

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Programa de Pós-Graduação em Fitossanidade



Dissertação

**Volatilização de clomazone e ocorrência de agrotóxicos e
hormônios esteróides na água potável e da chuva de
regiões orizícolas do Sul do Brasil**

Fábio Schreiber

Pelotas, 2012

FÁBIO SCHREIBER

**VOLATILIZAÇÃO DE CLOMAZONE E OCORRÊNCIA DE AGROTÓXICOS E
HORMÔNIOS ESTERÓIDES NA ÁGUA POTÁVEL E DA CHUVA DE REGIÕES
ORIZÍCOLAS DO SUL DO BRASIL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Fitossanidade da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Fitossanidade (área de conhecimento: Herbologia).

Orientador: Ph. D. Luis Antonio de Avila

Coorientador: Dr. Dirceu Agostinetto

Pelotas, 2012

Banca Examinadora

Renato Zanella, Dr.

Dirceu Agostinetto, Dr.

Carlos Schaedler, Dr.

Luis Antonio de Avila, Ph. D.
(Orientador)

Aos meus pais, Valdemar e Lurdes;

À minha irmã, Litchéia.

À minha namorada, Ananda

OFEREÇO E DEDICO

“As pessoas podem fazer seus planos,
porém é Deus quem dá a última palavra.”

Pv. 16:1

Agradecimentos

A DEUS, por tudo.

A toda minha família, pelo carinho, compreensão, dedicação, incentivo em minha formação e pelas horas de convivência que lhes foram suprimidas.

À minha namorada Ananda Scherner que esteve presente em todos os momentos, pelo amor, confiança e incentivo.

Ao professor Luis Antonio de Avila, pela amizade, dedicação, ensinamento e orientação durante o curso de Pós-graduação.

Ao professor Dirceu Agostinetto pela coorientação, apoio e amizade.

À Universidade Federal de Pelotas pela oportunidade de realização do curso de Pós-graduação e a Universidade Federal de Santa Maria pela oportunidade de realização da graduação. Ao Programa de Pós-graduação em Fitossanidade pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

Ao CNPq pelo apoio financeiro na condução da pesquisa e pela bolsa de mestrado.

Ao Laboratório de Análise de Resíduos de Pesticidas (LARP) e toda a sua equipe de trabalho, em especial ao professor Renato Zanella.

A Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina (EPAGRI), em especial ao Dr. José Alberto Noldin.

Aos meus colegas de pós-graduação Angela da Cas Bundt, Carla Zemolin, Diekson da Silva, Guilherme Cassol, Leonard Piveta, Leonardo Oliveira Santos, Luis Fernando Dias Martini, João Paulo Refatti, pelo convívio, amizade, companheirismo e auxílio na execução dos trabalhos.

Aos estagiários e bolsistas do laboratório de Dinâmica de Herbicidas no Ambiente: Andrey Pivetta, Diogo Balbé Helgueira, Diogo Moura, Fernanda Rockemback, Henrique Vargas, Igor Pacheco, Karen Martins, Luciano Cassol,

Marcos Garcia Marchezan, Rodrigo Langes, Rodrigo Pestana, Tiago Santos, Vinicios Rafael Gehrck, pela amizade e auxílio na execução dos experimentos.

A todos meus amigos, em especial a Daniele Ketzer, Denise Przylynsk, Elias Berg, Érika Gouvêa, Gustavo Trentin, Melissa Gouvêa, Roberto Trentin, Rodrigo Trindade, Samuel Barreto e Yuri Matschulat.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para o êxito do trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

Resumo

SCHREIBER, Fábio. **Volatilização de clomazone e ocorrência de agrotóxicos e hormônios esteróides na água potável e da chuva de regiões orizícolas do Sul do Brasil**. 2012. 113f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Fitossanidade. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

Os agrotóxicos aplicados em lavouras de arroz irrigado podem sofrer o processo de volatilização, tornando a atmosfera o seu provável destino. O estudo da dinâmica do agrotóxico bem como o seu comportamento em diferentes condições de ambiente torna-se imprescindível para o entendimento da sua dinâmica no solo e também para o desenvolvimento de técnicas que visem diminuir a problemática da utilização desta tecnologia. Em vista do exposto, os objetivos deste trabalho foram: (i) realizar uma revisão da literatura sobre os principais fatores que afetam o comportamento ambiental dos agrotóxicos quanto ao processo de volatilização (Capítulo 1); (ii) avaliar a volatilidade relativa de diferentes formulações do herbicida clomazone por bioensaio (Capítulo 2); (iii) avaliar a fitotoxicidade causada por diferentes tipos de formulações do herbicida clomazone na fase vapor em condições de campo na cultura do sorgo (Capítulo 3); (iv) e monitorar a ocorrência de agrotóxicos e hormônios esteróides em águas potáveis e da chuva nas regiões orizícolas do Sul do Brasil (Capítulo 4). Com os resultados obtidos foi possível concluir que dentre as espécies avaliadas, o sorgo é a mais sensível ao clomazone presente na fase vapor (volatilizado) seguido de milho e arroz. O melão, pepino e o arroz (com dietholate) não são bons indicadores da presença deste herbicida no ar. A formulação Gamit 360 CS® é a que causa menor fitotoxicidade as espécies selecionadas como bioindicadoras (sorgo, milho e arroz) quando comparadas com as formulações de Gamit 500 EC® e Gamit Star®. Gamit 500 EC® e Gamit Star® não demonstraram

diferença significativa no potencial de volatilização para as espécies selecionadas como bioindicadoras (Capítulo 2). Dentre as formulações de Gamit avaliadas, a formulação Gamit 360 CS® é a que aparentemente volatiliza menos e causa menor fitotoxicidade a cultura de sorgo em condições de campo, em comparação as formulações de Gamit 500 EC® e Gamit Star®. Gamit 500 EC® e Gamit Star® não demonstraram diferença significativa no potencial de volatilização para a espécie de sorgo forrageiro em condições de campo. Quanto mais próximo do local de aplicação a planta se encontra, maior o sintoma de fitotoxicidade. Os sintomas de fitotoxicidade são maiores ao longo da linha onde o vento é predominante (Capítulo 3). Dentre os agrotóxicos monitorados, bentazone, clomazone e imazapic foram detectados nas amostras de água de chuva e de água potável durante o período de monitoramento no Sul do Brasil, demonstrando potencial contaminante dessas moléculas. O bentazone foi o herbicida com maior frequência e concentração nas amostras de água de chuva e água potável. Com exceção da Planície Costeira Externa a Lagoa dos Patos (Porto Alegre), todas as regiões monitoradas tiveram pelo menos um tipo de agrotóxico detectado nas amostras de água da chuva. A quantidade de amostras com detecção de herbicidas, tanto para água da chuva como para água potável, foi maior na 2ª época, ou seja, durante o período de cultivo do arroz (Capítulo 4).

Palavras-chave: Arroz irrigado. Dinâmica de agrotóxicos. Bioindicadoras. Contaminação ambiental.

Abstract

SCHREIBER, Fábio. **Volatilization of clomazone and occurrence of steroid hormones and pesticides in drinking water and showers of rice production regions of southern Brazil**. 2012. 113f. Master of Science - Programa de Pós-Graduação em Fitossanidade. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

The pesticides used in paddy rice fields, depending physicochemical characteristics, can volatilize, making the atmosphere of the likely fate of those losses. The study of pesticide fate in different environmental conditions is essential to understand the dynamics in the soil and also for the development technology to reduce this problem. The objectives of this study were: (i) to conduct a literature review of the main factors affecting the pesticides volatilization (Chapter 1), (ii) to evaluate the relative volatility of different formulations of clomazone (Chapter 2), (iii) and to evaluate injuries caused by different formulations of clomazone in the vapor phase under field conditions in sorghum (Chapter 3), (iv) to monitor the occurrence of steroid hormones and pesticides in drinking water and rain on orizícolas South regions of Brazil (Chapter 4). With the results we conclude: on Chapter II, among the species evaluated, sorghum is the most sensitive to clomazone present in the vapor phase (volatilized) followed by corn and rice. The melon, cucumber and rice (with dietholate) are not good indicators of the presence of this herbicide in the air. The formulation Gamit CS 360® is the one that causes less injury in the species selected as bioindicators (sorghum, maize and rice) compared formulations Gamit 500 EC® and Gamit Star®. Gamit 500 EC® and Gamit Star® showed no significant difference in volatilization potential. On chapter III, among the formulations evaluated, Gamit 360 CS® apparently volatilize less and causes less injury to sorghum plants under field conditions when compared to formulations Gamit 500 EC® and Gamit Star®. Gamit

500 EC® and Gamit Star® showed no significant difference in the potential injury to sorghum under field conditions. Sorghum plant injury was higher when plants were closer to the point of application, and along to the rows towards the predominant wind. On chapter IV that bentazone, clomazone and imazapic were detected in samples of rainwater and drinking water during the monitoring period in southern Brazil, demonstrating the potential of contamination of these herbicides. The herbicide bentazone was the highest frequency and concentrations in samples of rainwater and drinking water. With the exception of the Coastal Plain Outside the Patos Lagoon (Porto Alegre), all regions monitored had at least one type of pesticide detected in samples of rainwater. The number of samples with detection of herbicides, both for rainwater and for drinking water, was higher in 2nd time, ie during the cultivation of rice.

Keywords: Rice irrigation. Dynamics of pesticides. Bioindicators. Environmental contamination.

Lista de Figuras

- Figura 1 Esquema de montagem de um bloco (representado por uma caixa de vidro) com suas unidades experimentais (representadas por linhas em vermelho), o local de alocação dos copos de plástico contendo solo tratado com o herbicida (representado pelos círculos tracejados) (a) e vista superior da caixa de vidro (b). FAEM/UFPeI, Capão do Leão, RS, 2011..... 53
- Figura 2 Vista superior das unidades experimentais (linhas) com os respectivos alocamento dos copos plásticos utilizados para as aplicações dos herbicidas (a) e vista geral do experimento (b). FAEM/UFPeI, Capão do Leão, RS, 2011..... 55
- Figura 3 Fitotoxicidade observada nas diferentes culturas aos três, seis, 13 e 20 dias após aplicação, submetidas a ambiente com presença do herbicida clomazone. FAEM/UFPeI, Capão do Leão, RS, 2011. Os pontos representam os valores médios das repetições e as barras, os respectivos intervalos de confiança da média ao nível de 95% de probabilidade..... 57
- Figura 4 Fitotoxicidade observada na primeira e na segunda época de condução do experimento no arroz (a, d), milho (b, e) e sorgo (c, f) aos três, cinco, sete, 10, 14, 20 e 24 dias após a aplicação, submetidos à ambiente com presença de três formulações do herbicida clomazone: Gamit 360 CS®, Gamit 500 EC® e Gamit Star®. FAEM/UFPeI, Capão do Leão, RS, 2011. Os pontos representam os valores médios das repetições e as barras, os respectivos intervalos de confiança da média ao nível de 95% de probabilidade..... 59
- Figura 5 Temperatura média diária do ar (°C) durante o período de condução (1ª e 2ª época, outubro e novembro, respectivamente.) dos experimentos, após a semeadura das espécies, coletadas com o auxílio de um “Data Logger”. FAEM/UFPeI, Capão do Leão, RS, 2011. Os pontos representam os valores médios diários da temperatura..... 61

Figura 6	<p>Percentagem de massa da matéria seca da parte aérea observada na primeira (a) e na segunda (b) época de condução do experimento, em relação a testemunha, das espécies de arroz, milho e sorgo aos 24 dias após a aplicação, submetidas à ambiente com presença de três formulações do herbicida clomazone: Gamit 360 CS®, Gamit 500 EC® e Gamit Star®. FAEM/UFPel, Capão do Leão, RS, 2011. Os pontos representam os valores médios das repetições e as barras, os respectivos intervalos de confiança da média ao nível de 95% de probabilidade.....</p>	63
Figura 7	<p>Esquema de montagem de uma unidade experimental e o local de alocação da bandeja contendo solo tratado com o herbicida (representado pelo retângulo vermelho). Centro Agropecuário da Palma (CAP), Capão do Leão, RS, 2011.....</p>	68
Figura 8	<p>Esquema de montagem de uma unidade experimental estaqueada de metro em metro, após a retirada dos túneis. Centro Agropecuário da Palma (CAP), Capão do Leão, RS, 2011.....</p>	69
Figura 9	<p>Fitotoxicidade observada no sorgo aos dois (a), cinco (b) e 10 (c) 14 (d), 20 (e) e 24 (f) dias após aplicação nas respectivas distâncias (m) apartir do ponto de aplicação (0), sendo os valores positivos na direção em que o vento foi predominante e os negativos na direção contrária ao vento, submetidas à ambiente com presença de três formulações do herbicida clomazone: Gamit 360 CS®, Gamit 500 EC® e Gamit Star®. Centro Agropecuário da Palma (CAP), Capão do Leão, RS, 2011/2012. Os pontos representam os valores médios das repetições e as barras, os respectivos intervalos de confiança da média ao nível de 95% de probabilidade.....</p>	71
Figura 10	<p>Localidades de amostragens de água potável e da chuva em cinco regiões orizícolas do Rio Grande do Sul, com as respectivas cidades de coletas. (Números de 1 a 6 referem-se as regiões da Fronteira Oeste, da Campanha, da Depressão Central, da Planície Interna à Lagoa dos Patos, da Planície Externa à Lagoa dos Patos e da Zona Sul, respectivamente). Fonte: Google Imagens, 2012.....</p>	79
Figura 11	<p>Localidade de amostragens de água potável e da chuva na região do Vale do Itajaí localizado em Santa Catarina, com a cidade onde foram realizadas as coletas (Itajaí). Fonte: Google Imagens, 2012...</p>	79
Figura 12	<p>Vista geral (a) e superior (b) dos recipientes coletores da água da chuva.....</p>	81

Lista de Tabelas

Tabela 1	Região, local e posição geográfica dos pontos de monitoramento de água.....	80
Tabela 2	Propriedades físico-químicas dos herbicidas, inseticidas, fungicidas, hormônios esteróides e avaliação do risco de contaminação de águas superficiais adotando critério de Goss	83
Tabela 3	Quantidade de amostras de água de chuva e água potável coletadas com suas respectivas frequências (%) de resíduos detectados durante todo o período do experimento e nas duas épocas de coleta.....	85
Tabela 4	Frequência (%) e concentração máxima ($\mu\text{g L}^{-1}$) de herbicidas e hormônios esteróides detectados nas amostras de água de chuva nas duas épocas de coleta em seis regiões do Sul do Brasil, 2010..	86
Tabela 5	Concentração média ($\mu\text{g L}^{-1}$) e frequência de herbicidas e hormônios esteróides detectados nas amostras de água de chuva durante o período do experimento em seis regiões do Sul do Brasil, 2010.....	86
Tabela 6	Frequência (%) e concentração máxima ($\mu\text{g L}^{-1}$) de herbicidas e hormônios esteróides detectados nas amostras de água potável nas duas épocas de coleta em seis regiões do Sul do Brasil, 2010..	90
Tabela 7	Concentração média ($\mu\text{g L}^{-1}$) e frequência de herbicidas e hormônios esteróides detectados nas amostras de água potável durante o período do experimento em seis regiões do Sul do Brasil, 2010.....	91

Lista de abreviaturas e siglas

Água - H₂O

Alfa - α

Alumínio trocável - Al trocável

Beta - β

Capacidade de troca de cátions – CTC

Centro Agropecuário da Palma - CAP

Coeficiente de adsorção - K_d

Coeficiente de partição entre n-octanol/água – K_{OW}

Coeficiente de partição entre o carbono orgânico do solo/água – K_{OC}

Concentração de mol por litro - mol L⁻¹

Concentração molar por decímetro cúbico - cmol_c dm⁻³

Concentração na interface ar-água - C_i

Constante da Lei de Henry - K_H

Constante de equilíbrio ácido-base - K_a - K_b

Constante de equilíbrio de ionização ácido-base - pK_a - pK_b

Contração atmosférica molar por metro cúbico - atm m³ mol⁻¹

Cultivar - cv

Dias após a aplicação do herbicida - DAH

Enzima deoxixilulose fosfato sintase - DXP sintase

Equação – eq

Estádio de desenvolvimento de cinco folhas completamente desenvolvidas -V₅

Estádio de desenvolvimento de duas folhas completamente desenvolvidas - V₂

Estádio de desenvolvimento de quatro folhas completamente desenvolvi

Estádio de desenvolvimento de seis folhas completamente desenvolvida

Estádio de desenvolvimento de três folhas completamente desenvolvidas -V₃

Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel - FAEM

Fósforo disponível - P disponível

Gramas de ingrediente ativo por litro - g i.a. L⁻¹

Hidrogênio iônico - H⁺

Hidrônio - H₃O⁺

Laboratório de Análise de Resíduos de Pesticidas - LARP

Litros por hectare - $L ha^{-1}$
Magnésio - Mg
Metros por segundo – $m s^{-1}$
Micrômetro - μm
Miligrama por decímetro cúbico - $mg dm^{-3}$
Mililitros por grama - $mL g^{-1}$
Milímetros de Mercúrio - mm Hg
Milímetro - mPa
Nanograma por litro - $ng L^{-1}$
Nitrogênio – Fósforo – Potássio - N-P-K
Nitrogênio - N
Pascal - Pa
Potássio trocável - K trocável
Potencial de hidrogênio iônico - pH
Pressão de vapor - P_v
Pressão parcial na interface ar-água - P_i
Quilogramas por hectare - $kg ha^{-1}$
Registro comercial - ®
Representação de um agrotóxico ácido fraco - HA
Representação de um agrotóxico base fraca - HB
Solubilidade em água - S_w
Umidade relativa do ar - UR_{ar}
Universidade Federal de Pelotas – UFPel

Sumário

1	Introdução	19
2	CAPÍTULO I - Revisão: Principais fatores que afetam a volatilização de agrotóxicos	24
2.1	Introdução	24
2.2	Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos	27
2.2.1	Pressão de Vapor (P_v)	28
2.2.2	Lei de Henry (K_H)	29
2.2.3	Solubilidade em água (S_w)	30
2.2.4	Constante de equilíbrio de inonização ácido-base (K_a e K_b)	33
2.3	Propriedades do solo	35
2.3.1	Temperatura	37
2.3.2	Umidade	37
2.3.3	Conteúdo de Matéria Orgânica e Carbono Orgânico	38
2.3.4	pH.....	40
2.3.5	Textura e Mineralogia.....	40
2.4	Condições ambientais.....	42
2.4.1	Temperatura	42
2.4.2	Umidade Relativa do Ar (UR_{ar}).....	43
2.4.3	Velocidade do vento	43
2.5	Outros fatores	44
2.5.1	Formulações	45
2.5.2	Método de aplicação	46
2.5.3	Natureza da superfície aplicada	47
2.6	Conclusões	48

3	CAPÍTULO II - Volatilidade relativa de diferentes formulações do herbicida clomazone avaliada por bioensaio.....	50
3.1	Introdução	50
3.2	Material e Métodos	53
3.3	Resultados e Discussão	57
3.4	Conclusões	64
4	CAPÍTULO III - Fitotoxicidade causada por diferentes formulações do herbicida clomazone na fase vapor em condições de campo na cultura do sorgo.....	65
4.1	Introdução	65
4.2	Material e Métodos	67
4.3	Resultados e Discussão	70
4.4	Conclusões	74
5	CAPÍTULO IV - Ocorrência de agrotóxicos recomendados para a cultura do arroz irrigado e hormônios esteróides na água potável e da chuva na região sul do Brasil.....	75
5.1	Introdução	75
5.2	Material e Métodos	78
5.3	Resultados e Discussão	85
5.3.1	Água da chuva	85
5.3.2	Água potável	90
5.4	Conclusões	94
6	Conclusões	96
7	Referências	97
VITA	113

1 Introdução

O crescimento acelerado da população mundial e a crescente preocupação com a possível falta de alimentos para as gerações futuras são os desafios da sociedade global. Na agricultura moderna, os agrotóxicos (herbicidas, fungicidas e inseticidas) desempenham papel fundamental para a obtenção de altas produtividades, pois possuem como função proteger as espécies cultivadas das pragas que interferem no desenvolvimento das culturas.

Em 2008 o Brasil tornou-se o maior consumidor mundial de agrotóxicos (RANGEL, 2008). Seu uso no país tem aumentado muito além do crescimento da área agrícola nos últimos trinta anos (SPADOTTO, 1996) principalmente por serem aplicados nas lavouras sem levar em consideração as instruções e recomendações indicadas no rótulo dos produtos e os devidos conhecimentos a respeito de suas características, causando possíveis danos ao ambiente e a saúde humana. O elevado consumo associado às condições climáticas do país resulta em grande preocupação quanto ao comportamento ambiental destas moléculas e possível contaminação de corpos hídricos, inclusive água potável.

O potencial de impacto ambiental proveniente do uso de um agrotóxico depende da sua toxicidade ao ser humano e da sua ecotoxicidade, assim como, das suas concentrações atingidas nos diferentes compartimentos ambientais (solo, água, planta e atmosfera). As concentrações, por sua vez, dependem da carga contaminante e do comportamento e destino destes químicos no meio ambiente (SPADOTTO; GOMES; HORNSBY, 2002). Dessa forma, cada vez mais, o conhecimento dos processos envolvidos no destino ambiental dos agrotóxicos usados na agricultura torna-se essencial para que sua aplicação seja eficiente e ambientalmente segura, uma vez que existe a possibilidade de minimizar os

processos considerados indesejáveis com pequenas precauções e adoção de técnicas simples.

Após a entrada do agrotóxico no ambiente, vários processos físicos, químicos e biológicos determinam seu comportamento. A sua dinâmica no solo é governada pelo processo de sorção, o qual engloba os processos de retenção ou adsorção resultantes da interação entre a molécula do agrotóxico com as partículas coloidais do solo, podendo ser reversíveis ou não. A sorção representa um fator preponderante na disponibilidade desses compostos químicos, pois maior ou menor adsorção define seus efeitos ecotoxicológicos, toxicológicos, sua capacidade de biodegradação e transporte por lixiviação, escoamento superficial e volatilização (CHENG, 1990; SILVA & FAY, 2004).

Os agrotóxicos podem sofrer transformações de natureza química (quebra da molécula por fotólise, hidrólise) ou biológica (degradação por microorganismos) e ainda, podem ser transportados para o ambiente, através dos processos de volatilização, lixiviação e escoamento superficial (SILVA; FAY, 2004), ocorrendo exposição dos recursos hídricos ao risco de contaminação por agrotóxicos aplicados nas culturas comerciais (MENDONÇA; MARINHO, 2005; AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2005).

Considerando os processos de transporte entre compartimentos ambientais, destacam-se a lixiviação e o escoamento superficial. A lixiviação dos agrotóxicos através do solo tende a resultar em contaminação das águas subterrâneas principalmente, e neste caso, as substâncias químicas são carregadas em solução juntamente com a água. O escoamento superficial favorece a contaminação das águas superficiais, com o agrotóxico sendo carregados adsorvidos às partículas do solo erodido ou em solução.

Dentre outras formas de perdas de agrotóxicos para o ambiente o processo de deriva tem seu destaque e sua importância. A deriva é considerada um dos maiores problemas da aplicação de agrotóxicos na agricultura (SUMNER, P.E; SUMER,S.A, 1999). O desvio da trajetória impede que as gotas produzidas pelos equipamentos de aplicação atinjam o alvo. Esse desvio está relacionado, principalmente, ao tamanho de gotas, velocidade do vento, temperatura e umidade relativa do ar (SILVA, 1999). De maneira similar, Ozkan (2001) conceitua deriva como o movimento de um produto no ar, durante ou depois da aplicação, para um local diferente do planejado. Miller (2004) acrescenta ainda que o agrotóxico pode

ser transportado da área alvo na forma de gotas ou vapor. A perda na forma de vapor pode ocorrer durante ou posteriormente à aplicação, sendo muito dependente da pressão de vapor e das características da formulação do produto. Assim, devido ao prejuízo resultante da perda de agrotóxico e dos danos que podem ser causados em culturas adjacentes, a deriva assume grande importância em relação à contaminação de recursos hídricos, alimentos, além de outras questões ambientais.

Outro processo a ser ressaltado é o fenômeno da volatilização, o qual representa uma importante fonte de perda de agrotóxicos para o ambiente (TAYLOR; SPENCER, 1990). Basicamente, baseia-se em um processo físico-químico pelo qual um composto é transferido da solução do solo e/ou da superfície do solo e plantas para a fase gasosa. Esse processo é fundamentalmente dependente das propriedades físico-químicas do composto como sua estrutura e peso molecular, pressão de vapor e também das condições climáticas locais.

Dessa forma, a atmosfera torna-se o provável destino das perdas de agrotóxicos pelos processos de deriva e volatilização. Uma vez na atmosfera, o agrotóxico poderá ser novamente depositado à superfície por meio de vento (deposição seca) e/ou por precipitação (deposição úmida) (GAVRILESCU, 2005). A deposição seca ocorre quando a velocidade do vento é insuficiente para manter suspensa na atmosfera moléculas de agrotóxicos livres ou adsorvidas em partículas coloidais, ocorrendo a deposição sobre a superfície terrestre, em local não alvo. Já a deposição úmida é caracterizada pelo carregamento de partículas suspensas na atmosfera, pela ação das gotas da chuva, neve, neblina e/ou orvalho, em direção ao solo.

Outros compostos passíveis de serem transportados pelos processos de lixiviação, escoamento superficial e volatilização, são os hormônios esteróides, um grupo de disruptores endócrinos que são excretados principalmente por humanos e animais e que tem potencial de causar danos ao meio ambiente quando presentes (YING et al., 2002). Estes hormônios encontram-se nos esgotos, principais poluidores de águas, portanto os problemas relacionados a presença desses compostos se intensificam nas áreas urbanas, uma vez que a expansão das redes e tratamento dos esgotos não acompanham o aumento populacional. Associado a isto, vem o aumento da poluição do solo, das águas e do ar, levando a um contínuo e acelerado processo de deterioração do nosso ambiente, com uma série de implicações na qualidade de vida de seus habitantes e de seus bens naturais.

Nesse contexto, muitos agrotóxicos utilizados na agricultura e hormônios esteróides produzidos por humanos e animais, são fontes contaminantes de águas superficiais, sub-superficiais e outras áreas não alvo, devido aos processos de transporte, como à volatilização. De acordo com Goolsby et al. (1997), em estudo realizado nas regiões meio-oeste e nordeste dos Estados Unidos, os agrotóxicos Atrazine e Alachlor foram encontrados na água da chuva de áreas urbanas, o que evidencia o deslocamento destes via atmosfera. No Canadá foram encontrados níveis de Atrazine e Metolachlor nas precipitações de regiões remotas sem cultivo agrícola (STRUGER; CHAN, 1996). Dubus et al. (2000) reuniu 28 estudos realizados na Europa sobre a presença de agrotóxicos na água da chuva. Todos os estudos detectaram a presença de pelo menos um composto nas amostras coletadas. Entretanto, aproximadamente 90% dos estudos constataram a presença de Lindane ou seu isômero na água da chuva.

O arroz é uma das culturas mais importantes no mundo, sendo a principal fonte nutricional para a população de países em desenvolvimento. No Brasil, a cultura do arroz representa entre 15 e 20% do total de grãos produzidos. Na metade Sul do Rio Grande do Sul (RS) e na região do Vale do Rio Itajaí em Santa Catarina (SC), a cultura do arroz irrigado é o cultivo agrícola que tem maior expressão econômica, contribuindo com cerca de 70% da produção nacional (CONAB, 2010). As lavouras situam-se, geralmente nas áreas de várzeas próximas às margens de rios e arroios onde normalmente o nível freático encontra-se próximo a superfície do solo. Devido ao grande consumo de água, utilização de agrotóxicos e fertilizantes e a inundação dessa área durante o ciclo da cultura, a lavoura de arroz é considerada como contaminante potencial do ambiente (FEPAM, 2003), especialmente por herbicidas, os quais contribuem significativamente para tal estimativa.

Um dos agrotóxicos registrado para a cultura do arroz e amplamente utilizado em lavouras orizícolas, é o herbicida clomazone (2-(2-chlorophenyl)methyl-4,4-dimethyl-3-isoxazolidinone), principalmente pela sua eficácia no controle de gramíneas. Devido a sua difundida utilização e características físico-químicas, existem indícios de que este apresenta grande potencial de contaminação ambiental, tanto do ar quanto da água. Resíduos deste herbicida foram encontrados em 90% das amostras de água coletadas de rios das regiões de cultivo de arroz (ZANELLA et al., 2002). No RS, Marchezan et al. (2007) verificou que o clomazone foi o herbicida mais frequentemente encontrado em diferentes ambientes. A

determinação do comportamento ambiental de um agrotóxico e de seus metabólitos, em agroecossistemas, deve ser parte integrante dos processos de registro de uma molécula química. Um componente crítico desta determinação é a avaliação do potencial de um agrotóxico e de seus metabólitos contaminarem o ambiente.

É de suma importância o monitoramento de agrotóxicos e hormônios esteróides nas águas para que seja possível manter os níveis aceitáveis destes, de forma não prejudicial à saúde humana, e para que sejam tomadas medidas de preventivas quanto aos possíveis riscos. Frente a todo impacto antrópico no ambiente, o primeiro passo é quantificá-lo, avaliando-se a extensão do problema de contaminação para em seguida buscar alternativas que minimizem esses impactos. O estudo da dinâmica do agrotóxico bem como o seu comportamento em diferentes condições de ambiente torna-se imprescindível para o entendimento da sua dinâmica no solo e também para o desenvolvimento de técnicas que visem reduzir os impactos da utilização desta tecnologia.

Em vista do exposto, os objetivos gerais deste trabalho foram: (i) realizar uma revisão da literatura sobre os principais fatores que afetam o comportamento ambiental dos agrotóxicos quanto ao processo de volatilização (Capítulo 1); (ii) avaliar a volatilidade relativa de diferentes formulações do herbicida clomazone por bioensaio (Capítulo 2); (iii) avaliar a fitotoxicidade causada por diferentes tipos de formulações do herbicida clomazone na fase vapor em condições de campo na cultura do sorgo (Capítulo 3); (iv) e monitorar a ocorrência de agrotóxicos e hormônios esteróides em águas potáveis e da chuva nas regiões orizícolas do Sul do Brasil (Capítulo 4).

2 CAPÍTULO I - Revisão: Principais fatores que afetam a volatilização de agrotóxicos

2.1 Introdução

Os benefícios da agricultura são imensos, a produção de cereais dobrou nos últimos 40 anos, resultado que esta aliado ao aumento no uso de fertilizantes, agrotóxicos, irrigação, novas cultivares e outras tecnologias proporcionadas pela Revolução Verde (FAO, 2001). Na agricultura moderna, os agrotóxicos desempenham papel fundamental para a obtenção de altas produtividades, pois têm como função proteger as espécies cultivadas das pragas que infestam as lavouras. Entretanto, existe na sociedade, um sentimento comum de que os agrotóxicos são prejudiciais ao homem, devido aos casos de contaminação ambiental, de animais e seres humanos.

