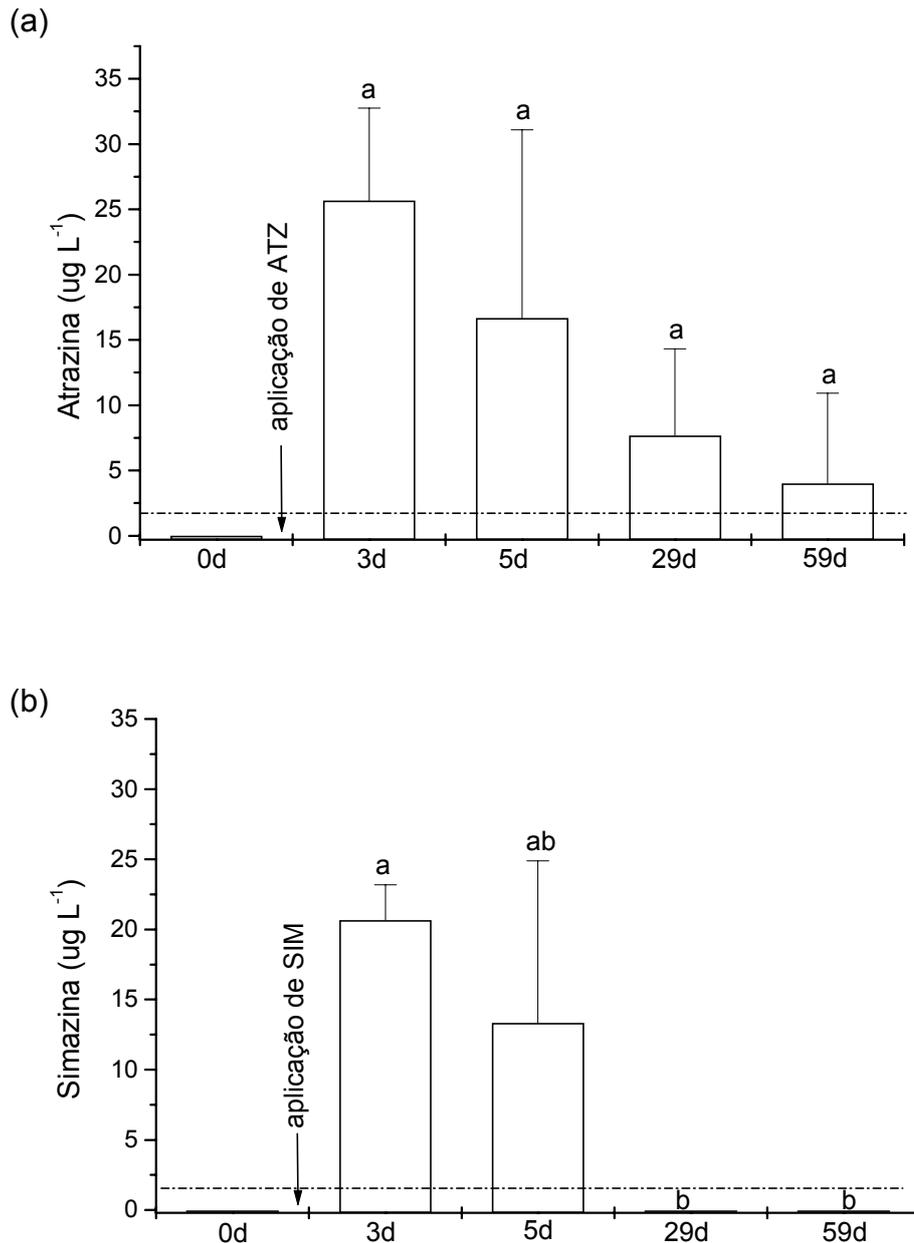


Figura 16. Concentração de atrazina (a) e de simazina (b) na água coletada no açude adjacente à área de lavoura em função do tempo. Médias seguidas por letras distintas diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5%. Linha na horizontal indica limite permitido para água potável (Portaria 1469, 2000).

Na coleta de água do açude adjacente a área de lavoura não foi detectada ATZ ou SIM na coleta anterior a aplicação dos herbicidas, indicando que o histórico de aplicações destes herbicidas na área (9 anos) não tem afetado de forma cumulativa este corpo hídrico, pelo menos ao que diz respeito aos níveis máximos permitidos para água potável. A ausência destes compostos na água do açude após um ano de aplicação pode ser um indicativo de que ocorreu a mineralização destes compostos ou a concentração destes compostos é tão baixa que não foi possível quantificar pela técnica utilizada. Os dados obtidos ao longo deste estudo também fornecem um indicativo de que o herbicida ATZ está sendo degradado no período avaliado, uma vez que suas concentrações se reduzem gradativamente e aos 59 daa o valor encontrado está praticamente dentro do limite permitido para água potável. A SIM já não é mais detectada na água do açude a partir dos 29 daa.

Em nenhuma das amostras de água analisadas ao longo do tempo deste trabalho foram identificados metabólitos da ATZ.

4.3.2. Estudo 2005/2006: áreas de baixa densidade de cobertura

4.3.2.1. Condições climáticas das áreas em estudo

Após a semeadura do milho em 10 e 11 de agosto nos pivôs 8 e 2, respectivamente, a 1ª chuva ocorreu aos 6 dias da semeadura (17/08) (Tabela 23). A quantidade média de palha (aveia) recobrimo o solo sob pivô 8 na época da aplicação do herbicida ATZ na cultura do milho era de aproximadamente 2 t ha⁻¹ (estimada pelo produtor). A semeadura tardia da aveia na área e a baixa precipitação no período de desenvolvimento da cultura prejudicaram o aporte de massa seca (2 t ha⁻¹) produzida pela mesma (Apêndice 13).

A aplicação da ATZ foi realizada no dia 13 de setembro de 2005, pela manhã, com solo úmido (chuva de 49 mm dia⁻¹ três dias anteriores à aplicação). No final da tarde do mesmo dia, ocorreu uma chuva de 10 mm. O solo úmido diminui as perdas por volatilização e a sorção (Compêndio de Defensivos Agrícolas, 1999). No dia seguinte da aplicação (14/09/2005), sob chuva de 22 mm, foi realizada a coleta de 1 daa. Entretanto esta não foi considerada a coleta da 1ª chuva, uma vez que os coletores ainda não estavam instalados na lavoura. As coletas de 1ª e 2ª chuva ocorreram nos dias

24 e 30 de setembro, com chuvas acumuladas de 52 mm (chuvas dos dias 23 e 24/09) e 26 mm (chuvas dos dias 29 e 30/09), respectivamente (Tabela 23).

Tabela 23. Precipitações (mm dia⁻¹) durante o ciclo do milho (2005/2006) em Latossolo Vermelho sob os pivôs 2 e 8.

Data	Chuva (mm)	Data	Chuva (mm)	Data	Chuva (mm)
17/08/05	11	04/10/05	52	23/11/05	31,5
20/08/05	62	06/10/05	3	29/11/05	5
21/08/05	4	07/10/05	44	30/11/05	9,5
23/08/05	25	10/10/05	3,5	04/12/05	22
29/08/05	48	13/10/05	40	05/12/05	5
31/08/05	12	14/10/05	2,5	16/12/05	43
04/09/05	4	15/10/05	67	23/12/05	60,5
10/09/05	49	16/10/05	80	29/12/05	41,5
13/09/05 ⁽¹⁾	10	21/10/05	1,5	31/12/05	7,5
14/09/05 ⁽²⁾	22	24/10/05	22,5	01/01/06	4
15/09/05	2	26/10/05	6	13/01/06	10
23/09/05	27	27/10/05	72	16/01/06	2,5
24/09/05 ⁽³⁾	25	03/11/05	7,5	17/01/06	3
29/09/05	23,5	05/11/05	13,5	18/01/06	12
30/09/05 ⁽⁴⁾	2,5	06/11/05	7,5	19/01/06	26
03/10/05	55	16/11/05	14,5		

(1) aplicação ATZ; (2) 1daa; (3) 1ª chuva; (4) 2ª chuva

4.3.2.2. Atrazina no solo

O teor de matéria orgânica decresceu e o de argila aumentou em profundidade no solo sob pivô 2 (Tabela 24), variando de 5,8 a 3,8% nas camadas de 0-2,5 cm e 2,5-10 cm, respectivamente. O solo sob pivô 8 apresentou menores teores de M.O., entre 2,7 e 2,2% nas camadas de 0-2,5 cm e 2,5-10 cm, respectivamente. As demais características químicas das amostras de solo coletadas nas áreas sob os dois pivôs e em duas profundidades constam no Apêndice 14.

Tabela 24. Teores de argila e matéria orgânica (M.O.) das amostras de solo sob os pivôs 2 e 8 coletadas nas camadas 0-2,5 e 2,5-10 cm (tempo zero, setembro de 2005).

Determinações	Pivôs e camadas de solo (cm)			
	Pivô 2		Pivô 8	
	0-2,5	2,5-10	0-2,5	2,5-10
Argila (%)	27	35	22	25
M.O. (%)	5,8	3,8	2,7	2,2

Nas amostras de solo a ATZ foi detectada somente 1 daa na camada de 0-2,5 cm em ambas áreas (Figura 17). A chuva acumulada de 32 mm entre a aplicação e 1 daa aparentemente não favoreceu a lixiviação dos herbicidas para a camada inferior (2,5-10 cm), uma vez que não foram extraídas nenhuma das formas de ATZ nessa profundidade.

Em ambas áreas, as quantidades extraídas pelos 2 extratores foram semelhantes não diferindo entre si pelo teste de Tukey a 5%. Esperava-se encontrar menor concentração de ATZ no solo sob pivô 8 em comparação ao do pivô 2, uma vez que no primeiro havia palha de cobertura da cultura de inverno (aveia). Esta cobertura dificultaria o contato da ATZ com o solo. Entretanto este efeito não foi observado, provavelmente devido à baixa densidade de cobertura da palha da aveia (2 t ha⁻¹). Como não ocorreu a interceptação do herbicida pela palha de cobertura, a quantidade de ATZ dessorvida dos solos sob pivô 2 e 8 poderia ser diferente em função do teor de matéria orgânica, principalmente na camada de 0-2,5 cm, ou seja, esperava-se dessorver menor quantidade de ATZ no solo sob pivô 2, em função do maior teor de M.O. (5,8%) em relação ao pivô 8 (2,7%). Vários estudos comprovam

que a matéria orgânica do solo é um dos principais sorventes de ATZ no solo (Barriuso et al., 1992; Queiroz et al., 1997; Almeida, 2003; Santos, 2005; Ferri et al., 2005). Entretanto, neste estudo este comportamento não foi observado.

