

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS DE BOTUCATU

**COMPORTAMENTO DO HERBICIDA PROPANIL EM CULTURA DE
ARROZ IRRIGADO**

AMANDA CRISTOBAL RIOS

Dissertação apresentada à Faculdade de
Ciências Agronômicas da UNESP - Campus de
Botucatu, para obtenção do título de Mestre em
Agronomia (Proteção de Plantas)

BOTUCATU-SP

Fevereiro - 2008

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS DE BOTUCATU

**COMPORTAMENTO DO HERBICIDA PROPANIL EM CULTURA DE
ARROZ IRRIGADO**

AMANDA CRISTOBAL RIOS

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Luchini

Dissertação apresentada à Faculdade de
Ciências Agronômicas da UNESP - Campus de
Botucatu, para obtenção do título de Mestre em
Agronomia (Proteção de Plantas)

BOTUCATU-SP

Fevereiro - 2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO TÉCNICA DE AQUISIÇÃO E TRATAMENTO DA INFORMAÇÃO - SERVIÇO TÉCNICO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - UNESP - FCA RAGEADO - BOTUCATU (SP)

Rios, Amanda Cristobal, 1979-
R586c Comportamento do herbicida propanil em cultura de arroz irrigado / Amanda Cristobal Rios. - Botucatu :[s.n.],2008. v, 94 f.: il., gráfs, tabs.

Dissertação (Mestrado) -Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas , Botucatu, 2008

Orientador: Luiz Carlos Luchini

Inclui bibliografia.

1. Herbicidas. 2. Degradação ambiental. 3. Arroz - Irrigação. 4. Solos. I. Luchini, Luiz Carlos. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (Campus de Botucatu). Faculdade de Ciências Agrônômicas. IV. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS DE BOTUCATU

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

**TÍTULO: "COMPORTAMENTO DO HERBICIDA PROPANIL EM CULTURA
DE ARROZ IRRIGADO"**

ALUNA: AMANDA CRISTOBAL RIOS

ORIENTADOR: DR. LUIZ CARLOS LUCHINI

Aprovado pela Comissão Examinadora



DR. LUIZ CARLOS LUCHINI



DR. CLAUDIO APARECIDO SPADOTTO



DRª SOLANGE PAPINI

Data da Realização: 27 de fevereiro de 2008.

Dedico

Aos meus pais por todo amor e por me mostrarem o valor do estudo e não medirem esforços para me oferecer sempre o melhor.

A minha irmã pelo incentivo, amor e carinho.

Ofereço

*A Fausto Antonio de
Azevedo pela amizade sincera e
contribuição imprescindível nesse
trabalho.*

*Cada um que passa em nossa vida,
passa sozinho, pois cada pessoa é única
e nenhuma substitui outra.*

*Cada um que passa em nossa vida,
passa sozinho, mas não vai só
nem nos deixa sós.*

*Leva um pouco de nós mesmos,
deixa um pouco de si mesmo.*

*Há os que levam muito,
mas há os que não levam nada.*

*Essa é a maior responsabilidade de nossa vida,
e a prova de que duas almas
não se encontram ao acaso.*

(Antoine de Saint-Exupéry)