A contaminação do meio ambiente por perdas de agrotóxicos para áreas não alvo tem provocado críticas severas ao uso desses produtos e causado grandes preocupações, quando são noticiados seus efeitos nocivos. Contudo, o uso destes compostos químicos tem contribuído para as práticas agrícolas, reduzindo a mão-de-obra e aumentando a produção, reduzindo os custos e melhorando a qualidade dos alimentos. O uso quando feito de maneira racional, em um contexto mais amplo da proteção integrada de plantas, evitando-se assim, a contaminação do solo e da água, os danos à saúde humana e animal e o aparecimento de pragas, doenças e plantas daninhas resistentes, é benéfico (CUNHA et al., 2003).

Após a aplicação do agrotóxico, vários processos físicos, químicos e biológicos determinam seu comportamento. A sua dinâmica no solo é governada por processos de retenção, transformação e transporte, e pela interação entre estes. Os

processos de retenção são resultantes da interação entre a molécula do agrotóxico com a partícula do solo, podendo ser reversíveis ou não. São frequentemente descritos como sorção. Esse processo pode retardar ou acelerar o movimento do produto em diferentes profundidades do solo influenciando, dessa forma, na sua disponibilidade e interação com outros processos, principalmente os relacionados a transformações bióticas/abióticas e transporte. Os agrotóxicos podem sofrer transformações de natureza química ou biológica, bem como podem ser transportados para fora do sistema, pelos processos de lixiviação, escoamento superficial e volatilização (CHENG, 1990; SILVA; FAY, 2004).

Muitos problemas podem ocorrer quando os agrotóxicos são transportados para outros ambientes que não seja o ambiente alvo. A análise do comportamento ambiental de compostos orgânicos é possível a partir da utilização de indicadores de risco sobre organismos e sua distribuição nos compartimentos ambientais: solo, água, ar e planta, também conhecidos como índices de fugacidade (WATANABE; KAKEGAWA; VU, 2006).

O termo volatilização representa o resultado global de todos os processos que conduzem à transferência das moléculas químicas do compartimento do solo ou da superfície das plantas para a atmosfera (BEDOS et al., 2002). Sendo este um processo dominante que controla a dispersão de muitos agrotóxicos no ambiente, bem como seu tempo efetivo na área aplicada. Por isso, é extremamente importante a compreensão dos fatores que afetam o transporte dos agrotóxicos para a fase de vapor, uma vez que estes podem afetar a eficiência para o qual estes químicos foram destinados, além do risco de contaminação ambiental. Assim, de posse deste conhecimento, é possível a elaboração de estratégias que minimizem possíveis prejuízos aos agricultores e ao meio ambiente.

A dispersão de resíduos na atmosfera envolve dois processos distintos, a evaporação e/ou sublimação das moléculas químicas (líquido/sólido) no ar dos resíduos presentes no solo e na superfície das plantas e o segundo é a dispersão do vapor sobrejacente presente na atmosfera por difusão e turbulência, sendo que os dois processos são distintos e também controlados por diferentes fatores químicos e ambientais (TAYLOR; SPENCER, 1990). O risco ambiental decorrente da emissão desses compostos é função de suas propriedades físico-químicas, das características físico-químicas de cada meio, e das condições climáticas, as quais

definem o grau de vulnerabilidade de cada compartimento ambiental biótico ou abiótico (WATANABE; KAKEGAWA; VU, 2006).

Em termos físico-químicos o processo de evaporação e/ou sublimação representa a mudança para a fase vapor de um líquido ou sólido, podendo ser interpretado em termos termodinâmicos como a fugacidade química de um agrotóxico (TAYLOR; SPENCER, 1990). Já a difusão é um processo no qual um material é transportado por um movimento molecular aleatório, causado pela energia térmica molecular. O movimento das moléculas é gradual, pois estas são distribuídas uniformemente no sistema (LETEY; FARMER, 1974). A difusão ocorre quando existe um gradiente de concentração, sendo que o movimento se dá sempre da maior para a menor concentração.

O transporte atmosférico e a deposição de agrotóxicos podem ser limitados a curtas distâncias pelas pulverizações de agrotóxicos, ou podem estender-se a erosão eólica de partículas adsorvidas ao solo e também pela volatilização destas da superfície do solo e das plantas para a camada limite da atmosfera. Uma vez na atmosfera os resíduos químicos podem ser transportados e redepositados em regiões não alvo, tais como lagos e rios (ALEGRIA; SHAW, 1999; MCCONNELL et al., 1998), onde podem criar condições tóxicas para as espécies de plantas sensíveis ou animais (SPARLING; FELLERS; MCCONNELL, 2001; JIN-CLARK; LYDY; ZHU, 2002).

Durante a década de 1970, uma série de estudos inovadores revelou que a volatilização era uma rota importante para dissipação de inseticidas clorados, como Dieldrin, Heptachloro, Lindane, e Chlordane (CARO; TAYLOR, 1971; SPENCER; FARMER, 1980). Foram observadas perdas acumuladas de volatilização para compostos altamente voláteis, tais como Trifluralina e Lindane, que se aproximaram a 90% no prazo de uma semana após a aplicação (TAYLOR; SPENCER, 1990). Já experimentos de campo demonstraram que agrotóxicos aplicados à superfície do solo em pousio resultaram em volatilização inicial proporcional à pressão de vapor do químico puro (GLOTFELTY et al., 1984).

Geralmente herbicidas são menos voláteis e mais solúveis em água quando comparados aos inseticidas clorados, sendo os primeiros também mais suscetíveis à degradação microbiana no solo. Para a Atrazine foi relatada volatilização de apenas 2% do aplicado após um período de mais de três semanas (TAYLOR; SPENCER, 1990). Em outro estudo, com Atrazine e Metolachlor perdas em solo descoberto

foram de 3,6 e 6,5%, respectivamente, após 21 dias (RICE et al., 2002). Estudos do comportamento de agrotóxicos no ambiente têm como principais objetivos: descobrir os fatores que direta ou indiretamente influenciam sobre a eficácia de ação do produto sobre a praga; e descobrir as possíveis interações destes com o meio, minimizando os seus possíveis efeitos adversos (LAVORENTI, 1996).

Muitos são os fatores que afetam a magnitude das perdas de agrotóxicos para o ambiente, cada composto químico tem uma tendência a mudar para a fase de vapor, devido ao movimento ou energia da molécula que o compõe (MONTGOMERY, 1997). Para o processo de volatilização os principais parâmetros envolvidos na regulação destes são; a temperatura ambiental, propriedades físico-químicas dos agrotóxicos (pressão de vapor, solubilidade em água e constante da Lei de Henry), umidade e características do solo (JURY; SPENCER; FARMER, 1984), bem como outros fatores que controlam o comportamento do composto na interface solo-ar-água (YARON, 1989). Diante do exposto a presente revisão tem por objetivo elucidar os principais fatores que afetam o comportamento ambiental dos agrotóxicos quanto ao processo de volatilização.

2.2 Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos

Cada agrotóxico, em virtude dos átomos que compõem sua molécula e também do seu arranjo químico, têm uma série específica de propriedades físico-químicas. A própria estrutura molecular dos compostos determina potencialidades de seu comportamento no ambiente (PRATA, 2002). Assim, a presença de anéis aromáticos, átomos de cloro e grupamentos fenóis ou anilinas são importantes na fitotoxicidade e características químicas como ponto de ebulição, ponto de fusão, hidrossolubilidade, polaridade, entre outras, inferem sobre o comportamento da molécula no ambiente (ANDRÉA, 1992).

A persistência do composto no ambiente não é determinada somente pela estabilidade química da molécula do agrotóxico, mas pela interação de suas características físico-químicas com os fatores ambientais. Por exemplo, substâncias quimicamente estáveis, com baixa pressão de vapor e pequena solubilidade em água tendem a ser mais persistentes no ambiente. Por outro lado, moléculas voláteis (alta pressão de vapor) e hidrossolúveis têm sua persistência influenciada pela temperatura, tipo de solo e comunidade edáfica (HASSAL, 1982).

As propriedades físico-químicas relacionadas ao comportamento ambiental das moléculas quanto à volatilização são: pressão de vapor (P_v), constante da Lei de Henry (K_H), solubilidade em água (S_w) e constante de equilíbrio de ionização ácido-base (pK_a e pK_b). Essas propriedades são normalmente determinadas em laboratório em condições controladas e por métodos consistentes (PRATA, 2002).

2.2.1 Pressão de Vapor (P_v)

A pressão de vapor de um agrotóxico é a propriedade física mais significativa em relação às perdas deste para o ar. Mede a tendência que a molécula tem de escapar para fase vapor, em função da temperatura. É importante para avaliar o transporte dos compostos químicos para a atmosfera e, portanto, é a propriedade da molécula utilizada para a determinação da volatilização potencial do composto (BARBERA 1976; LAVORENTI, 1996). Em experimentos que estudaram o destino ambiental dos agrotóxicos, foi possível observar que existe uma correlação entre a taxa de volatilização inicial na superfície aplicada e a pressão de vapor do produto. (FARMER et al., 1972; GLOTFELTY et al., 1984). Produtos químicos com alta pressão de vapor podem facilmente passar da solução do solo para a fase de vapor, onde podem se mover ao longo do solo e de toda a superfície (RYAN et al., 1988). Na prática, o solo é um sistema aberto, e mesmo para produtos químicos que têm relativamente baixa pressão de vapor, esta rota de transporte é significativa (MAYER; LETEY; FARMER, 1974).

Porém, apenas a pressão de vapor não permite uma previsão das taxas de volatilização. Um grande número de fatores, como as condições ambientais do solo e a técnica de aplicação utilizada, são importantes e afetam a volatilização do composto. Em situações práticas, a pressão de vapor "efetiva" é provavelmente inferior à pressão de vapor "puro", pois pode haver interações do agrotóxico com a superfície do solo. Por exemplo, o solo quando em condições de baixa umidade aumenta a sorção da molécula podendo causar uma redução da pressão de vapor e conseqüentemente levar a menores taxas de volatilização (TAYLOR; SPENCER, 1990). A pressão de vapor quando analisada de forma isolada, em algumas situações, pode ser enganosa na quantificação de como um químico orgânico pode ser perdido para a fase vapor. A compartimentalização do composto entre a solução

do solo e as fases de ar no solo é outro fator relevante e é descrito pela Lei de Henry (RYAN et al., 1988).

A pressão de vapor de uma molécula pode variar com mudanças na conformação da molécula (isomeria) e/ou com a introdução de grupos funcionais, modificando assim o comportamento desta no ambiente, como exemplos temos a diferença entre os isômeros o,p'-DDT e p,p'-DDT, com pressões de vapor de $5,5 \times 10^{-6}$ e $7,3 \times 10^{-7}$ mm Hg a 30°C , respectivamente. A Atrazine possui pressão de vapor de $2,9 \times 10^{-7}$ mm Hg a 30°C , porém quando o grupo etano é substituído por um grupo isopropil (Propazine), a pressão de vapor diminui para $2,9 \times 10^{-8}$ mm Hg a 30°C diminuindo assim seu potencial de volatilização (GUENZI; BEARD, 1974).

De forma geral, agrotóxicos com valores de $P_V > 10^{-2}$ mm Hg são considerados muito voláteis a temperatura ambiente; $10^{-4} \leq P_V \leq 10^{-3}$, medianamente voláteis; $10^{-7} \leq P_V \leq 10^{-5}$, pouco voláteis e $P_V < 10^{-8}$, não voláteis (SILVA, 2004). Os herbicidas do grupo dos Thiocarbamatos, o clomazone, Trifluralin e Ésteres de cadeia curta como dos Ácidos fenóis (2,4-D éster) são exemplos de moléculas que possuem alta pressão de vapor e conseqüentemente alto potencial de volatilização (ZIMDAHL, 1999).

2.2.2 Lei de Henry (K_H)

A constante da Lei de Henry (K_H) é um coeficiente de partição entre o ar e solução do solo. Esta constante leva em conta o peso molecular, a solubilidade e a pressão de vapor, indicando o grau de volatilidade de um composto químico em uma solução. Quando o contaminante químico tem uma alta solubilidade na água com relação a sua pressão de vapor, o composto se dissolverá principalmente em água. Quando a pressão de vapor é relativamente alta com relação a sua solubilidade em água, a constante da Lei de Henry também é alta e o químico terá tendência de se encontrar na fase vapor, ou seja, preferencialmente no ar (PESSOA et al., 2004).

A constante da Lei de Henry (K_H) refere-se ao coeficiente de partição ar-líquido ou vapor-líquido e é definida pela equação:

$$K_H = \frac{P_i}{C_i} \quad \text{eq. (1)}$$

na qual P_i representa a pressão parcial na interface ar-água e C_i , a concentração na interface ar-água. Quanto maior o valor de K_H , maior o potencial de volatilização da molécula do agrotóxico e maior a tendência deste permanecer na fase de vapor do que na fase aquosa de uma nuvem ou gotículas de chuva.

Para alguns compostos orgânicos hidrofóbicos o K_H pode ser alterado pela concentração de carbono orgânico dissolvido em águas residuais (DAVID; FENDINGER; HAND, 2000). Ocorre também a redução do K_H com o aumento de solubilidade aumentando a concentração de biomassa no líquido (DAVISON et al., 2000; BARTON et al., 2003). A taxa de volatilização também pode variar com o aumento da temperatura, em estudo entre a relação da temperatura e o valor de K_H os autores observaram que a cada aumento de 10 °C o K_H de três bifenóis clorados e seis hidrocarbonetos dobrava (HULSCHER; VELDE; BRUGGEMAN, 1992).

A molécula apresenta baixa volatilidade se $K_H < 10^{-7} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Volatilidade média entre 10^{-7} e 10^{-5} . A partir de 10^{-5} esse parâmetro começa a ser significativo para o processo de volatilização, sendo que K_H entre 10^{-5} e 10^{-3} a volatilidade é moderada, e acima de 10^{-3} a volatilização é alta e se torna extremamente importante (LYMAN; REEHL; ROSENBLATT, 1982).

2.2.3 Solubilidade em água (S_w)

Dentre os vários fatores que controlam o comportamento ambiental de uma molécula química a solubilidade destaca-se como um dos mais importantes. A solubilidade em água indica a máxima dissolução de uma molécula em água pura a uma determinada temperatura, assim, quanto maior a quantidade de grupos hidrofílicos a substância possuir, maior será sua afinidade com água, portanto, maior sua solubilidade (SILVA et al., 2007). Moléculas hidrossolúveis são facilmente incorporadas no ciclo hidrológico e, por isso, apresentam maior potencial de contaminação de águas subterrâneas e/ou de superfície (LAVORENTI, 1996). Contudo, estas moléculas apresentam, em geral, baixa sorção pelas partículas do solo e, desta forma, estão mais suscetíveis à degradação microbiana, podendo ser dissipadas rapidamente no ambiente.

As substâncias podem ser classificadas como insolúveis, parcialmente solúveis ou solúveis. Em termos de concentração em quantidade de matéria, uma substância será considerada insolúvel se sua solubilidade for menor do que 0,01 mol

L^{-1} ; moderadamente solúvel se sua solubilidade estiver entre 0,01 e 0,1 mol L^{-1} ; e solúvel, se sua solubilidade for maior do que 0,1 mol L^{-1} . A solubilidade em água é mais comumente apresentada em termos de massa de soluto por 100 g de água (relação massa/massa).

A solubilidade é o reflexo da polaridade da molécula, sendo que quanto mais solúvel for a molécula maior sua polaridade, ou seja sua afinidade com a água. Moléculas polares são aquelas que apresentam distribuição assimétrica de suas cargas ao redor do átomo central apresentando a formação de pólos. A concentração de cargas ocorre quando os elementos ligantes possuem uma diferença de eletronegatividade, esta diferença significa que um dos átomos (o de maior eletronegatividade) atrai os elétrons da nuvem com maior força, o que faz concentrar neste a maior parte das cargas negativas, induzindo assim a formação de pólos.

A polaridade esta diretamente relacionada com o coeficiente de partição n-octanol/água (K_{ow}) (DAY et al., 1998). Este coeficiente é a medida de como uma substância química se distribui entre dois solventes imiscíveis: água (solvente polar) e octanol (solvente apolar). É a proporção (razão) entre a concentração de uma substância na fração de octanol e a concentração que está solubilizada na camada de água. Assim, é um número sem unidade definida com valor dependente da temperatura. O valor de K_{ow} provê a indicação sobre a polaridade das moléculas.

O K_{ow} é importante para definir o destino das moléculas orgânicas no ambiente e as combinações entre as substâncias. Agrotóxicos lipofílicos ($\log K_{ow} > 4$, mais solúvel em octanol e menos solúvel em água), tendem a se acumular em materiais lipídicos, como por exemplo, a fração orgânica do solo. Os hidrofílicos ($\log K_{ow} < 1$, mais solúvel em água e menos solúveis em octanol), tendem a apresentar baixa sorção ao solo e ao sedimento e baixa bioconcentração (aumento imediato da densidade de um poluente assim que passa da água para um organismo aquático) à vida aquática (REGITANO, 2002). Também a partição dos contaminantes entre as fases sólida e líquida do solo pode ser estimada a partir do coeficiente octanol/água - (K_{ow}). Para compostos fracamente adsorvidos, o movimento dos gases no solo pode ser um importante mecanismo de transferência entre as fases sólida e gasosa do solo (CETESB, 2001).

Assim como a polaridade, o coeficiente de partição do composto entre o carbono orgânico do solo e a água (K_{oc}) também está diretamente relacionada com o coeficiente de partição n-octanol/água (K_{ow}). O K_{oc} é a concentração do ingrediente ativo em estado de sorção (aderido às partículas do solo) e na fase de solução (dissolvido na água do solo) corrigido pela matéria orgânica do solo, indicando a concentração do agrotóxico na solução do solo. Quanto menor o valor de K_{oc} , maior será a concentração do agrotóxico na solução do solo. Substâncias ou moléculas com valores baixos de K_{oc} são mais propensas a serem lixiviadas do que aquelas com alto K_{oc} . Poluentes com altos valores de K_{oc} são tipicamente pouco solúveis na água e são preferencialmente sorvidos ao solo, significando que moléculas com esta característica apresentam menor probabilidade de serem carregadas e dissolvidas no escoamento superficial, embora isto também ocorra quando estão aderidas a sedimentos (PRATA; LAVORENTI, 2002; FAO, 2000). Agrotóxicos com K_{oc} abaixo de 50 são considerados de alta mobilidade; valores entre 150-500 são moderadamente móveis e, acima de 2.000, possuem baixa mobilidade no solo (BARCELÓ e HENNION, 1997). No caso dos compostos ionizáveis, os valores de K_{oc} , para análise de mobilidade, dependem do pH do solo e conseqüentemente das constantes de ionização ácido/base das moléculas que possuem caráter ácidos ou básicos fracos.

Agrotóxicos altamente solúveis, com algumas exceções, como o Glyphosate (PICCOLO et al., 1994), tendem a apresentar baixos coeficientes de sorção no solo e sedimentos, em função da baixa afinidade por essas partículas, principalmente os colóides orgânicos (WOLFE; MINGELGRIN; MILLER, 1990), influenciando assim na sua disponibilidade na solução do solo. Quanto mais solúvel uma molécula, mais passível ela é de sofrer os processos de transformação e transporte.

A solubilidade também reflete na volatilidade de uma molécula química. Uma vez que, quanto menos solúvel a molécula de agrotóxico é em água (apolar), mais exposta estará, tanto na superfície da água como na do solo. Para agrotóxicos apolares, só haverá redução na taxa de volatilização se os índices de matéria orgânica do solo forem bastante altos. No caso de agrotóxicos polares, haverá tendência de menor volatilização, ocasionada pela maior solubilidade em água.

Os herbicidas com alta pressão de vapor, mas com alta solubilidade em água, apresentam menores perdas por volatilização quando comparados aos de alta pressão de vapor, mas de baixa solubilidade, que apresentam maiores perdas por

volatilização (ZIMDAHL, 1999). A solubilidade também tem influência na adsorção de herbicidas aos colóides do solo. Assim, com baixa pressão de vapor, alta solubilidade em água ou alta sorção aos colóides do solo um agrotóxico apresenta baixa perda por volatilização, sendo que o contrário causa perdas em alta intensidade.

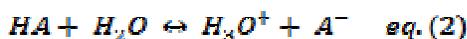
2.2.4 Constante de equilíbrio de inonização ácido-base (K_a e K_b)

A constante de equilíbrio ácido-base (k_a ou K_b) ou o potencial dissociação ácido/base (pK_a/pK_b), é empregada para moléculas que possuem caráter ácido fraco ou base fraca, respectivamente, e representa a maior ou menor tendência que o agrotóxico tem em se ionizar, ou seja, o potencial de dissociação da molécula do agrotóxico. O seu valor é expresso em unidade de pH no qual ocorre a dissociação de 50% do composto, ou seja, o valor de pH em que o herbicida apresenta 50% das suas moléculas na forma dissociada e 50% não dissociada. Os valores destas constantes indicam dentro de qual faixa de pH da solução do solo o agrotóxico irá se ionizar, sendo que a forma ionizada se comporta diferentemente da não ionizada (PRATA, 2002), estando a primeira mais disponível na solução do solo. Essa classificação torna-se importante sob o ponto de vista da compreensão da dinâmica dos agrotóxicos no solo em função do pH do meio.

Para agrotóxicos ácidos fracos, quando o pH do solo for igual ao seu pK_a , a molécula estará 50% na sua forma molecular ou neutra e 50% na forma dissociada (aniônica). Portanto, quanto menor o pH do solo em relação ao pK_a do agrotóxico, maior será a tendência de este ser sorvido às partículas coloidais do solo. Ao contrário, quando o pH do meio for superior ao pK_a do agrotóxico, este será prontamente dissociado e sua capacidade de sorção no solo será muito menor. Entre os herbicidas ácidos fracos, cita-se o 2,4-D, o qual pode liberar íons hidrogênio numa solução quando o pH do meio se encontra acima do seu pK_a . Esse é um dos motivos pelos quais os solos pulverizados com 2,4-D podem liberar esse herbicida para a solução do solo após sua correção com calcário e causar fitotoxicidade às culturas subsequentes. Outros compostos apresentam comportamento semelhante, como o Dicamba, o Picloram e demais herbicidas pertencentes ao grupo das sulfoniluréias e imidazolinonas, cujo período residual pode variar em função do seu pK_a e do pH do solo.

Quanto aos agrotóxicos de características base ou base-fraca, eles apresentam a capacidade de receber prótons e formar íons carregados positivamente, podendo competir com os sítios de adsorção de nutrientes no solo. Semelhantemente ao observado para os herbicidas de caráter ácido-fraco, quando o pH do solo for inferior ao seu pK_b , há tendência desse agrotóxico ficar sorvido às partículas de argila e aos grupos funcionais que formam a CTC do solo. Entretanto, quando o pH do solo for superior ao seu pK_b , sua forma molecular predominará, reduzindo seu potencial de sorção (KOGAN; PÉREZ, 2003). Os herbicidas Atrazine, Simazine, Cyanazine, Hexazinone, entre outros, apresentam essa característica, podendo atrair íons hidrogênio em uma solução ácida, passando a apresentar carga líquida positiva.

Em uma solução aquosa de ácidos e bases fracas existe o equilíbrio entre íons e espécies químicas dos ácidos ou bases. Um agrotóxico, ácido fraco, representado por HA, tem-se a seguinte equação de ionização (eq. 2), e sua constante de dissociação ou ionização (eq. 3):



$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]} \quad \text{eq. (3)}$$

onde: K_a = constante de ionização do ácido fraco;

$[A^-]$ = concentração molar de íons A^- presente no equilíbrio;

$[H_3O^+]$ = concentração molar de íons H_3O^+ presente no equilíbrio;

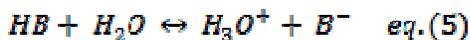
$[HA]$ = concentração molar de ácido fraco não dissociado presente no equilíbrio.

Em analogia ao índice pH ($= -\log [H^+]$), o valor de pK_a pode ser definido como:

$$pK_a = \log \frac{1}{[K_a]} \quad \text{eq. (4)}$$

Quando maior for o valor de pK_a do agrotóxico, mais fraca é sua força ácida, ou seja menor é a tendência da reação (eq.2) se deslocar para a direita e menor é a chance do agrotóxico ficar aniônico (PRATA, 2002).

Representado por HB um agrotóxico, base fraca tem-se a seguinte equação de ionização (eq. 5), e sua constante de dissociação ou ionização (eq. 6):



$$K_b = \frac{[H_3O^+][B^-]}{[HB][H_2O]} \quad eq.(6)$$

onde: K_b = constante de ionização da base fraca;

$[B^-]$ = concentração molar de íons B^- presente no equilíbrio;

$[H_3O^+]$ = concentração molar de íons H_3O^+ presente no equilíbrio;

$[HB]$ = concentração molar de base fraca não dissociada presente no equilíbrio.

A exemplo dos agrotóxicos ácidos, em analogia ao pH o pK_b pode ser definido como:

$$pK_b = \log \frac{1}{[K_b]} \quad eq.(7)$$

Quando maior for o valor do pK_b do agrotóxico, mais fraca e sua força básica, sendo menor a tendência da reação (eq.5) se deslocar para a direita e menor a chance do agrotóxico ficar catiônico (PRATA, 2002).

Para o processo de volatilização os valores da constante de equilíbrio de ionização influenciam na disponibilidade das moléculas, ou seja, a porção de moléculas de agrotóxico que terá afinidade com a solução do solo (ionizada) é mais passível de ser transportada por este processo.

2.3 Propriedades do solo

Volatilização do solo refere-se à soma dos processos que contribuem para a evaporação e/ou sublimação de um composto da superfície do solo e posterior transporte para a atmosfera (JURY et al., 1987). O movimento das moléculas orgânicas incorporadas ao solo pode ocorrer através de transferência de massa pela evaporação da água; por difusão do gás ou um líquido em resposta ao gradiente de

concentração entre o interior e a superfície do solo; e através de perturbações do solo causada pelo homem ou invertebrados. Normalmente os três mecanismos atuam conjuntamente em uma situação de campo onde a água e os compostos químicos vaporizam ao mesmo tempo (COUSINS et al., 1999).

Um assunto que deve ser considerado quando se fala em volatilização de agrotóxicos a partir do solo, é a sorção. A sorção é um processo interfacial e refere-se à adesão ou atração de uma ou mais camadas iônicas ou moleculares para uma superfície. Os mecanismos de sorção dos agrotóxicos, por estes se tratarem de moléculas orgânicas nos mais variados arranjos, é bastante complexo. Forças físicas como pontes de hidrogênio, forças de Van der Waals, forças eletrostáticas, ligações covalentes e interações hidrofóbicas são os principais mecanismos que podem contribuir com a sorção dos herbicidas; estes mecanismos podem atuar concomitantemente na sorção de uma mesma molécula. Podemos destacar as ligações eletrostáticas para moléculas que se ionizam, como exemplo os herbicidas pertencentes ao grupo das Triazines, o Imazaquin (BHALLA, 1991), e para aqueles que já possuem cargas em sua estrutura, como o Paraquat e Diquat (BAILEY; WHITE, 1970), as ligações covalentes para moléculas que apresentam grupos fosfônicos com os óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio do solo, como é o caso do Glyphosate (CHEAH, KIRKWOOD; LUM, 1997) e, principalmente, a interação hidrofóbica dos herbicidas com a matéria orgânica do solo. Este último mecanismo tem maior relevância para moléculas apolares, mas não deixa de ser importante para todas as outras moléculas. Para este, temos como exemplo os herbicidas pertencentes ao grupo das Sulfoniluréias, como o Diuron (GROVER, 1975). Já as forças físicas, como as de Van der Waals e as pontes de hidrogênio, estão sempre atuando sobre as moléculas, independentemente do envolvimento de outros mecanismos de ligação.

Maiores taxas de volatilização são encontrados em superfícies de plantas do que do solo (BEDOS et al., 2002), provavelmente devido a uma maior superfície de troca, e uma menor capacidade de sorção das folhas (BOEHNCKE; SIEBERS; NOLTING, 1990). O movimento potencial das moléculas por volatilização depende do particionamento das moléculas de agrotóxicos entre o solo e o ar e das propriedades do solo como, o conteúdo de matéria orgânica e carbono orgânico, umidade, temperatura, pH, textura e mineralogia.

2.3.1 Temperatura

A temperatura desempenha um papel fundamental na partição das moléculas para a fase vapor e atmosfera, pois possui importância considerável sobre as diferentes vias de deposição (COUSINS, et al., 1999). A taxa de volatilização é muito influenciada pela temperatura do solo e do ar, principalmente através do seu efeito sobre a pressão de vapor dos agrotóxicos. A pressão de vapor da maioria das moléculas orgânicas de peso molecular intermediário aumentam de três a quatro vezes para cada aumento de 10 °C (JURY et al., 1987).

A temperatura também pode influenciar na volatilidade através do seu efeito sobre a circulação dos produtos químicos para a superfície do solo por difusão, fluxo de massa na água evaporando, ou por seu efeito sobre o conteúdo de água no solo e também alterando o equilíbrio de sorção e dessorção (COUSINS et al., 1999). Em todos os casos acima citados um aumento na temperatura acarreta no aumento da taxa de volatilização, já temperaturas baixas deslocam o equilíbrio da fase vapor para a partícula, ou seja as moléculas orgânicas ficam mais retidas ao solo (COUSINS et al., 1999).

Em estudo realizado por Alvarez-Benedi et al. (1999), onde os autores investigaram a competição entre sorção e volatilização de Terbutryn em dois tipos de solos (arenoso e argiloso), submetidos a duas temperaturas (25 e 15 °C), em câmara de volatilização durante 50 dias, a taxa de volatilização foi claramente reforçada com o aumento na temperatura, sendo de 6 e 1% a 25 e 15 °C, respectivamente.

2.3.2 Umidade

A volatilização dos agrotóxicos é mais rápida em condições de solo úmido do que seco. Avaliações de produtos químicos sobre diferentes condições de umidade demonstraram que a volatilização no solo úmido em relação ao solo seco aumenta devido ao aumento da pressão de vapor proporcionada pelo deslocamento do agrotóxico da superfície do solo pela água (SPENCER; CLATH, 1974). O efeito da umidade nas condições de campo na volatilização destes químicos esta inter-relacionado com outros fatores como o conteúdo de matéria orgânica e a temperatura do solo (GLOTFELTY et al., 1984).

Quando a superfície do solo está saturada com uma camada molecular de água, a densidade de vapor de um composto, fracamente polar, no conteúdo de ar do solo aumenta consideravelmente, adicionalmente o conteúdo de água influencia na tendência de um composto em deixar seu sítio de sorção (COUSINS et al., 1999).