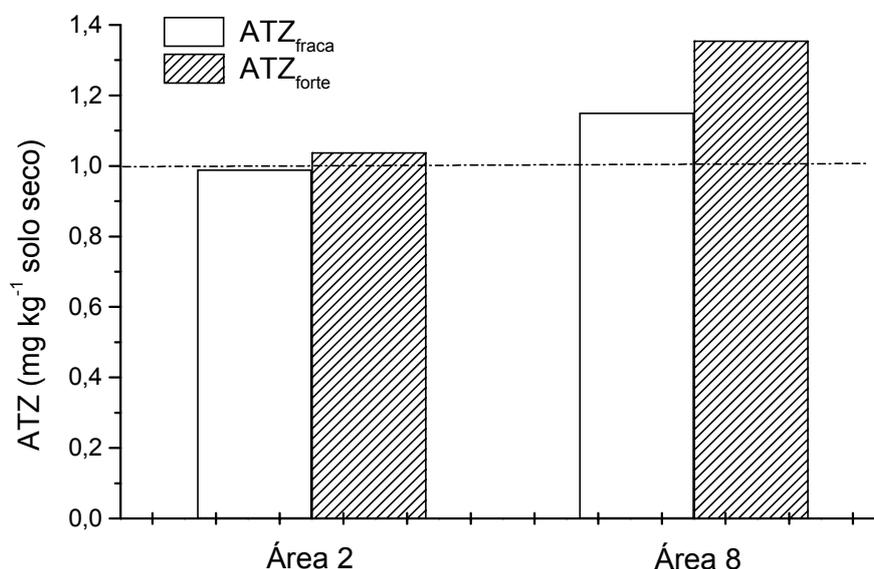


Figura 17. Média das concentrações de ATZ na camada de solo de 0-2,5 cm ao 1 daa nas áreas sob os pivôs 2 e 8 extraída com solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (ATZ_{fraca}) e com metanol (ATZ_{forte}). A linha na horizontal indica limite de ATZ permitido para solo (Struthers et al., 1998).

No solo sob pivô 8 as concentrações de ATZ foram superiores ao limite permitido para o solo (Struthers et al., 1998), sugerindo que o solo com menor teor de M.O. (solo sob pivô 8) tem maior potencial de contaminação ambiental a médio prazo.

A não detecção de ATZ no solo nos demais tempos pode estar relacionada a perdas por escoamento superficial, sorção ou formação de resíduo ligado. A volatilização é pouco provável, pois ocorreu chuva acumulada de 32 mm entre a aplicação e 1 daa, mantendo o solo úmido, o que evita as perdas por volatilização. A lixiviação também não foi observada nas coletas após chuva nas camadas mais profundas (2,5-10 cm), assim como a degradação da ATZ em metabólitos não foi constatada ao longo do experimento.

4.3.2.3. Composição química da palha de aveia

Os teores médios de C, H, N e P da palha de aveia apresentaram pequenas variações ao longo de 60 daa. Os teores de C variaram de 17 a 28%, os de H de 2,8 a 4,1%, os de N de 1,2 a 1,6% e os de P de 0,10 a 0,16% (Tabela 25). Os teores de N e P tenderam a decrescer ao longo do tempo, sendo que entre os 17 e 60 daa as razões C/P e C/N apresentaram uma elevação considerável (Tabela 25), indicando que a decomposição da palha de aveia ocorreu ao longo do tempo.

Tabela 25. Teores de C, H, N e P e índices de FTIR da palha de aveia durante o ciclo do milho (2005/2006).

Tempo (daa)	C	H	N	P	C/N	C/P	$I_{C=C/C-H}$	$I_{C-H/Si-O}$
	-----%-----							
0	25,55	3,79	1,55	0,16	17	160	2,16	0,20
1	27,95	4,15	1,57	0,14	18	200	2,41	0,17
10*	21,29	3,15	1,27	0,14	17	152	2,79	0,17
17**	17,31	2,82	1,21	0,14	14	124	1,89	0,33
60	26,04	4,00	1,27	0,10	21	260	2,91	0,23

* 1ª chuva; ** 2ª chuva

Os resíduos de cobertura presentes nos estudos 2004/2005 (palha de cevada) e 2005/2006 (palha de aveia) apresentaram composição química diferenciada. A palha de cevada (Tabela 16) apresentou maiores teores médios de C e H e menores teores médios de N e P. Os maiores teores médios de N e P resultam em uma decomposição mais rápida da palha de aveia. Este fato foi observado a campo, uma vez que não havia mais palha de aveia na coleta 130 daa, enquanto que a palha de cevada foi todavia coletada aos 167 daa.

Os espectros de FTIR das amostras de palha de aveia foram semelhantes aos da palha de cevada (Figura 8b) sendo que as principais bandas de absorção identificadas constam na Figura 18 (Dick et al., 2006).

O índice de aromaticidade $I_{C=C}/I_{C-H}$ variou de 2,16 a 2,91 e o I_{C-H}/I_{Si-O} variou de 0,17 a 0,33 (Tabela 25). Apesar da estreita amplitude de variação dos dois índices observa-se uma diminuição do primeiro e um aumento do segundo aos 17 daa, por ocasião da coleta logo após a 2ª chuva. Possivelmente nos 7 dias decorridos entre a primeira e a segunda chuva tenha ocorrido um aumento da taxa de decomposição da palha, levando a um enriquecimento momentâneo

de grupamentos alifáticos.

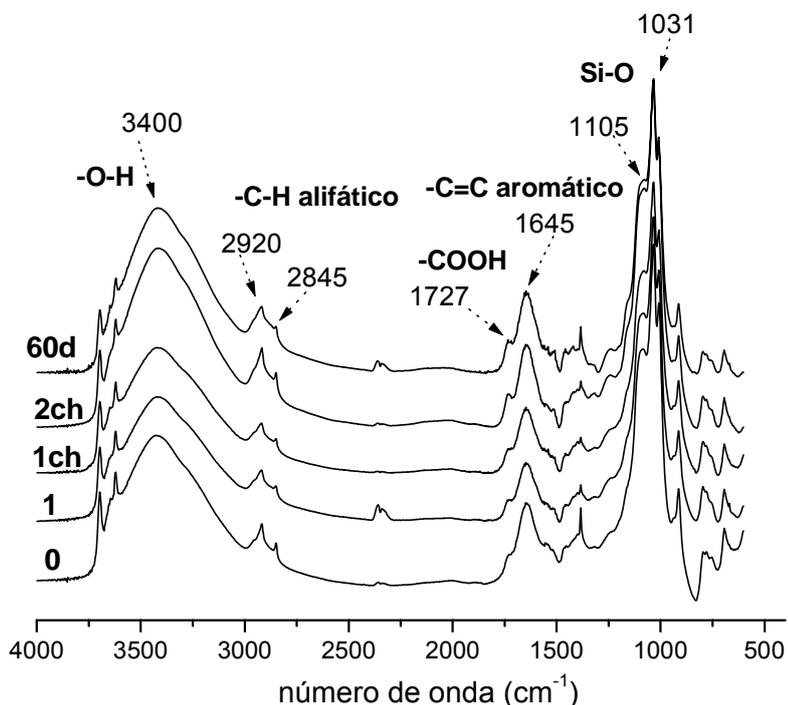


Figura 18. Espectros de FTIR da palha de aveia coletada em diferentes tempos e atribuições das bandas.

4.3.2.4. Atrazina na palha de aveia

Até os 17 daa a ATZ fracamente ligada (ATZ_{fraca}) foi detectada nas amostras de palha de aveia, não sendo mais detectada aos 60 daa. Observa-se uma redução significativa do 1º ao 10º daa (1ª chuva), indicando que esta forma de ATZ pode ter sido transferida para outros compartimentos ambientais (solo e/ou água) ou ter sido degradada (Tabela 26). Os dados de análise de solo (Figura 17) e água (Figura 19) após a 1ª chuva indicaram que parte da ATZ foi transportada da palha de cobertura para a água do escoamento superficial, entretanto não foi detectada nas amostras de solo das camadas de 0-2,5 cm e de 2,5-10 cm.

A concentração de ATZ fortemente retida (ATZ_{forte}) foi inferior à concentração de ATZ_{fraca} somente no 1º daa, mantendo-se constante durante o período estudado (67 daa), indicando uma possível dificuldade em degradar esta forma de ATZ retida na palha. O avançado estágio de decomposição da palha (relação C/N, C/P, FTIR) torna este material mais recalcitrante. A ATZ, estando fortemente retida a este material de difícil decomposição pelos

microrganismos é, portanto menos degradada.

Tabela 26. Média das concentrações de ATZ na palha de aveia em área sob pivô 8, extraída com solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{ATZ}_{\text{fraca}}$) e com metanol ($\text{ATZ}_{\text{forte}}$) em função do tempo de aplicação do herbicida ATZ.

Tempo (daa)	$\text{ATZ}_{\text{fraca}}$		$\text{ATZ}_{\text{forte}}$	
	----- mg ATZ kg^{-1} palha seca -----			
1	26,09	Aa	7,99	Ba
10 (1ª chuva)	2,36	Ab	6,39	Aa
17 (2ª chuva)	1,09	Ab	1,66	Aa
67	< 0,3	Ab	1,64	Aa

Médias seguidas por letras distintas diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5%. Letras maiúsculas comparam diferentes formas de ATZ no mesmo tempo, nas colunas. Letras minúsculas comparam a mesma forma de ATZ em diferentes tempos, nas linhas.

Neste estudo a ATZ apresentou comportamento oposto ao observado no estudo 2004/2005 1 daa, onde a $\text{ATZ}_{\text{forte}}$ foi superior à $\text{ATZ}_{\text{fraca}}$. A composição química diferenciada das duas palhas pode ter influenciado este comportamento. A palha de cevada é menos hidrofóbica (menos N), logo retém menos ATZ como resíduo ligado. Após a 1ª chuva a concentração de $\text{ATZ}_{\text{fraca}}$ foi similar ao estudo 2004/2005, entretanto a de $\text{ATZ}_{\text{forte}}$ foi maior neste estudo. Este comportamento pode estar relacionado com o menor volume de chuva, o que resultou em menor “lavagem da palha”, conseqüentemente maior concentração de $\text{ATZ}_{\text{forte}}$ dessorvida da palha de aveia.

4.3.2.5. Atrazina na palha de milho

Assim como nas determinações realizadas na palha de milho coletadas nos anos anteriores (2004 e 2005), foi detectada a presença de ATZ na palha de milho pós-colheita. A concentração de ATZ neste último ano ($8,4 \text{ mg kg}^{-1}$ palha seca) foi semelhante à concentração encontrada no ano anterior ($9,9 \text{ mg kg}^{-1}$ palha seca). A quantidade de herbicida ATZ aplicada nos dois últimos anos foram semelhantes: neste último ano foi de $1,75 \text{ kg p.a. ha}^{-1}$ e no ano anterior foi de $1,20 \text{ kg p.a. ha}^{-1}$, o mesmo ocorrendo com o tempo decorrido entre a aplicação e a análise: 4,1 meses neste último estudo e no ano anterior foi de 6,5 meses.