AGRADECIMENTOS

- Ao professor Luiz Carlos Luchini pela grande amizade, confiança, orientação e conselhos.
- À Faculdade de Ciências Agronômicas e seus funcionários.
- Ao Instituto Biológico de São Paulo e seus funcionários.
- A CAPES pelo apoio financeiro.
- A minhas pupilas e amigas Sara Rocha Moreira e Thielen Grilli Torres.
- Aos amigos do Laboratório de Ecologia de Agroquímicos pelo convívio agradável e pelas amizades.
- Ao professor Wilson Badiali Crocomo pela amizade, ensinamentos, compreensão e ajuda.
- Ao professor Carlos Wilcken pela compreensão e ajuda.
- Aos funcionários da Fazenda Experimental Lageado.
- À empresa RSA Indústria de Insumos Agrícolas Ltda. pela parceria com o estudo do fertilizante Bacsol.
- Ao Instituto de Pesca de São Paulo pelo fornecimento dos alevinos.
- Aos alunos do Laboratório de Matologia da FCA.
- Aos amigos Érica Nakai, Fabriciano Pinheiro, Julian Shorto, Moysés Chasin, Tâmara e Jack Piontkowsky, e Thaís Mitre Vampré pela participação direta neste trabalho.
- Aos amigos de São Paulo por suprirem a ausência de minha família, pelo apoio e companheirismo todos esses anos. Sem vocês não conseguiria permanecer aqui.
- Aos amigos da Bahia pelo apoio, mesmo que distante, em especial as amigas-irmãs Carolina Almeida e Clarissa Mota Carvalho.
- Enfim, a todos que de algum modo e em algum momento passaram pela minha vida e ajudaram de alguma forma, meus agradecimentos!

SUMÁRIO

	Página
1. RESUMO _____	1
2. SUMMARY _____	3
3. INTRODUÇÃO _____	5
4. REVISÃO DE LITERATURA _____	7
4.1 Cultura de arroz _____	7
4.2 Controle químico _____	9
4.2.1 Herbicida propanil _____	10
4.2.2 Herbicida clomazone _____	14
4.3 Dinâmica do agrotóxico no meio ambiente _____	18
4.4 Piscicultura com agrotóxicos _____	26
5. MATERIAL E MÉTODOS _____	29
5.1 Teste de recuperação da extração de propanil e clomazone em solo _____	30
5.2 Teste de recuperação da extração de propanil e clomazone em água _____	31
5.3 Ensaio de mineralização de ¹⁴ C-propanil _____	32
5.4 Ensaio de mineralização de ¹⁴ C-propanil mais clomazone _____	34
5.5 Ensaio de volatilização de ¹⁴ C-propanil _____	35
5.6 Ensaio de mineralização de ¹⁴ C-propanil sob ação do fertilizante Bacsol [®] _____	37
5.7 Ensaio com ¹⁴ C-propanil em peixes em microcosmo _____	38
5.7.1 Teste de recuperação de ¹⁴ C-propanil em peixes _____	38
5.7.2 Teste de sobrevivência e contaminação de peixes _____	39
5.7.3 Ensaio com ¹⁴ C-propanil em um sistema de microcosmo _____	39
5.8 Metodologia estatística _____	40
6. RESULTADOS _____	41
6.1 Testes de recuperação da extração de propanil e clomazone em solo e em água _____	41
6.2 Ensaio de mineralização _____	44
6.2.1 Ensaio de mineralização de ¹⁴ C-propanil _____	44
6.2.2 Ensaio de mineralização de ¹⁴ C-propanil mais clomazone _____	46
6.3 Comparação da mineralização nos ensaios realizados com ¹⁴ C-propanil e ¹⁴ C-propanil mais clomazone _____	48
6.3.1 Na dose mínima agrônômica [1] _____	48
6.3.2 Na dose [2] correspondente a dez vezes a dose mínima agrônômica _____	50
6.4 Quantificação de radiocarbono extraído do solo nos ensaios realizados com ¹⁴ C-propanil e ¹⁴ C-propanil mais clomazone _____	52
6.4.1 Radiocarbono extraído do solo com ¹⁴ C-propanil _____	52
6.4.2 Radiocarbono extraído do solo com ¹⁴ C-propanil mais clomazone _____	54
6.4.3 Análise cromatográfica qualitativa do extrato de solo dos testes de mineralização _____	56
6.5 Quantificação de radiocarbono na forma de resíduo-ligado ao solo nos ensaios realizados com ¹⁴ C-propanil e ¹⁴ C-propanil mais clomazone _____	59
6.5.1 Radiocarbono resíduo-ligado recuperado do solo com ¹⁴ C-propanil _____	59
6.5.2 Radiocarbono resíduo-ligado recuperado do solo com ¹⁴ C-propanil mais clomazone _____	61