A quantidade de água necessária para atingir uma camada monomolecular é cerca de 2,8% para um solo arenoso, uma redução no conteúdo de água do solo, resulta em uma redução nas densidades de equilíbrio de vapor de Trifluralyn e Dieldrin (SPENCER; FARMER; CLIATH, 1973). A umidade do solo acima de certo nível não tem efeito significativo na sorção de moléculas não iônicas, no entanto a umidade irá aumentar a volatilização pelo transporte convectivo da molécula na água do solo para a superfície (SPENCER; CLIATH, 1973).

Em experimento realizado em câmara de volatilização, Chérif e Wortham (1997) descobriram que após 26 dias, 11% do Lindane inicialmente adsorvido tinha volatilizado de um solo úmido quando comparado a 0,8% em solo seco. O aumento da volatilização com o aumento da umidade do solo pode ser uma consequência de uma diminuição no número de sítios de sorção disponíveis na matriz do solo ou devido ao fato de que esses sítios não estavam acessíveis, pois à presença de uma película de água para moléculas de agrotóxicos que têm baixa solubilidade em água, dificulta a sorção (BEDOS et al., 2002).

2.3.3 Conteúdo de Matéria Orgânica e Carbono Orgânico

O teor e a qualidade da matéria orgânica (MO) são uns dos principais componentes do solo que influenciam a atividade de agrotóxicos, suas condições de disponibilidade e de transporte para a superfície do solo. As propriedades que mais se correlacionam com a sorção são a capacidade de troca catiônica (CTC) e o teor de MO, principalmente para os agrotóxicos de caráter básico e fracamente polares ou não-iônicos (OLIVEIRA JR.; KOSKINEN; FERREIRA, 1999; CHIOU, 1989), uma vez que a maior parte da CTC nos solos está relacionada à matéria orgânica. Assim, alto conteúdo de matéria orgânica pode resultar em uma diminuição da mobilidade das moléculas no perfil e maior persistência no solo (EL-NAHHAL, 2003). Incremento de 80% da sorção foi demonstrado por Mallawatantri e Mulla (1992) para Metribuzin, Diuron e 2,4-D, ao compararem solos com diferentes propriedades, relacionando ao aumento do conteúdo de carbono orgânico.

Foi estudada a influência do conteúdo de matéria orgânica do solo na pressão de vapor de Dieldrin em cinco tipos de solos com diferentes conteúdos de matéria orgânica e argila, e os resultados mostraram que tanto para solo úmido ou seco a pressão de vapor do produto variava inversamente ao conteúdo de matéria orgânica (SPENCER; CLATH, 1973). Em estudo sobre a dissipação de clomazone autores observaram que solo com alto teor de matéria orgânica diminui as perdas por volatilização desde produto (LOUX et al., 1989).

Usando um sistema de laboratório, Lembrich et al. (1999) compararam o comportamento de Terbutylazine aplicado a dois tipos de solos, um arenoso e outro argiloso. O solo argiloso com um maior coeficiente de sorção para Terbutylazine do que o arenoso, K_{ow} de 304 e 136 respectivamente. Porém o menor teor de carbono orgânico no solo argiloso (1%), quando comparado ao solo arenoso (2,2%) resultou em uma menor capacidade de sorção do primeiro. Isto pode explicar um maior efeito acumulativo na volatilização, 10 dias após a aplicação, 23% do agrotóxico volatilizou no solo argiloso e 7% no solo arenoso.

Além do seu potencial de sorção de agrotóxicos, a MO está relacionada à atividade de microrganismos, sendo mais abundante nas camadas superficiais do solo. Os microrganismos atuam nos processos de biodegradação das moléculas dos agrotóxicos, podendo utilizá-las tanto como substratos quanto para fonte de energia (metabolismo), ou ainda, a ação microbiana pode modificar a estrutura química do produto, sem fornecimento de energia para o seu crescimento (co-metabolismo) (MONTEIRO, 1996). Quanto maior a degradação dos agrotóxicos, menor a disponibilidade deste para o processo de volatilização.

O processo de retenção limita o movimento das moléculas agrotóxicos no perfil do solo, podendo esta retenção ser irreversível ou não, afetando desta forma os processos de transformação e transporte (PRATA, 2002). Os teores de matéria orgânica e de carbono orgânico do solo influenciam diretamente a retenção dos agrotóxicos no solo, tornando estes menos disponíveis e conseqüentemente menos passíveis de sofrer o processo de volatilização.

2.3.4 pH

O pH do meio é outro fator extremamente relevante na avaliação da capacidade de sorção dos agrotóxicos no solo, provocando mudanças conformacionais nas moléculas da matéria orgânica com a sua variação. É tão importante quanto as propriedades do solo, como o conteúdo de argila, matéria orgânica e umidade (SOMASUNDARAM; COATS, 1991).

Na prática, as correções do solo pela calagem interferem na capacidade de sorção dos agrotóxicos, podendo inclusive disponibilizar as moléculas químicas já sorvidas para a solução do solo. Esse processo ocorre naturalmente e é denominado de dessorção, o qual pode ser intensificado pela utilização de calcário. Normalmente, os solos com pH elevado, acima de 6.0, possuem menor capacidade de reter os agrotóxicos, devendo-se atentar para as práticas de calagem antes da instalação da lavoura, quando utilizados agrotóxicos residuais na cultura antecessora.

Quando o pH do solo assume valores próximos ou acima do pK_a/pK_b da molécula do agrotóxico, a sorção à matéria orgânica e aos minerais presentes no solo aumenta para agrotóxicos básicos (WEBER, 1972; HEITEFU, 1987), diminuindo assim sua disponibilidade na solução do solo e conseqüentemente a volatilização do composto.

Em estudo realizado para detecção da volatilização de [^{14}C] Femproprimorph, quando aplicado em dois solos com diferentes valores de pH, observou-se que valor mais baixo de pH reduz a taxa de volatilização, sendo que em solo arenoso com pH 6.6 a taxa de volatilização foi de 28%, já em pH 5.0 foi de 6% (MÜLLER et al., 1998).

2.3.5 Textura e Mineralogia

Outra importante característica do solo que interfere no potencial de sorção dos agrotóxicos é a sua classe textural. Em conjunto com a MO, a textura do solo é um dos principais parâmetros considerados na escolha dos agrotóxicos e doses recomendadas. Solos argilosos possuem, em geral, maior potencial de sorção das moléculas dos agrotóxicos, sendo fundamental considerar o tipo de argila predominante. A variação das argilas e a formação de compostos argilominerais representam diferentes possibilidades de sorção a essas partículas. Logo, em

alguns casos, não ocorrem correlações entre a sorção do agrotóxico e o teor de argila, principalmente para moléculas químicas ácidas ou em solos com altos teores de MO.

Em solos com predominância de argilas do tipo 1:1, como a caulinita (não-expansível), as cargas de atração podem ser geradas nas bordas do mineral pela dissociação de prótons H^+ , permitindo a sorção de agrotóxicos catiônicos. Contudo, outros solos com predominância de argilas expansíveis 2:1 (montmorilonita) apresentam maior área superficial específica e, conseqüentemente, possuem maior capacidade de sorção. Isso ocorre devido à formação de forças de atração de grande intensidade, contribuindo significativamente para a sorção das moléculas. A formação de cargas nos minerais 2:1 ocorre pela substituição isomórfica nas camadas tetraédricas e octaédricas. Esses minerais apresentam fraca atração dos cátions entre as camadas expansíveis, permitindo que água, agrotóxicos e outras moléculas penetrem entre os planos basais e provoquem grande expansão do material.

Juntamente com a textura, a mineralogia, representada fundamentalmente por óxidos de ferro e alumínio, também atua na sorção de diversos agrotóxicos, sobretudo para aqueles com capacidade de dissociação de prótons (ácidos fracos). Elevados teores desses óxidos contribuem na sorção das moléculas químicas, essa contribuição é significativa principalmente em Latossolos onde existe a predominância desses minerais. Conforme Prata (2002), a sorção de Glyphosate ocorre basicamente na fração mineral do solo, sendo elevada e instantânea, deve-se ressaltar que, em seus estudos, a fração orgânica exerceu papel secundário sobre a sorção desse herbicida.

Em um trabalho realizado por Firmino et al. (2008), avaliando a sorção do herbicida Imazapyr em quatro tipos de solo, concluiu-se que esta foi maior para solo argiloso, seguido por franco-argilo-arenoso, areia-franca e por fim areia lavada. Estes dados demonstram que quanto maior a quantidade de argila no solo, maior a sorção, e, portanto menos disponíveis as moléculas de agrotóxicos ficam para sofrer os processos de transporte no ambiente, como o processo de volatilização.

2.4 Condições ambientais

As condições meteorológicas afetam diretamente a taxa de volatilização dos agrotóxicos da superfície do solo e/ou das plantas, pois interferem no comportamento das moléculas, além de alterarem as características do meio ambiente. Sendo que a temperatura, umidade relativa do ar e velocidade do vento são as condições mais relevantes quanto ao processo de volatilização.

2.4.1 Temperatura

Considerada um parâmetro chave, a temperatura, influencia na volatilização e nas propriedades físico-químicas dos agrotóxicos. Um aumento da temperatura poderá aumentar a volatilização, porém este comportamento é limitado pela condição de umidade do solo. Solo seco tende a promover a sorção do agrotóxico na matriz do solo, limitando assim a sua disponibilidade para o transporte até a superfície (BEDOS et al., 2002).

A temperatura influencia principalmente na pressão de vapor, no movimento das moléculas para a superfície por difusão ou fluxo de massa, e na evaporação da água. Para estes efeitos, o aumento da temperatura está usualmente associado ao aumento da taxa de volatilização. No entanto, o aumento da temperatura também está associado ao decréscimo no conteúdo de umidade da superfície do solo, o que possibilita uma diminuição na pressão de vapor dos produtos químicos, resultando assim numa menor volatilização (WOLTERS, 2003).

Altas temperaturas do ar desestabilizam a afinidade na molécula com o solo resultando na volatilização, a exemplo temos a aumento da volatilização do herbicida clomazone quando submetido a altas temperaturas, excluindo-se o efeito da umidade do solo (MERVOSH et al., 1995). Assim temos que a redução da temperatura aumenta a magnitude dos processos de deposição e reduz a redeposição das moléculas que se encontram na atmosfera, enquanto que um aumento na temperatura tem efeitos opostos a estes.

2.4.2 Umidade Relativa do Ar (UR_{ar})

A umidade relativa do ar (UR_{ar}) influencia indiretamente a taxa de volatilização de um agrotóxico, influenciando a umidade do solo (SHONNARD; BELL, 1993). Passagem de ar com alto teor de umidade sobre a superfície de um solo seco onde um agrotóxico foi aplicado tornará o solo mais úmido diminuindo assim as possíveis perdas pelo processo de volatilização, uma vez que mantém a pressão de vapor do produto, por manter a temperatura do solo mais amena. No entanto, ar seco ou com baixa umidade, seca a superfície do solo rapidamente e diminui a pressão de vapor do químico dentro de um tempo relativamente curto, este fato pode resultar no acúmulo do agrotóxico na superfície do solo (SPENCER; CLIATH, 1973), assim o re-umedecimento do solo irá resultar na rápida volatilização do produto químico (COUSINS et al., 1999).

A taxa de volatilização é afetada pela baixa UR_{ar} , atuando indiretamente, aumentando a velocidade de perda de água do solo, isto é particularmente importante para produtos químicos que são transportados para a superfície do solo antes da evaporação da água. O fluxo de volatilização do Dieldrin no solo aumenta quando a UR_{ar} é reduzida de 100 para 50%, reforçando que a perda de água do solo influencia no processo de volatilização (SPENCER; CLIATH, 1973). Em estudo com diferentes valores de umidade relativa do ar, 31, 49 e 78%, em túnel de vento, a percentagem de Trifluralyn volatilizado após 24 horas foi de 66, 64 e 96% respectivamente (GRASS; WENCLAWIAK; RÜDEL, 1994). No entanto, não devemos considerar a UR_{ar} de forma isolada, outros fatores são relevantes e influenciam neste processo, como a própria umidade do solo.

2.4.3 Velocidade do vento

Após a aplicação, os agrotóxicos podem entrar na fase vapor pela ação do vento (DOBSON et al., 2006; FERRARI et al., 2003; MILLET et al., 1996; VAN PUL et al., 1999). O processo de transporte para a fase vapor pelo vento é mais importante para herbicidas pré-emergentes, quando há baixa cobertura do solo (FRITZ, 1993).

Entre o solo e atmosfera encontra-se uma camada estagnada que protege os agrotóxicos do processo de volatilização, pois existe um pequeno movimento de ar próximo à superfície evaporante, e a substância vaporizada é transportada da superfície por meio dessa camada de ar estagnada somente por difusão molecular (YARON, 1989). A espessura dessa camada geralmente diminui se a velocidade do vento aumenta, fato este que tem o efeito de aumentar o fluxo de deposição seca de gases para o solo, mas também pode claramente aumentar a revolatilização dos compostos presentes no solo (COUSINS et al., 1999).

Já as partículas muito grandes (diâmetro entre 500 a 1000 μm) tendem a rolar no chão, muitas vezes não formando um aerossol, mas quebrando em partículas menores ou dividindo-se em pequenas partículas, facilitando dessa forma o processo de volatilização.

Assim, a volatilização aumenta significativamente com a velocidade vento. Um estudo realizado por Waymann e Rüdell (1995), demonstrou que um aumento na velocidade do vento de 0,4 para 1,7 m s^{-1} acarreta no aumento na taxa de volatilização de 12 a 31% para aplicações de Lindane. Já Fritz (1993) encontrou perdas por volatilização de Trialate de 40% a uma velocidade de 3 m/s para 53 % a uma velocidade de 9 m s^{-1} em um solo arenoso. Segundo Hapeman et al. (2003), a direção e a velocidade do vento também afetam a distribuição atmosférica dos agrotóxicos. Os ventos podem conduzir essas moléculas tóxicas por longas distâncias, para depois lançá-las novamente no solo ou nas plantas (deposição seca). Deposição seca constitui-se num processo de transferência turbulenta seguido de um impacto inercial sobre uma superfície, essa interceptação pela superfície muitas vezes pode ser a própria vegetação (MARLIÈRE, 2001).

2.5 Outros fatores

Outros parâmetros envolvidos na taxa de volatilização de agrotóxicos, mas não menos importantes, e que devem ser levados em consideração na escolha do produto a ser utilizado, observando-se as condições ambientais do momento da aplicação a fim de garantir a eficácia da operação e diminuir os riscos de contaminação ambiental são as formulações, métodos de aplicações e a natureza da superfície aplicada.

2.5.1 Formulações

Existem diferentes tipos de formulações de agrotóxicos e solventes que são utilizados na agricultura, inclusive produtos de formulações diferentes com o mesmo ingrediente ativo. Estas formulações em sua maioria são a mistura do princípio ativo e outras substâncias químicas com diversos fins, como solventes, co-solventes, emulsificantes propelentes, espalhantes, estabilizantes, corantes, etc. O objetivo de cada fabricante é dar a seu público consumidor, as características que ele deseja no produto. Há muitos tipos de formulações fitossanitárias, tais como: Concentrados emulsionáveis, Soluções a suspensões, Soluções microencapsuladas (formulações líquidas), Pó seco, Pó molhável, Pó solúvel, Iscas Fumigantes (formulações secas) e outros.

As características desses produtos, assim como a forma de aplicação interferem diretamente no processo de volatilização. Por exemplo, formulações como pó (5 a 20 μm de diâmetro) podem penetrar em cavidades e alcançar alvos que com outro tipo de formulação não seria possível, mas ao mesmo tempo são facilmente transportados pelo vento para fora da área tratada. Já formulações granulares têm um tamanho que varia de 250 a 2,5 μm de diâmetro, e a grande vantagem destes é a maior facilidade de aplicação e a segurança que oferece ao usuário, uma vez que não se tem perdas por deriva durante a aplicação.

Fumigação de gases ou líquidos é uma prática bastante difundida, geralmente consiste na injeção de agrotóxicos no solo. Estes compostos são altamente voláteis e se não forem contidos, se dissipam na atmosfera, principalmente por volatilização. Este método é particularmente utilizado na aplicação de Trifluralyn que é incorporado ao solo (DONALD et al., 2001). O Trifluralyn tem uma constante da lei de Henry (K_H) de $1,66 \times 10^{-4} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$ e uma pressão de vapor saturado (P_v) de $1,1 \times 10^{-4} \text{ mm Hg}$ a 25 °C, indicando alto potencial de volatilidade (WAUCHOPE et al., 1992).

A microencapsulação do agrotóxico é uma tecnologia que está sendo bastante difundida, pois torna a ação do produto mais eficaz, minimizando as perdas deste por degradação, evaporação ou dissolução e escoamento para fontes de água, prevenindo a contaminação ambiental (KUMBAR; AMINABHAVI, 2002; BAJPAI; GIRI, 2002b). Consiste em uma camada de um agente encapsulante, geralmente um material polimérico que atua como um filme protetor, isolando a

substância ativa (gotículas líquidas, partículas sólidas ou material gasoso) e evitando o efeito de sua exposição inadequada.

Atualmente os tipos de formulações mais utilizados são as líquidas, nessas o ingrediente ativo encontra-se diluído em solventes especiais e formulado de modo que possibilite a posterior diluição do produto em solvente (geralmente água) na elaboração da calda para a aplicação. O volume de calda e a quantidade de agrotóxico aplicado variam de menos de dois L ha⁻¹ a mais de 300 L ha⁻¹. Dependendo da pressão de trabalho utilizada para pulverizações, e do tipo de bico, pode ocorrer a formação gotas pequenas que ficam no ar.

A deposição de gravidade não tem grande influência sobre as gotas menores do que 100 µm de diâmetro nas condições de campo. Desta forma, as taxas de deposição dessas partículas são mais lentas e, portanto, têm uma probabilidade significativa de serem transportados para fora do local aplicado pela ação do vento. A evaporação varia com o tamanho das gotas, que é rápida para gotículas aquosas menores do que 150 µm (MARLIERE, 2001). Sob certas condições atmosféricas durante a aplicação de agrotóxicos, mais de 40% do spray inicial pode ser perdido por evaporação antes de atingir o alvo. Às vezes são adicionados adjuvantes para reduzir a pressão de vapor do composto, o que reduz o nível de evaporação e/ou sublimação e também retarda a redução do tamanho de gota. Os adjuvantes não evitam que as gotículas sejam transportadas para o ar, ou para a fase vapor, antes de atingir o solo, mas aumentam a distribuição dessas na superfície alvo, suas concentrações e tempo de resistência na atmosfera.

2.5.2 Método de aplicação

Um dos objetivos que se busca na aplicação de agrotóxicos é a distribuição uniforme do ingrediente ativo. Geralmente herbicidas são direcionados para as plantas e algumas vezes para o solo. Enquanto inseticidas e fungicidas são direcionados para microhabitats dentro das cavidades das folhas. Para que estes atinjam os alvos, vários sistemas de aplicação de agrotóxicos foram desenvolvidos, incluindo pulverização na superfície do solo, pulverização aérea e sprays.

A proporção de agrotóxico que se perde para atmosfera durante a pulverização sofre influência da técnica utilizada, incluindo altura de barra de pulverização e tamanho de gota. Emissão espontânea para a atmosfera com o uso

de barra de pulverização é estimado entre 1 a 30%, já para pulverização aérea essa emissão fica na faixa dos 50% (VAN DER WERF, 1997).

O potencial de deriva e volatilização durante a aplicação varia de acordo com cada um destes métodos. Em geral, a deriva na aplicação aérea é cinco vezes maior que nas aplicações na superfície do solo. Os jatos de pulverização em pomares são direcionados para cima e distantes do solo, a fim de cobrir toda a árvore ou folhagem da planta. A deriva neste método de aplicação foi em média seis vezes maior que a deriva pelos métodos de aplicação aéreas (MARLIERE, 2001).

O modo de aplicação do agrotóxico também é importante, o comportamento deste é completamente diferente se ele está incorporado no fundo da terra ou se for aplicado na superfície. Para agrotóxicos que se encontram na superfície, a taxa de perda por volatilização depende de condições externas que afetam o movimento fora da superfície evaporante, como a turbulência, velocidade do vento, e etc. Já incorporação de agrotóxico no solo reduz a volatilização significativamente (MILLET, 1999), pois envolve processos de sorção, movimento e persistência. Portanto volatilizam de acordo com a velocidade de equilíbrio das moléculas entre as matrizes de ar, solo e água e a velocidade de movimento na superfície do solo (SILVA; FAY, 2004).

2.5.3 Natureza da superfície aplicada

O processo de volatilização é favorecido em um solo com cobertura vegetal, onde a volatilização da área foliar é mais rápida e mais importante que a da superfície do solo, principalmente após os primeiros dias de aplicação. São principalmente três os fatores que explicam esta diferença conforme Waymann e Rüdell (1995): maior turbulência acima e dentro do dossel de plantas, devido a sua estrutura, aumenta a taxa de transferência entre as folhas e o ar por convecção; o solo tem maior poder de sorção das moléculas químicas que as folhas; a evaporação da água nas folhas é diferente da no solo (devido a diferença de temperatura e níveis de umidade).

As folhas são a principal superfície de aplicação de agrotóxicos. Estas têm uma grande variedade de tipos de superfícies, são desde superfícies irregulares ou ásperas e com pêlos, até superfícies lisas, as quais são frequentemente revestidas com camadas de cera epicuticular. Estas ceras consistem de um mistura de cadeia

longa de carbonos hidratos (C21 - C35), derivados oxidados, cadeia curta de compostos saturados e insaturados, bem como de cadeia longa de ácidos graxos e álcoois, aldeídos e ésteres de ácidos alifáticos em sua maioria (MÜLLER, 1986). Devido a estas características, as superfícies foliares oferecem locais limitados de sorção tanto para compostos lipofílicos quanto hidrofílicos, sendo assim, a capacidade de sorção nas plantas é significativamente menor que a do solo. Muitos autores têm demonstrado (MAURER, 1995, MÜLLER, 1997, STORK, 1995) que a volatilização a partir de plantas é significativamente maior do que a partir do solo, especialmente por causa de locais limitados de sorção e taxas de absorção do agrotóxico nas folhas. Estudos realizados por Rüdél e Waymann (1992) constataram que 38% a 58% da dose de Lindane aplicada nas folhas de feijão volatilizou, já da dose aplicada no solo, 28% volatilizou. Rüdél (1997) constatou que as taxas de volatilização de Methyl-Parathion, Endosulfan e Femproprimorph foram de cinco a 13 vezes maiores nas plantas do que no solo.

2.6 Conclusões

São diversos os fenômenos e fatores envolvidos na transferência e transporte de agrotóxicos para a atmosfera. No geral, o fenômeno da volatilização depende de muitos parâmetros que interagem uns com os outros, sendo difícil a identificação de um fator dominante, mas podemos citar os seguintes elementos como principais: o ambiente (características do solo e clima), as condições ambientais no momento da aplicação (temperatura, umidade, etc.) e as características intrínsecas destes químicos. Devido a todos estes parâmetros envolvidos é comum encontrar diferentes valores de volatilização para um mesmo herbicida, mas em geral, agrotóxicos com pressão de vapor maior que 10^{-4} mm Hg podem estar sujeitos a perdas por volatilização (RODRIGUES; ALMEIDA, 1998).

Outros parâmetros envolvidos na taxa de volatilização de agrotóxicos são as práticas culturais: sistema de cultivo, época de semeadura, dose aplicada, data de aplicação e sistema de irrigação. Tais práticas podem ser planejadas e manipuladas de forma que o processo de volatilização seja minimizado. O conhecimento dos fatores que influenciam na volatilização das moléculas químicas, assim como do próprio processo, é de fundamental importância para se evitar que estas moléculas atinjam locais não desejados e que atuem com máxima eficiência. Uma vez

presentes na atmosfera estes químicos podem contaminar mananciais hídricos e organismos não alvo, causando danos diretos ao ambiente e conseqüentemente a saúde dos animais e do homem, por estarem presentes no ar e na água que são fontes essenciais para a sobrevivência das espécies.

Existe hoje uma carência nos estudos sobre o processo de volatilização, sendo que os conhecimentos sobre este assunto, como se pode observar na presente revisão, são baseados em estudos antigos, alguns à respeito do comportamento de agrotóxicos que hoje não se encontram mais disponíveis no mercado. Há assim a necessidade de se desenvolver pesquisas com as novas moléculas comercializadas a fim de se ter previsões dos potenciais danos que estas podem causar ao meio ambiente, e também diante das condições ambientais encontradas atualmente, que remetem a dúvidas sobre o comportamento dos agrotóxicos no cenário de possíveis mudanças climáticas previstas, minimizando dessa forma os efeitos nocivos destas moléculas e os prejuízos econômicos do mau uso destas.

3 CAPÍTULO II - Volatilidade relativa de diferentes formulações do herbicida clomazone avaliada por bioensaio

3.1 Introdução

A volatilização representa o resultado global de todos os processos físico-químicos pelo qual um composto é transferido da solução do solo e/ou da superfície das plantas para a atmosfera (BEDOS et al., 2002). Desta forma, uma molécula de agrotóxico que passa do seu estado original para a fase de vapor, pode ser facilmente transportada para fora da área tratada por correntes de ar. O transporte para a atmosfera por volatilização representa um processo importante no deslocamento de agrotóxicos para o ambiente.

Uma vez na atmosfera, o agrotóxico poderá ser transportado a grandes distâncias, e ser novamente depositado à superfície por meio do vento (deposição seca) e/ou por deposição úmida (chuva, orvalho, neve e neblina) (GAVRILESCU, 2005), podendo esse herbicida na fase de vapor contaminar o ambiente e atingir organismos não alvo. No meio ambiente os agrotóxicos podem afetar e contaminar a biota, a qualidade da água e do ar (vitais para a sobrevivência humana), a produtividade e a qualidade final dos alimentos de origem animal e vegetal, podendo torná-los impróprios para o consumo.

Uma técnica acessível para informar sobre um possível problema de contaminação do ecossistema, por ser de baixo custo e de fácil realização (SILVA et al., 2007; NUNES; VIDAL, 2009), é a utilização de bioindicadores. Esses são organismos, animais ou vegetais, com potencial de sofrer alterações nas suas funções vitais ou composição química (ARNDT; SCHWEIZER, 1991) indicando a presença de determinado contaminante no ambiente.

A seletividade do herbicida é a base para o sucesso do controle químico de plantas daninhas na produção agrícola, sendo considerada uma medida da resposta diferencial de diversas espécies de plantas a um determinado herbicida (OLIVEIRA JR., 2001). Seletividade é a capacidade de um herbicida em eliminar plantas daninhas que se encontram em uma determinada cultura sem reduzir-lhe a produtividade e a qualidade do produto obtido (VELINI et al., 2000).

Para que o herbicida exerça a sua ação, não basta simplesmente atingir as folhas e/ou ser aplicado no solo, pois a tolerância da planta a um determinado herbicida ocorre de acordo com a absorção, a translocação, o metabolismo e a sensibilidade da planta a este e/ou, a seus metabólitos. Assim, há necessidade que o produto penetre na planta, transloque e atinja a organela onde irá atuar. Já a metabolização é uma das ferramentas utilizadas pelas plantas para a destoxificação dos herbicidas, embora algumas vezes estes possam ser ativados por este mecanismo, como no caso do clomazone.

Um herbicida pode influenciar vários processos metabólicos na planta, entretanto o primeiro dano biofísico ou bioquímico que ele causa na planta é caracterizado como o seu mecanismo de ação. A sequência de todas as reações até a ação final do produto na planta caracteriza o seu modo de ação. Uma das principais formas de avaliar a seletividade dos herbicidas, ou a tolerância das plantas a estes, é através de sintomas de fitotoxicidade (FERREIRA et al., 2005).

O clomazone {2-[(2-chlorophenyl) methyl]-4,4-dimethyl-3-isoxazolidinona}}, é considerado um pré-herbicida, pois precisa ser ativado pela planta alvo através da metabolização, a qual transforma a molécula para a forma cinco-keto-clomazone, que é o metabólito com atividade herbicida (TENBROOK et al., 2006). É seletivo, utilizado em pré ou pós-emergência inicial no controle de várias espécies daninhas na cultura do arroz irrigado no Sul do Brasil (ANDRES; MACHADO, 2004) é também utilizado em culturas como a soja, mandioca, cana-de-açúcar e algodão. No Brasil já foi comercializado com os nomes de Gamit Star® e Gamit 500 EC®, ambos formulados como concentrado emulsionável, na concentração de 800 e 500 gramas de ingrediente ativo de clomazone por litro, respectivamente. Atualmente é comercializado com o nome de Gamit 360 CS®, formulado como suspensão microencapsulada e concentrado com 360 gramas por litro de ingrediente ativo. Pertence ao grupo químico das isoxazolidinonas, atuando indiretamente no processo da fotossíntese, inibindo a enzima deoxixilulose fosfato sintase (DXP sintase),

responsável pela síntese de isoterpenóides, precursores básicos dos carotenóides (FERHATOGLU et al., 2006), os quais possuem a função de proteção da clorofila à fotooxidação. O sintoma visual dá-se nas folhas das plantas sensíveis que perdem a coloração verde, tornando-se brancas, gerando um sintoma característico desse grupo de herbicidas (SENSEMAN, 2007).

As características físico-químicas das moléculas dos herbicidas bem como sua formulação comercial interferem na sua dinâmica no ambiente. O Gamit® é um herbicida não-iônico com solubilidade em água de $1,1 \text{ g L}^{-1}$, peso molecular de 239,70, coeficiente de partição n-octanol/água (K_{ow}) de 350, coeficiente de sorção (k_{oc}) igual a 300 mL g^{-1} , capacidade de adsorção (K_d) igual a 1 e pressão de vapor de $1,44 \times 10^{-4} \text{ mm Hg}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (WORTHING; HANCE, 1991). Assim, devido suas características físico-químicas, apresenta considerável pressão de vapor (SENSEMAN, 2007) e relativa volatilidade (RODRIGUES; ALMEIDA, 2005).

As formulações de herbicidas utilizadas atualmente são principalmente soluções, suspensões líquidas, concentrados emulsionáveis (Gamit Star® e Gamit 500 EC®), pós molháveis e/ou fluídos. O ingrediente ativo nessas formulações está prontamente disponível para processos como escoamento superficial, lixiviação, ou perdas por volatilização. Perdas de 9 a 12% do ingrediente ativo em formulações com grânulos dispersíveis e pó molhável, 4 a 8% de emulsão dispersível e formulações líquidas são relatadas por Wauchope et al. (1990). Formulações com o ingrediente ativo encapsulado, como o Gamit 360 CS®, podem fornecer uma alternativa nova e mais favorável ao meio ambiente do que as formulações de herbicidas convencionais. Formulações encapsuladas diferem das convencionais, pois apenas uma parte do ingrediente ativo está disponível no solo, em determinado momento. A maior parte do herbicida está presa na formulação de forma inerte na matriz ou perto da superfície do solo e é menos sujeito a lixiviação, degradação, escoamento superficial e volatilização (VASILAKOGLU et al., 1997).