Amostras de milho (grãos) também foram analisadas, entretanto, assim como no estudo anterior, o herbicida ATZ não foi detectado no grão.

4.3.2.6. Atrazina em amostras dos coletores após as chuvas

A concentração de ATZ na água de escoamento superficial foi maior na área sob pivô 2 após a 1ª chuva (Figura 19), enquanto na área sob pivô 8 as concentrações foram similares nas duas chuvas. Somente na 1ª chuva a concentração de ATZ na água do escoamento superficial foi mais elevada na área sob pivô 2. O fato de a área sob pivô 2 não ter cobertura, pode ter levado à uma lavagem das partículas de argila e matéria orgânica, que estariam carreando ATZ.

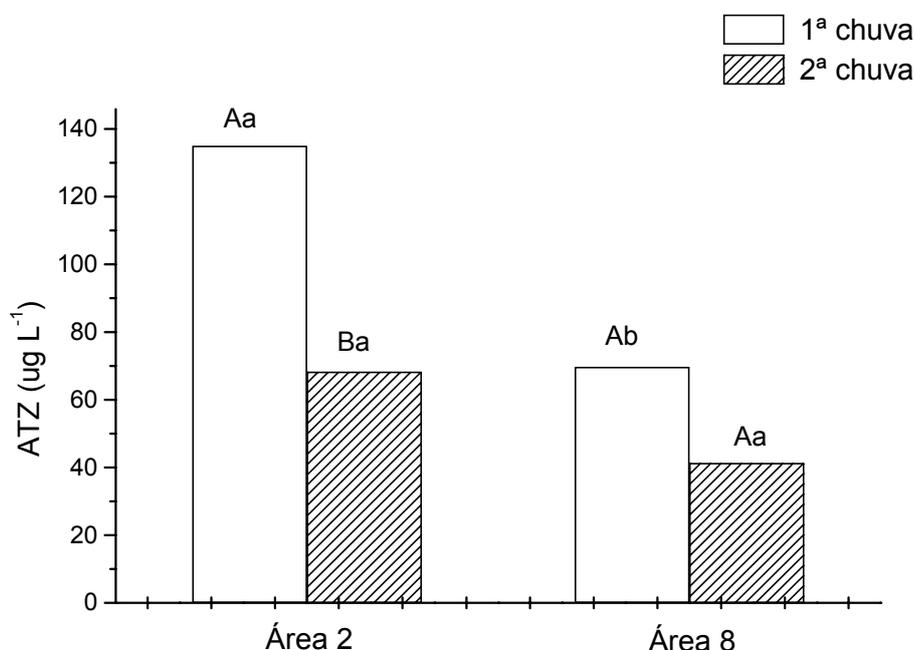


Figura 19. Média das concentrações de ATZ na água de escoamento superficial captada pelos coletores após as duas primeiras chuvas da aplicação do herbicida ATZ. Médias seguidas por letras distintas diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5%. Letras maiúsculas comparam concentração de ATZ nas duas chuvas na área sob mesmo pivô e letras minúsculas comparam concentração de ATZ na mesma chuva entre as áreas sob os dois pivôs.

Adicionalmente a presença de palha e colmos de milho do ano anterior podem ter influenciado este comportamento. Embora o herbicida ATZ tenha sido retido na palha e colmos de milho, com a chuva e o avançado

estágio de decomposição destes materiais, a liberação da ATZ para a água do escoamento superficial tenha sido facilitada.

A concentração de ATZ na água de escoamento superficial da área sob pivô 2 foi praticamente a metade da encontrada no estudo 2004/2005, na área sob pivô 6. As menores concentrações de ATZ na água de escoamento superficial neste estudo (2005/2006) em comparação ao estudo 2004/2005 pode estar relacionado com o menor volume de chuva, menor densidade de palha de cobertura, maior sorção ao solo e maior tempo decorrido entre a aplicação e o evento de escoamento superficial.

A influência do volume de chuva nas perdas de herbicidas por escoamento superficial foi avaliada por Martin et al. (1978). Os autores verificaram que com a aplicação de 10 mm de água, de 50 a 75% do herbicida sorvido ao resíduo vegetal foi removido e a aplicação de 35 mm de água removeu 100% do herbicida do resíduo vegetal.

A quantidade de palha recobrando o solo no estudo 2004/2005 era de aproximadamente $5,0 \text{ t ha}^{-1}$ e no estudo 2005/2006 era em torno de $2,0 \text{ t ha}^{-1}$. A maior quantidade de palha sobre a superfície do solo diminuiu a sorção da ATZ ao solo e aumentou a concentração de ATZ perdida por escoamento superficial devido à fraca sorção à palha (Gaynor et al., 1995). Kenimer et al. (1987) encontraram $266 \mu\text{g L}^{-1}$ de ATZ em água de escoamento superficial em uma área com $1,5 \text{ t ha}^{-1}$ de resíduo de milho comparado com $204 \mu\text{g L}^{-1}$ em área sem resíduo.

Gaynor et al. (1995) observaram que cerca de 7 a 5% de ATZ e de metalochlor foram perdidos quando o evento de escoamento superficial ocorreu até 1 semana após aplicação. Quando o evento de escoamento superficial ocorreu após uma semana as perdas reduziram-se para 0,1 a 2,0% do total aplicado. Os mesmos autores atribuíram este comportamento à degradação do herbicida e a sorção e/ou formação de resíduo ligado.

No sedimento recolhido pelos coletores não foi detectada ATZ. A “lavagem” deste solo no interior dos coletores pela água de escoamento superficial provavelmente fez com que a ATZ fracamente sorvida ao solo fosse transferida para a solução do solo, resultando em concentrações elevadas de ATZ na água dos coletores (Figura 19).

4.3.2.7. Atrazina em amostras dos açudes

Nas amostras de água e de sedimento dos açudes adjacentes às áreas dos dois pivôs não foi detectada ATZ em nenhum tempo de amostragem.

O menor volume de chuva logo após a aplicação, o maior intervalo de tempo decorrido entre aplicação e evento de escoamento superficial, a maior distância dos açudes da área de lavoura, a menor quantidade de palha e conseqüente maior sorção ao solo em relação ao estudo 2004/2005 pode ter contribuído para que a ATZ não tenha sido transportada das áreas de lavoura para os açudes.

4.4. Conclusões

A ATZ e a SIM podem ser deslocadas da palha ou do solo para a água de escoamento superficial, por ocasião de chuvas fortes.

A SIM foi mais fortemente retida na palha de cevada do que a ATZ, o que pode estar relacionado com as diferentes características físico-químicas dos herbicidas.

Chuvas de elevada intensidade, quando ocorrem em curtos intervalos de tempo após a aplicação, provocaram perdas significativas de ATZ e SIM por escoamento superficial, contaminando cursos de água adjacentes, principalmente em áreas declivosas.

Os índices espectroscópicos e os índices de composição elementar representaram ferramentas úteis para acompanhar-se a decomposição da palha de cevada ao longo de 167 dias. Em contrapartida, para a palha de aveia estes índices não se aplicaram, devido provavelmente a sua decomposição comparativamente mais rápida.

4.5. Referências bibliográficas

ALMEIDA, P.S.G de. **Sorção de atrazina em solos de diferentes classes**. 2003. 108f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

ASHTON, F.M.; CRAFTS, A.S. **Mode of action of herbicides**. 2ed. New York: Wiley-Interscience, 1981. 525p.

BARRIUSO, E.; BAER, U.; CALVET, R. Dissolved organic matter and sorption desorption of dimefuron, atrazine and carbetamide by soils. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.21, n.2, p.359-367, 1992.

BRASIL. Portaria nº 1469, de 29 de dezembro de 2000. 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. **Diário Oficial da União [da República Federativa do Brasil]**, Brasília, nº 1-E, p. 19, de 2 jan. 2001. Seção 1.

CARROLL, B.R.; WILLIS, G.H.; GRAVES, J.B. Permethrin concentration on cotton plants, persistence in soil, and loss in runoff. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.10, n.2, p.497-500, 1981.

CHEFETZ, B. et al. Chemical and biological characterization of organic matter during composting of municipal solid waste. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.25, n.3, p.776-785, 1996.

CHILTON, P.J. et al. Pesticide fate and behaviour in the UK Chalk aquifer, and implications for groundwater quality. **Quartely J. Engin. Geol. Hydrogeol.**, London, v. 38, n.1, p.65-81, 2005.

DEPARTAMENTO DE DEFESA E INSPEÇÃO VEGETAL. **Compêndio de Defensivos Agrícolas**. 6 ed. São Paulo: Andrei, 1999. 672p.

DICK, D.P.; BURBA, P.; HERZOG, H. Influence of extractant and soil type on molecular characteristics of humic substances from two Brazilian soils. **J. Braz. Chem. Soc.**, São Paulo, v.10, n.2, p.140-145, 1999.

DICK, D.P. et al. Organic matter in constructed soils from a coal mining area in southern Brazil. **Org. Geochem.**, Oxford, v.37, n.7, p.1537-1545, 2006.

DILLAHA, T. et al. Subsurface transport of agricultural chemicals in the Nomine Creek watershed. **Am. Soc. Agric. Engin.** St. Joseph, v.MI, n. 87, p. 8-9, 1987.

FERRI, M.V.W. et al. Sorção do herbicida acetochlor em amostras de solo, ácidos húmicos e huminas de Argissolo submetido à semeadura direto e ao preparo convencional. **Rev. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, v.29, n.1, p.23-30, 2005.

GAYNOR, J.D.; MACTAVISH, D.C.; FINDLAY, W.I. Surface and subsurface transport of atrazine and alachlor from a Brookston clay loam under continuous corn production. **Arch. Environ. Contamin. Toxicol.**, New York, v.23, n.2, p.240-245, 1992.

GAYNOR, J.D.; MACTAVISH, D.C.; FINDLAY, W.I. Atrazine and metolachlor loss insurface and subsurface runoff from three tillage treatments in corn. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.24, n.1, p.246-256, 1995.

GOODDY, D.C. et al. Assessing herbicide concentrations in the saturated and unsaturated zone of a chalk aquifer of in Southern England. **Ground Water**, Washington, v.39, n.2, p.262-271, 2001.

GOODDY, D.C.; CHILTON, P.J.; HARRISON, I.A. Field study to assess the degradation and transport of diuron and its metabolites in a calcareous soil. **Sci. Total Environ.**, Amsterdam, v.297, n.1, p.67-83, 2002.

GOODDY, D.C. et al. Pesticide pollution in the Triassic Sandstone Aquifer of South Yorkshire. **Quartely J. Engin. Geol. Hydrogeol.**, London, v. 38, n.1, p.53-63, 2005.

HALL, J.K. Erosional losses of s-triazines herbicides. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.3, n.1, p.174-180, 1974.