SUMÁRIO

	Página
6.6 Ensaio de volatilização de ^{14}C -propanil _____	62
6.7 Ensaio de mineralização de ^{14}C -propanil sob ação do fertilizante Bacsol [®] _____	63
6.8 Balanço final da radioatividade recuperada _____	65
6.9 Ensaio com ^{14}C -propanil em peixes em microcosmo _____	69
6.9.1 Resultado dos testes de recuperação de ^{14}C -propanil em peixes _____	69
6.9.2 Resultado do teste de sobrevivência e contaminação de peixes _____	69
6.9.3 Resultado do ensaio com ^{14}C -propanil em um sistema de microcosmo _____	70
7. DISCUSSÃO _____	71
7.1 Testes de recuperação da extração de propanil e clomazone em solo e em água _____	71
7.2 Ensaio de mineralização _____	72
7.2.1 Ensaio de mineralização de ^{14}C -propanil _____	72
7.2.2 Ensaio de mineralização de ^{14}C -propanil mais clomazone _____	74
7.3 Comparação da mineralização nos ensaios realizados com ^{14}C -propanil e ^{14}C -propanil mais clomazone _____	74
7.4 Quantificação de radiocarbono extraído do solo nos ensaios realizados com ^{14}C -propanil e ^{14}C -propanil mais clomazone _____	76
7.4.1 Análise cromatográfica qualitativa do extrato de solo dos testes de mineralização _____	77
7.5 Quantificação de radiocarbono na forma de resíduo-ligado ao solo nos ensaios realizados com ^{14}C -propanil e ^{14}C -propanil mais clomazone _____	78
7.6 Ensaio de volatilização de ^{14}C -propanil _____	79
7.7 Ensaio de mineralização de ^{14}C -propanil sob ação do fertilizante Bacsol [®] _____	79
7.8 Balanço final da radioatividade recuperada _____	81
7.9 Ensaio com ^{14}C -propanil em peixes em microcosmo _____	81
7.9.1 Resultado dos testes de recuperação de ^{14}C -propanil em peixes _____	81
7.9.2 Resultado do teste de sobrevivência e contaminação de peixes _____	81
7.9.3 Resultado do ensaio com ^{14}C -propanil em um sistema de microcosmo _____	82
8. CONCLUSÕES _____	83
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____	84
APÊNDICE 1 _____	92
APÊNDICE 2 _____	93
APÊNDICE 3 _____	94

LISTA DE TABELAS

Tabela		Página
1	Resultados dos testes de recuperação da extração dos herbicidas propanil e clomazone em 50 g de solo nas concentrações de 23,36 $\mu\text{g.g}^{-1}$ propanil + 4,73 $\mu\text{g.g}^{-1}$ clomazone _____	41
2	Resultados dos testes de recuperação da extração dos herbicidas propanil e clomazone em 50 g de solo nas concentrações de 11,80 $\mu\text{g.g}^{-1}$ propanil + 2,63 $\mu\text{g.g}^{-1}$ clomazone _____	42
3	Resultados dos testes de recuperação da extração dos herbicidas propanil e clomazone em 50 g de solo nas concentrações de 4,72 $\mu\text{g.g}^{-1}$ propanil + 0,47 $\mu\text{g.g}^{-1}$ clomazone _____	42
4	Resultados dos testes de recuperação da extração dos herbicidas propanil e clomazone em 500 mL de água nas concentrações de 2,90 $\mu\text{g.L}^{-1}$ propanil + 3,23 $\mu\text{g.L}^{-1}$ clomazone _____	43
5	Resultados dos testes de recuperação da extração dos herbicidas propanil e clomazone em 500 mL de água nas concentrações de 5,91 $\mu\text{g.L}^{-1}$ propanil + 6,57 $\mu\text{g.L}^{-1}$ clomazone _____	43
6	Porcentagens médias de radiocarbono recuperado e o balanço final de radioatividade no experimento de mineralização do herbicida ^{14}C -propanil _____	65
7	Porcentagens médias de radiocarbono recuperado e o balanço final de radioatividade no experimento de mineralização do herbicida ^{14}C -propanil mais clomazone _____	66
8	Porcentagens médias de radiocarbono recuperado e o balanço final de radioatividade no experimento de mineralização do herbicida ^{14}C -propanil com o fertilizante Bacsol [®] _____	67
9	Porcentagens médias de radiocarbono recuperado e o balanço final de radioatividade no experimento de volatilização do herbicida ^{14}C -propanil _____	68
10	Porcentagens médias de ^{14}C -propanil recuperado nas duas espécies de peixes ____	69
11	Porcentagens médias de ^{14}C -propanil recuperado por grama de peixe _____	69
12	Porcentagens médias de ^{14}C -propanil recuperado do sistema microcosmo ____	70