Em vista do exposto, para a realização deste estudo foram conduzidos dois experimentos. O primeiro com o objetivo de selecionar espécies indicadoras da presença de clomazone na fase vapor, e o segundo com o objetivo de avaliar a volatilização relativa de diferentes formulações do herbicida clomazone.

3.2 Material e Métodos

Foram conduzidos dois experimentos na Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel (FAEM) situada junto a Universidade Federal de Pelotas (UFPel), localizada no município de Capão do Leão, RS.

3.2.1 Experimento 1 – Seleção de espécies indicadoras de clomazone na fase vapor.

O primeiro experimento foi desenvolvido no período de fevereiro e março de 2011, em câmara com ambiente controlado e consistiu de um estudo exploratório para selecionar espécies indicadoras da presença do herbicida na fase vapor. As temperaturas diurna e noturna adotadas foram de 25 e 20 °C, respectivamente, com uma fotofase de 12 horas. O experimento foi arranjado no delineamento de blocos casualizados com três repetições. Os tratamentos foram constituídos pelas espécies vegetais: milho, sorgo, pepino, melão, arroz (sem tratamento de sementes) e arroz tratado com o protetor de sementes Dietholate (Permit Star®) na dose de 0,6 L/100 kg de sementes. As unidades experimentais foram constituídas por linhas das culturas e o bloco por caixas de vidro com dimensões de 25 cm, 30 cm e 20 cm de altura, comprimento e largura, respectivamente (Fig. 1).

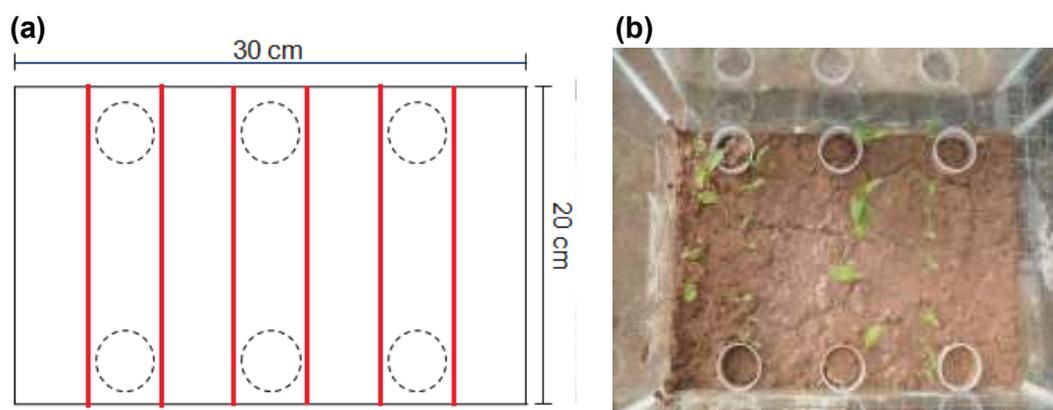


Figura 1 - Esquema de montagem de um bloco (representado por uma caixa de vidro) com suas unidades experimentais (representadas por linhas em vermelho), o local de alocação dos copos de plástico contendo solo tratado com o herbicida (representado pelos círculos tracejados) (a) e vista superior da caixa de vidro (b). FAEM/UFPel, Capão do Leão, RS, 2011.

As caixas foram preenchidas com aproximadamente 20 kg de solo previamente destorroado e peneirado. O solo utilizado no experimento, não tinha histórico de aplicação de herbicidas nos últimos cinco anos, e foi coletado do horizonte A da área de várzea do Centro Agropecuário da Palma (CAP) pertencente à FAEM-UFPEL sendo este classificado como Planossolo Hidromórfico eutrófico solódico (Unidade de Mapeamento Pelotas), o qual tinha as seguintes características: $\text{pH}_{\text{água}}(1:1) = 5,1$; $\text{CTC pH7} = 5,4 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$; Matéria Orgânica = 1,2 %; argila = 15 %; textura = 4; $\text{Ca} = 1,8 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$; $\text{Mg} = 1 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$; Al trocável = $0,2 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$; P disponível = $4,3 \text{ mg dm}^{-3}$; K trocável = 30 mg dm^{-3} . A análise química foi realizada no Laboratório de Análise de Solos do Departamento de Solos da UFPEL.

As diferentes espécies foram semeadas em linhas espaçadas de cinco cm, contendo dez sementes por linha. Após a emergência das plantas procedeu-se o desbaste, selecionando cinco plantas por linha. As práticas de adubação de base e cobertura foram realizadas conforme as indicações técnicas para a cultura do arroz irrigado (SOSBAI, 2010).

Aos sete dias após a semeadura, no interior de cada caixa foram distribuídos uniformemente seis copos plásticos de 30 mL de capacidade com 10 g de solo, onde posteriormente foi feita a aplicação do herbicida clomazone (Gamit 500 EC®) com auxílio de pipetas graduadas, na dose correspondente a 2 L ha^{-1} . Tal prática teve por finalidade evitar a absorção radicular do herbicida pelas plantas e avaliando assim somente o efeito da volatilização. Após a aplicação do herbicida nos copos, as caixas foram hermeticamente fechadas a fim de evitar as perdas de herbicida para o ambiente.

A variável avaliada foi a fitotoxicidade observada visualmente nas plantas de arroz irrigado aos três, seis, 13 e 20 dias após aplicação do herbicida (DAA) no solo, utilizando a escala percentual de zero a 100, onde zero representou ausência de sintomas (branqueamento) e 100 a morte das plantas.

Constatada a normalidade e homogeneidade dos dados, estes foram submetidos à análise da variância ($P \leq 0,05$). Constatada significância foi procedida comparação a partir dos dados de fitotoxicidade. Para isso foi calculado o intervalo de confiança ao nível de 95% da formulação em estudo.

A partir dos resultados obtidos neste experimento, observou-se que entre as espécies avaliadas, a de menor tolerância ao herbicida clomazone na fase vapor foi

o sorgo, seguido do milho e do arroz (sem tratamento de sementes). Em vista destes resultados, estas espécies foram selecionadas e utilizadas na condução de um segundo experimento.

3.2.2 Experimento 2 – Volatilização relativa de clomazone em função da formulação do herbicida.

O segundo experimento foi desenvolvido em casa de vegetação nos períodos de outubro de 2011 e repetido em novembro de 2011. Foi arranjado no delineamento inteiramente casualizados com três repetições, em esquema bifatorial (3x3). O fator A constituído pelas espécies vegetais: milho, sorgo e arroz e o fator B por diferentes formulações do herbicida clomazone: Gamit 360 CS® (clomazone 360 g i.a. L⁻¹), Gamit 500 EC® (clomazone 500 g i.a. L⁻¹) e Gamit Star® (clomazone 800 g i.a. L⁻¹), além da testemunha sem aplicação de herbicida. Cada unidade experimental foi composta por duas linhas de cada espécie, localadas dentro de caixas de vidro com dimensões de 30, 25 e 45 cm de comprimento, largura e altura respectivamente (Fig. 2). As caixas foram preenchidas com aproximadamente 24 kg de solo previamente destorroado e peneirado, sem histórico de aplicação e com as mesmas características do experimento anterior.

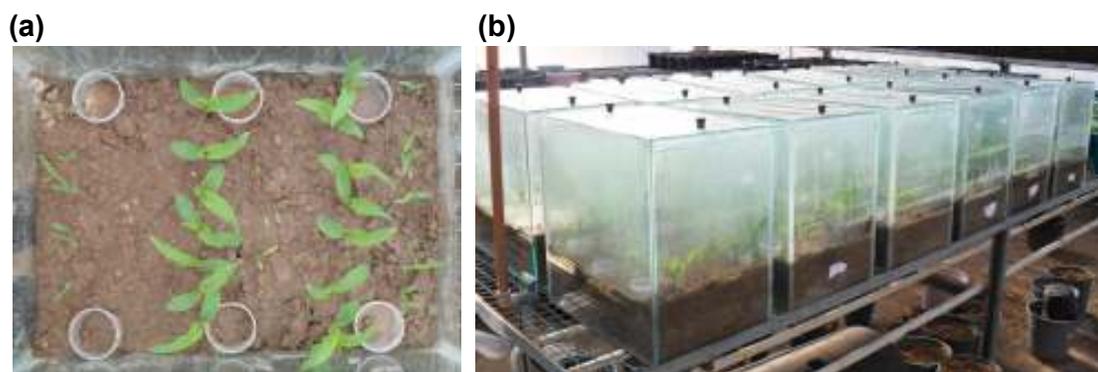


Figura 2 - Vista superior das unidades experimentais (linhas) com os respectivos alocamento dos copos plásticos utilizados para as aplicações dos herbicidas (a) e vista geral do experimento (b). FAEM/UFPel, Capão do Leão, RS, 2011.

As diferentes espécies foram semeadas em linhas espaçadas de cinco cm, contendo dez sementes por linha. Após a emergência das plantas procedeu-se o desbaste, selecionando cinco plantas por linha. A adubação de base foi realizada no

momento da semeadura e foi utilizado o equivalente a 350 kg ha^{-1} da formulação 5-20-20 (N-P-K). A adubação nitrogenada em cobertura foi aplicada na forma de uréia utilizando o equivalente a 120 kg ha^{-1} de N no estágio V_4 do milho.

Aos sete dias após a emergência, no interior de cada caixa foram distribuídos uniformemente seis copos plásticos de 80 mL com 30 g de solo, onde posteriormente foi feita a aplicação das diferentes formulações do herbicida clomazone com auxílio de pipetas graduadas (Fig. 2(a)), na concentração correspondente a 960 g ha^{-1} de ingrediente ativo, ou seja, nas doses correspondentes a $2,7 \text{ L ha}^{-1}$ do Gamit 360 CS®, $1,92 \text{ L ha}^{-1}$ do Gamit 500 EC® e $1,2 \text{ L ha}^{-1}$ do Gamit Star®, sendo que cada caixa de vidro recebeu apenas um tipo de formulação. O uso de copos plásticos teve por finalidade evitar a absorção radicular do herbicida pelas plantas e somente avaliar o efeito da volatilização. Após a aplicação do herbicida nos copos, as caixas foram hermeticamente fechadas a fim de se evitar as perdas de herbicida para o ambiente. Após um período de 72 horas de exposição, as caixas foram abertas e foram retirados os copos plásticos para evitar exposição continuada. As temperaturas médias diárias foram coletadas com o auxílio de um "Data Logger" que foi instalado na Casa de Vegetação, provido de sensores de temperatura do ar que foi calibrados para fazer coletas automáticas à cada 15 minutos durante todo o período dos experimentos.

As variáveis avaliadas foram fitotoxicidade observada visualmente nas plantas aos três, cinco, sete, 10, 14, 20 e 24 dias após aplicação do herbicida (DAA), utilizando a escala percentual de zero a 100, onde zero representou ausência de sintomas (branqueamento) e 100 a morte das plantas, e massa da matéria seca da parte aérea (g) aos 24 DAA. Para isso, o material vegetal colhido foi submetido à secagem em estufa de circulação forçada de ar a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, até se obter massa constante, quando foram pesadas.

Os dados foram submetidos aos testes de normalidade e homogeneidade, e sendo transformados em raiz quadrada de $Y + 0,5$, quando necessário por não apresentarem distribuição normal. Após foram submetidos à análise da variância ($P \leq 0,05$). Constatada significância foi procedida comparação a partir dos dados de fitotoxicidade. Para isso foi calculado o intervalo de confiança ao nível de 95% da formulação em estudo.

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Experimento 1 – Seleção de espécies indicadoras de clomazone na fase vapor.

Foi observada diferença significativa entre as espécies avaliadas quanto ao potencial indicador de clomazone na fase vapor. O sorgo foi a espécie que apresentou maior sensibilidade, seguido por milho e arroz (sem Dietholate). Já o tomate, pepino e o arroz com a semente tratada com Permit Star® (Dietholate) não manifestaram sintomas de fitotoxicidade, não apresentando potencial para identificação da volatilização do herbicida (Fig. 3).

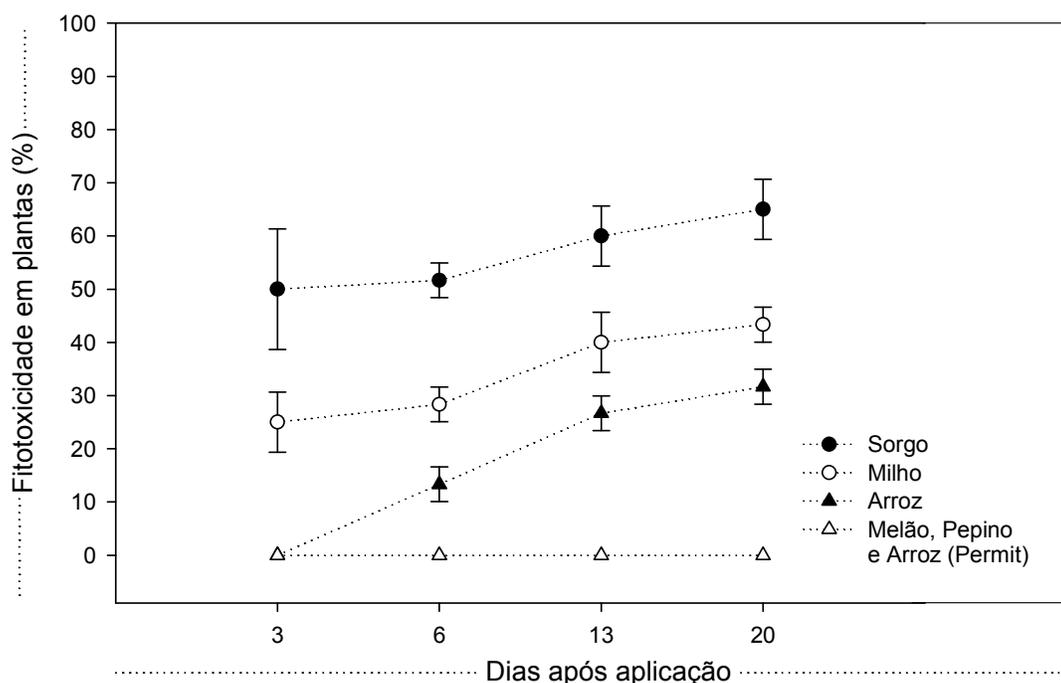


Figura 3 - Fitotoxicidade observada nas diferentes culturas aos três, seis, 13 e 20 dias após aplicação, submetidas a ambiente com presença do herbicida clomazone. FAEM/UFPel, Capão do Leão, RS, 2011. Os pontos representam os valores médios das repetições e as barras, os respectivos intervalos de confiança da média ao nível de 95% de probabilidade.

O arroz tratado com Permit Star® (Dietholate) não apresentou sintoma, pois o dietholate é um protetor utilizado no tratamento de sementes de arroz para evitar a ação do clomazone. Tal fato possui suporte na literatura, onde Sanchotene et al. (2010), concluem que o uso do dietholate permite a utilização de até 2,5 vezes a

dose recomendada de clomazone em arroz. O clomazone é considerado um pré-herbicida, não ativo, e necessita ser convertido a metabólitos ativos. Esse processo ocorre através de uma reação de oxidação promovida pelos complexos enzimáticos chamados de citocromos P450 monoxigenases (FERHATOGLOU et al., 2005). Com a finalidade de aumentar a seletividade desse herbicida à cultura do arroz, tem-se utilizado o protetor de sementes dietholate, o qual se caracteriza por ser um inseticida organofosforado que possui a característica de inibição de citocromos P450 monoxigenases, implicando em menores sintomas de fitotoxicidade às plantas (FERHATOGLOU et al., 2005; YUN et al., 2005).

De modo geral, a seletividade de um herbicida à cultura está relacionada a uma série de fatores, como características do produto, das plantas e métodos de aplicação (OLIVEIRA, 2001). Com relação a tolerância diferenciada entre as plantas, pode-se afirmar que existem diferenças tanto morfológicas quanto fisiológicas entre as espécies, exibindo diferenciados obstáculos que afetam desde sua entrada na planta, sua translocação, tempo e intensidade de exposição de partes da planta ao mesmo, assim como diferenças na metabolização do produto (DEUBER, 1992).

A diferença de seletividade do clomazone entre as culturas avaliadas pode estar relacionada as características morfológicas e genéticas entre as magnoliopsidas e liliopsidas, proporcionando diferenciadas respostas da enzima citocromo P450 monoxigenase, devido a diferentes famílias dessa enzima serem induzidas, bem como diferenças no próprio metabolismo desse herbicida.

A partir desses resultados, pode-se selecionar as culturas mais sensíveis que foram sorgo milho e arroz, respectivamente.

3.3.2 Experimento 2 – Volatilização relativa de clomazone em função da formulação do herbicida.

Tanto na primeira como na segunda época de condução do experimento (outubro e novembro, respectivamente), foram observadas diferenças significativas entre as espécies analisadas (arroz, milho e sorgo) e entre as formulações quanto ao efeito na fitotoxicidade e redução de massa da matéria seca das plantas causada pelos herbicidas. Independente do tipo de formulação ou da época de semeadura, o sorgo foi a espécie que apresentou maior fitotoxicidade, seguido do milho e do arroz (Fig. 4).

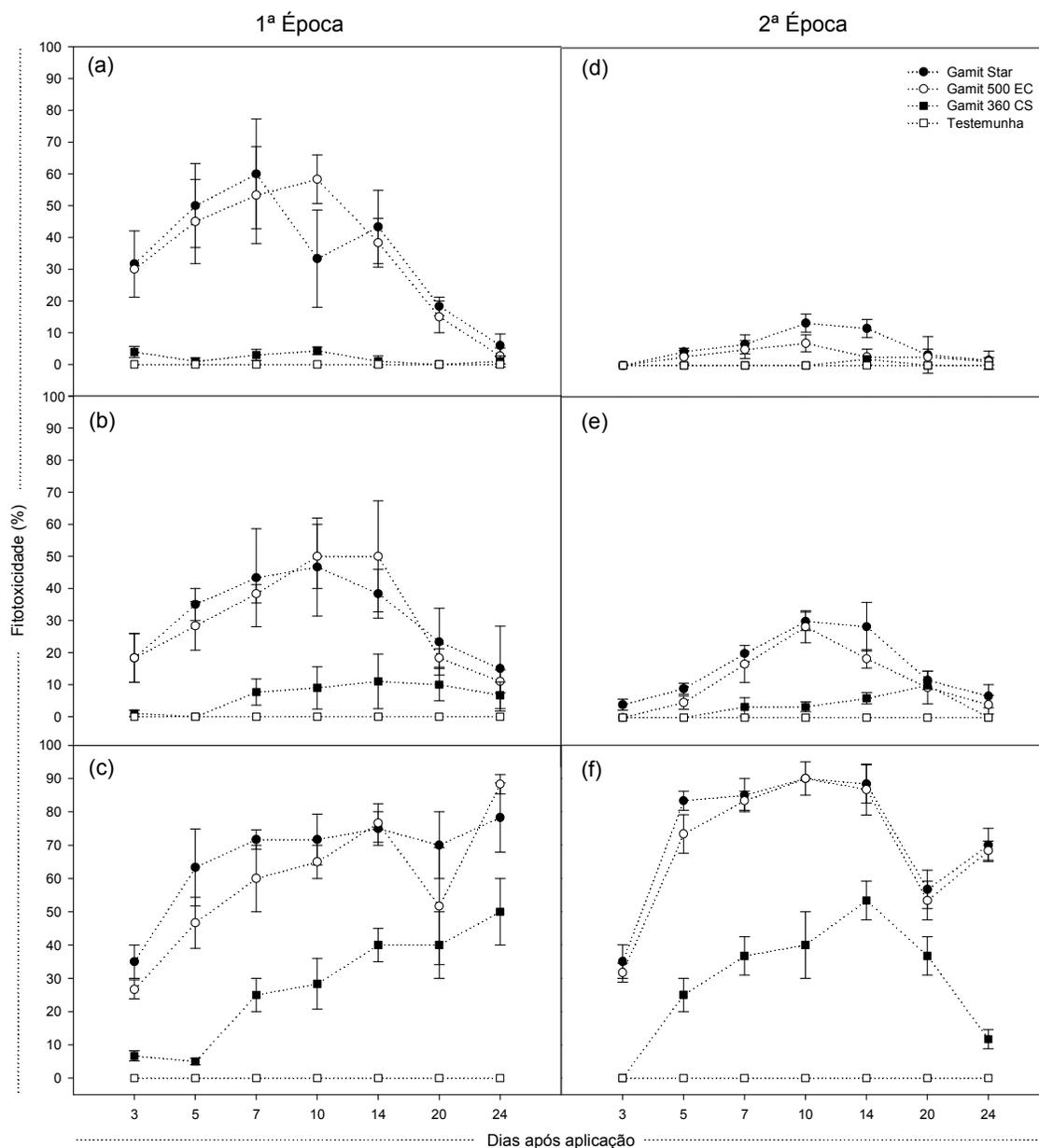


Figura 4 - Fitotoxicidade observada na primeira e na segunda época de condução do experimento no arroz (a, d), milho (b, e) e sorgo (c, f) aos três, cinco, sete, 10, 14, 20 e 24 dias após a aplicação, submetidos à ambiente com presença de três formulações do herbicida clomazone: Gamit 360 CS®, Gamit 500 EC® e Gamit Star®. FAEM/UFPel, Capão do Leão, RS, 2011. Os pontos representam os valores médios das repetições e as barras, os respectivos intervalos de confiança da média ao nível de 95% de probabilidade.

Nas duas épocas em que o experimento foi conduzido as formulações do Gamit 500 EC® e do Gamit Star® não diferiram significativamente em nenhuma das culturas considerando o efeito visual de fitotoxicidade (Fig. 4). No entanto, o Gamit

360 CS® teve redução considerável da fitotoxicidade, provavelmente por ser um produto microencapsulado, diminuindo assim seu potencial de volatilização.

As formulações dos agrotóxicos comumente utilizados apresentam-se na forma de pó, grânulos, soluções e concentrados emulsificados (Gamit 500 EC® e Gamit Star®). Dependendo do método de aplicação e das condições climáticas, mais de 90% do agrotóxico aplicado não atinge seu alvo específico para produzir a resposta biológica esperada (BAJPAI; GIRI, 2002a). A microencapsulação do agrotóxico torna a aplicação do produto mais eficaz, minimizando as perdas deste por degradação, evaporação ou dissolução e escoamento para fontes de água, prevenindo a contaminação ambiental (KUMBAR; AMINABHAVI, 2002; BAJPAI; GIRI, 2002b).

As microcápsulas são partículas constituídas por um núcleo interno contendo o ingrediente ativo recoberto por uma camada de polímero de espessura variável (BATYCKY et al., 1997; LINHARD, 1988). Consiste em uma camada de um agente encapsulante, geralmente um material polimérico que atua como um filme protetor, isolando a substância ativa (gotículas líquidas, partículas sólidas ou material gasoso) e evitando o efeito de sua exposição inadequada, que no caso do Gamit 360 CS® é uma concha de poliuréia em torno de um núcleo de clomazone. Essa membrana se desfaz sob estímulo específico, liberando a substância no local ou momento ideal (RÉ, 2000). A liberação do ingrediente ativo pode ocorrer através da ruptura mecânica, mediante ação da temperatura e do pH, por meio da biodegradação, pela solubilidade no meio e também por difusão.

Em todas as culturas foram observados sintomas de fitotoxicidade a partir dos três DAA (Fig. 4). No sorgo a fitotoxicidade teve um aumento gradual durante o período de avaliação. O milho e o arroz demonstraram potencial de recuperação dos sintomas de fitotoxicidade a partir dos 10 DAA (Fig. 4).

O efeito fitotóxico para o arroz e o milho foi mais intenso na primeira época, o que pode ser atribuído as menores temperaturas encontradas durante o mês de outubro (Fig. 5). Temperaturas baixas causam menor ativação do herbicida, menor volatilização e conseqüentemente menor atividade das enzimas citocromos P450 monoxigenases, o que normalmente causaria menor fitotoxicidade. Porém, ao mesmo tempo ocorre uma diminuição da fluidez de membranas, proporcionando decréscimo na taxa metabólica da planta e prejudicando a atividade de suas enzimas (MURATA; LOS, 1997), havendo decréscimo no processo de detoxificação

do herbicida, o qual é baseado principalmente em reação de N-desalquilação seguida por conjugação glicosídica (ELNAGGAR et al., 1992). Este comportamento corrobora com resultados encontrados por Martini et al. (2011) onde o autor constatou que semeadura precoce (quando as temperaturas são mais baixas) pode causar maiores sintomas de fitotoxicidade nas plantas de arroz, principalmente para os herbicidas bispyribac-sodium, penoxsulan e clomazone.

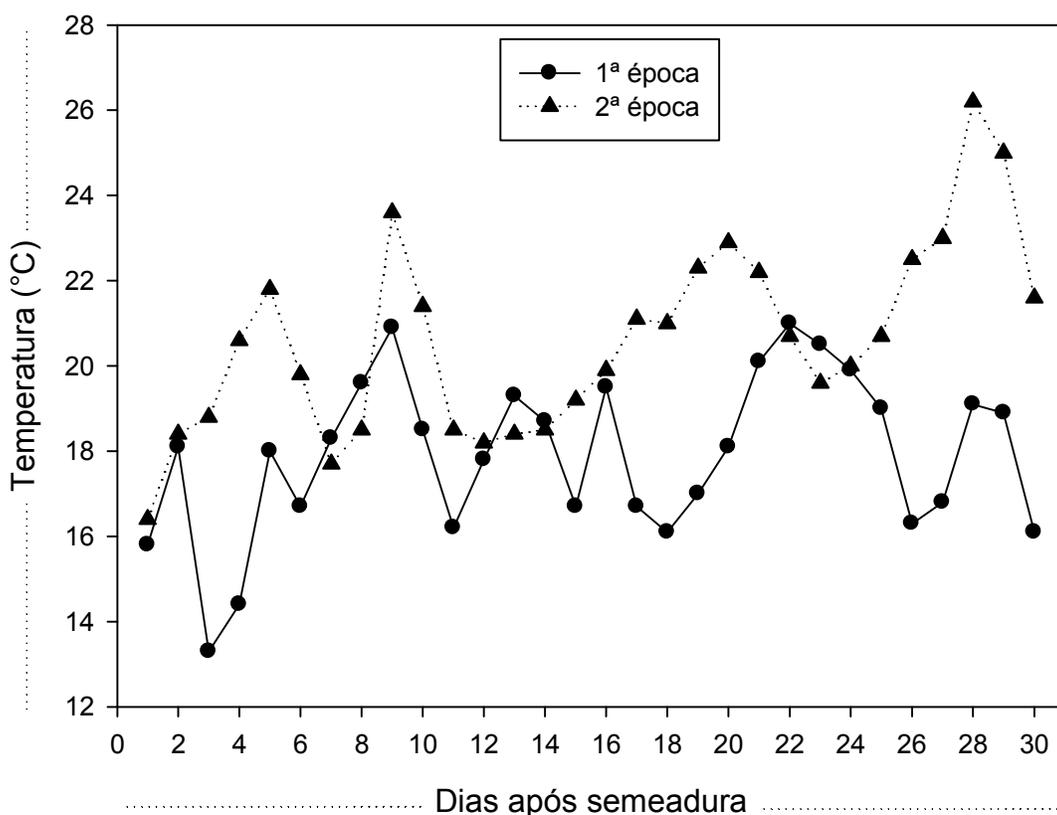


Figura 5 - Temperatura média diária do ar (°C) durante o período de condução (1ª e 2ª época, outubro e novembro, respectivamente) dos experimentos, após a semeadura das espécies, coletadas com o auxílio de um "Data Logger". FAEM/UFPEl, Capão do Leão, RS, 2011. Os pontos representam os valores médios diários da temperatura.

Os resultados permitiram verificar que a percentagem de redução da massa da matéria seca da parte aérea foi afetada pelas formulações com diferentes níveis e sintomas nas diferentes espécies (Fig. 6). O sorgo foi a espécie com maior redução desta variável. Esta redução foi maior para as formulações de Gamit 500 EC® e Gamit Star®. O arroz teve pouca redução de massa da matéria seca da parte

aérea quando comparado com a testemunha, sendo essa redução maior na primeira época com o Gamit 500 EC®. Na segunda época não foram observadas diferenças entre a testemunha e as formulações no arroz, corroborando com os dados de fitotoxicidade encontrados. No milho, ao contrário do sorgo e do arroz, foi observado um aumento de massa da matéria seca da parte aérea quando comparado a testemunha, sendo que para as formulações de Gamit 500 EC® e Gamit Star® foi maior o incremento desta. Este fato ocorreu provavelmente devido ao efeito hormético causado pelo herbicida nas plantas.

Efeito hormético ocorre quando a substância considerada tóxica, em baixas doses, pode estimular a performance de organismos, ou como neste caso, estimular o desenvolvimento vegetal (CALABRESE; BALDWIN, 2002) . O efeito hormético é observado em todos os grupos de organismos como bactérias, fungos, plantas superiores e animais (CALABRESE, 2005). Wagner (2003) verificou que o herbicida Glyphosate em subdoses apresentou efeito hormético no milho, com o aumento da massa verde.