HEPPELL, C.M.; CHAPMAN A.S. Analysis of a two-component hydrograph separation model to predict herbicide runoff in drained soils. **Agric. Water Man.**, Washington, v.79, n.1, p.177-207, 2006.

HIGASHI, K. Relatório de Resíduos de Pesticidas. In: ENCONTRO NACIONAL DE ANALISTAS, 15., São Paulo, 1991. **Anais ...** São Paulo, 1991. 68p.

ISENSEE, A.R.; NASH, R.G.; HELLING, C.S. Effect of conventional vs. no-tillage on pesticide leaching to shallow groundwater. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.19, n.2, p.434-440, 1990.

JONHSON, A.C. et al. Penetration of herbicides to groundwater in an unconfined chalk aquifer following normal soil applications. **J. Contam. Hydrol.**, Amsterdam, v.53, n.1, p.101-117, 2001.

JUNK, G.; SPALDING, R.; RICHARD, J. Areal, vertical and temporal differences in ground water chemistry. II. Organic constituents. **J. Environ. Qual.**, Madison, v. 9, n.2, p. 479-482, 1980.

KENIMER, A.L. et al. Effects of residue cover on pesticide losses from conventional and no-tillage systems. **Trans. ASAE**, Saint Joseph, v.30, n.4, p.953-959, 1987.

KIM, J.H.; FEAGLEY, S.E. Runoff of trifluralin, metolachlor, and metribuzin from a clay loam soil of Louisiana. **J. Environ. Sci. Health**, New York, v.B37, n.2, p.405-415, 2002.

KLADIVKO, E.J.; VAN SCOYOC, G.E.; MONKE, E.J. Pesticide and nutrient movement into tile drains on a silt loam soil in Indiana. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.20, n.2, p.264-270, 1991.

KLAINÉ, S.J. et al. Characterization of agricultural nonpoint pollution: pesticide migration in a west Tennessee watershed. **Environ. Toxicol. Chem.**, Pensacola, v.7, n.3, p.609-614, 1988.

KLEINSCHMITT, A.R.B.; DICK, D.P. Dessorção de atrazina em amostras de um Latossolo Vermelho sob plantio direto. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE MANEJO DO SOLO E DA ÁGUA, 25., Santa Maria, 2004. **Anais ...** Santa Maria: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2004. 1 CD

KOLPIN, D.W.; THURMAN, E.; GOOLSBY, D.A. Occurrence of selected pesticides and their metabolites in near-surface aquifers on the Midwestern United States. **Environ. Sci Technol.**, Washington, v.30, n.2, p.335-340, 1996.

KOLPIN, D.W.; SCHNOEBELEN, D.J. THURMAN, E.M. Degradates provide insight to spatial and temporal trends of herbicides in ground water. **Ground Water**, Washington, v.42, n.4, p.601-608, 2004.

LAABS, V. et al. Leaching and degradation of corn and soybean pesticides in an Oxisol of the Brazilian Cerrados. **Chemosphere**, Oxford, v. 41, n.7, p. 1441-1449, 2000.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J.B. Comportamento de pesticidas em solos: fundamentos. In: CURI, N. et al. **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. v.3, p.335-400.

LEMOS, R.C. de; SANTOS, R.D. dos. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. 3ª ed. Campinas, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1996. 84p.

LEONARD, R.A. Movement of pesticides into surface waters. In: CHENG, H.H. (Ed.). **Pesticides in the soil environment: Processes, impacts, and modeling**. 2 ed. Madison: Soil Sci. Soc. of Am., 1990. p.303-349.

MARTIN, C.D. et al. Washoff of herbicides applied to corn residue. **Trans. ASAE.**, Saint Joseph, v.21, n.10, p.1164-1168, 1978.

MELLO, N.A. **Efeito do sistema de manejo nos atributos do solo, movimentação de sedimentos e exportação de carbono orgânico numa microbacia rural sob cultura do fumo**. 2006. 265f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

PANTONE, D.J. et al. Water quality impacts associated with pré-and postemergence applications of atrazine in maize. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.21, n.3, p.567-573, 1992.

POSTLE, J.K. et al. Chloroacetanilide herbicide metabolites in Wisconsin groundwater: 2001 Survey results. **Environ. Sci. Technol.**, Washington, v.38, n.18, p.5339-5343, 2004.

QUEIROZ, B.S.R. **Biodegradação de ¹⁴C-atrazina em condições semi-controladas**. 1997. 95f. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1997.

RITTER, W.F.; SCARBOROUGH, R.W.; CHIRNSIDE, A.E.M. Contamination of groundwater by triazines, metolachlor and alachlor. **J. Contam. Hydrol.**, Amsterdam, v. 15, n.1, p. 73-92, 1994.

SANTOS, C.A.A. **Matéria orgânica de Argissolo Vermelho e de latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa: distribuição em frações físicas, qualidade e sorção do herbicida atrazina**. 2005. 196f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

SCHOTTLER, S.P.; EISENREICH, S.J.; CAPEL, P.D. Atrazine, alachlor, and cyanazine in a large agricultural river systems. **Environ. Sci. Technol.**, Washington, v.28, n.10, p.1079-1089, 1994.

SHAW, D.R. et al. Runoff losses of cyanazine and metolachlor: effects of soil type and precipitation timing. **Weed Sci.**, Lawrence, v.54, n.4, p.800-806, 2006.

SINDAG - Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola. **[Informações]**. Disponível em: <http://www.sindag.com.br>. Acesso em: 30 ago. 2006.

SPACINI, R. et al. Decomposition of maize straw in three European soils as revealed by DRIFT spectra of soil particle fractions. **Geoderma**, Amsterdam, v.99, n.2, p.245-260, 2001.

SOUTHWICK, I.M. et al. Atrazine and metolachlor in surface runoff under typical rainfall in conditions in Southern Louisiana. **J. Agric. Food Chem.**, Washington, v.55, n.18, p.5355-5361, 2003.

STEARMAN, G.K.; WELLS, J.M. Leaching and runoff of simazine, 2,4-D, and bromide from nurse plots. **J. Soil Water Cons.**, Ankeny, v.52, n.1, p.137-144, 1997.

STRUTHERS, J.K.; JAYACHANDRAN, K.; MOORMAN, T.B. Biodegradation of atrazine by *Agrobacterium radiobacter* J14a and use of this strain in bioremediation of contaminated soil. **Appl. Environ. Microbiol.**, Washington, v.64, n.9, p.3368-3375, 1998.

TEDESCO, M.J. et al. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. Porto Alegre: Departamento de Solos da UFRGS, 1995. 174 p. (Boletim Técnico de Solos, 5).

VIDAL, R.A.; MEROTTO JR., A. (Eds.). **Herbicidologia**. Porto Alegre: Ed. autor, 2001. 152p.

ZANATTA, J.A. **Estoque e labilidade do carbono em fração da matéria orgânica de um Argissolo afetados por sistemas de manejo do solo**. 2006. 113f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

WAUCHOPE, R.D. The pesticide content of surface water draining from agricultural fields-a review. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.7, n.2, p.459-472, 1978.

WAUCHOPE, R.D.; LEONARD, R.A. Maximum pesticide concentrations in agricultural runoff: a semi-empirical prediction formula. **J. Environ. Qual.**, Madison, v.9, n.3, p.665-672, 1990.

WISNIEWSKI, C.; HOLTZ, G.P. Decomposição da palhada e liberação de nitrogênio e fósforo numa rotação aveia-soja sob plantio direto. **Pesq. Agrop. Bras.**, Brasília, v.32, n.10, p.1191-1197, 1997.

5. ISOTERMAS DE SORÇÃO DE ATRAZINA E DE SIMAZINA EM AMOSTRAS DE LATOSSOLO VERMELHO SOB PLANTIO DIRETO E EM PALHA DE CEVADA

5.1. Introdução

A sorção de herbicidas em solos condiciona a quantidade de herbicida disponível na solução do solo e afeta a sua absorção pelas raízes, o seu transporte e a sua degradação (Guenzi, 1980; McBride, 1994). A intensidade da sorção por sua vez afeta a posterior liberação destes compostos para o meio. A dessorção permitirá que estes herbicidas se tornem novamente disponíveis no ambiente, podendo atuar no controle tardio de ervas daninhas como também ser uma fonte potencial de contaminação do ambiente.

As isotermas de sorção tem sido amplamente utilizadas em estudos que investigam o comportamento de herbicidas em solos. A aplicação de modelos de isotermas de sorção fornece parâmetros que permitem a comparação entre diferentes sistemas sorvente-sorbato. A isoterma de Freundlich e a isoterma linear são as mais utilizadas (Wu et al., 2000, Gomes, 2002, Ferri et al., 2005; Santos, 2005). A equação da isoterma linear, que permite o cálculo dos coeficientes de partição (K_d) e de partição em relação ao teor de carbono orgânico (K_{oc}), tem sido comumente empregada para estudar a sorção de herbicidas em solos e em substâncias húmicas (Gomes, 2002, Almeida, 2003, Ferri et al., 2005).

No sistema plantio direto, o menor revolvimento do solo e a adoção de um sistema de rotação de culturas com a inclusão de espécies de alta produção de resíduos proporciona acúmulo de matéria orgânica do solo, bem como uma cobertura do solo pela palha (Testa et al., 1992; Mielniczuk et al., 1993; Bayer, 1996; Bayer & Mielniczuk, 1997a; Bayer & Mielniczuk, 1997b). A palha de cobertura, quando presente em pelo menos 30% da superfície do solo

pode reter os herbicidas aplicados, diminuindo sua eficiência agrônômica (Gish et al., 1995).

Devido a sua elevada reatividade, a matéria orgânica apresenta importante papel na dinâmica de herbicidas no ambiente. Em solos com altos teores de matéria orgânica tem-se observado maior sorção da atrazina (ATZ) nos horizontes superficiais, reduzindo-se assim as perdas para camadas inferiores do solo (Shelton et al., 1998). No entanto, as características químicas e moleculares da matéria orgânica determinam a intensidade e capacidade de sorção. Substratos húmicos mais hidrofóbicos sorvem maiores quantidades de ATZ por unidade de massa do que substratos orgânicos mais hidrofílicos (Dick, 2003). Considerando-se que a sorção da ATZ no solo afeta a sua degradação e seu transporte no meio, o entendimento da interação herbicida-solo é necessário para que se possa prever o destino e o impacto desses produtos no ambiente.

O objetivo deste estudo foi avaliar o comportamento sorativo da ATZ e da simazina (SIM) em palha de cevada e em amostras de um Latossolo Vermelho sob plantio direto, visando relacionar os resultados de sorção com os dados de dessorção obtidos a campo.