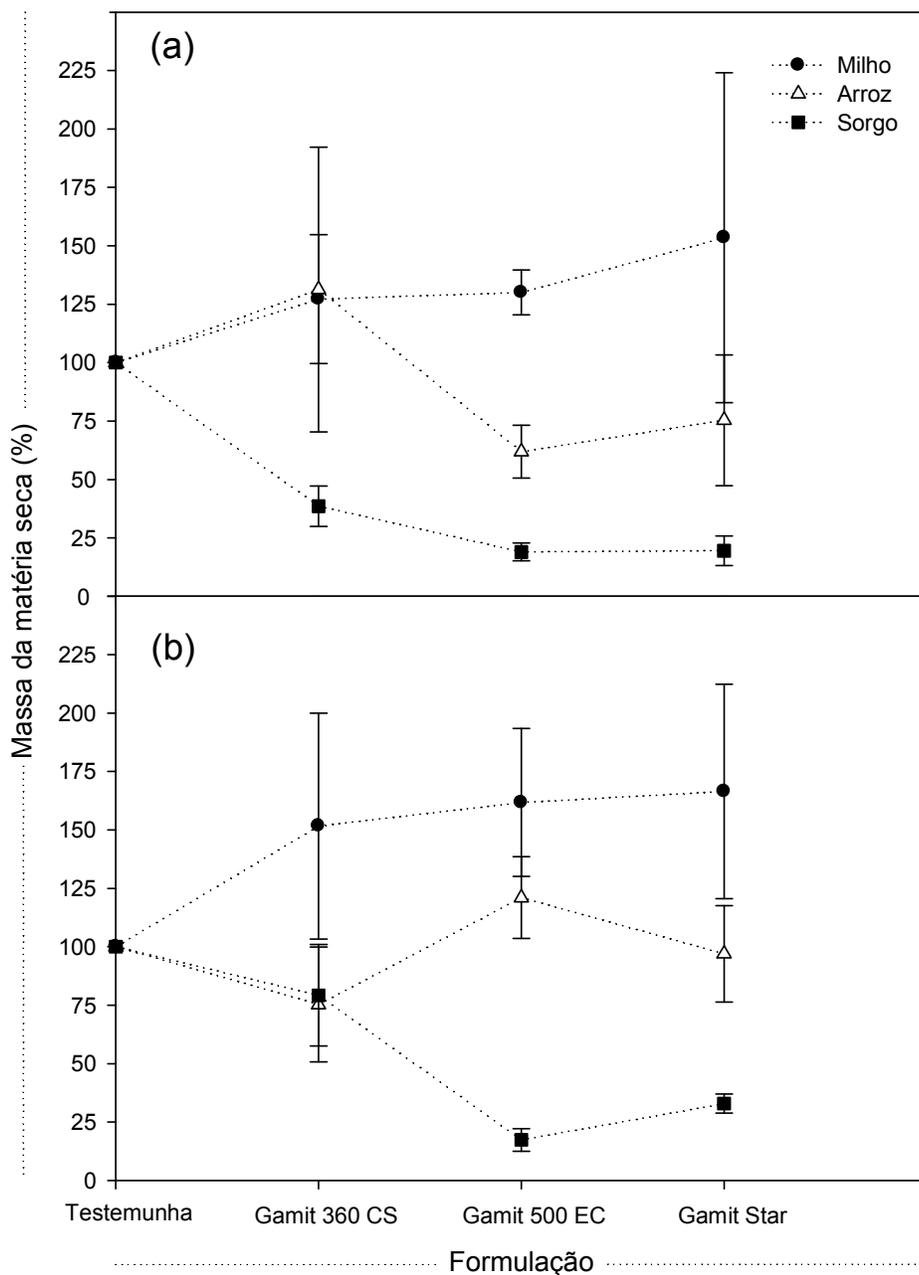


Figura 6 - Percentagem de massa da matéria seca da parte aérea observada na primeira (a) e na segunda (b) época de condução do experimento, em relação a testemunha, das espécies de arroz, milho e sorgo aos 24 dias após a aplicação, submetidas à ambiente com presença de três formulações do herbicida clomazone: Gamit 360 CS®, Gamit 500 EC® e Gamit Star®. FAEM/UFPel, Capão do Leão, RS, 2011. Os pontos representam os valores médios das repetições e as barras, os respectivos intervalos de confiança da média ao nível de 95% de probabilidade.

3.4 Conclusões

O sorgo é a espécie mais sensível ao clomazone presente na fase vapor (volatilizado) seguido de milho e arroz. O melão, pepino e o arroz (com dietholate) não são bons indicadores da presença deste herbicida no ar.

A formulação Gamit 360 CS® causa menor fitotoxicidade as espécies selecionadas como bioindicadoras (sorgo, milho e arroz) em comparação com as formulações de Gamit 500 EC® e Gamit Star®.

Gamit 500 EC® e Gamit Star®, em geral, não demonstraram diferença no potencial de fitotoxicidade para as espécies selecionadas como bioindicadoras.

4 CAPÍTULO III - Fitotoxicidade causada por diferentes formulações do herbicida clomazone na fase vapor em condições de campo na cultura do sorgo

4.1 Introdução

O herbicida clomazone {2-[(2-chlorophenyl) methyl]-4,4-dimethyl-3-isoxazolidinona} é muito utilizado no sul do país por apresentar boa eficiência no controle de algumas espécies de plantas daninhas na cultura do arroz irrigado (RUTLEDGE et al., 1998; WEBSTER et al., 1999). Nos sistemas de cultivo predominantemente utilizados no Rio Grande do Sul (convencional, direto ou mínimo), a aplicação do herbicida é feita em pré-emergência, com o solo drenado. A entrada de água na lavoura, ou seja, o início da submersão do solo pode ocorrer até 30 dias após a emergência das plântulas.

Depois da aplicação de um agrotóxico, vários processos físicos, químicos, físico-químicos e biológicos determinam seu comportamento. O destino dos agrotóxicos no ambiente é governado por processos de retenção (sorção), transformação (fotólise, hidrólise, oxidação-redução e degradação biológica), transporte (deriva, volatilização, lixiviação, escoamento superficial), além das interações desses processos. O conhecimento das características físico-químicas das moléculas dos agrotóxicos possibilita uma previsão do tipo de processo que estes terão maior tendência de sofrer, assim como seu destino no ambiente.

O clomazone, ingrediente ativo do Gamit®, é um herbicida moderadamente persistente no solo, com meia-vida variando de cinco a 29 dias e média de 19 dias, em função do tipo de solo (KIRKSEY et al., 1996). Com solubilidade em água de 1,1 g L⁻¹, coeficiente de sorção (k_{oc}) igual a 300 mL g⁻¹, capacidade de adsorção (K_d)

igual a 1, pressão de vapor de $1,44 \times 10^{-4}$ mm Hg a 25°C e valor de constante da Lei de Henry de $4,15 \times 10^{-8}$ atm $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ (WORTHING; HANCE, 1991). Algumas propriedades da molécula de clomazone são indicativas de que ele apresenta potencial de deslocamento no ambiente na fase vapor.

O transporte de agrotóxicos na atmosfera é um processo de transferência no qual um elemento químico passa de uma superfície seca ou úmida para a atmosfera através da volatilização direta, covaporização com a água ou associado ao material particulado carregado pelo vento. Nos casos dos herbicidas pré-emergentes, essa superfície predominante é o solo.

A volatilização do solo é um sistema complexo que envolve o equilíbrio de vários processos. Os principais fatores que controlam a volatilização de agrotóxicos do solo incluem: as propriedades intrínsecas do químico (pressão de vapor, solubilidade em água e tipo de formulação), seguido pelo método de aplicação (na superfície ou incorporado), fatores físicos do solo (distribuição de umidade, conteúdo de matéria orgânica, temperatura e propriedades de transporte do solo) e pelas condições meteorológicas (direção e velocidade do vento, temperatura e umidade relativa do ar, estabilidade atmosférica, entre outras) (HAPEMAN et al., 2003).

A propriedade física mais significativa em relação às perdas de agrotóxico para o ar é sua pressão de vapor, existindo uma correlação entre a taxa inicial de volatilização após a aplicação, e a pressão de vapor do produto (FARMER et al., 1972; GLOTFELTY et al., 1984). Porém, apenas a pressão de vapor não é suficiente para uma previsão das taxas de volatilização, pois pode haver interações do agrotóxico com a superfície do solo, como particionamento de fase, e efeitos de sorção. Por exemplo, sob condições de baixa umidade do solo tem-se um aumento da sorção das moléculas no solo causando uma redução da pressão de vapor e podendo levar a menores taxas de volatilização dos agrotóxicos (TAYLOR; SPENCER, 1990).

Perdas por volatilização são mais significantes para resíduos de agrotóxicos remanescentes na superfície do solo. Em casos de condições climáticas e microclimáticas não ideais, como climas tropicais onde se tem altas temperaturas, essas perdas são ainda maiores. Em condição de solo úmido pode chegar até 90% em relação à quantidade aplicada em poucos dias após a aplicação (TAYLOR, 1995).

Uma vez que o agrotóxico se encontre na fase vapor, é inevitável sua subsequente deposição, podendo ser esta a principal fonte de contaminação de alguns ambientes (EISENREICH et al., 1981). Muitos agrotóxicos são considerados tóxicos ou cancerígenos (RAGSDALE; MENZER, 1989), o transporte destes na atmosfera pode aumentar o risco de doença para pessoas que vivem na direção do vento predominante, a partir de campos tratados (YATES, 1993). Essa preocupação sobre o risco de exposição aos agrotóxicos acelerou o desenvolvimento de diferentes tipos de tecnologias (formulações, aditivos e modo de aplicação), dentre essas, destaque para formulações microencapsuladas, que minimizassem o problema desses compostos orgânicos voláteis. Porém ainda faltam informações sobre o comportamento em campo dessas formulações.

Uma maneira eficiente e de baixo custo de avaliar riscos impostos por poluentes em ecossistemas e detectar níveis crônicos ou agudos de contaminação do ar é através de organismos bioindicadores. Esses organismos, animais ou vegetais, têm o potencial de sofrer alterações nas suas funções vitais ou composição química (ARNDT; SCHWEIZER, 1991) indicando a presença de determinado contaminante. Em um estudo preliminar realizado por Schreiber et al. (2011) com o objetivo de avaliar a suscetibilidade de espécies bioindicadoras de clomazone na fase vapor, observou que o sorgo foi a que apresentou maior potencial bioindicador deste herbicida.

Muito pouco até o momento foi feito em relação aos estudos de comportamento e destino do clomazone na fase vapor nos sistemas de cultivo de arroz predominantemente utilizados no Rio Grande do Sul. Em vista do exposto o presente estudo teve como objetivo avaliar a volatilização relativa de diferentes formulações do herbicida clomazone na fase vapor em condições de campo na cultura do sorgo.

4.2 Material e Métodos

O experimento foi conduzido em condições de campo, na área de várzea do Centro Agropecuário da Palma (CAP) pertencente à Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel (FAEM) junto ao Campus Capão do Leão da Universidade Federal de Pelotas (UFPel), RS. O estudo foi realizado durante o ano agrícola de 2011/2012, nos meses de novembro, dezembro e janeiro. Foi arranjado no delineamento de blocos

casualizados no tempo com quatro repetições. Os tratamentos consistiram em três formulações do herbicida clomazone: Gamit 360 CS® (clomazone 360 g i.a. L⁻¹), Gamit 500 EC® (clomazone 500 g i.a. L⁻¹) e Gamit Star® (clomazone 800 g i.a. L⁻¹), além da testemunha sem aplicação de herbicida. Cada unidade experimental foi constituída por um túnel de polietileno, que foi alocado sobre duas linhas da cultura de sorgo. Os túneis tinham dimensões de 90 cm, 60 cm e 5 m de largura, altura e comprimento, respectivamente. Esses túneis foram instalados na direção em que o vento fosse predominante, de forma que possuíam aberturas laterais a fim de permitir a passagem do vento dentro destes (Fig. 7).

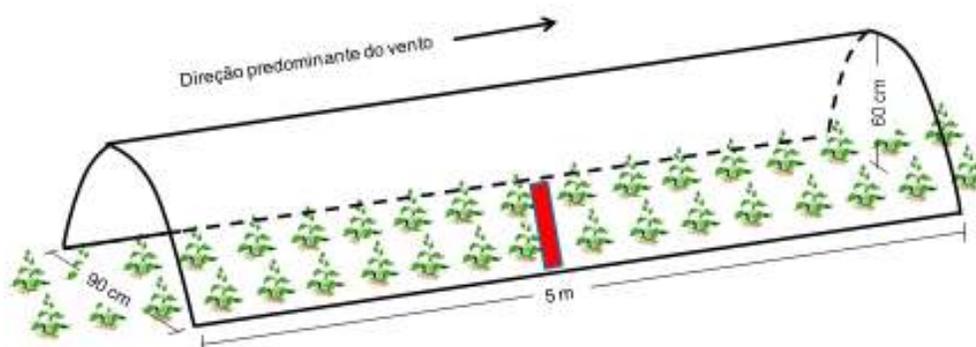


Figura 7 - Esquema de montagem de uma unidade experimental e o local de alocação da bandeja contendo solo tratado com o herbicida (representado pelo retângulo vermelho). Centro Agropecuário da Palma (CAP), Capão do Leão, RS, 2011.

Para condução do experimento no dia oito de novembro foi semeado a espécie de sorgo forrageiro em uma área de 1800 m² (30x60m) em linhas espaçadas de 45 cm. A adubação de base foi realizada no momento da semeadura e foi utilizado o equivalente a 350 kg ha⁻¹ da formulação 5-20-20 (N-P-K). Quando as plantas se encontravam no estágio de desenvolvimento V₂-V₃ foram distribuídos sobre a área quatro túneis de polietileno, o que representa um bloco. Cada túnel possuía um tratamento, ou seja, um tipo de formulação do herbicida. Este mesmo procedimento foi repetido mais três vezes, nos estádios V₃-V₄, V₄-V₅ e V₅-V₆ de desenvolvimento do sorgo, desta forma, totalizando as quatro repetições.

No centro de cada túnel foi distribuída uma bandeja plástica preenchida com aproximadamente 10 kg de solo previamente destorroado e peneirado. O solo utilizado nas bandejas, não tinha histórico de aplicação de herbicidas nos últimos

cinco anos, e foi coletado do horizonte A da área de várzea do Centro Agropecuário da Palma (CAP) pertencente à UFPel, mesmo local da condução do experimento, classificado como Planossolo Hidromórfico eutrófico solódico (Unidade de Mapeamento Pelotas), o qual tinha as seguintes características: $\text{pH}_{\text{água}}(1:1) = 5,1$; $\text{CTC pH7} = 5,4 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$; Matéria Orgânica = 1,2 %; argila = 15 %; textura = 4; $\text{Ca} = 1,8 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$; $\text{Mg} = 1 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$; $\text{Al trocável} = 0,2 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$; $\text{P disponível} = 4,3 \text{ mg dm}^{-3}$; $\text{K trocável} = 30 \text{ mg dm}^{-3}$. A análise química foi realizada no Laboratório de Análise de Solos do Departamento de Solos da UFPel.

Após a instalação e alocação dos túneis sobre a cultura, e das bandejas no centro de cada túnel, realizou-se a aplicação das diferentes formulações do herbicida clomazone com auxílio de pipetas graduadas, na concentração correspondente a 960 g ha^{-1} de ingrediente ativo, ou seja, nas doses correspondentes a $2,7 \text{ L ha}^{-1}$ do Gamit 360 CS®, $1,92 \text{ L ha}^{-1}$ do Gamit 500 EC® e $1,2 \text{ L ha}^{-1}$ do Gamit Star®, sendo que cada túnel recebeu apenas um tipo de formulação. A quantidade do herbicida aplicados nas bandejas foi correspondente ao total da área coberta pelo túnel, ou seja, $4,5 \text{ m}^2$. O uso de bandejas teve por finalidade evitar a absorção radicular do herbicida pelas plantas e somente avaliar o efeito da volatilização. Após um período de 72 horas de exposição, os túneis e as bandejas foram retirados para evitar exposição continuada. Após a retirada dos túneis, o local foi estaqueado de metro em metro, sendo que os números positivos foram dispostos na direção predominante do vento, e os negativos contra a direção do vento (Fig. 8), a fim de avaliar a fitotoxicidade gradual causado pelo herbicida ao longo das linhas.

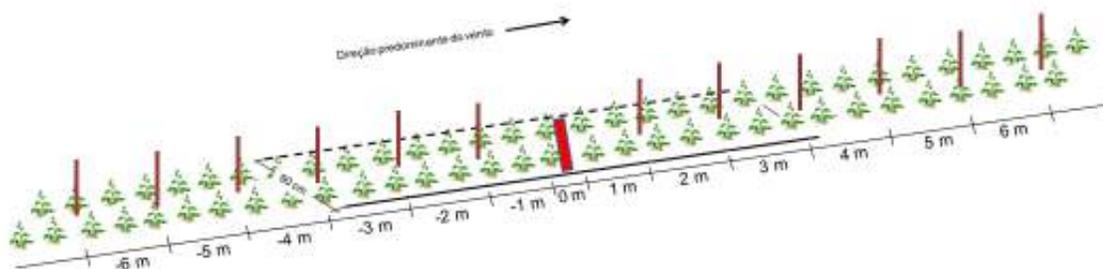


Figura 8 - Esquema de montagem de uma unidade experimental estaqueada de metro em metro, após a retirada dos túneis. Centro Agropecuário da Palma (CAP), Capão do Leão, RS, 2011.

A variável avaliada foi a fitotoxicidade observada visualmente nas plantas de sorgo forrageiro aos dois, cinco, 10, 14, 20 e 24 dias após aplicação do herbicida (DAH) no solo, utilizando a escala percentual de zero a 100, onde zero representou ausência de sintomas (branqueamento) e 100 a morte das plantas.

Constatada a normalidade e homogeneidade dos dados, estes foram submetidos à análise da variância ($P \leq 0,05$). Constatada significância foi procedida comparação a partir dos dados de fitotoxicidade. Para isso foi calculado o intervalo de confiança ao nível de 95% da formulação em estudo.

4.3 Resultados e Discussão

Foi observada diferença entre as formulações avaliadas quanto ao efeito fitotoxicidade nas plantas causada pelos herbicidas. Os sintomas de fitotoxicidade foram observados já no segundo dia após aplicação do herbicida, onde as formulações do Gamit 500 EC® e do Gamit Star® não diferiram considerando o efeito visual de fitotoxicidade na cultura do sorgo. No entanto, o Gamit 360 CS® teve redução considerável da fitotoxicidade quando comparado com essas formulações (Fig. 9), provavelmente pela formulação microencapsulada, diminuindo assim seu potencial de volatilização.

As microcápsulas são partículas constituídas por um núcleo interno contendo o ingrediente ativo recoberto por uma camada de polímero de espessura variável (BATYCKY et al., 1997; LINHARD, 1988). A microencapsulação do agrotóxico torna a aplicação do produto mais eficaz, por minimizar as perdas deste por degradação, evaporação ou dissolução e escoamento para fontes de água, prevenindo a contaminação ambiental (KUMBAR; AMINABHAVI, 2002; BAJPAI; GIRI, 2002b). Consiste em uma camada de um agente encapsulante, geralmente um material polimérico que atua como um filme protetor, isolando a substância ativa (gotículas líquidas, partículas sólidas ou material gasoso) e evitando o efeito de sua exposição inadequada, que no caso do Gamit 360 CS® é uma concha de poliuréia em torno de um núcleo de clomazone. Essa membrana se desfaz sob estímulo específico, liberando a substância no local ou momento ideal (RÉ, 2000). A liberação do ingrediente ativo pode ocorrer através da ruptura mecânica, mediante ação da temperatura e do pH, por meio da biodegradação, pela solubilidade no meio e também por difusão.

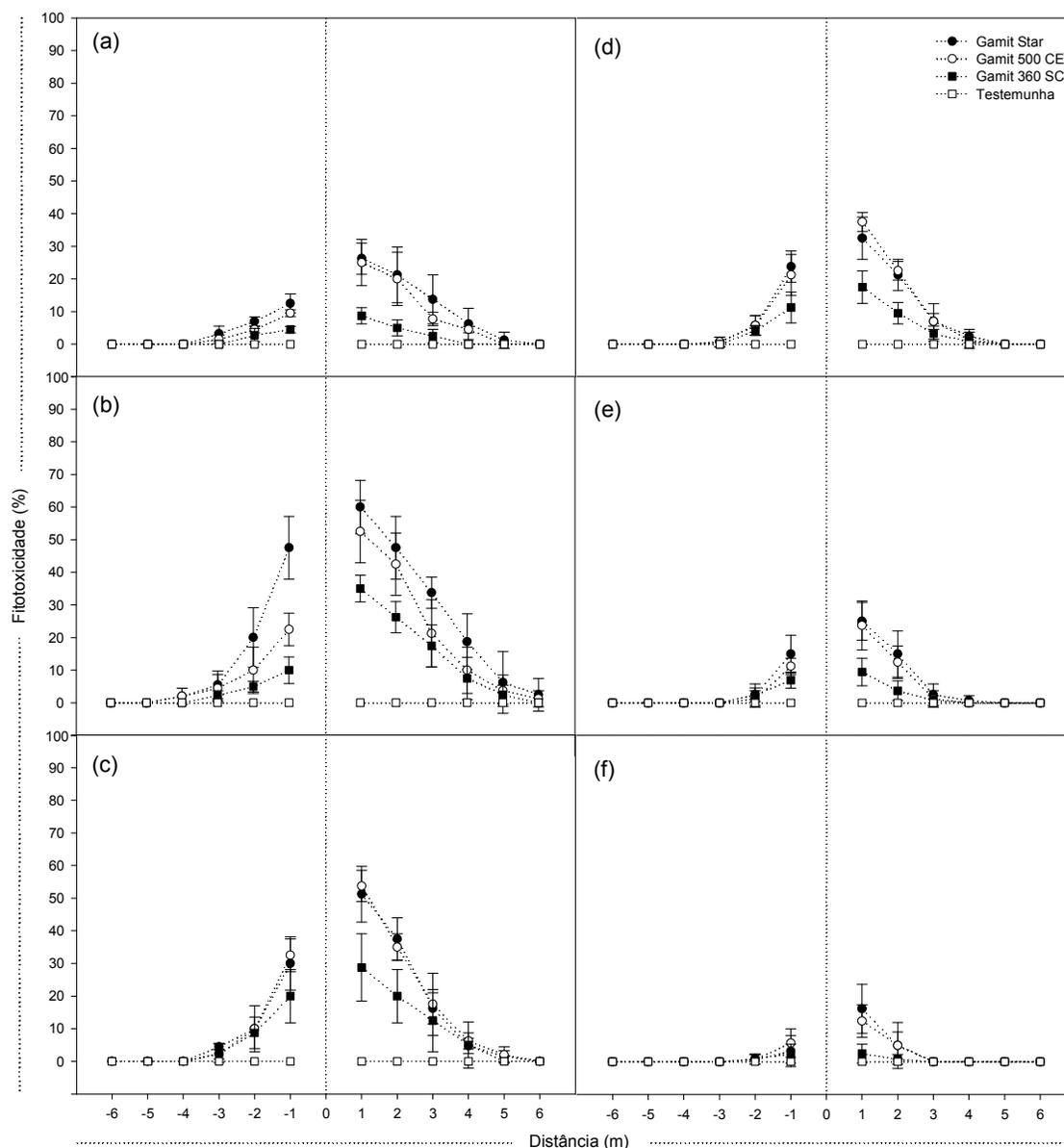


Figura 9 - Fitotoxicidade observada no sorgo aos dois (a), cinco (b) e 10 (c) 14 (d), 20 (e) e 24 (f) dias após aplicação nas respectivas distâncias (m) apartir do ponto de aplicação (0), sendo os valores positivos na direção em que o vento foi predominante e os negativos na direção contrária ao vento, submetidas à ambiente com presença de três formulações do herbicida clomazone: Gamit 360 CS®, Gamit 500 EC® e Gamit Star®. Centro Agropecuário da Palma (CAP), Capão do Leão, RS, 2011/2012. Os pontos representam os valores médios das repetições e as barras, os respectivos intervalos de confiança da média ao nível de 95% de probabilidade.

Essa diferença de sintomas de fitotoxicidade causada pelas formulações se estendeu durante todo o período de condução do experimento, até uma distância de dois metros na direção em que o vento foi predominante. Apartir dos três metros, na

direção do vento predominante, foram observados sintomas de fitotoxicidade, porém sem diferença significativa entre as formulações. Contra a direção do vento predominante também foi constatado sintomas de fitotoxicidade nas plantas de sorgo, porém em níveis bem menores, sendo os valores máximos observados aos cinco DAH na distância de um metro das bandejas de aproximadamente 50% para a formulação Gamit Star®, 20% para Gamit 500 EC® e 10% para o Gamit 360 CS®.

O valor máximo de fitotoxicidade para todos os tratamentos ocorreu aos cinco DAH, na distância de um metro das bandejas e na direção em que o vento foi predominante, sendo de aproximadamente 60% para a formulação Gamit Star®, 55% para Gamit 500 EC® e 35% para o Gamit 360 CS® (Fig. 9(b)). Entretanto, as plantas continuaram seu crescimento e desenvolvimento, emitindo novas folhas sem sintomas aparentes e apresentando capacidade de recuperação dos sintomas de fitotoxicidade para as três formulações avaliadas (Fig. 9(f)). Estes dados corroboram com Timossi et al. (2001) que evidenciou capacidade de recuperação e emissão de novas folhas sem os sintomas de fitotoxicidade na cultura da laranja, após deriva simulada de clomazone.

Os sintomas observados foram alteração na coloração das folhas, evidenciada por clorose parcial na estrutura foliar. Sintomas semelhantes ocorreram em laranja cv. Hamlin, em que o clomazone ocasionou manchas cloróticas nas folhas (TIMOSSI; ALVES, 2001). Essa clorose é devido à fotooxidação e destruição da clorofila, provocada pela presença de luz e ausência de carotenóides, que exercem papel protetor contra a fotooxidação (VIDAL, 1997).

Quanto mais próximo do ponto zero, ou seja, do local de aplicação do herbicida, maior foi a fitotoxicidade observada (Fig. 9). Para todos os dias avaliados, os maiores níveis de fitotoxicidade foram encontradas nas plantas que estavam a uma distância de até um metro do local de aplicação, e na direção em que o vento foi predominante durante o experimento. Os sintomas causados pelo herbicida foram gradualmente diminuindo quanto mais distante essas plantas estavam do local de aplicação (bandejas) ao longo das linhas avaliadas. Aos cinco DAH os sintomas de fitotoxicidade nas plantas de sorgo que estavam em pontos mais distantes do local de aplicação do herbicida foram observados, sendo de seis metros na direção em que o vento foi predominante e de cinco metros contra a direção do vento predominante (Fig. 9(b)). É importante salientar que o túnel possuía cinco metros de comprimento, de forma que o herbicida foi alocado no centro desse túnel, ou seja,

2,5 m ficaram dispostos na direção em que o vento fosse predominante, e 2,5 m contra o vento. Mesmo assim foi possível observar sintomas até uma distância de seis metros do local de aplicação, sintomas que ultrapassaram o limite exposto pelos túneis, ficando desta forma, mais vulneráveis a diluição no ambiente, o que pode ter inibido maiores severidades em pontos mais distantes.

Após a aplicação, os agrotóxicos podem entrar na fase vapor a partir da volatilização ou pela ação do vento (DOBSON et al., 2006; FERRARI et al., 2003; MILLET et al., 1996; VAN PUL et al., 1999). O processo de transporte para a fase vapor pelo vento é mais importante para herbicidas pré-emergentes, quando há baixa cobertura do solo (FRITZ, 1993), ou seja, condições encontradas no experimento e em lavouras de arroz irrigado no Rio Grande do Sul. Entre o solo e atmosfera existe uma camada estagnada que protege os agrotóxicos do processo de volatilização, a espessura dessa camada é geralmente diminuída se a velocidade do vento é aumentada, isso tem o efeito de aumentar o fluxo de deposição seca de gases para o solo, mas também pode claramente aumentar a revolatilização dos compostos presentes no solo (COUSINS et al., 1999). Já as partículas muito grandes (diâmetro entre 500 a 1000 μm) tendem a rolar no chão, muitas vezes não formando um aerossol, mas quebrando em partículas menores ou dividindo-se em pequenas partículas, facilitando dessa forma o processo de volatilização.

Assim, a volatilização aumenta significativamente com a velocidade vento. Um estudo realizado por Waymann e Rüdell (1995), demonstrou que um aumento na velocidade do vento de 0,4 para 1,7 m s^{-1} acarreta num aumento na taxa de volatilização de 12 a 31% para aplicações de Lindane. Já Fritz (1993) encontrou perdas por volatilização de triallate de 40% a uma velocidade de três m s^{-1} para 53% a uma velocidade de nove m s^{-1} em um solo arenoso. Segundo Hapeman et al. (2003), a direção e velocidade do vento também afeta a distribuição atmosférica dos agrotóxicos. Os ventos podem conduzir essas moléculas tóxicas por longas distâncias, para depois lançá-las novamente no solo ou nas plantas (deposição seca). Deposição seca constitui-se num processo de transferência turbulenta seguido de um impacto inercial sobre uma superfície, essa interceptação pela superfície muitas vezes pode ser a própria vegetação (MARLIÈRE, 2001).

Tal fato pode explicar os sintomas de fitotoxicidade gradual ao longo das linhas da cultura de sorgo, o qual diminui com o aumento da distância do local de aplicação do herbicida, pois no mesmo momento em que essas moléculas estão

sendo carregadas pelo vento, parte delas já estão sendo depositadas e interceptadas pela vegetação, desta forma diminuindo a concentração dessas moléculas disponíveis no ar com o aumento da distância percorrida, e conseqüentemente o impacto inercial sobre essas plantas e a fitotoxicidade.

4.4 Conclusões

A formulação Gamit 360 CS® é a que volatiliza menos e causa menor fitotoxicidade a cultura de sorgo, em comparação as formulações de Gamit 500 EC® e Gamit Star®.

Gamit 500 EC® e Gamit Star® não demonstraram diferença no potencial de fitotoxicidade para a espécie de sorgo forrageiro.

Quanto mais próximo do local de aplicação a planta se encontrar, maior o sintoma de fitotoxicidade.

Os sintomas de fitotoxicidade são maiores ao longo da linha onde o vento é predominante.

A técnica utilizada demonstrou ser eficiente na avaliação de ocorrência de clomazone na fase vapor em campo, além de ser de baixo custo.

5 CAPÍTULO IV - Ocorrência de agrotóxicos recomendados para a cultura do arroz irrigado e hormônios esteróides na água potável e da chuva na região sul do Brasil.

5.1 Introdução

Nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, o cultivo do arroz irrigado constitui-se como uma das principais atividades agrícolas e econômicas. Os dois estados cultivam aproximadamente 1,2 milhões de hectares (IRGA, 2012). A lavoura orizícola utiliza grande número de agrotóxicos, e dentre esses, os herbicidas destacam-se como a classe mais utilizada (SOSBAI, 2010).

A lavoura orizícola tem sido alvo de especulações quanto aos efeitos nocivos sobre a qualidade de água e contaminação ambiental por fertilizantes e agrotóxicos (KOLPIN; BARBASH; GILLIOM, 1998; BATTAGLIN et al., 2000; GUNNINGHAM; SINCLAIR, 2005). Essas especulações se baseiam no fato de que a cultura do arroz geralmente é cultivada próxima a mananciais hídricos, onde o manejo nem sempre é realizado da forma adequada e as aplicações dos agrotóxicos são principalmente sobre a lâmina d'água (NOLDIN; EBERHARDT, 2001).

Muitos dos problemas ambientais causados pelas lavouras são devidos à utilização incorreta dos agrotóxicos, resultando em contaminação de recursos naturais como o solo, o ar e a água. Cada agrotóxico possui propriedades físico-químicas específicas, as quais indicam características como solubilidade em água, pressão de vapor, capacidade de sorção, persistência e conseqüentemente seu potencial de contaminação. Por isso é importante conhecer as características dos produtos, seu possível comportamento no ambiente, ter cuidado com o seu

manuseio e seguir as suas recomendações técnicas. Desta forma, se não evitar completamente a contaminação do ambiente, ira diminuí-la significativamente.

Os mananciais hídricos, tanto superficiais quanto subterrâneos, estão expostos aos agrotóxicos aplicados em áreas agrícolas e não agricultáveis. Normalmente, é difícil de identificar a fonte de contaminação da água, e de modo consequente controlá-la (RIBEIRO et al., 2007). Os agrotóxicos podem contaminar águas superficiais por drenagem, percolação lateral, escoamento superficial e subsuperficial, erosão, deriva e volatilização, e em águas subterrâneas pode ocorrer por lixiviação e fluxo facilitado (REICHENBERGER et al., 2007; SINGH; KLOEPPEL; LEIN, 2002).

A contaminação do ar por agrotóxicos se deve principalmente a volatilização, que é um processo físico-químico pelo qual um composto é transferido para a fase gasosa. Essa transferência pode resultar da evaporação de um líquido, da sublimação de uma fase sólida, da evaporação de uma solução aquosa, ou da dessorção a partir da matriz do solo (BEDOS et. al., 2002). Uma vez no ar, esses agrotóxicos podem se associar com as nuvens e a água da chuva, percorrendo longas distâncias até precipitarem, colocando em risco mananciais, plantas, peixes, seres humanos, tanto na zona rural, próximo a lavouras aplicadas, quanto em grandes cidades, distantes do local de aplicação.

Em diversos países estão sendo desenvolvidos trabalhos com o objetivo de avaliar a presença de agrotóxicos na água da chuva, que é um sério problema, e com poucos estudos no Brasil. Neste contexto Bester et. al. (1995) conduziram um trabalho procurando avaliar a concentração e a presença de herbicidas na água da chuva de cinco diferentes locais da Alemanha, de modo a avaliar o impacto do uso de agrotóxicos sobre os recursos hídricos, e verificaram que dos agrotóxicos estudados foram encontrados em todas as amostras os produtos: Triazinas (simazine, atrazine e terbutylazine), os metabólicos desethylatrazine e desethylterbutylazine, 12 agrotóxicos organo nitrogenados e organo fosforados, as concentrações encontradas variaram de três a 300 ng L⁻¹.

A chuva é uma fonte de água doce valiosa e sua captação é de extrema importância, pois ela é um componente natural essencial para a sobrevivência humana, animal e/ou vegetal, e cada dia mais escassa e valiosa. Portanto, precipitações de moléculas de agrotóxicos junto com a chuva têm potencial de contaminar esses reservatórios de água destinada ao uso e consumo humano (água

potável). Desta forma indivíduos, mesmo que distantes dos locais de aplicação desses químicos podem sofrer exposição múltipla a estes, seja inalando substâncias que eventualmente estejam no ar, como consumindo água contaminada. Além disso, um mesmo indivíduo pode ser exposto a mais de um tipo de agrotóxico por estas rotas.

Já estrogênios naturais, outros potentes contaminadores da água, fazem parte de um grupo de vários hormônios esteróides lipofílicos produzidos, principalmente nos ovários e nos testículos em humanos e animais, originários do colesterol ou da acetil coenzima-A (TAPIERO; NGUYEN-BA; TEW, 2002). Os principais são 17β -estradiol, estrone, estriol e mestranol. Os estrogênios sintéticos, encontrados em produtos farmacêuticos, são estrogênios que tiveram suas estruturas moleculares alteradas. Eles têm a tendência de serem mais potentes do que os estrogênios do corpo e conseqüentemente, mais ativos. O estrogênio sintético mais consumido é o 17α -etinilestradiol utilizado como contraceptivo.

Hormônios naturais e sintéticos são excretados diariamente pela urina e em menor proporção pelas fezes. Apesar de possuírem meia-vida relativamente curta (cerca de dois a seis dias), os estrógenos naturais são continuamente lançados no ambiente, o que lhes confere um caráter de persistência. Estes surgem no ambiente devido, principalmente, às deficiências no serviço de água e esgoto. Seja pela falta de coleta, seja pela ineficiência do método de tratamento. São lançados diariamente cerca de meia tonelada de 17β -estradiol por dia nos esgotos de todo o Brasil (JOHNSON; BELFROID; CORCIA, 2000).

Entretanto, muitos interferentes endócrinos apresentam características físico-químicas que favorecem a sua permanência no efluente final, sem que haja remoção significativa dos compostos. Alguns são bastante solúveis em água e a sua remoção por processos convencionais de tratamento é, relativamente, baixa podendo chegar a somente 55% (BIRKETT; LESTER, 2003). Contudo, o estado de degradação das águas superficiais destinadas ao abastecimento público compromete a qualidade da água potável servida à população.

Países como Canadá, Estados Unidos, Espanha e Alemanha vêm determinando alguns desses compostos tais como 17β -estradiol, estrone e 17α -ethynylestradiol, em água potável em altas concentrações. Estudos realizados em Portugal em amostras de águas de torneira encontraram seis hormônios esteróides (SERÔDIO; NOGUEIRA, 2006).

No Brasil, ainda são escassas as pesquisas de monitoramento de agrotóxicos e hormônios esteróides em água da chuva e qualidade da água potável. Logo, os aspectos acima referidos, a escassez de informações sobre volatilização de agrotóxicos e de manejos de lavouras de arroz que possibilitem minimizar esses problemas, o potencial efeito adverso dessas moléculas na saúde humana e no ambiente motivam a realização deste estudo.

Em vista do exposto, faz-se necessário estudar a contaminação das águas das chuvas por agrotóxicos aplicados em ambientes agrícolas e por hormônios esteróides produzidos por animais e por humanos. Dessa forma o objetivo do presente estudo foi de monitorar a ocorrência de agrotóxicos e hormônios esteróides em águas potáveis e da chuva nas regiões orizícolas do Sul do Brasil.

5.2 Material e Métodos

Amostras de água potável e da chuva foram coletadas durante a estação de cultivo do arroz irrigado e durante a entressafra no período de junho a novembro de 2010, no Sul do Brasil, em regiões produtoras de arroz irrigado. Essas regiões no Rio Grande do Sul foram Fronteira Oeste, Campanha, Depressão Central, Planície Externa à Lagoa dos Patos e Zona Sul (Fig. 10). Em Santa Catarina a tradicional região produtora de arroz irrigado é o Vale do Itajaí (PRANDO, 2005) (Fig. 11). Para a realização das coletas, foi escolhido um município representativo de cada região para realização das coletas. No Rio Grande do Sul as amostras foram coletadas na cidade de Itaquí, Dom Pedrito, Santa Maria, Porto Alegre e Pelotas. Já em Santa Catarina as coletas, foram realizadas em Itajaí (tab. 1).

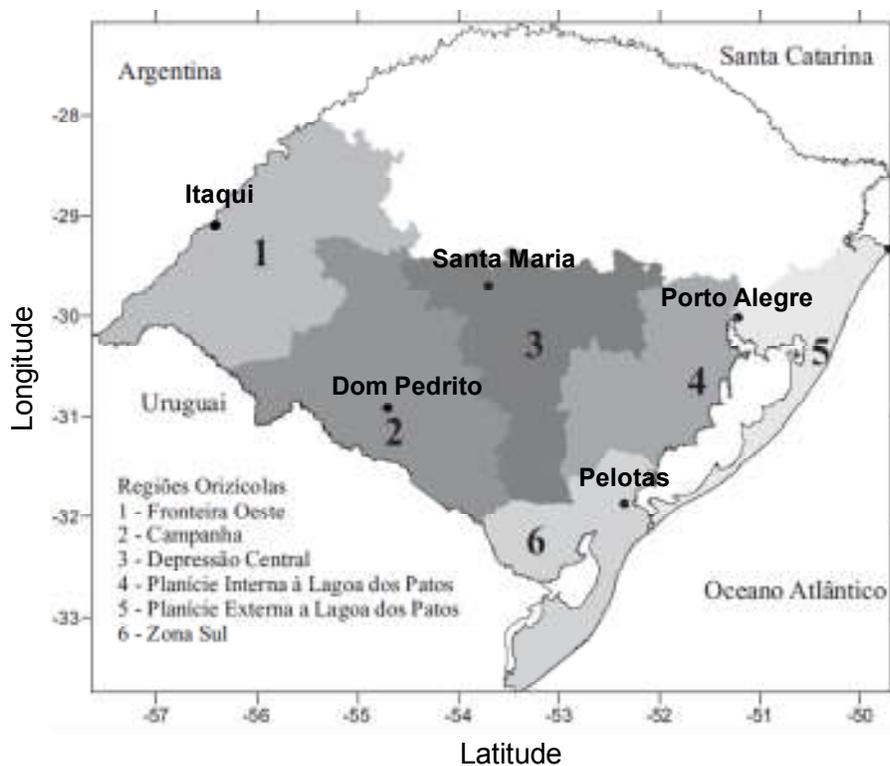


Figura 10 - Localidades de amostragens de água potável e da chuva em cinco regiões orizícolas do Rio Grande do Sul, com as respectivas cidades de coletas. (Números de 1 a 6 referem-se as regiões da Fronteira Oeste, da Campanha, da Depressão Central, da Planície Interna à Lagoa dos Patos, da Planície Externa à Lagoa dos Patos e da Zona Sul, respectivamente). Fonte: Google Imagens, 2012.



Figura 11 - Localidade de amostragens de água potável e da chuva na região do Vale do Itajaí localizado em Santa Catarina, com a cidade onde foram realizadas as coletas (Itajaí). Fonte: Google Imagens, 2012.

Tabela 1 – Região, local e posição geográfica dos pontos de monitoramento de água.

Região	Local	Posição Geográfica	
		Latitude (Sul)	Longitude (Oeste)
Fronteira Oeste (RS)	Itaqui	29° 09' 22,36``	56° 33' 00,76``
Campanha (RS)	Dom Pedrito	30° 58' 29,69``	54° 40' 42,12``
Sul (RS)	Pelotas	31° 46' 11,21``	52° 20' 16,25``
Planície Costeira Externa a lagoa dos Patos (RS)	Porto Alegre	30° 0,4' 29,10``	51° 07' 59,18``
Depressão Central (RS)	Santa Maria	29° 42' 26,15``	53° 43' 03,09``
Vale do Itajaí (SC)	Itaqui	26° 57' 03,30``	48° 45' 43,12``

Em cada município foram coletadas amostras de água da chuva e água potável. A água potável foi coletada diretamente da torneira doméstica, sendo esta tratada pelos órgãos responsáveis e oferecida ao consumo humano. Foram realizadas duas coletas ao mês durante o período de execução do experimento. As amostras da água da chuva foram coletadas após cada evento de chuva. Tanto as amostras de água potável quanto da água da chuva foram armazenadas em recipientes de vidro de cor âmbar com um litro de capacidade, previamente identificadas e acondicionadas no refrigerador até serem enviadas ao Laboratório de Análise de Resíduos de Pesticidas (LARP) da Universidade Federal de Santa Maria. No total foram coletadas 133 amostras de águas.

Para a coleta da água da chuva, inicialmente dois recipientes (Fig. 12), com capacidade para 50 litros foram instaladas em cada um dos locais propostos acima, no centro da cidade, distantes de lavouras e de locais que pudessem sofrer a interferência ou contaminação de agrotóxicos devido à deriva. Esses recipientes de água permaneceram abertos para a coleta da água da chuva depositada na área amostrada. Juntamente aos recipientes de água foram instalados pluviômetros para quantificar o volume de chuva em cada evento. Após cada coleta da água, os recipientes foram esvaziados e lavados.

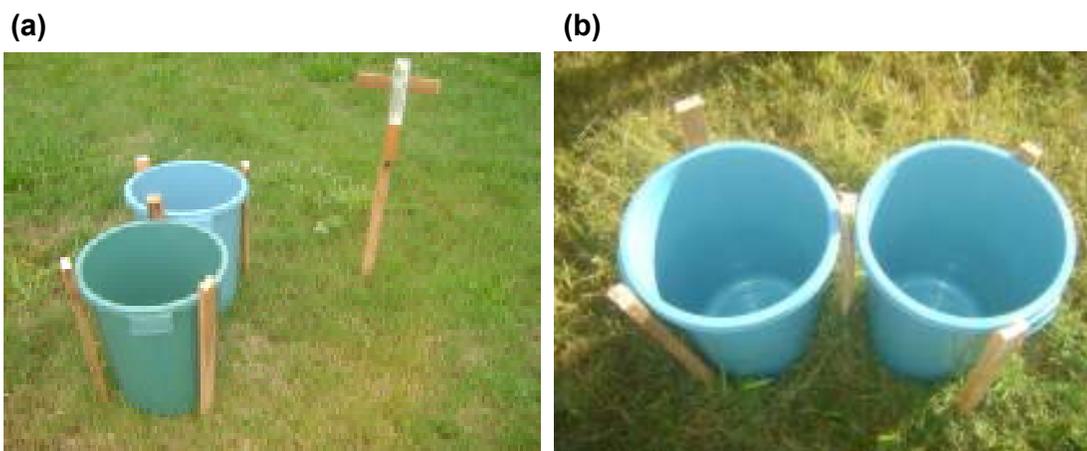


Figura 1 – Vista geral (a) e superior (b) dos recipientes coletores da água da chuva.

As amostras de água foram analisadas pelo Laboratório de Análises de Resíduos de Pesticidas (LARP) da Universidade Federal de Santa Maria. No laboratório, as amostras foram preparadas conforme metodologia de Zanella et al. (2002), ou seja, foram acidificadas a pH 3,0 (ácido fosfórico 1:1) e pré-concentradas em cartuchos contendo 500 mg do adsorvente strata C18. A eluição foi executada por uma solução de metanol/acetronitrila 1% ácido acético.

A determinação dos agrotóxicos 2,4 D, atrazine, azimsulfuron, azoxystrobin, benfuracarb, bentazon, bispirybac-sodium, carbaryl, carbofuran, clomazone, cyhalofop-butyl, fipronil, imazapic, imazethapyr, imidacloprid, malation, metsulfuronmethyl, pendimethalin, propanil, propiconazole, quinclorac, thiametoxam, thiophanate-methyl, trychlorfon, tricyclazole, trifloxystrobin, juntamente com os hormônios estrone e 17- α -etinilestradiol, foi realizada utilizando um sistema de Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massas em série (LC-MS/MS), equipado com detector 320-MS TQ Mass Spectrometer, utilizando o modo de ionização por eletronebulização (Varian, EUA); Amostrador automático ProStar 410, bomba quaternária 212-LC (Varian, EUA); Coluna analítica Pursuit XRs C18, (100 x 2,0 mm d.i) e 2,8 μ m de tamanho de partícula (Varian, EUA); fase móvel constituída de metanol e formiato de amônio 5 mM em água e volume de injeção de 10 μ L. Para beta-cyfluthrin, fenitrothion e oxyfluorfen, o procedimento de extração das amostras foi idêntico, variando somente o método analítico, no qual foi utilizado um sistema de Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas em série (GC-MS/MS), utilizando-se volume de injeção de 1 μ L do volume eluído, em coluna capilar VF-5-

MS (5% fenil 95% metilpolisiloxano), com 30 m x 0,25 mm; 0,25 μm de espessura de filme, empregando gás Hélio como gás de arraste.

O critério de escolha dos agrotóxicos foi baseado na sua importância e na sua utilização para o controle de plantas daninhas na cultura do arroz, e também, na disponibilidade de padrões para a análise de resíduos. Para a escolha dos hormônios esteróides o critério levado em consideração foi a quantidade e frequência destes em córregos e esgotos.

Todos os agrotóxicos e os hormônios esteróides monitorados, na água potável e da chuva, tiveram limite de detecção (LOD) de 0,08 $\mu\text{g L}^{-1}$ e limite de quantificação (LOQ) de 0,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ no método. Já suas propriedades físico-químicas que permitam avaliar o potencial de volatilização e conseqüentemente o potencial de risco de contaminação da água potável e da chuva assim como calcular, utilizando o método de Goss, o potencial de transporte de agrotóxicos e hormônios esteróides associados a sedimentos ou dissolvidos em águas superficiais, os quais serviram como índices de fatores de riscos de contaminação de água potável encontram-se na tab. 2.

As amostras foram divididas em duas épocas, sendo a primeira antecedendo o cultivo do arroz (01/06/2010 a 31/09/2010), a segunda durante o cultivo do arroz (1/10/2010 a 30/11/2010). A partir dos resultados obtidos no monitoramento, foram calculadas as frequências das amostras contaminadas com agrotóxico (acima do limite de detecção do método) e a concentração máxima de cada agrotóxico em cada época de avaliação. A concentração média e a frequência de detecção foram calculadas para cada agrotóxico em cada local de coleta. Os dados foram analisados através de estatística descritiva com uso de frequência percentual.

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas dos herbicidas, inseticidas, fungicidas, hormônios esteróides e avaliação do risco de contaminação de águas superficiais adotando critério de Goss.

Herbicidas	Solubilidade (mg L ⁻¹)	P _v ¹ (mm Hg) - 25 °C	K _H ² (atm x m ³ x mol ⁻¹)	Log de Kow ³	K _{oc} ⁴ (mL g ⁻¹)	T _{1/2} solo ⁵ (dias)	GOSS ⁶
2,4-D ⁷	23180	1,40 x 10 ⁻⁰⁷	1,28 x 10 ⁻¹⁰	-0,83	88,4	10	BPTAS / MPTDA ¹⁰
Atrazine ⁷	35	2,93 x 10 ⁻⁰⁷	1,48 x 10 ⁻⁰⁹	2,7	100	60	MPTAS / APTDA
Azimsulfuron ⁷	1050	3,00 x 10 ⁻¹⁴	4,94 x 10 ⁻¹⁵	-1,37	73,8	124	MPTAS / APTDA
Bentazone ⁷	570	1,28 x 10 ⁻⁰⁶	7,11 x 10 ⁻¹⁰	0,32	55,3	20	BPTAS / MPTDA
Bispyribac-sodium ⁷	64000	4,13 x 10 ⁻¹¹	3,08 x 10 ⁻¹⁶	-1,03	1000	62	APTAS / APTDA
Clomazone ⁸	1102	1,44 x 10 ⁻⁰⁴	4,15 x 10 ⁻⁰⁸	2,54	300	30	BPTAS / MPTDA
Cyhalofop – butyl ⁷	0,44	3,98 x 10 ⁻⁰⁷	9,39 x 10 ⁻⁰⁹	3,32	5247	3	MPTAS / BPTDA
Imazapic ⁸	2230	7,5 x 10 ⁻⁰⁸	4,94 x 10 ⁻¹⁵	2,47	206	120	MPTAS / APTDA
Imazethapyr ⁸	1400	9,98 x 10 ⁻⁰⁹	1,28 x 10 ⁻⁰⁷	1,49	53	60	BPTAS / APTDA
Metsulfuron-methyl ⁷	483	8,25 x 10 ⁻¹¹	3,60 x 10 ⁻¹⁷	-0,48	39,5	11	BPTAS / MPTDA
Oxifluorfen ⁷	0,12	1,95 x 10 ⁻⁰⁷	3,29 x 10 ⁻¹⁰	4,86	100000	73	APTAS / BPTDA
Pendimethalin ⁷	0,33	1,46 x 10 ⁻⁰⁵	2,69 x 10 ⁻⁰⁸	5,2	17200	90	APTAS / MPTDA
Propanil ⁷	95	1,45 x 10 ⁻⁰⁷	4,34 x 10 ⁻⁰⁹	2,29	152	3	BPTAS / APTDA
Quinclorac ⁷	0,07	7,50 x 10 ⁻⁰⁷	3,67 x 10 ⁻⁰⁷	-1,15	36	31	BPTAS / MPTDA
Inseticidas	Solubilidade (mg L ⁻¹)	PV (mm Hg) - 25 °C	K _H ³ (atm x m ³ x mol ⁻¹)	Log de Kow	K _{oc} (mL g ⁻¹)	T _{1/2} solo (dias)	GOSS
Benfuracarb ⁷	8,4	3,15 x 10 ⁻⁰⁸	2,07 x 10 ⁻¹³	4,22	9100	5	MPTAS / MPTDA
Beta-cyfluthrin ⁷	0,001	4,20 x 10 ⁻¹⁰	7,99 x 10 ⁻⁰⁸	5,9	64300	13	MPTAS / BPTDA
Carbaryl ⁷	9,1	3,12 x 10 ⁻⁰⁷	9,08 x 10 ⁻¹⁰	2,36	300	14	BPTAS / MPTDA
Carbofuran ⁷	322	6,00 x 10 ⁻⁰⁷	4,94 x 10 ⁻¹⁰	1,8	29	138	MPTAS / APTDA
Fenitrothion ⁷	19	5,07 x 10 ⁻⁰⁶	9,73 x 10 ⁻⁰⁸	3,32	2000	10	MPTAS / MPTDA
Fipronil ⁷	3,78	1,50 x 10 ⁻⁰⁸	2,28 x 10 ⁻⁰⁹	3,75	803	65	MPTAS / APTDA
Imidacloprid ⁷	610	3,00 x 10 ⁻¹²	1,68 x 10 ⁻¹⁵	0,57	132 - 310	174	MPTAS / APTDA
Malathion ⁷	148	2,33 x 10 ⁻⁰⁵	9,87 x 10 ⁻⁰⁹	1,23	1800	1	BPTAS / BPTDA
Thiamethoxam ⁷	4100	4,95 x 10 ⁻¹¹	1,90 x 10 ⁻¹⁸	-0,13	70	39	MPTAS / APTDA

Continuação da Tabela

Fungicidas	Solubilidade (mg L⁻¹)	PV (mm Hg) - 25 °C	K_H (atm x m³ x mol⁻¹)	Log de Kow	K_{oc} (mL g⁻¹)	T_{1/2} solo (dias)	GOSS
Azoxystrobin ⁷	6,7	8,25 x 10 ⁻¹³	7,30 x 10 ⁻¹⁴	2,5	589	180	MPTAS / APTDA
Propiconazole ⁷	150	4,20 x 10 ⁻⁰⁷	9,08 x 10 ⁻¹⁰	3,72	1221	214	APTAS / APTDA
Thiophanate-methyl ⁷	20	6,60 x 10 ⁻⁰⁸	7,99 x 10 ⁻¹⁰	1,45	137	5	BPTAS / APTDA
Hormônios	Solubilidade (mg L⁻¹)	PV (mm Hg) - 25 °C	K_H (atm x m³ x mol⁻¹)	Log de Kow	K_{oc} (mL g⁻¹)	T_{1/2} solo (dias)	GOSS
17a-ethynylestradiol ⁹	4,8	4,5 x 10 ⁻¹¹	7,94 x 10 ⁻¹²	4,15	4770	6	MPTAS / MPTDA
Estrone ⁹	13	2,3 x 10 ⁻¹⁰	3,80 x 10 ⁻¹⁰	3,43	4882	3	MPTAS / MPTDA

¹ P_v: Pressão de vapor.

² K_H: Constante da Lei de Henry.

³ Log de Kow: Logaritmo do coeficiente de partição octanol/água.

⁴ K_{oc}: Coeficiente de partição entre o carbono orgânico do solo/água.

⁵ T_{1/2} solo: Meia vida no solo.

⁶ GOSS: Método de avaliação do potencial de transporte de herbicidas associado a sedimento ou dissolvido em água superficiais proposto por Goss.

⁷ IUPAC, 2012.

⁸ SENSEMAN, 2007.

⁹ YING et al., 2002.

¹⁰ APTAS, MPTAS, BPTAS: Alto, médio e baixo potencial de transporte associado ao sedimento, respectivamente; APTDA, MPTDA e BPTDA: Alto, médio e baixo potencial de transportados dissolvidos na água, respectivamente.

5.3 Resultados e Discussão

No total foram coletadas 133 amostras das quais em 40% foi detectado pelo menos um dos contaminantes analisados. Sendo que 45% das amostras de água de chuva continham pelo menos um resíduo, contra 32% das amostras de água potável. Em relação as épocas de coletas, tanto nas amostras de água da chuva quanto de água potável a frequência de resíduos detectados foi maior na 2ª época (tab. 3), fato que é explicado principalmente pelo uso mais intenso de herbicidas durante este período para o preparo da área para semeadura e controle de plantas daninhas que possam prejudicar o desenvolvimento da cultura.

Tabela 3 - Quantidade de amostras de água de chuva e água potável coletadas com suas respectivas frequências (%) de resíduos detectados durante todo o período do experimento e nas duas épocas de coleta.

Amostras	Total de amostras	Amostras com resíduos	Amostras com resíduos (%)	Resíduos na 1ª época (%)	Resíduos na 2ª época (%)
Água da chuva	83	37	45	42	50
Água potável	50	16	32	19	53
Total	133	53	40	33	51

Entre os herbicidas e hormônios esteróides monitorados nas regiões dos estados do RS e SC, verificou-se a detecção de bentazone, clomazone e imazapic, tanto em amostras de água de chuva como na de água potável. As concentrações detectadas variaram de < 0,2 a 4,80 $\mu\text{g L}^{-1}$, e o que apresentou maior frequência de detecção foi o herbicida Bentazone (Tab. 5).

5.3.1 Água da chuva

O herbicida mais frequentemente detectado nas amostras de água da chuva foi o Bentazone com frequência de 31% (tab. 4). Este foi detectado em todas as cidades monitoradas, com exceção de Porto Alegre (tab. 5). Na cidade de Dom Pedrito, localizada na região da Campanha do estado do RS, foi encontrada a maior frequência de amostras de água da chuva com a presença deste herbicida, de 53%. Itaqui, região da Fronteira Oeste do estado do RS, também apresentam uma alta frequência deste herbicida, sendo detectado em 50% das amostras. A concentração média de bentazone também foi maior em Dom Pedrito, com valor de 1,12 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Tabela 4 - Frequência (%) e concentração máxima ($\mu\text{g L}^{-1}$) de herbicidas e hormônios esteróides detectados nas amostras de água de chuva nas duas épocas de coleta em seis regiões do Sul do Brasil, 2010.

Herbicidas e Hormônios	Frequência (%)			Concentração máxima ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
	1ª época ¹	2ª época	Total	1ª época	2ª época
Bentazone	36	27	31	4,80	1,50
Clomazone	6	13	8	0,66	0,71
Imazapic	nd ²	10	4	nd	0,70
Imazethapyr	nd	nd	nd	nd	nd
17 α -ethynylestradiol	nd	nd	nd	nd	nd
Estrone	nd	nd	nd	nd	nd
Outros agrotóxicos ³	nd	nd	nd	nd	nd

¹ 1ª época: anterior ao cultivo de arroz; 2ª época: durante o cultivo de arroz.

² nd: Não detectado.

³ todos os outros agrotóxicos monitorados na água da chuva.

Tabela 5 - Concentração média ($\mu\text{g L}^{-1}$) e frequência de herbicidas e hormônios esteróides detectados nas amostras de água de chuva durante o período do experimento em seis regiões do Sul do Brasil, 2010.

Herbicidas e Hormônios	Dom Pedrito	Itaqui	Pelotas	Porto Alegre	Santa Maria	Itajaí
	Concentração média detectada ($\mu\text{g L}^{-1}$)					
Bentazone	1,12	0,37	0,09	nd	1,05	0,40
Clomazone	0,38	0,31	nd	nd	0,51	nd
Imazapic	nd ¹	nd	0,52	nd	nd	nd
Imazethapyr	nd	nd	nd	nd	nd	nd
17 α -ethynylestradiol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Estrone	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Outros agrotóxicos ²	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Frequência de detecção (%)						
Bentazone	53	50	33	nd	38	19
Clomazone	18	8	nd	nd	23	nd
Imazapic	nd	nd	25	nd	nd	nd
Imazethapyr	nd	nd	nd	nd	nd	nd
17 α -ethynylestradiol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Estrone	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Outros agrotóxicos	nd	nd	nd	nd	nd	nd

¹ nd: Não detectado.

² todos os outros agrotóxicos monitorados na água da chuva.

O bentazone (3-(1-methylethyl)-1H-2, 1,3-benzothiadiazin-4 (3H)-one-2, 2-dioxide) é um herbicida pós-emergente utilizado para o controle seletivo de plantas daninhas de folha larga e ciperáceas em arroz, trigo, feijão, milho, amendoim entre outras culturas. De acordo com suas características físico-químicas encontradas (tab. 2) este herbicida tem baixa persistência no solo, com meia-vida de 20 dias, provavelmente por sofrer decomposição por luz ultravioleta do sol e degradação por bactérias e fungos (KNAUBER; KROTZKY; SCHINK, 2000). De acordo com sua pressão de vapor ($1,28 \times 10^{-06}$ mm Hg) e sua constante da Lei de Henry ($7,11 \times 10^{-10}$ atm x m³ x mol⁻¹) este é considerado pouco volátil (CONGER, 2003), mas mesmo assim demonstra potencial de presença na atmosfera onde poderá ser depositado novamente pela água da chuva no ambiente, fato este que explica a detecção deste agrotóxico nas amostras de água da chuva coletadas.

A frequência do bentazone foi maior na 1ª época (36%) do que na 2ª época (27%), dados que corroboram com as concentrações máximas encontradas em água da chuva, 4,80 e 1,50 µg L⁻¹ respectivamente. Nas regiões de Dom Pedrito e Santa Maria foram encontradas as maiores frequências deste herbicida.

Clomazone foi o segundo composto mais detectado nas amostras de água de chuva, na frequência de 8% (tab. 4). Este foi detectado em 50% das regiões monitoradas. Não foi detectado na região Planície Externa à Lagoa dos Patos (Porto Alegre), Zona Sul (Pelotas) e Vale do Itajaí (Itajaí) (tab.5). A maior frequência e concentração média encontradas foram de 23% e 0,51 µg L⁻¹ respectivamente, ambas na região Central (Santa Maria). A maior frequência de detecção foi observada na 2ª época, ou seja, durante o cultivo do arroz, época em que o herbicida é mais utilizado.

Algumas propriedades da molécula de clomazone, como alta pressão de vapor quando comparado a outros herbicidas (SENSEMAN, 2007) e relativa volatilidade (RODRIGUES; ALMEIDA, 2005), são indicativas de que ele apresenta potencial de deslocamento no ambiente por volatilização. Thelen et al. (1998) encontraram perdas de clomazone do solo pelo processo de volatilização. Resultados semelhantes foram encontrados por Cumming e Doyle (2002), que citam perdas deste por vapor.

O herbicida clomazone {{2-[(2-chlorophenyl) methyl]-4,4-dimethyl-3-isoxazolidinona}}, aplicado em pré-emergência, apresenta boa eficiência no controle de algumas espécies de plantas daninhas na cultura do arroz irrigado (RUTLEDGE

et al., 1998; WEBSTER; BALDWIN; DILLON, 1999), por isso tem boa aceitação no mercado e é bastante utilizado pelos produtores do RS, uma vez que os sistemas de cultivo predominantemente utilizados (convencional, direto ou mínimo) permitem a aplicação do herbicida em pré-emergência, com o solo drenado. Já o cultivo do arroz irrigado no Estado de Santa Catarina caracteriza-se pela adoção do sistema pré-germinado, quase que na totalidade das áreas, sendo a aplicação do herbicida efetuada, predominantemente, pelo método conhecido como benzedura, em que este produto é aplicado diretamente na lâmina de água em pré-semeadura (NOLDIN et al., 1997). Este procedimento, além de evitar perdas por deriva, os processos físicos, químicos e biológicos acontecem de forma bem diferenciada daquelas situações em que o produto é liberado no solo drenado.