5.2. Material e métodos

5.2.1. Sorventes e sorbatos

Foram utilizados como sorventes amostras de palha de cevada e de amostras de Latossolo Vermelho sob plantio direto das camadas de 0-1 e 5-20 cm. As amostras de solo e de palha utilizadas nos testes de sorção correspondem as amostras coletadas na QM sob pivô 6 no tempo zero (Capítulo 4). O procedimento de coleta das amostras está descrito no item 4.2.2.2. Após secagem ao ar, o solo foi triturado em gral de ágata e as amostras de palha foram moídas a 0,2 cm em moinho.

O sorbato utilizado foi o herbicida comercial Primatop (250 g ATZ L⁻¹ + 250 g SIM L⁻¹).

5.2.2. Determinação das isotermas de sorção

Os testes de sorção de ATZ e de SIM no solo foram realizados conjuntamente empregando-se as seguintes soluções de ambos os herbicidas,

preparadas em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$: 0, 10, 15; 20; 25 e 30 mg L^{-1} . As mesmas concentrações foram utilizadas nos testes de sorção da SIM na palha de cevada. Na sorção de ATZ à palha foram empregadas outras concentrações (0, 5, 10, 20; 30, 40 e 50 mg L^{-1}), uma vez que as condições experimentais empregadas na sorção da SIM não foram adequadas para detectar-se a sorção da ATZ. O pH das soluções foi ajustado a 6,0 com $\text{HCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{NaOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Considerando a camada superficial de 1 cm de solo como sendo a profundidade onde ocorre preferencialmente a sorção do herbicida aplicado, as concentrações de 10 mg SIM L^{-1} e 5 mg ATZ L^{-1} na relação solo:solução empregada (1: 75) no presente estudo corresponderiam a 100 e a 30 vezes as doses recomendadas em campo ($0,75 \text{ kg SIM ha}^{-1}$ e $1,25 \text{ kg ATZ ha}^{-1}$), respectivamente.

A determinação das isotermas de sorção foi conduzida à temperatura ambiente ($23\text{-}25 \text{ }^\circ\text{C}$) e no escuro, empregando-se relação solo: solução e palha: solução determinadas previamente, de modo a obter-se condições adequadas de detecção do herbicida (Tabela 27).

Tabela 27: Massa de solo e de palha, volume de solução de ATZ e de SIM e relação solo: solução e palha: solução de ATZ e de SIM utilizadas nas isotermas de sorção em solo (Latossolo Vermelho nas camadas de 0-1 e 5-20 cm) e na palha de cevada.

Amostra	Massa (g)	Volume solução (mL)	Solo:Solução
Solo ATZ	1,0	75	1:75
Solo SIM	1,0	75	1:75
Palha ATZ	4,0	80	1:20
Palha SIM	0,5	200	1:400

Testes preliminares de sorção utilizando as mesmas concentrações de solução utilizadas para o solo e uma relação palha: solução 1:400 proporcionaram resultados satisfatórios para a sorção da SIM à palha de cevada, entretanto o mesmo não ocorreu para a ATZ. Devido a menor capacidade sortiva da palha pela ATZ, não foi detectada variação da sua concentração na solução de equilíbrio. Para a obtenção de uma curva de sorção satisfatória para a ATZ, a relação palha: solução foi diminuída (1:20) e as concentrações das soluções utilizadas na sorção foram aumentadas, conforme descrito anteriormente.

As suspensões foram agitadas durante 24 horas em tubos de polietileno em agitador horizontal. Após agitação, as amostras foram imediatamente centrifugadas durante 15 min (3000 rpm) e o sobrenadante filtrado em filtro de papel analítico (Whatman 45). O procedimento foi realizado em duplicata e com acompanhamento do branco (solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ + solo/palha). Os sobrenadantes contendo ATZ e SIM foram colocadas em recipientes de vidro âmbar e guardados em geladeira ($4 \text{ }^\circ\text{C}$) no escuro até à extração em fase sólida (SPE). A descrição do método SPE consta no capítulo 3, item 3.2.4.

5.2.3. Quantificação da concentração de atrazina e de simazina

As concentrações da ATZ e de SIM nos extratos de sorção foram determinadas em cromatógrafo em fase gasosa Shimadzu GC 17A, equipado com injetor split/splitless, detector de ionização de chama (FID) e coluna capilar SPB-5 [poly(5%diphenyl-95%dimethylsiloxane)], $30\text{m} \times 0,25\text{mm}$ e $0,25 \mu\text{m}$. As condições de análise estão descritas no capítulo 3, item 3.2.4.

As quantidades dos herbicidas na solução de equilíbrio foram determinadas por comparação das áreas dos picos das amostras com uma curva padrão para ATZ e SIM. O procedimento de obtenção da curva padrão consta no capítulo 3, item 3.2.4. A curva padrão utilizada na quantificação dos herbicidas ATZ e SIM e que relaciona massa e área consta no Apêndice 1.

A quantidade de ATZ/SIM sorvida foi determinada por diferença entre as concentrações determinadas na solução adicionada ao solo e na solução após sorção:

$$Q_s = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

onde:

Q_s = quantidade sorvida de ATZ/SIM por unidade de massa (mg g^{-1});

C_i = concentração inicial de ATZ/SIM (mg L^{-1});

C_e = concentração de ATZ/SIM na solução de equilíbrio (mg L^{-1});

V = volume adicionado da solução de ATZ/SIM (L);

M = massa de sorvente (g)

5.2.4. Tratamento matemático dos dados de sorção

Aos dados experimentais foram aplicadas as equações linear e de Boltzmann (sigmoidal que resulta nos formatos de curva S e L). A qualidade dos ajustes dos dados experimentais e a sua adequabilidade foram analisados por meio do coeficiente de correlação (R).

A partir dos resultados obtidos nas curvas de sorção foram calculados o coeficiente de distribuição K_d e o índice K_{oc} . O índice K_d , que corresponde à distribuição do herbicida entre sorvente e solução de equilíbrio, corresponde à declividade da equação de regressão linear. O coeficiente de distribuição relativo ao teor de carbono orgânico do solo, K_{oc} ($L\ g^{-1}$), que informa sobre a capacidade sorbiva da matéria orgânica, foi calculado segundo a equação:

$$K_{oc} = \frac{K_d}{COT} \times 1000 \quad (2)$$

onde:

COT: teor de carbono orgânico total ($mg\ g^{-1}$) na amostra

As curvas S e L completas incluem fundamentalmente dois segmentos: (i) segmento até a saturação, que representa a afinidade sorbato-sorvente, (ii) segmento que compõe o platô de saturação, que representa a capacidade máxima de sorção do sorvente para aquele determinado sítio (Giles et al. 1960). Para o cálculo de K_d foram considerados apenas os pontos que compõem o segmento linear da curva anterior à saturação.

5.3. Resultados e discussão

Os resultados experimentais das isotermas de sorção de ATZ e de SIM ao solo se ajustaram ao modelo linear, apresentando coeficientes de correlação (R) estatisticamente significativos ($P \leq 9\%$) (Figuras 20 e 21). Resultados similares foram obtidos na sorção de ATZ em amostras de Latossolo Bruno sob mata nativa e em plantio direto com correção de acidez (Santos, 2005) e na sorção de acetochlor em amostra de Argissolo sob plantio direto e convencional e em ácidos húmicos e huminas extraídas do mesmo solo (Ferri et al., 2005). Isotermas lineares (Curva tipo C) indicam um mecanismo de interação solo-sorvente do tipo distribuição entre dois meios,

com forte competição entre sorvente e solvente pelo sorbato (Giles et al., 1960).

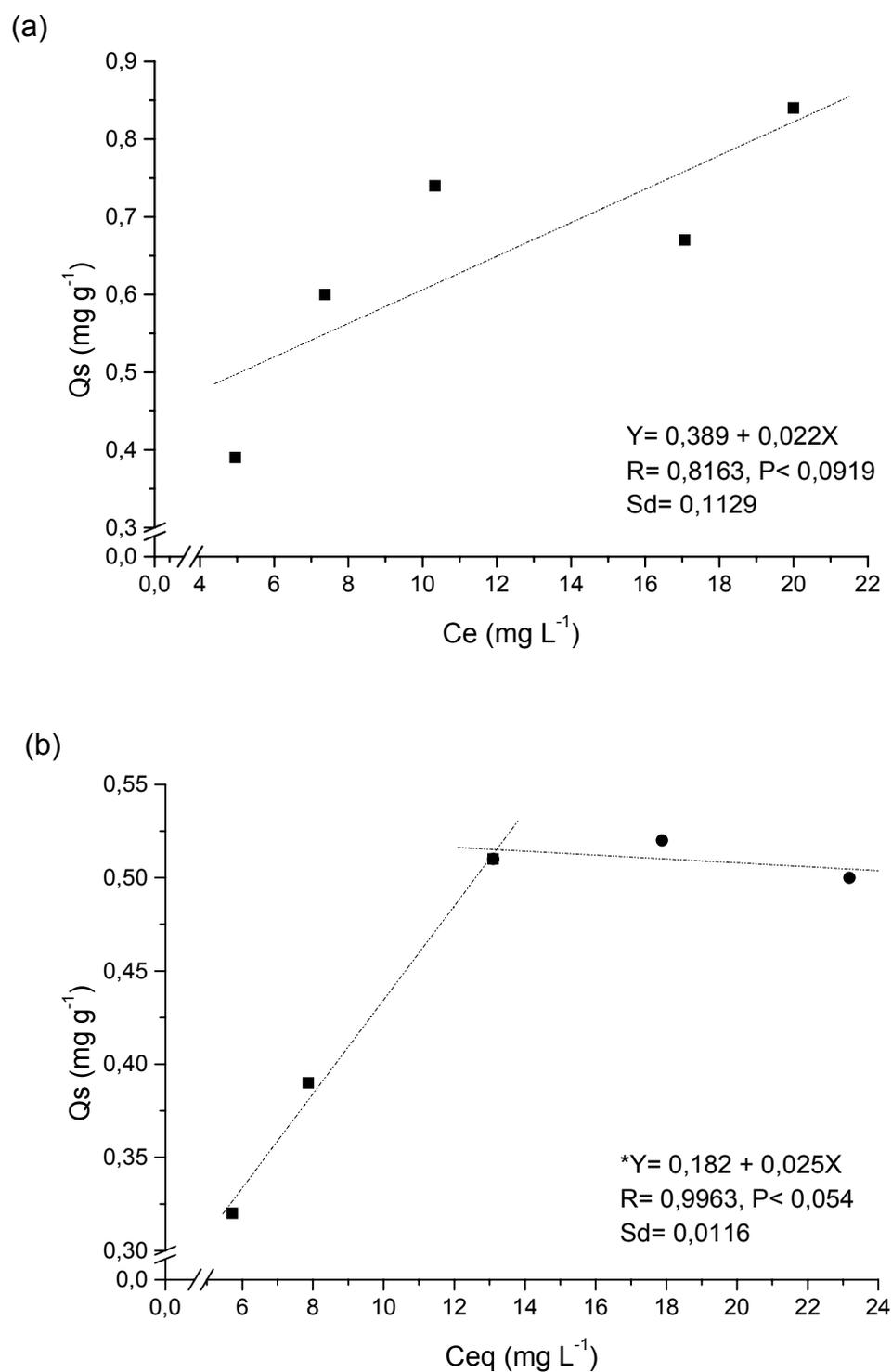


Figura 20. Sorção de ATZ em Latossolo Vermelho distroférrico na camada de 0-1 cm (a) e na camada de 5-20 cm (b). * Regressão linear até o ponto de saturação.