O clomazone é altamente solúvel em água ($> 1.000 \text{ mg L}^{-1}$) e conseqüentemente, a presença de água em abundância no solo facilita a sua absorção pelas plantas (VENCILL, 2002). Essa solubilidade o torna eficiente para aplicação em condições de solo inundado (NOLDIN; EBERHARDT; DESCHAMPS, 2001), com o inconveniente de potencializar seu efeito fitotóxico na presença de água (VERNETTI et al., 2001). Fato estes que levam os produtores de SC não utilizarem este herbicida, ou utilizá-lo de forma mais ponderada, conseqüentemente menos disponível esse agrotóxico encontra-se para sofrer o processo de volatilização e posteriormente deposição seca ou úmida. Outra explicação para a não detecção do clomazone nessa região é que herbicidas com alta pressão de vapor, mas com alta solubilidade em água, quando estão presentes em água, apresentam menores perdas por volatilização. Além disso, a degradação do clomazone é mais rápida em condições anaeróbicas do que em condições aeróbicas (SENSEMAN, 2007).

A não detecção de clomazone na região Sul, representado pela cidade de Pelotas, pode ser devido a época de semeadura recomendada (15 de outubro a 15 de novembro), sendo mais tardia que nas regiões mais quentes, como a região central, campanha, e Fronteira Oeste do RS, onde a semeadura acontece a partir de setembro (ALONÇO et al., 2005).

O imazapic foi o terceiro agrotóxico mais frequentemente detectado nas amostras de água da chuva, encontrado na frequência de 4% (tab. 4). Foi detectado somente nas amostras da cidade de Pelotas, sua frequência nessas amostras foi de 25% e sua concentração média de $0,52 \mu\text{g L}^{-1}$ (tab. 5). Presente apenas na 2ª época

de coleta, na frequência de 10% das amostras, e na concentração máxima de 0,70 $\mu\text{g L}^{-1}$.

A pressão de vapor e a constantes da Lei de Henry do Imazapic são relativamente baixas, o que lhe confere baixo potencial de volatilização. Porém mesmo não tendo alto potencial de volatilização o herbicida imazapic foi encontrado em amostras de água da chuva, na cidade de Pelotas, o que indica a presença deste na atmosfera desta localidade.

Atualmente, esse herbicida é comercializado em mistura formulada (imazethapyr + imazapic) para controle de plantas daninhas em arroz. A tolerância foi obtida por mutações induzidas, utilizando-se tratamento das sementes com agentes químicos mutagênicos, a etil metanosulfonato, ou radiação gama (CROUGHAN, 1998). Essa tecnologia foi introduzida como uma opção para ajudar a solucionar o principal problema das lavouras de arroz do RS, permitindo o controle químico eficiente do arroz-vermelho (VILLA et al., 2006; SANTOS et al., 2006). Essa tecnologia foi bem aceita e muito difundida na região Sul do RS, principalmente pela quantidade de arroz-vermelho presente nesta região e por ser uma das poucas alternativas de controle desta planta daninha, explicando a presença desses nessa região.

Tanto para os herbicidas bentazone, clomazone e imazapic que foram detectados nas amostras de água de chuva. A deposição úmida destes agrotóxicos é favorecida pelas elevadas solubilidades (570, 1102 e 2230 mg L^{-1} , respectivamente) em água e baixas constantes de Henry ($7,11 \times 10^{-10}$, $4,15 \times 10^{-08}$ e $4,94 \times 10^{-15}$, respectivamente). Essas propriedades associadas à persistência das moléculas no ambiente e às condições meteorológicas como pluviosidade, temperatura e ventos, e baixas concentrações atmosféricas podem ter colaborado para a detecção desses agrotóxicos nas amostras.

O imazethapyr, embora seja bastante utilizado nas regiões orizícolas e tenha alta solubilidade, não foi detectado em nenhuma das amostras de água de chuva coletada. A explicação para isto pode estar principalmente na sua baixa pressão de vapor, o qual determina que este não tem tendência de se perder para a atmosfera na forma de gás.

Tanto os hormônios esteroides quanto os outros agrotóxicos analisados não foram detectados em nenhuma das amostras de água da chuva. Este fato pode ser explicado pelo conjunto de suas características físico-químicas, como baixa pressão

de vapor, baixa solubilidade, alto log de K_{ow} , alto K_{oc} e pequena meia-vida (tab. 2). Compostos com baixa solubilidade e alto coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}), geralmente estão mais sorvidos a matéria orgânica do solo, e não disponíveis para sofrerem outros tipos de transportes. Estes dados corroboram com Muller e Schlatter (1998), os quais verificaram que compostos com baixa solubilidade em água, baixa pressão de vapor e log de K_{ow} próximo de quatro, estão presentes em quase todos os ambientes, mas muito pouco no ar.

5.3.2 Água potável

Assim como na água da chuva, na água potável o herbicida mais frequentemente detectado nas amostras foi o Bentazone, com frequência de 24% (tab. 6). Foi encontrado somente nas amostras de água potável da cidade de Santa Maria e Itajaí, sendo a maior frequência observada na cidade de Itajaí, localizada no estado de Santa Catarina, onde 67% das amostras continham o agrotóxico (tab. 7). A maior frequência de detecção foi observada na 2ª época, ou seja, durante o cultivo do arroz, época em que o herbicida é mais utilizado.

Tabela 6 - Frequência (%) e concentração máxima ($\mu\text{g L}^{-1}$) de herbicidas e hormônios esteróides detectados nas amostras de água potável nas duas épocas de coleta em seis regiões do Sul do Brasil, 2010.

Elementos	Frequência (%)			Concentração máxima ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
	1ª época ¹	2ª época	Total	1ª época	2ª época
Bentazone	16	37	24	1,70	1,30
Clomazone	3	5	4	< LOQ	0,96
Imazapic	nd ²	11	4	nd	0,42
Imazethapyr	nd	nd	nd	nd	nd
17 α -ethynylestradiol	nd	nd	nd	nd	nd
Estrone	nd	nd	nd	nd	nd
Outros agrotóxicos ³	nd	nd	nd	nd	nd

¹ 1ª época: anterior ao cultivo de arroz; 2ª época: durante o cultivo de arroz.

² nd: Não detectado.

³ todos os outros agrotóxicos monitorados na água potável.

Tabela 7 - Concentração média ($\mu\text{g L}^{-1}$) e frequência de herbicidas e hormônios esteróides detectados nas amostras de água potável durante o período do experimento em seis regiões do Sul do Brasil, 2010.

Herbicidas e Hormônios	Dom Pedrito	Itaqui	Pelotas	Porto Alegre	Santa Maria	Itajaí
	Concentração média detectada ($\mu\text{g L}^{-1}$)					
Bentazone	nd ¹	nd	nd	nd	0,81	0,61
Clomazone	0,96	nd	nd	nd	nd	< LOQ
Imazapic	nd	nd	0,37	nd	nd	nd
Imazethapyr	nd	nd	nd	nd	nd	nd
17 α -ethynylestradiol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Estrone	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Outros agrotóxicos ²	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Frequência de detecção (%)						
Bentazone	nd	nd	nd	nd	57	67
Clomazone	13	nd	nd	nd	nd	8
Imazapic	nd	nd	29	nd	nd	nd
Imazethapyr	nd	nd	nd	nd	nd	nd
17 α -ethynylestradiol	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Estrone	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Outros agrotóxicos	nd	nd	nd	nd	nd	nd

¹ nd: Não detectado.

² todos os outros agrotóxicos monitorados na água potável.

O bentazone é classificado pela portaria da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) como um produto perigoso ao ambiente (classe toxicológica III) com alto potencial de deslocamento nos solos e é altamente persistente. Uma pesquisa realizada na França revelou que de 0,11 a 2,40% da quantidade total de Bentazone aplicada no campo é perdida por drenagem, resultado que os autores atribuíram ao baixo coeficiente de adsorção do herbicida (DOUSETT et al., 2004). Um outro estudo conduzido no vale do Rio Sacramento, no sudoeste dos Estados Unidos, mostrou a alta persistência do composto em águas subterrâneas. Mesmo passados alguns anos após a proibição do uso do bentazone na Califórnia, seus resíduos foram encontrados em 71% de amostras de água subterrânea em níveis que variaram de 0,01 a 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ (DAWSON, 1997), o que demonstra e confirma sua persistência ambiental.

Por apresentar potencial de contaminação de águas superficiais, devido a sua mobilidade e seu uso na cultura do arroz, sob uma lâmina de água, estima-se que 0,1% de água potável de poços em todo o Brasil contenham a presença deste herbicida (EPA, 1985). Segundo o critério de GOSS, o bentazone (tab. 2) apresenta baixo potencial de ser transportado associado a sedimentos e médio potencial de ser transportado dissolvido na água. Por ter alta solubilidade em água e não ficar sorvido as partículas do solo existe a probabilidade do bentazone ser carregado com água (VAN DER PAS; LEISTRA; BOESTEN, 1998), chegando assim as torneiras das residências, mesmo distantes dos locais de aplicação.

O imazethapyr (5-ethyl-2-[(*RS*)-4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl]nicotinic acid), e o imazapic (2-[(*RS*)-4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl]-5-methylnicotinic acid), são herbicidas pertencentes ao grupo químico das imidazolinonas, encontrados no mercado em mistura comercial contendo 75 e 25 g i.a. L⁻¹ de imazethapyr e imazapic, respectivamente. A persistência destes herbicidas no solo é influenciada pelo pH (LOUX; REESE, 1992), umidade (BAUGHMAN; SHAW, 1996) e pelo conteúdo de matéria orgânica (STOUGAARD; SHEA; MARTIN, 1990; ALISTER; KOGAN, 2005). O principal mecanismo de dissipação destes é a degradação microbiana (GOETZ; LAVY; GBUR, 1990) e a decomposição por fotólise (MALLIPUDI et al., 1991) sendo que os dois herbicidas tem sua degradação limitada em condições anaeróbicas (SENSEMAN, 2007; SANTOS et al., 2008), as quais são frequentemente encontradas em áreas de várzeas com drenagem deficiente fato este que pode acarretar no aumento da persistência destes agrotóxicos no ambiente.

Segundo suas características físico-químicas (tab. 2) estes herbicidas são altamente solúveis em água, com meia-vida de 120 e 60 dias para o imazapic e imazethapyr, respectivamente, sendo assim o primeiro mais persistente no solo, porém os dois agrotóxicos apresentam uma persistência elevada no ambiente. Segundo o critério de Goss, o imazapic tem médio potencial de ser transportado associado aos sedimentos do solo e o imazethapyr baixo potencial, sendo que os dois herbicidas possuem alto potencial de serem transportados dissolvidos na água. O herbicida imazethapyr não foi detectado em nenhuma das amostras coletadas nas localidades escolhidas para a realização do experimento, o que pode ser explicado pela menor persistência no ambiente deste agrotóxico quando comparado ao Imazapic que foi detectado tanto na água da chuva quanto na potável.

O imazapic foi encontrado na frequência de 4% (tab. 6). Assim como na água da chuva, na água potável este herbicida foi detectado somente nas amostras da cidade de Pelotas, sua frequência nessas amostras foi de 29% e sua concentração média de $0,37 \mu\text{g L}^{-1}$ (tab. 7). Presente apenas na 2ª época de coleta, na frequência de 11% das amostras, e na concentração máxima de $0,42 \mu\text{g L}^{-1}$.

O clomazone foi encontrado na frequência de 4% (tab. 6). Este herbicida foi detectado nas amostras da cidade de Dom Pedrito e Itajaí, sua frequência nessas amostras foi de 12 e 8%, respectivamente. Sua concentração média foi de $0,96 \mu\text{g L}^{-1}$ em Dom Pedrito e $< \text{LOQ}$ em Itajaí (tab. 7). A maior frequência de detecção foi observada na 2ª época, ou seja, durante o cultivo do arroz, época em que o herbicida é mais utilizado.

As características físico-químicas de clomazone indicam potencial de contaminação de águas superficiais. Ele é enquadrado como herbicidas com alto potencial e ser transportado dissolvido em água, acarretando no transporte às águas superficiais (CABRERA; COSTA; PRIMEL, 2008). Pelo critério de Goss para avaliação de potencial de contaminação de águas superficiais, o herbicida clomazone possuem médio e baixo potencial de transporte dissolvido em água e associado ao sedimento, respectivamente (tab. 2).

Em trabalhos de monitoramento de clomazone realizados por Bortoluzzi et al. (2007) aplicado em lavouras de fumo, detectaram a presença do herbicida em 50% das amostras de água de poços a jusante das lavouras. Os autores verificaram também que a concentração de clomazone em águas de poços correlaciona-se com a época de uso mais intenso deste herbicida no fumo, e que pouca cobertura de solo, declividade e intensidade das chuvas aumenta os riscos deste herbicida ser transportados no ambiente, pois a solubilidade é alta (SENSEMAN, 2007). Situação muito semelhante ocorre com a água da torneira, onde o herbicida pode ser carregado junto com a água até as residências.

A principal desvantagem da aplicação de herbicidas diretamente na lâmina de água o que geralmente é realizado nas lavouras de arroz, diz respeito aos riscos de contaminação dos mananciais de água pelas águas de drenagem oriundas de lavouras que receberam a aplicação de agrotóxicos. Por isso, a orizicultura tem sido apontada muitas vezes como potencial contaminante das águas.

Na sua maioria, as lavouras de arroz estão localizadas em baixadas que ficam às margens de córregos e outros mananciais de água que têm grande

possibilidade de serem contaminados pelos agrotóxicos aplicados na cultura. Devido aos processos naturais de movimento das águas superficiais é provável que resíduos destes produtos sejam transportados para recursos hídricos importantes, como os que abastecem cidades, explicando a presença de muitos agrotóxicos utilizados nas lavouras de arroz em águas que servem como abastecimento doméstico. A Comunidade Econômica Européia estabeleceu em $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ a concentração máxima admissível de qualquer agroquímico para consumo humano. Concentração esta que está bem abaixo das concentrações médias encontradas para todos os herbicidas detectados nas amostras de água potável.

Tanto os hormônios esteróides analisados quanto os outros agrotóxicos, assim como na água da chuva não foram detectados em nenhuma das amostras de água potável. Este fato pode ser explicado pelo conjunto de suas características físico-químicas, como baixa pressão de vapor, baixa solubilidade, alto log de K_{ow} , alto K_{oc} e pequena meia-vida (tab. 2). Compostos com baixa solubilidade e alto coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}), geralmente estão mais sorvidos a matéria orgânica do solo, e não disponíveis para sofrerem outros tipos de transportes.

5.4 Conclusões

Bentazone, clomazone e imazapic foram detectados nas amostras de água de chuva e de água potável durante o período de monitoramento, demonstrando potencial de contaminação destas.

O bentazone foi o herbicida com maior frequência e concentração nas amostras de água de chuva e água potável.

Com excessão da Planície Costeira Externa a Lagoa dos Patos (Porto Alegre), todas as regiões monitoradas tiveram pelo menos um tipo de agrotóxico detectado nas amostras de água da chuva.

As regiões com maior frequência de herbicidas nas amostras de água de chuva, na ordem da com maior frequência para a de menor frequência foram: Campanha (Dom Pedrito); Depressão Central (Santa Maria); Zona Sul (Pelotas) e Fronteira Oeste (Itaqui); e Vale do Itajaí (Itajaí, SC).

As regiões com maior frequência de herbicidas nas amostras de água potável, na ordem da com maior frequência para a de menor frequência foram: Vale do Itajaí

(Itajaí, SC); Depressão Central (Santa Maria); Zona Sul (Pelotas) e Campanha (Dom Pedrito).

A quantidade de amostras com detecção de herbicidas, tanto para água da chuva como para água potável, foi maior na 2ª época, ou seja, durante o período de cultivo do arroz.

6 Conclusões

Dentre as espécies avaliadas, o sorgo é a mais sensível ao clomazone presente na fase vapor (volatilizado) seguido de milho e arroz. O melão, pepino e o arroz (com dietholate) não são bons indicadores da presença deste herbicida no ar. A formulação Gamit 360 CS® é a que causa menor fitotoxicidade as espécies selecionadas como bioindicadoras (sorgo, milho e arroz) em comparação as formulações de Gamit 500 EC® e Gamit Star®. Gamit 500 EC® e Gamit Star® não demonstraram diferença significativa no potencial de fitotoxicidade para as espécies selecionadas como bioindicadoras.

Dentre as formulações de Gamit avaliadas, a formulação Gamit 360 CS® é a que causa menor fitotoxicidade a cultura de sorgo em condições de campo, em comparação as formulações de Gamit 500 EC® e Gamit Star®. Gamit 500 EC® e Gamit Star® não demonstraram diferença significativa no potencial de fitotoxicidade para a espécie de sorgo forrageiro em condições de campo. Quanto mais próximo do local de aplicação a planta se encontrar, maior o sintoma de fitotoxicidade. Os sintomas de fitotoxicidade são maiores ao longo da linha onde o vento é predominante.

Bentazone, clomazone e imazapic foram detectados nas amostras de água de chuva e de água potável durante o período de monitoramento no Sul do Brasil, demonstrando potencial de contaminação destas. O bentazone foi o herbicida com maior frequência e concentração nas amostras de água de chuva e água potável. Com exceção da Planície Costeira Externa a Lagoa dos Patos (Porto Alegre), todas as regiões monitoradas tiveram pelo menos um tipo de agrotóxico detectado nas amostras de água da chuva. A quantidade de amostras com detecção de herbicidas, tanto para água da chuva como para água potável, foi maior na 2ª época, ou seja, durante o período de cultivo do arroz.

7 Referências

André WOLTERS. Pesticides volatilization from soil and plants surfaces: measurements at different scales versus model predictions. Tese de Dissertação, Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre Institut IV: Agrosphäre. p.144, 2003.

Andreas STORK. Windkanalanlage zur Bestimmung gasförmiger Verluste von Umweltchemikalien aus dem System Boden/Pflanze unter praxisgerechten Bedingungen mit direkten luftanalytischen Methoden unter Nutzung der 14CTraceranalytik. Diss. Universität Bonn, Germany, 1995.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. Panorama da qualidade das águas superficiais no Brasil. Brasília: Agencia Nacional de Águas: Superintendência de Planejamento de Recursos Hídricos. **Caderno de Recursos Hídricos**. v.1, p.176, 2005.

ALEGRIA, H. A.; SHAW, T. J. Rain deposition of atrazine and trifluralin in coastal waters of the South Atlantic Bight. **Environment Science Technological**. v.33, n.6, p.850-856, 1999.

ALISTER, C.; KOGAN, M. Efficacy of imidazolinone herbicides applied to imidazolinone-resistant maize and their carryover effect on rotational crops. **Crop Protection**. v.24, n.4, p.375-379, 2005.

ALONÇO, A. S. Cultivo do Arroz Irrigado no Brasil; Condições Climáticas para o Cultivo do Arroz Irrigado. **Embrapa clima temperado**. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Arroz/ArrozIrrigadoBrasi/cap02.htm>>.ISSN 1806-9207 Versão Eletrônica, 2005.

ALVAREZ-BENEDI J.; TABERNERO M.T.; ATIENZA J.; BOLADO S. A coupled model representing volatilization and sorption of soil incorporated herbicides. **Chemosphere**. v.38, n.7, p.1583–1593, 1999.

ANDRES, A.; MACHADO, S. L. O. Arroz irrigado no Sul do Brasil. Brasília, **Embrapa**, 2004.

ARNDT, U.; SCHWEIZER, B. The use of bioindicators for environmental monitoring in tropical and subtropical countries. In: Signals from the environment. Ellenberg et al. (eds.). **Biological monitoring**. Vieweg, Eschborn, p.199-298, 1991.

BAILEY, G. W.; WHITE, J. L. Factors influencing the adsorption and movement of pesticides in soils. In: GUNTHER, F.A. e GUNTHER, J.D. (Ed.) **Residues reviews**. New York: Spriger-Verlag, p.29-92, 1970.

BAJPAI, A. K; GIRI, A. Swelling dynamics of a macromolecular hydrophilic network and evaluation of its potential for controlled release of agrochemicals. **Reactive e Functional Polymer**. v.53, n.2-3, p.125-141, 2002a.

BAJPAI, A. K.; GIRI, A. Swelling dynamics of a ternary interpenetrating polymer network (IPN) and controlled release of potassium nitrate as a model agrochemical. **Journal of Macromolecular Science**. v.39, n.1-2, p.75-102, 2002b.

BARBERA, C. **Pesticidas agrícolas**. Barcelona, Espanha: Omega, 1976.

BARCELÓ, D.; HENNION, M.C. Trace determination of pesticides and their degradation products in water. **Techniques and instrumentation in analytical chemistry**. New York: Elsevier, v.19, 1997.

BARTON, J. W.; VODRASKA, C. D.; FLANARY, S. A.; DAVISON, B. H. Partitioning of BTEX Constituents and Chloroorganics in High-Biomass. **Environmental Progress**. v.22, n.2, p.102, 2003.

BATTAGLIN, W. A.; FURLONG E. T.; BURKHARDT, M. R.; PETER, C. J. Occurrence of sulfonylurea, sulfonamide, imidazolinone, and other herbicides in Rivers, reservoirs and ground water in the Midwestern United States, 1998. **The Science of the Total Environment**. v.248, n.2-3, p.123-133, 2000.

BATYCKY, R. P.; HANES, J.; LANGER, R. E.; EDWARDS, D. A. A theoretical model of erosion and macromolecular drug release from biodegrading microspheres. **Journal of Pharmaceutical Sciences**. v.86, n.12, p.1464-1477, 1997.

BAUGHMAN, T. A.; SHAW, D. R. Effect of wetting/drying cycles on dissipation of bioavailable imazaquin. **Weed Science**. v.44, n.2, p.380-382, 1996.

BEDOS, C.; CELLIER, P.; CALVET, R.; BARRIUSO, E.; GABRIELLE, B. Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants: overview. **Agronomie**. v.22, n.1, p.21-33, 2002.

BESTER, K.; HUHNERFUSS, H.; NEUDORF, B.; THIEMANN, W. Atmospheric deposition of triazine herbicides in Northern Germany and the German Bight (North Sea) **Chemosphere**. v.30, n.9, p.1639-1653, 1995.

BHALLA, P.N.; HACKETT, M.; HART, R.G.; LIGNOWSKI, E.M. Imazaquin herbicide. In: The Imidazolinone herbicides (Ed. SHANER, D.L.; O'CONNOR, S.L. The Imidazolinone Herbicides. Boca Raton, FL: CRC Press, p.237-245, 1991.

BIRKETT, J. W.; LESTER, J. N. Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes. ISBN 1-56670-601-7; Disponível em: <<http://www.crcnetbase.com/doi/pdfplus/10.1201/9781420032185.fmatt>>, 2012.

BOEHNCKE, A.; SIEBERS, J.; NOLTING, H. G. Investigations of the evaporation of selected pesticides from natural and model surfaces in field and laboratory. **Chemosphere**. v.21, n.9, p.1109-1124, 1990.

BORTOLUZZI, E. C.; EDSON, C.; DANILO, S.; RHEINHEIMER, D. S.; GONÇALVES, C. S.; PELLEGRINI, J. B. R.; MARONEZE, A. M.; KURZ, M. H. S.; BACAR, N. M.; ZANELLA, R. Investigation of the occurrence of pesticide residues in rural wells and surface water following application to tobacco. **Química Nova**. v.30, n.8, p.1872-1876, 2007.

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

CALABRESE, E. J. Paradigm lost, paradigm found: The reemergence of hormesis as a fundamental dose response model in the toxicological sciences. Geneva, **Environment Pollution**. v.138, n.3, p.378-411, 2005.

CALABRESE, E. J.; BALDWIN, L. A. Applications of hormesis in toxicology, risk assessment and chemotherapeutics. **Trends Pharmacology**. v.23, n.7, p.323-331, 2002.

CARO, J. H.; TAYLOR A. W. Pathways of loss of dieldrin from soils under field conditions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v.19, n.2, p.379-384, 1971.

Cássia de Fátima RANGEL. Monitoramento de agrotóxicos em águas brutas e tratadas destinadas ao consumo humano, utilizando método multi-resíduo por EFS/CG-EM. Dissertação de Mestrado apresentada à Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Rio de Janeiro, RJ, 2008.

CETESB–COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Áreas contaminadas. Disponível em:
<http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/areas.asp>, Acesso em: 2012.

CHEAH, U. B.; KIRKWOOD, R. C.; LUM, K. Y. Adsorption, desorption and mobility of four commonly used pesticides in Malaysian agricultural soils. **Pesticide Science**. v.50, n.1, p.53-63, 1997.

Celso Luis da SILVA. Análise da vulnerabilidade ambiental aos principais pesticidas recomendados para os sistemas de produção de algodão, arroz, café, cana-de-açúcar, citros, milho e soja. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Agrícola. UNICAMP, SP, p.135, 2004.

CHENG, H. H. Pesticides in the soil environment: Processes, impact and modeling. Madison: **Soil Science Society of America Books Series**. p.176, 1990.

CHÉRIF, S.; WORTHAM, H. A new laboratory protocol to monitor the volatilization of pesticides from soils. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**. v.68, n.2, p.199-212, 1997.

CHIOU, C. T. Theoretical considerations of the partition uptake of nonionic organic compounds by soil organic matter. In: Sawhney, B.L., Brown, K. (Eds.), Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils. **SSSA Special Publication**. n.22, p.1-29, 1989.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – Conab. Acompanhamento de safra brasileira: grãos, sexto levantamento, março 2010 / Companhia Nacional de Abastecimento. – Brasília: Conab, 2010. 42p. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/conabweb/download/safra/6graos_09.03.10.pdf> Brasília: Conab, p.42, 2012.

COUSINS, I. T.; BECK, A. J.; JONES, K. C. A review of the processes involved in the exchange of semi-volatile organic compounds (SVOC) across the air-soil interface. **Science of the Total Environment**. v.228, n.1, p.5-24, 1999.

CROUGHAN, T. P. Application of tissue culture techniques to the development of herbicide resistant rice. **Louisiana Agriculture**. n.3, p.25-26, 1998.

CUMMING, J. P.; DOYLE, R. B. Clomazone dissipation in four Tasmanian Topsoils. **Weed Science**. v.50, n.3, p.405-409, 2002.

CUNHA, G. R.; HAAS, J. C.; MALUFI, J. R. T.; CARAMOTI, P. H. ASSAD, E. D.; BRAGA, H. J.; ZULLO, J.; LAZZAROTTO, C.; GONÇALVES, S.; WREGE, M.; BRUNETTA, D.; DOTTO, S. R.; PINTO, H. S.; BRUNINI, O.; THOMÉ, V. M. R.; ZAMPERI, S. L.; PASINATO, A. Zoneamento agrícola e época de semeadura para a cultura do trigo no Brasil. **Revista Brasileira de Agrometeorologia**. v.9, n.3, p. 400-414, 2001.

CUNHA, J. P. A. R.; TEIXEIRA, M. M.; COURRY, J. R. Avaliação de estratégias para redução da deriva de agrotóxicos em pulverizações hidráulicas. **Planta daninha**. v. 21, n.2, p.325-332, 2003.

DAVID, M. D.; FENDINGER, N. J.; HAND, V.C. Determination of Henry's Law Constants for Organosilicones in Actual and Simulated Wastewater. **Environment Science Technological**. v.34, n.21, p.4554-4559, 2000.

DAVISON, B. H.; BARTON, J. W.; KLASSON, K. T.; FRANCISCO, A.B. Influence of High Biomass Concentrations on Alkane Solubilities. **Biotechnological and Bioengineering**. v.68, n.3, p.279-284, 2000.

DAY, J. Y.; JIN, L. J.; WANG, L. S.; ZANG, Z. Determination and estimation of water solubilities and octanol/water partition coefficients for derivatives of benzimidazoles. **Chemosphere**. v.37, n.8, p.1419-1426, 1998.

DAWSON, B. J. M. Shallow Ground-Water Quality Beneath Rice Areas in the Sacramento Valley, California, U.S. GEOLOGICAL SURVEY. Water Resources Investigations Report 2001-4000, p.33, 1997.

DEUBER, R. Herbicidologia. In: DEUBER, R. **Ciência das plantas daninhas: fundamentos**. Jaboticabal, FUNEP, 1992.

DOBSON, R.; SCHEYER, A.; RIZET, A. L.; MIRABEL, O.; MILLET, M. Comparison of the efficiencies of different types of adsorbents at trapping currently used pesticides in the gaseous phase using the technique of high-volume sampling. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**. v.386, n.6, p.1781-1789, 2006.

DONALD, D. B.; GURPRASAD, N. P.; QUINNETT- ABBOT, L.; CASH, K. Diffuse geographic distribution of herbicides in Northern prairie wetlands. **Environmental Toxicology and Chemistry**. v.20, n.2, p.273-279, 2001.

DOUSETT, S.; BABUT, M.; ANDREAUX, F. E.; SCHIAVON, M. Alachlor and Bentazone Losses from Subsurface Drainage of Two Soils. **Journal of Environmental Quality**. v.33. n.1, p.294-301, 2004.

DUBUS, I. G.; HOLLIS, J.M.; BROWN, C.D. Pesticides in rainfall in Europe. **Environmental Pollution**. v.110, n.2, p.331-344, 2000.

EISENREICH, S. J.; LOONEY, B. B.; THORTON, J. D. Airborne organic contaminants in the Great Lakes ecosystem. **Environmental Science and Technology**. v.15, n.1, p.30-38, 1981.

ELNAGGAR, S. F. Metabolism of clomazone herbicide in soybean. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v.40, n.5, p.880-883, 1992.

EL-NAHHAL, Z. Y. Persistence, mobility, efficacy and activity of chloroacetanilide herbicide formulation under greenhouse and field experiments. **Environmental pollution**. v.124, n.1. p.33-38, 2003.

EPA - Environmental protection agency. Chemical fact sheet for bentazon and sodium bentazon. **Office of Pesticide Programs**. Washington, DC, p.64, 1985.

Fábio PRATA. Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível de atrazina. Tese de Doutorado, ESALQ/USP, Piracicaba, SP, p.161, 2002.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. Assessing soil contamination. Disponível em:
<<http://www.fao.org/DOCREP/003/X2570E/X2570E00.HTM>> A reference manual. Roma: FAO, 2000. Acessado em: 2012.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. FAO Statistical Databases. <<http://apps.fao.org/>>, 2001. Acessado em: 2012.

FARMER, W. J.; MARTIN, J. P.; SPENCER W. F.; IGUE, K. Volatility of organochlorine insecticides from soil: I. Effect of concentration, temperature, air flow rate, and vapor pressure. **Soil Science Society of America Productions**. v.36, p. 443-447, 1972.