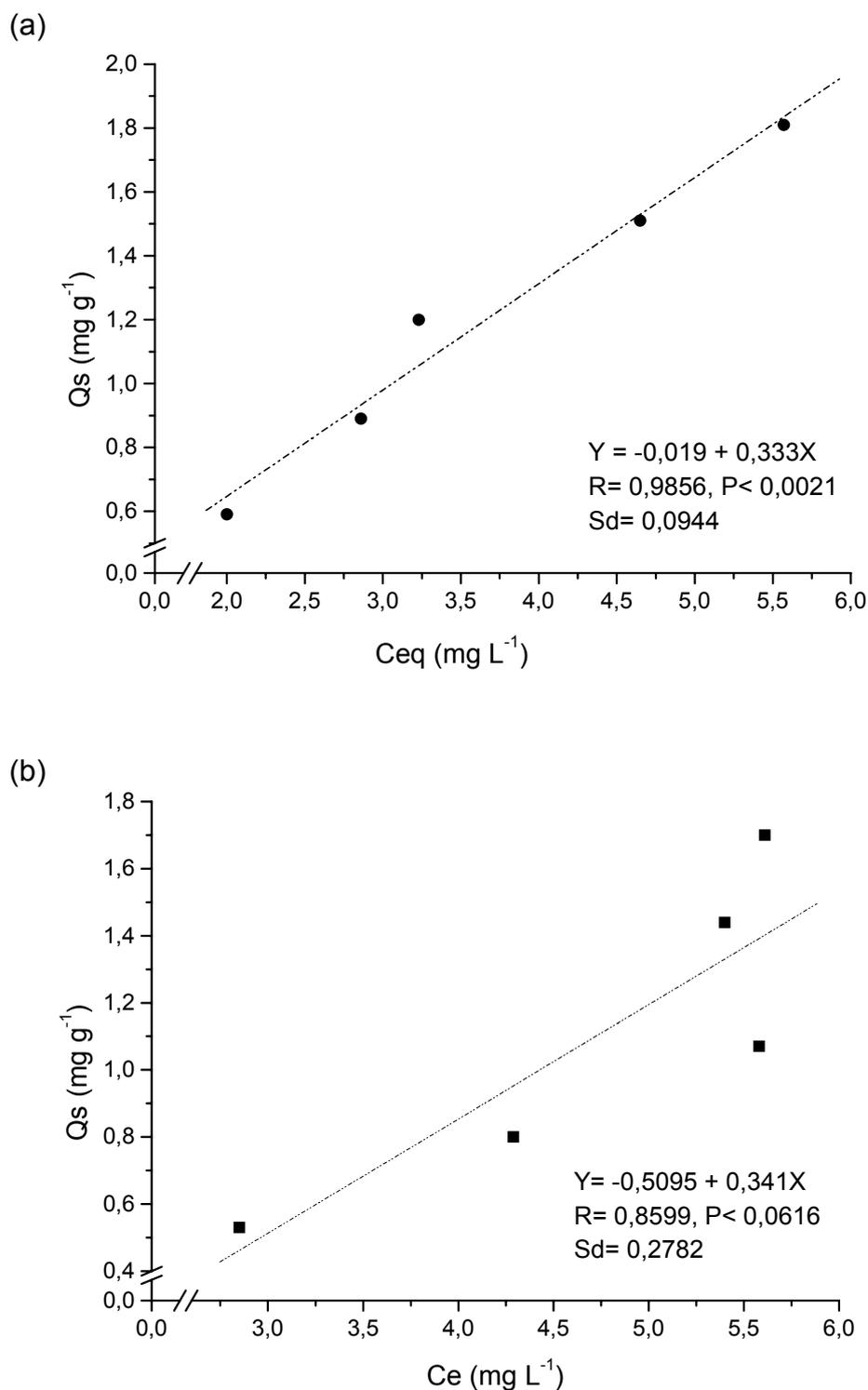


Figura 21. Sorção de SIM em Latossolo Vermelho distroférrico na camada de 0-1 cm (a) e na camada de 5-20 cm (b).

Apenas na amostra de solo da camada de 5-20 cm foi atingido um patamar de saturação de sorção de ATZ (Figura 20b). O baixo teor de COT ($15,1 \text{ mg g}^{-1}$) e as concentrações mais elevadas de ATZ utilizadas na sorção ($20, 25$ e 30 mg L^{-1}) provavelmente levaram a saturação dos sítios de sorção.

Os dados de sorção de ATZ à palha se ajustaram ao modelo linear, apresentando coeficientes de correlação (R) estatisticamente significativos ($P < 1\%$) (Figura 22a). A isoterma de Boltzman (Curva tipo S) foi o modelo que melhor se ajustou à sorção da SIM à palha de cevada (Figura 22b)

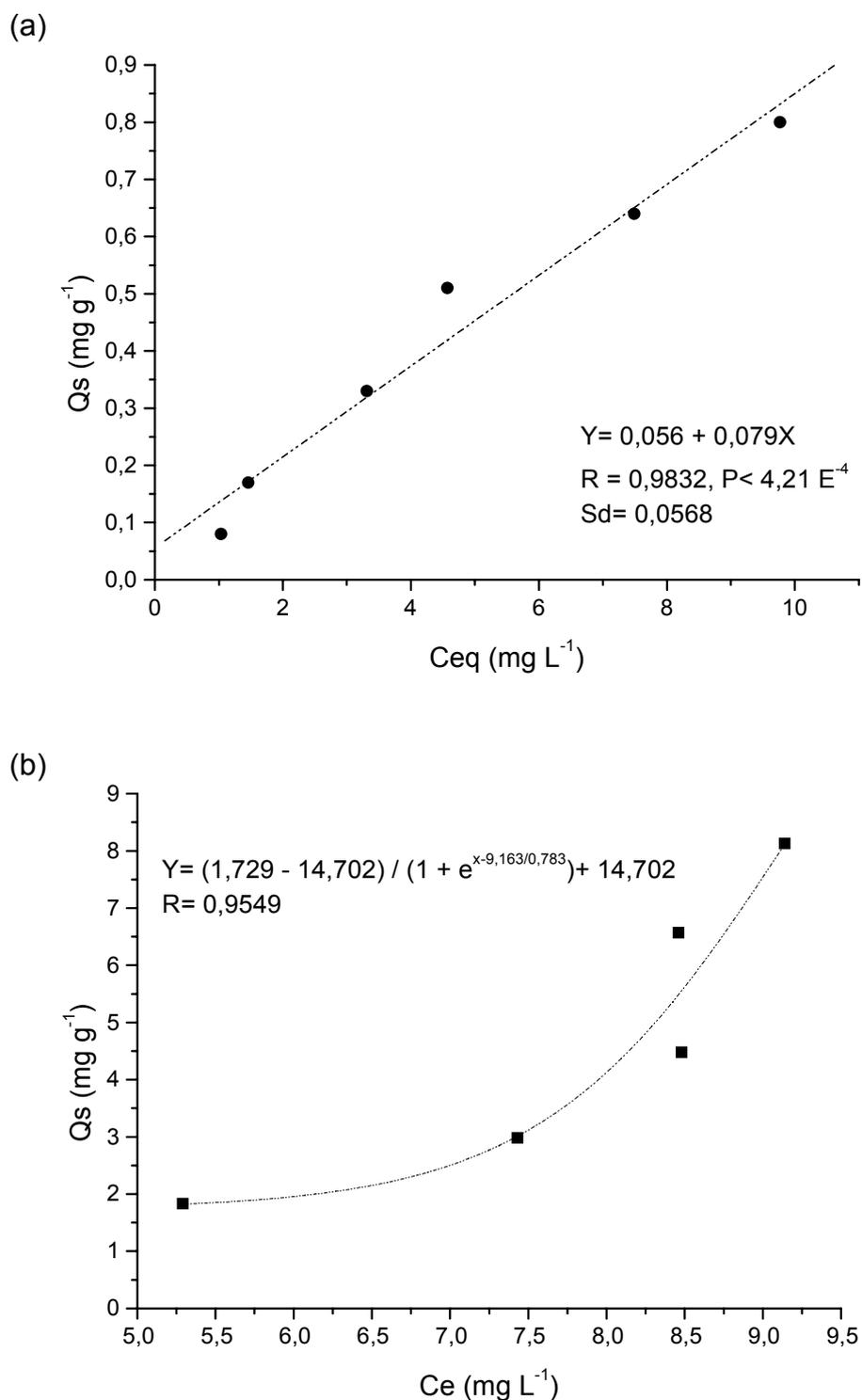


Figura 22. Sorção de ATZ (a) e de SIM (b) em palha de cevada.

A curva S indica que a afinidade do sorbato pelo sorvente aumenta no decorrer da sorção (Giles et al., 1960). A curva S também pode indicar efeito cooperativo, que pode ser decorrente de modificações conformacionais do sorvente, ou devido ao fato da sorção das primeiras moléculas de sorbato facilitar a sorção das moléculas posteriores (Sposito, 1989) Comportamento semelhante foi observado na sorção de ATZ em ácidos húmicos de carvão e de Latossolo (Gomes, 2002) e na sorção de ATZ em Latossolo Bruno sob plantio convencional com correção de acidez (Santos, 2005).

Os valores de K_d variaram amplamente entre os sorbatos empregados e entre os herbicidas estudados (Tabela 28). Para o cálculo de K_d da sorção de SIM na palha não foi considerado o primeiro ponto da isoterma tipo S (Figura 22b). Considerando-se que pretende-se comparar o comportamento sortivo em concentrações semelhantes de sorbatos em equilíbrio, optou-se por avaliar a região de maior concentração.

Tabela 28. Teor de carbono orgânico total (COT) e parâmetros obtidos com a aplicação da curva linear nas isotermas de sorção.