FEPAM. Qualidade Ambiental: Qualidade das águas da bacia hidrográfica do rio Gravataí. Disponível em: <<http://www.fepam.rs.gov.br/qualidade/Gravatai.asp>> Acessado em: 2012.

FERHATOGLU, Y.; AVDIUSHKO, S.; BARRET, M. The basic for safening of clomazone by phorate insecticide in cotton and inhibitors of cytochrome P450s. **Pesticide Biochemistry and Physiology**. v.81, n.1, p.59-70, 2005.

FERHATOGLU, Y.; BARRET, M. Studies of clomazone mode of action. **Pesticide Biochemistry and Physiology**. San Diego, v.85, n.1, p.7-14, 2006.

Fernando Machado dos SANTOS. Alternativas de controle químico do arroz-vermelho e persistência dos herbicidas (imazethapyr + imazapic) e clomazone na água e no solo. 2006. 72f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2006

FERRARI, F.; TREVISAN, M.; CAPRI, E. Predicting and Measuring Environmental Concentration of Pesticides in Air after Soil Application. **Journal of Environmental Quality**. v.32, n.5, p.1623-1633, 2003.

FERREIRA, F. A.; SILVA, A. A. D.; FERREIRA, L. R. Mecanismo de ação de herbicidas. In: V Congresso Brasileiro de Algodão. Salvador, BA. **Anais...** UFV, 2005.

FIRMINO, L. E. Sorção do imazapyr em solos com diferentes texturas. **Revista Planta daninha**. v.26, n.2, p.395-402, 2008.

FRITZ, R. Pflanzenschutzmittel in der Atmosphäre. **Pflanzenschutz- Nachrichten Bayer**. v.46, n.64, p.229-264, 1993.

GAVRILESCU, M. Fate of pesticides in the environment and its bioremediation. **Engineering in Life Sciences**. v.5, n.6, p.497-526, 2005.

GLOTFELTY, D. E.; TAYLOR, A. W.; TURNER, B. C.; ZOLLER, W. H. Volatilization of surface applied pesticides from fallow soil. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**. v.32, n.3, p.639-643, 1984.

GOETZ, A.; LAVY, T.; GBUR, E. Degradation and Field persistence of imazethapyr. **Weed Science**. v.38, n.2, p.421-428, 1990.

GOOGLE IMAGENS. Disponível em: <<http://www.google.com.br/imghp?hl=pt-BR&tab=wi>> Acessado em Janeiro de 2012.

GOOLSBY, D. A.; THURMAN, E. M.; POMES, M. I.; MAYER, M.; BATTAGLIN, W. A. Herbicides in atmospheric wet deposition- preliminary results. **Environmental Science Technology**. v.31, n.1, p.1325-1333, 1997.

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

GRASS, B.; WENCLAWIAK, B. W.; RÜDEL, H. Influence of air velocity, air temperature, and air humidity on the volatilization of trifluralin from soil. **Chemosphere**. v.28, n.3, p.491-499, 1994.

GROVER, R. Adsorption and desorption of urea herbicides in soils. **Canadian Journal of Soil Science**. v.35, n.2, p.127-135, 1975.

GUENZI, W. D.; BEARD, W. E. Volatilization of pesticides. In: Guenzi, W.D. (Ed.). Pesticides in soil and water. **Soil Science Society America**. p.107-122, 1974.

GUNNINGHAM, N.; SINCLAIR, D. Policy instrument choice and diffuse source pollution. **Journal Environronmetal Law**. v.17, n.1, p.51-81, 2005.

HAPEMAN, C. J.; McCONNELL, L. L.; RICE, C. P. Current United States Department of Agriculture-agricultural research service research on understanding agrochemical fate and transport to prevent and mitigate adverse environmental impacts. **Pest Management Science**. v.59, n.6-7, p.681-690, 2003.

HASSAL, K. A. The Chemistry of Pesticides: their metabolism, mode of action and uses in crop protection. **Verlag Chemie**. p.372, 1982.

HEITEFU, R. Pñanzenschutz: Grundlagen der praktischen Phytomedizin. **Georg Thieme Verlag**, Stuttgart, 1987.

HULSCHER, T. E. M.; VELDE, L. E. V. D.; BRUGGEMAN, W. A. Temperature dependence of Henry's law constants for selected chlorobenzenes, polychlorinated, biphenyls and polycyclic aromatic hidrocarbons. **Environmental Toxicology and Chemistry**. v.11, n.11, p.1595-1603, 1992.

IRGA- INSTITUTO RIOGRANDENSE DO ARROZ. Disponível em:<<http://www.irga.rs.gov.br/>>, 2012.

IUPAC AGROCHEMICAL INFORMATION - The A to Z of active ingredients. **Pesticide Properties database**. Disponível em <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/>>. Acessado em 31 de janeiro de 2012.

JIN-CLARK, Y.; LYDY, M. J.; ZHU, K. Y. Effects of atrazine and cyanazine on chlorpyrifos toxicity in Chironomus tentans (Diptera: Chironomidae). **Environment Toxicology and Chemistry**. v.21, n.3, p.598-603, 2002.

JOHNSON, A. C.; BELFROID, A.; CORCIA, A. D. Estimating steroid oestrogen input into activated sludge treatment works and observation on their removal from the effluent. **The Science of the total Environment**. v.256, n.3, p.163- 173, 2000.

- JURY, W. A.; WINER, A. M.; SPENCER, W. F.; FOCHT, D. D. Transport and transformation of organic chemicals in a soil-air-water ecosystem. **Reviews of Environmental Contamination Toxicology**. v.99, p.119-164, 1987.
- JURY, W. A.; SPENCER, W. F.; FARMER, W. J. Behavior assessment model for trace organics in soil: II. Chemical classification and parameter sensitivity. **Journal of Environment Quality**. v.13, n.4, p.567-572, 1984.
- KIRKSEY, K. B.; HAYES, R. M.; KRUGER, W. A.; MULLINS, C. A.; MUELLER, T. C. Clomazone dissipation in two Tennessee soils. **Weed Science**. v.44, n.4, p.959-963, 1996.
- KNAUBER, W. R.; KROTZKY, A. J.; SCHINK, B. Microbial Metabolism and Further Fate of Bentazon in Soil. **Journal of Environmental Science & Technology**. v.34, n.4, p.598-603, 2000.
- KOGAN, M.A.; PÉREZ, J. A. Herbicidas: fundamentos fisiológicos y bioquímicos del modo de acción. **Ciência e investigação agrária: revista latino-americana de ciência de la agricultura**. ISSN 0718-1620, v.31, n.2, p.333, 2003.
- KOLPIN, D. W.; BARBASH, J. E.; GILLIOM, R. J. Occurrence of pesticides in shallow groundwater of the United States: initial results from the National Water-Quality Assessment program. **Environmental Science Technology**. v.32, n.5, p.558-566, 1998.
- KUMBAR, S. G.; AMINABHAVI, T. M. Preparation and characterization of interpenetrating network beads of poly (vinyl alcohol)-grafted-poly (acrylamide) with sodium alginate and their controlled release characteristics for cypermethrin pesticide. **Journal of Applied Polymer Science**. v.84, n.3, p.552-560, 2002.
- LAVORENTI, A. Comportamento de herbicidas no meio ambiente. **Anais...** Workshop de biodegradação. Embrapa. Campinas, p.14-16, 1996.
- LEMBRICH, D.; BEESE, F.; SCHEUNERT, I. Microcosm studies on the volatility of pesticides from soil surfaces. **Journal of Environment Quality**. v.28, n.2, p.721-726, 1999.
- LETEY, J.; FARMER, W. J. Movement of pesticides in soil. In: Guenzi, W.D. (Ed.) Pesticides in soil and water. **Soil Science Society of America**. p.67-97, 1974.
- LINHARD, R. Biodegradable polymers for controlled release of drugs. In: Rosoff M. Controlled release of drugs: Polymers and aggregate systems. **VCH Publisher Inc**. p.53-85, 1988.
- LOUX, M.; LIEBL, R. A.; SLIFE, F. W. Adsorption of clomazone on soils, sediments, and clays. **Weed Science**. v.37, n.3, p.440-444, 1989.
- LOUX, M. M.; REESE, K. D. Effect of soil pH on adsorption and persistence of imazaquin. **Weed Science**. ISSN 1550-2759, v.40, n.3, p.490-496, 1992.

LYMAN, W. J.; REEHL, W. F.; ROSENBLATT, D. H. Handbook of chemical property estimation methods: Environmental behavior of organic compounds. New York: McGraw- Hill, Inc. **American Chemical Society**. p.752, 1982.

MALLAWATANTRI, A. P.; MULLA, D. J. Herbicide adsorption and organic carbon contents on adjacent low-input versus conventional farms. **Journal of Environmental Quality**. v.21, n.4, p.546-551,1992.

MALLIPUDI, N. M.; STOUT, S. J.; DACUNHA, A. R. ; LEE, A. H. Photolysis of imazapyr (AC 243997) herbicide in aqueous media. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v.39, n.2, p.412-417, 1991.

Mara Mercedes de ANDRÉA. Formação e bioliberação de resíduos ligados de [¹⁴C] Lindano e [¹⁴C] Paration em dois solos brasileiros. São Paulo. Tese de Doutorado- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 1992.

MARCHEZAN, E; ZANELLA, R.; AVILA, L. A.; CAMARGO, E. R.; MACHADO, S. L. O.; MACEDO, V. R. M. Rice herbicide monitoring in two brazilian river during the rice growing season. **Scientia Agricola**. v.64, n.2, p.131-137, 2007.

MARLIÈRE, F. Pesticides dans l'air ambiant, Laboratoire Central de Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air, Institut National de l'Environnement industriel et des Risques (INERIS), p.1-56, 2001.

MARLIÈRE, F. Pesticides dans l'air ambiant, Rapport INERIS n° DRC 01 – 27138 – AIRE, n.801- FMr. 2001.

MARTINI, L. F. D.; NOLDIN, J. A.; AVILA, L. A. D.; SCHREIBER, F.; VARGAS, H.; LANGES, R. Toxicidade de herbicidas na cultura do arroz irrigado submetido ao estresse por baixas temperaturas In: VII Congresso Brasileiro de Arroz Irrigado, 2011, Balneário Camboriú - SC. **Anais...** VII Congresso Brasileiro de Arroz Irrigado. , 2011.

MAYER, R.; LETEY, J.; FARMER, W. J. Models for predicting volatilisation of soil incorporated pesticides. **Soil Science Society of America Productions**. v.38, p. 563-568, 1974.

MCCONNELL, L. L.; LENOIR, J. S.; DATTA, S.; SEIBER, J. N. Wet deposition of current-use pesticides in the Sierra Nevada mountain range, California, USA. **Environment Toxicological Chemosphere**. v.17, n.10, p.1908-1916, 1998.

MENDONÇA, R. T.; MARINHO, J. L. Discussão sobre intoxicações por medicamentos e agrotóxicos no Brasil de 1999 a 2002. **Revista Eletrônica de Farmácia**. v.2, n.2, p.45-63, 2005.

MERVOSH, T. L.; STOLLER, E. W.; SIMMONS, F. W.; EIIsworth, T. R.; SIMS, G. K. Effects of starch encapsulation on clomazone and atrazine movement in soil and clomazone volatilization. **Weed Science**. v.43, p.445-453, 1995.

MILLER, P. C. H. Reducing the risk of drift from boom sprayers. In: RAETANO, C.G.; ANTUNIASSI, U. R. Qualidade em tecnologia de aplicação. Botucatu: Fepaf, p. 110-124, 2004.

MILLET, M. Etude des processus qui conduisent à la contamination de l'atmosphère par les produits phytosanitaires. **Rapport bibliographique**, 1999.

MILLET, M.; WORTHAM, H.; SANUSI, A.; MIRABEL, P. A multiresidue method for determination of trace levels of pesticides. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**. v.31, n.4, p.543-556, 1996.

MONTEIRO, R. T. R. Biodegradação de herbicidas. In: EMBRAPA – CNPMA. Workshop sobre biodegradação. **Anais...** Campinas, SP, p.120-128, 1996.

MONTGOMERY, J. H. Agrochemicals, desk reference. 2 ed. Boca Raton, New York, **Lewis Publishers**. p.656, 1997.

MÜLLER, F. Phytopharmakologie: Verhalten und Wirkungsweise von Pflanzenschutzmitteln. Ulmer Verlag, Stuttgart, 1986.

MULLER, S.; SCHLATTER, C. Natural and anthropogenic environmental oestrogens: the scientific basis for risk assessment. **Pure and Applied Chemistry**. v.70, n.9, p.1847-1853, 1998.

MÜLLER, T.; STAIMER, N.; KUBIAK, R. Influence of soil pH and contents of organic carbon and clay on the volatilization of [¹⁴C] Fempropimorph after application to bare soil. **Pesticide Science**. v.53, n.2, p.245-251, 1998.

MURATA, N.; LOS, D. A. Membrane fluidity and temperature perception. **Plant Physiology**. v.115, n.3, p.875-879, 1997.

NOLDIN, J. A.; HERMES, L. C.; ROSSI, M. A.; FERRACINI, V. L. Persistência do herbicida clomazone em arroz irrigado em sistema pré-germinado. In: Reunião da Cultura do Arroz Irrigado, 22, 1997. Balneário Camboriú. **Anais...** Itajaí: EPAGRI, p.363-364, 1997.

NOLDIN, J. A.; EBERHARDT, D. S.; DESCHAMPS, F. C. Estratégia de coleta de amostras de água para monitoramento do impacto ambiental de cultura do arroz irrigado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, 2., 2001, Porto Alegre, RS. **Anais...** Porto Alegre: SOSBAI, p.760-762, 2001.

NUNES, A. L.; VIDAL, R. A. Seleção de plantas quantificadoras de herbicidas residuais. **Revista de ecotoxicologia e meio ambiente**. v.19, n.1, p.19-28, 2009.

OLIVEIRA JR., R. S. Seletividade de herbicidas e plantas daninhas. In: OLIVEIRA Jr., R. S.; CONSTANTIN, J. Plantas daninhas e seu manejo. Guaíba: Agropecuária, p.291-313, 2001.

OLIVEIRA JR., R. S.; KOSKINEN, W. C.; FERREIRA, F. A. Sorption and leaching potential of herbicides in Brazilian soils. **Weed Science Society of America Meeting**. v.39, n.1, p.47, 1999.

OZKAN, H. E. Reduzindo a deriva nas pulverizações. Disponível em: <<http://www.comam.com.br>>. Acessado em janeiro: 2012.

PESSOA, M. C. P. Y. Software AGROSCRE - Apoio à avaliação de tendências de transporte de princípios ativos de agrotóxicos. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, Embrapa meio Ambiente. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento**. v.26, p.24, 2004.

PICCOLO, A. Adsorption and desorption of glyphosate in some European soils. **Journal of Environmental and Science Health**. v.6, n.1, p.1105-1115, 1994.

PRANDO, H. F. Manejo de Pragas em Arroz Irrigado. In Epagri, Sistema de produção de do arroz irrigado em Santa Catarina (pré-germinado). Florianópolis, p.87, 2005.

PRATA, F.; LAVORENTTI, A. Retenção e mobilidade de defensivos agrícolas no solo In: SIMPÓSIO SOBRE DINÂMICA DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS NO SOLO, 2002, **Anais...** Piracicaba, p.57-67, 2002.

RAGSDALE, N.N.; MENZER, R.E. Carcinogenicity and Pesticides: Principles, Issues and Relationships. **American Chemistry Society**. Washington, D.C., 1989.

RÉ, M. I. Microencapsulação: Em busca de produtos inteligentes. **Ciência Hoje**. v.27, n.162, p.24-29, 2000.

REGITANO, J. B. Propriedades físico-químicas dos defensivos e seu destino no ambiente. In: SIMPÓSIO SOBRE DINÂMICA DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS NO SOLO. **Anais...** Piracicaba, p.40-50. 2002.

REICHENBERGER, S.; BACH, M.; SKITSCHAK, A.; FREDE, H. Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness; A review. **Science of the Total Environment**. v.384, n.2-3, p.1-35, 2007.

RIBEIRO, M. L.; LOURENCETTI, C.; PEREIRA, S. Y.; MARCHI, M. R. R. Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar. **Química Nova**. v.30, n.3, p.688-694, 2007.

RICE, C. P.; NOCHETTO, C. B.; ZARA, P. Volatilization of trifluralin, atrazine, metolachlor, chlorpyrifos, alpha-endosulfan, and beta-endosulfan from freshly tilled soil. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**. v.50, n.14, p.4009-4017, 2002.

Robert Mark CONGER. Black Willow (*Salix nigra*) use in phytoremediation techniques to remove the herbicide bentazon from shallow groundwater. Tese de Doutorado. In: The Department of Oceanography and Coastal Sciences, 2003.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. Guia de herbicidas. Londrina: IAPAR, p.592, 2005.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. Guia de Herbicidas, 4ª edição. Londrina, PR: Ed. dos autores, p.647, 1998.

RÜDEL, H.; WAYMANN, B. Volatility testing of pesticides in a wind tunnel, Brighton Crop Protection Conf. – **Pests and Diseases**. v.32, n.2, p.841-846, 1992.

RÜDEL, H. Volatilization of pesticides from soil and plant surfaces. **Chemosphere**. v.35, n.2, p.143-152, 1997.

RUTLEDGE, J. S.; TALBERT, R. E.; DALDWIN, F. L.; WEBSTER, E. P.; SCHMIDT, L. A. Clomazone for weed control in rice. In: RICE TECHNICAL WORKING GROUP, 27, 1998, Reno, USA. Proceedings... College Station: The Texas Agricultural Experiment Station, p.213-214. 1998.

RYAN, J. A.; BELL, R. M.; DAVIDSON J. M.; G. A. O'CONNOR. Plant uptake of non-ionic organic chemicals from soils. **Chemosphere**. v.17, n.12, p.2299-2323, 1988.

SANTOS, F. M.; MARCHESAN, E.; MACHADO, S. L. O.; AVILA, L. A.; ZANELLA, R.; GONÇALVES, F. F. Imazethapyr and clomazone persistence in rice paddy water. **Planta Daninha**, v.26, n.4, p.875-881, 2008.

SCHREIBER, F.; AVILA, L. A. D.; MARTINI, L. F. D.; BUNDT, A. C.; GERHKE, V. R. Plantas bioindicadoras de clomazone na fase-vapor. In: **Anais... VII Congresso Brasileiro de Arroz Irrigado, 2011, Balneário Camboriú - SC. VII Congresso Brasileiro de Arroz Irrigado. Itajaí : Epagri/Sosbai, 2011. Referências adicionais: Classificação do evento: Internacional; Brasil/ Português, 2011.**

SENSEMAN, S. A. Herbicide handbook. 9ª Ed. Champaign: **Weed Science Society of America**. p.458, 2007.

SANCHOTENE, D. M.; KRUSE, N. D.; AVILA, L. A.; MACHADO, S. L. O.; NICOLODI, G. A.; DORNELLES, S. H. B. Efeito do protetor dietholate na seletividade de clomazone em cultivares de arroz irrigado. **Planta Daninha**. v.28, n.2, p.339-346, 2010.

SERÔDIO, P.; NOGUEIRA, J. M. F. Considerations on ultra-trace analysis of phthalates in drinking water. **Water Resarch**. v.40, n.13, p.2572-2585, 2006.

SHONNARD D. R.; BELL, R. L. Benzene emissions from a contaminated air-dry soil with fluctuations of soil temperature or relative humidity. **Environment Science Technolgical**. v.27, n.13, p.2909-2913,1993.

SILVA, A. A.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA JR., R. S. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. Tópicos e manejos de plantas daninhas. Viçosa, p.198-248, 2007.

SILVA, C. L. Previsão ambiental da distribuição dos pesticidas aplicados na cultura do arroz. **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**. v.17, p.75-86, 2007.

SILVA, C. M. M. D. S.; FAY, E. F. Agrotóxicos e meio ambiente. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, p.400, 2004.

SILVA, O. C. Tecnologia de aplicação de fungicidas. In: CANTERI, M. G.; PRIA, M. D.; SILVA, O. C. (Eds.) Principais doenças fúngicas do feijoeiro. Ponta Grossa: UEPG, p.127-137, 1999.

SINGH, N.; KLOEPPEL, H. K.; LEIN, W. Movement of metolachlor and terbutylazine in core and packed soil columns. **Chemosphere**. v.47, n.4, p.409-415, 2002.

SOCIEDADE SUL BRASILEIRA DE ARROZ IRRIGADO - SOSBAI. Arroz irrigado: Recomendações técnicas da pesquisa para o Sul do Brasil. In: Reunião Técnica da Cultura do Arroz Irrigado. 28. Bento Gonçalves, 2010. **Anais...** Bento Gonçalves, p. 188, 2010.

SOMASUNDARAM, L.; COATS, J. R. Pesticide transformation products in the environment. In: SOMASUNDARAM, L.; COATS, J.R. Eds. Transformation Products. Fate and Significance in the Environment. Washington, DC: **American Chemical Society**. p.2-9, 1991.

SPADOTTO, C. A. Uso de agrotóxicos no Brasil e riscos ambientais. In: ALVAREZ, V. H.; FONTES, L. E. F.; FONTES, M. P. F. (Ed.). O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado. Viçosa: SBCS; UFV - Departamento de Solos. p.855-865, 1996.

SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F.; HORNSBY, A. G. Pesticide leaching potential assessment in multi-layered soils. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**. v.12, n.1, p.1-13, 2002.

SPARLING, D. W.; FELLERS, G. M.; MCCONNELL, L. L. Pesticides and amphibian population declines in California, USA. **Environment Toxicological Chemosphere**. v.20, n.7, p.1591-1595, 2001.

SPENCER, W. F.; CLIATH M. M. Pesticide volatilization as related to water loss from soil. *Journal of Environment Quality*, v.2, n.2, p.284-289, 1973.

SPENCER, W. F.; FARMER, W. J.; CLIATH, M. M. Pesticide volatilization. **Residues reviews**. v.49, p.1-47, 1973.

SPENCER, W. F.; FARMER, W. J., Assessment of the vapor behavior of toxic organic chemicals. In *Dynamics, Exposure, and Hazardous Assessments of Toxic Chemicals in the Environment*; Hague, R., Ed.; Ann Arbor Sci.: Ann Arbor, MI, p.143-161, 1980.

SPENCER, W. F.; CLIATH, M. M. Factor affecting vapor loss of trifluralin from soil. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**. v.22, n.6, p.987-991, 1974.

STOUGAARD, R. N.; SHEA, P. J.; MARTIN, A. R. Effect of soil type and pH on adsorption, mobility and efficacy of imazaquin and imazethapyr. **Weed Science**. v.36, n.1, p.67-73, 1990.

STRUGER, J.; CHAN, C. H. Occurrence and transport of herbicides in precipitation from the Canadian section of the Great Lakes Basin. Presented at the 17th **Annual...** SETAC Meeting, Washington, DC, November, p.17-21, 1996.

SUMNER, P. E.; SUMNER, S. A. Comparison of new drift reduction nozzles. **Saint Joseph: ASAE**. v.156, n.99, p.17, 1999.

TAPIERO, H., NGUYEN-BA, G., TEW, K. D. Estrogens and environmental estrogens. **Biomedicine and Pharmacotherapy**. v.56, n.3-4, p.36-44, 2002.

TAYLOR, A. W.; SPENCER, W. F. Volatilization and vapor transport processes. In *Pesticides in the Environment*; Cheng, H. H., Ed.; SSSA Book Series 2; Soil Science Society of America., p.213-270, 1990.

TAYLOR, A. W. The volatilization of pesticide residues. *Environmental Behaviour of Agrochemicals*. p.257- 306, 1995.

TENBROOK, P. L.; TJEERDEMA, R. S. Biotransformation of clomazone in rice (*Oryza sativa*) and early watergrass (*Echinochloa oryzoides*). **Pesticide Biochemistry and Physiology**. v.85, n.1, p.38-45, 2006.

THELEN, K. D.; KELLS, J. J.; PENNER, D. Comparison of application methods and tillage practices on volatilization of clomazone. **Weed Technology**. v.2, n.3, p.323-326, 1998.

Thomas MAURER. Entwicklung einer Messapparatur zur Erfassung flüchtiger organischer Stoffe in der Gasphase und Validierung des Messsystems durch Untersuchung des Volatilitätsverhaltens ausgewählter Pflanzenschutzmittel. Diss. Universität Kaiserslautern, Germany, 1995.

Thomas MÜLLER. Verflüchtigung von Pflanzenschutzmitteln von unbewachsenem Boden und Pflanzenoberflächen. Dissertation Universität Hohenheim, Germany, ISBN 3-86186-181-X, 1997.

TIMOSSI, P. C.; ALVES, P. L. C. A. Efeito da deriva de clomazone, aplicado isoladamente ou em mistura com ametryn, sobre características produtivas de laranja cv. 'Hamlin'. **Planta Daninha**. v.19, n.2, p.295-304, 2001.

VAN DER PAS, L. J. T.; LEISTRA, M; BOESTEN, J. J. T. I. Rate of transformation of atrazine and bentazone in water-saturated sandy subsoils. **Pesticides. Science**. v.53, n.3, p.223-232, 1998.

VAN DER WERF H. M. G. Evaluer l'impact des pesticides sur l'environnement, **Courrier de l'environnement de l'INRA**. v.6, n.31, p.1-15, 1997.

VAN PUL, W. A. J.; BIDLÉMAN, T. F.; BRORSTROM-LUNDÉN, E.; BUILTJES, P. J. H.; DUTCHAK, S.; DUYZER, J. H.; GRYNING, S.; JONES, K. C.; VAN DIJK, H. F. G.; VAN JAARVELD, J. H. A. Atmospheric transport and deposition of pesticides: an assessment of current knowledge. **Water, Air and Soil Pollution**. v.115, n.1-4, p.245-256, 1999.

VASILAKOGLU, I. B.; ELEFTHEROHORINOS, I. G. Activity, adsorption, mobility, efficacy, and persistence of alachlor as influenced by formulation. **Weed Science**. v.45, n.4, p.579-585, 1997.

VELINI, E. D. Avaliação da seletividade da mistura de oxyfluorfen e ametryne, aplicada em pré ou pós-emergência, a dez variedades de cana-deaçúcar (cana planta). **Planta Daninha**. v.18, n.1, p.123-134, 2000.

VENCILL, W. K. (Ed). Herbicides Handbook. 8 Ed. Lawrence, KS. **Weed Science Society of America**. 2002.

VERNETTI Jr., F. J. et al. Efeito de herbicidas no estabelecimento inicial da cultura do arroz irrigado, em sistema pré-germinado: clomazone. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, 2.; REUNIÃO DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO, 24., 2001, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: IRGA, p.490-493, 2001.

VIDAL, R. A. Herbicidas: mecanismos de ação e resistência de plantas. Porto Alegre: Edição dos autores, p.165, 1997.

VILA, S. C. C.; MARCHEZAN, E.; AVILA, L. A.; MASSONI, P. F. S.; TELO, G. M.; MACHADO, S. L. O.; CAMARGO, E. R. Arroz tolerante a imidazolinonas: controle do arroz-vermelho, fluxo gênico e efeito residual do herbicida em culturas sucessoras não-tolerantes. **Planta Daninha**. v.24, n.4, p.761-768, 2006.

WAGNER, R.; KOGAN, M.; PARADA, A. M. Phytotoxic activity of root absorbed glyphosate in corn seedlings (*Zea mays* L.). **Weed Biology Management**. v.3, n.4, p.228-232, 2003.

WATANABE, H.; KAKEGAWA, Y.; VU, S. H. Evaluation of the management practice for controlling herbicide runoff from paddy fields using intermittent and spillover-irrigation schemes. **Paddy Water Environment**. v.4, n.1, p.21-28, 2006.

WAUCHOPE, R. D.; GLAZE, N. C.; DOWLER, C. C. Mobility and efficiency of controlled release formulations of atrazine. **Weed Science Society of America**. v. 30, n.3, p.212-216, 1990.

WAUCHOPE, R. D.; BUTTLER, T. M.; HORNSBY, A. G.; AUGUSTIJN-BECKERS, P. M.; BURT, J. P. The SCS/ ARS/ CES pesticides properties database for environmental decision-making. **Reviews Environmental Contamination and Toxicology**. v.123, n.1, p.1-155, 1992.

WAYMANN, B.; RÜDEL, H. Influence of air velocity, application dose, and test area size on the volatilization of lindane. **Int. Journal of Environmental Analytical Chemistry**. v.58, n.1-4, p.371-378, 1995.

WEBER, J. B. Interaction of organic pesticides with particulate matter in aquatic and soil systems. **Advances in Chemistry**. v.111, n.4, p.55-120, 1972.

WEBSTER, E. P.; BALDWIN, F. L.; DILLON, T. L. The potential for clomazone use in rice (*Oryza sativa*). **Weed Technology**. v.13, n.2, p.390-393, 1999.

WOLFE, N. L.; MINGELGRIN, U.; MILLER, G. C. Abiotic transformations in water, sediments, and soil. In: CHENG, H.H.. ed. Pesticides in the soil environment: Processes, impacts, and modeling. 2 ed. Madison. **Soil Science Society of America**. p.103-168, 1990.

WORTHING, C. R.; HANCE, R. H. Clomazone. In: The pesticide manual. Ed.9 Farnham: The British Crop Protection Council, p.1781, 1991.

YATES, S. R. Determining off-site concentrations of volatile pesticides using the trajectory-simulation model. **Journal of Environmental Quality**. v. 22, n.3, p.481-486, 1993.

YARON, B. General principles of pesticides movement to groundwater. **Agriculture, Ecosystems & Environment**. v.26, n.3-4, p. 275-297, 1989.

YING, G.; KOOKANA, R. S.; RU, Y.J. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. **Environment International**. v.28, n.6, p.545-551, 2002.

YUN, M. S. Cytochrome P-450 monooxygenase activity in herbicide-resistant and susceptible late watergrass (*Echinochloa phyllopogon*). **Pesticide Biochemistry and Physiology**. v.83, n.2, p.107-114, 2005.

ZANELLA, E. G. P.; MACHADO, S.L.O.; GONÇALVES, F.F.; MARCHEZAN, E. Monitoring of the herbicide clomazone in environmental water samples by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection. **Chromatographia**. v.55, n.9-10, p.573-577, 2002.

ZIMDAHL, R. L. Fundamentals of weed science. San Diego: Academic Press, p.586, 1999.

VITA

Fábio Schreiber é filho de Valdemar Schreiber e Lurdes Schreiber, nasceu em 21 de dezembro de 1983, no município de Santo Augusto, Rio Grande do Sul. No ano de 2002 ingressou no curso de Agronomia pela Universidade Federal de Santa Maria, onde recebeu o título de Engenheiro Agrônomo em 2007. Durante a graduação foi aluno estagiário e bolsista no Laboratório de Fitotecnia. Em 2010, iniciou o curso de mestrado no Programa de Pós-Graduação em Fitossanidade da Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, em Pelotas/RS.