Amostra	COT (mg g ⁻¹)	K_d L g ⁻¹	K_{oc} L g ⁻¹
Solo 0-1 cm ATZ	23,8	0,022	0,924
Solo 5-20 cm ATZ	15,1	0,025	1,656
Solo 0-1 cm SIM	23,8	0,333	13,99
Solo 5-20 cm SIM	15,1	0,341	22,58
Palha ATZ	41,4	0,079	1,908
Palha SIM	41,4	2,924*	70,62

* Regressão $Y = -18,962 + 2,924x$; $n=4$; $R=0,9103$; $P < 0,09$

A SIM apresentou K_d de 15 e 41 vezes superior ao K_d da ATZ no solo e na palha, respectivamente. Comportamento semelhante foi observado com os valores de K_{oc} , indicando que não apenas os sorbatos como um todo, mas suas respectivas frações orgânicas apresentam maior afinidade pela SIM em comparação à ATZ. Estes resultados corroboram os resultados de Krutz et al. (2005) onde os herbicidas mais hidrofóbicos e com baixa solubilidade em água foram preferencialmente retidos pela palha. A menor solubilidade em água ($K_s = 3,5$ mg L⁻¹) da SIM em relação à ATZ ($K_s = 33$ mg L⁻¹) resultou em uma interação forte da SIM com a palha via interações hidrofóbicas, ligações

de hidrogênio e ligações de van der Waals, que são os principais mecanismos de interação de triazinas e matéria orgânica (Welhouse & Blean, 1992; Martin-Neto et al., 1994; Senesi, 1995).

O maior valor de K_{oc} da SIM na palha ($70,62 \text{ L g}^{-1}$) em comparação ao de ATZ, corrobora os resultados dos testes de dessorção de amostras de campo (Item 4.3.1.5). A maior afinidade deste substrato pela SIM, evidenciada neste estudo, explica a maior quantidade de SIM detectada na forma fortemente retida e na forma de resíduo ligado, em comparação à ATZ.

Os valores de K_d da ATZ e da SIM foram semelhantes nas duas camadas de solo, inferindo-se que a contribuição do teor de COT e a afinidade química devido a outros fatores se compensaram nas duas profundidades. Comportamento diferenciado foi observado por Almeida (2003), onde o K_d foi maior nos horizontes superficiais, o que foi relacionado principalmente à acentuada diminuição de COT com a profundidade.

O K_{oc} , tanto para ATZ quanto para SIM, aumentou em profundidade, demonstrando que outros fatores, além da quantidade de COT, estão contribuindo para a sorção dos herbicidas. Foi constatado recentemente que ao longo do perfil de Latossolos, a matéria orgânica tenda a aumentar seu caráter aromático e diminuir a proporção de estruturas orgânicas lábeis tais como C-O alquil (Dick et al., 2005). Provavelmente no presente trabalho, a MOS da camada 0-1 cm contém material mais fresco, portanto é menos humificada e mais hidrofílica. Na profundidade de 5-20 cm a MOS é comparativamente mais humificada e mais hidrofóbica, apresentando maior afinidade pelas triazinas.

Para ambos herbicidas, o índice K_d foi superior para a sorção na palha em comparação ao solo (Tabela 28). O caráter mais hidrofóbico da palha, aliado à menor solubilidade da SIM resultou em valores de K_d de 8,8 e 8,6 vezes superiores aos observados para o solo nas camadas 0-1 e 5-20 cm, respectivamente. Para a ATZ esta diferença é menor, de 3,6 a 3,2 vezes, nas camadas 0-1 e 5-20 cm, respectivamente, devido a maior solubilidade da ATZ.

5.4. Conclusões

A maior afinidade da SIM pelo solo e pela palha de cevada indicam que este herbicida pode permanecer no ambiente por períodos mais longos e ser menos mobilizado do que a ATZ.

A palha de cevada apresentou maior capacidade de sorver ATZ e SIM do que o solo, e representa um importante retentor de triazinas no ambiente.

5.5. Referências bibliográficas

ALMEIDA, P.S.G de. **Sorção de atrazina em solos de diferentes classes**. 2003. 108f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

BAYER, C. **Dinâmica da matéria orgânica em sistemas de manejo de solos**. 1996. 214f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.

BAYER, C.; MIELNICZUK, J. Características químicas do solo afetadas por métodos de preparo e sistemas de cultura. **Rev. Bras. Ci. Solo**, Campinas, v.21, n.1, p.105-112, 1997a.

BAYER, C.; MIELNICZUK, J. Nitrogênio total de um solo submetido a diferentes métodos de preparo e sistemas de cultura. **Rev. Bras. Ci. Solo**, Campinas, v.21, n.1, p.235-239, 1997b.

DICK, D.P. Sorção de atrazina em diferentes substratos pedogênicos. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 5., Curitiba, 2003. **Anais...** Curitiba: Grupo Brasileiro da IHSS, 2003. p.5-7.

DICK, D.P. et al. Characteristics of soil organic matter of different Brazilian Ferralsols under native vegetation as a function of soil depth. **Geoderma**, Amsterdam, v.124, n.3, p. 319-333, 2005.

FERRI, M.V.W. et al. Sorção do herbicida acetochlor em amostras de solo, ácidos húmicos e huminas de Argissolo submetido à semeadura direto e ao preparo convencional. **Rev. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, v.29, n.1, p.23-30, 2005.

GILES, H.C. et al., Studies in adsorption. Part XI. A system of classification on solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **J. Chem. Soc.**, Madison, v.3, n. 15, p.3973-3993, 1960.

GISH, T.J. et al. Herbicide leaching under tilled and no-tillage fields. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, Madison, v.59, n.4, p.895-901, 1995.

GOMES, J. **Sorção de atrazina e acetochlor em substâncias húmicas de diferentes origens**. 2002. 71f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

GUENZI, W.D. **Pesticides in Soil & Water**. Madison: SSSA, 1980. 562p.

KRUTZ, L.J. et al. Reducing herbicide runoff from agricultural fields with vegetative filter strips: a review. **Weed Sci.**, Lawrence, v.53, n.2, p.353-367, 2005.

MARTIN-NETO, L.; VIEIRA, E.M.; SPOSITO, G. Mechanism of atrazine sorption by humic acid: a spectroscopic study. **Environ. Sci. Technol.**, Washington, v.28, n.11, p.1867-1873, 1994.

MIELNICZUK, J. et al. Recuperação da produtividade do solo por sistemas de cultivos. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE LA CIENCIA DEL SUELO, 12, Salamanca, 1993. **Actas...** Salamanca: Ministério da Agricultura, Pesca y Alimentacion, 1993. p.744-750.

McBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 406p.

SANTOS, C.A.A. **Matéria orgânica de Argissolo Vermelho e de latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa: distribuição em frações físicas, qualidade e sorção do herbicida atrazina**. 2005. 196f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

SENESI, N.; D'ORAZIO V.; MIANO, T.M. Adsorption mechanisms of s-triazine and bipyridylum herbicides on humic acids from hop field soils. **Geoderma**, Amsterdam, v.66, n.2, p.273-283, 1995.

SHELTON, D.R.; SADEGHI, A.M.; ISENSEE, A. Effect of tillage on atrazine bioavailability. **Soil Sci.**, Baltimore, v.63, n.11, p.891-896, 1998.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 277p.

TESTA, V.M.; TEIXEIRA, L.A.J.; MIELNICZUK, J. Características químicas de um Podzólico vermelho-escuro afetadas por sistemas de culturas. **Rev. Bras. Ci. Solo**, Campinas, v.16, n.1, p.107-114, 1992.

WELHOUSE, G.J.; BLEAM, W.F. Atrazine hydrogen-bonding potentials. **Environ. Sci. Technol.**, Washington, v.27, n.2, p.494-500, 1992.

WU, Q. et al., Sorption of atrazine, 2,4-D, nitrobenzene and pentachlorophenol by urban and industrial wastes. **Europ. J. of Soil Sci.**, Oxford, v.51, n.2, p.335-344, 2000.

6. CONCLUSÕES GERAIS

A palha de cobertura em sistemas de plantio direto pode atuar como retentor de herbicida, dificultando sua degradação e liberando-o posteriormente para outros compartimentos ambientais.

A composição química da palha de cobertura afeta a sua decomposição e a força de interação com o herbicida-palha.

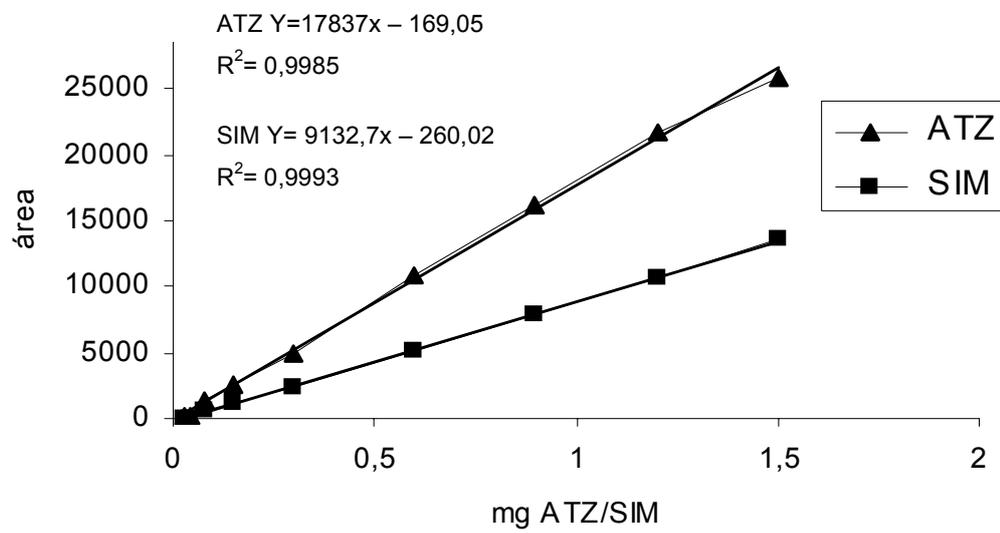
Os herbicidas podem ser liberados da palha de cobertura à medida que a mesma vai sendo decomposta, alterando a dinâmica de transformação dos herbicidas no ambiente.

Considerando-se 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 subsuperficiais da região não podem ser desprezados.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A maior limitação de estudos com chuva natural para avaliar-se as perdas de herbicidas por escoamento superficial é a incapacidade de controlar-se 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. Conseqüentemente, em épocas em que a chuva é inadequada para produzir escoamento superficial durante um período de tempo apropriado, os experimentos fornecem poucos dados ou os dados são inadequados. Outra limitação inclui a capacidade de controlar propriedades da área, como selamento superficial, compactação, conteúdo de água no solo (umidade antecedente), tipo, densidade e estádios de desenvolvimento da cobertura, que irão influenciar o transporte dos herbicidas. Portanto, dados gerados com experimentos de chuva natural são difíceis de serem extrapolados e comparados com outros estudos de campo. Entretanto, os experimentos com chuva natural resultam em valores mais realísticos das perdas de herbicidas por escoamento superficial.

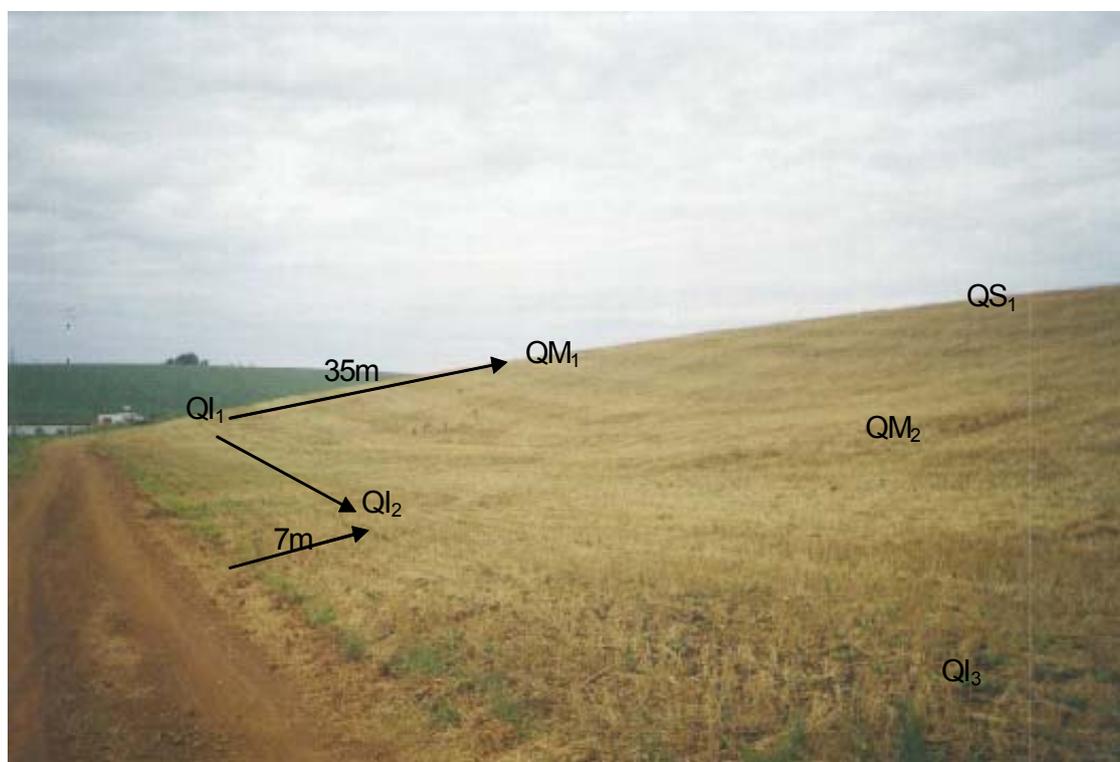
8. APÊNDICES



Apêndice 1. Curva padrão de ATZ e de SIM a partir dos produtos comerciais Primatop Syngenta (ATZ + SIM) e Gesaprim GrDA Syngenta (ATZ granulada).



Apêndice 2. Vista geral da área experimental (Pivô 6) um dia após aplicação dos herbicidas atrazina e simazina, com palha de cevada (remanescente da cultura de inverno) e milho semeado há 19 dias.



Apêndice 3. Localização dos pontos de coleta de palha, solo e coleta de água e sedimento dos coletores instalados nas quotas inferior (QI), média (QM) e superior (QS) do terreno. Os números 1,2 e 3 em cada quota representam as repetições de campo.



Apêndice 4. Aplicação dos herbicidas mediante o uso de pulverizador de barras autopropelido.



Apêndice 5. Área de coleta de palha para estimativa da quantidade de palha de cevada produzida por hectare.



Apêndice 6. Coleta de palha e solo na entrelinha de semeadura de milho.



Apêndice 7. Coletor instalado na área em estudo para captar a água e solo perdidos por escoamento superficial após as duas primeiras chuvas após a aplicação dos herbicidas atrazina e simazina.



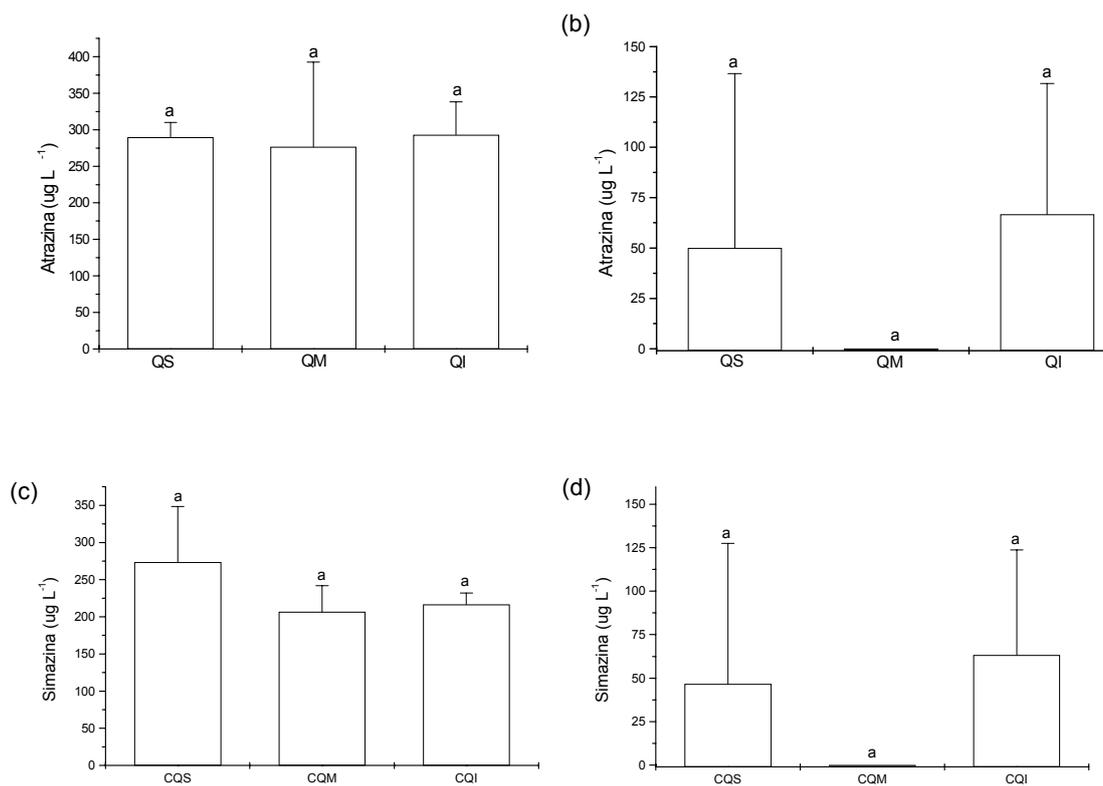
Apêndice 8. Coletor com solo erodido após a 1ª chuva.



Apêndice 9. Posição dos pivôs 2 e 8 e do açude receptor de água e sedimento dos respectivos pivôs.

Apêndice 10. Principais características químicas das amostras de solo coletadas nas camadas 0-1, 1-5 e 5-20 cm em três diferentes quotas do terreno no pivô 6 (tempo zero, outubro de 2004).

Determinações	Quotas do terreno e camadas de solo (cm)								
	QS			QM			QI		
	0-1	1-5	5-20	0-1	1-5	5-20	0-1	1-5	5-20
Argila (%)	27	28	42	32	30	47	25	40	51
pH H ₂ O	6,6	6,0	6,6	6,3	6,8	5,4	6,7	6,8	6,6
Índice SMP	6,9	6,5	6,7	6,6	7,0	6,1	6,8	7,0	6,9
P (mg dm ⁻³)	>100	81	11,0	72	51	17	>100	53	4,2
K (mg dm ⁻³)	>400	284	244	382	386	200	>400	>400	340
M.O. (%)	5,2	4,2	2,7	4,1	4,0	2,6	5,3	4,0	2,7
Al _{troc.} (cmol _c dm ⁻³)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9	0,0	0,0	0,0
Ca _{troc.} (cmol _c dm ⁻³)	7,8	5,9	5,3	6,4	7,8	2,8	7,8	7,9	6,5
Mg _{troc.} (cmol _c dm ⁻³)	3,2	2,4	2,6	3,1	3,4	1,5	4,0	3,7	3,7
Al + H (cmol _c dm ⁻³)	1,6	2,5	2,0	2,2	1,4	3,9	1,7	1,4	1,6
CTC (cmol _c dm ⁻³)	13,8	11,5	10,5	12,7	13,6	8,7	15,1	14,4	12,6



Apêndice 11. Concentração de atrazina (a e b) e de simazina (c e d) na água de escoamento superficial captada pelos coletores instalados em três quotas da lavoura após a aplicação do herbicida. (a e c) água da 1^a chuva e (b e d) água da 2^a chuva. Médias seguidas por letras distintas diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5%.

Apêndice 12. Principais características químicas das amostras de sedimento coletadas na margem do açude antes da aplicação e após a 1ª e 2ª chuva depois da aplicação dos herbicidas na área de lavoura adjacente ao açude.

Determinações	Tempo de coleta		
	Zero	1ª chuva	2ª chuva
Argila (%)	32	22	27
pH H ₂ O	4,8	6,8	5,0
Índice SMP	5,2	7,1	5,3
P (mg dm ⁻³)	3,0	17	20
K (mg dm ⁻³)	27	159	43
M.O. (%)	2,2	1,2	4,9
Al _{troc.} (cmol _c dm ⁻³)	2,3	0,0	2,1
Ca _{troc.} (cmol _c dm ⁻³)	1,2	2,9	2,0
Mg _{troc.} (cmol _c dm ⁻³)	0,6	1,9	0,6
Al + H (cmol _c dm ⁻³)	10,9	1,2	9,7
CTC (cmol _c dm ⁻³)	12,8	6,4	12,5



Apêndice 13. Palha de aveia (remanescente da cultura de inverno) sob pivô 8 no dia da aplicação do herbicida atrazina, com milho semeado há 33 dias.

Apêndice 14. Principais características físico-químicas das amostras de solo sob os pivôs 2 e 8 coletadas nas camadas 0-2,5 e 2,5-10 cm (tempo zero, setembro de 2005).

Determinações	Pivô 2		Pivô 8	
	0-2,5 cm	2,5-10 cm	0-2,5 cm	2,5-10 cm
Argila (%)	27	35	22	25
pH H ₂ O	5,9	5,8	6,3	6,1
Índice SMP	6,1	6,0	6,4	6,3
P (mg dm ⁻³)	> 100	56	> 100	32
K (mg dm ⁻³)	> 400	335	317	173
M.O. (%)	5,8	3,8	2,7	2,2
Al _{troc.} (cmol _c dm ⁻³)	0,0	0,0	0,0	0,0
Ca _{troc.} (cmol _c dm ⁻³)	6,4	5,5	4,8	4,4
Mg _{troc.} (cmol _c dm ⁻³)	2,9	,9	2,4	2,3
Al + H (cmol _c dm ⁻³)	3,9	4,4	2,8	3,1
CTC (cmol _c dm ⁻³)	14,4	13,7	10,8	10,3