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Esquema da fotodegradação do herbicida propanil em solução aquosa _____	11
2	Esquema da degradação do herbicida propanil em solo _____	13
3	Vias de dissipação de agrotóxicos no agroecossistema _____	20
4	Fatores que influenciam o destino do agrotóxico no solo _____	23
5	Esquema do frasco biométrico _____	33
6	Sistema fechado para coleta de ¹⁴ C-compostos voláteis _____	36
7	Representação esquemática do microcosmo com arroz e peixes _____	40
8	Porcentagens médias de ¹⁴ CO ₂ recuperado na dose [1] de propanil, nas umidades 60% e 100% da Capacidade Máxima de Retenção de Água (CMRA) _____	44
9	Porcentagens médias de ¹⁴ CO ₂ recuperado na dose [2] de propanil, nas umidades 60% e 100% da CMRA _____	45
10	Porcentagens médias de ¹⁴ CO ₂ recuperado na dose [1] de propanil mais clomazone, nas umidades 60% e 100% da CMRA _____	46
11	Porcentagens médias de ¹⁴ CO ₂ recuperado na dose [2] de propanil mais clomazone, nas umidades 60% e 100% da CMRA _____	47
12	Porcentagens médias de ¹⁴ CO ₂ recuperado nas doses [1] de propanil e de propanil mais clomazone, na umidade 60% da CMRA _____	48
13	Porcentagens médias de ¹⁴ CO ₂ recuperado nas doses [1] de propanil e de propanil mais clomazone, na umidade 100% da CMRA _____	49
14	Porcentagens médias de ¹⁴ CO ₂ recuperado nas doses [2] de propanil e de propanil mais clomazone, na umidade 60% da CMRA _____	50
15	Porcentagens médias de ¹⁴ CO ₂ recuperado nas doses [2] de propanil e de propanil mais clomazone, na umidade 100% da CMRA _____	51
16	Porcentagens médias de radiocarbono recuperado pela extração do solo por Soxhlet, na dose [1] de propanil, nas umidades 60% e 100% da CMRA _____	52
17	Porcentagens médias de radiocarbono recuperado pela extração do solo por Soxhlet, na dose [2] de propanil, nas umidades 60% e 100% da CMRA _____	53
18	Porcentagens médias de radiocarbono recuperado pela extração do solo por Soxhlet, na dose [1] de propanil mais clomazone, nas umidades 60% e 100% da CMRA _____	54
19	Porcentagens médias de radiocarbono recuperado pela extração do solo por Soxhlet, na dose [2] de propanil mais clomazone, nas umidades 60% e 100% da CMRA _____	55
20	Cromatograma e relatório com tempos de retenção dos padrões de propanil, DCA e clomazone _____	56

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
21	Cromatograma e relatório com tempos de retenção do extrato do solo obtido por Soxhlet no tempo inicial _____	57
22	Cromatograma e relatório com tempos de retenção do extrato do solo obtido por Soxhlet no tempo 28 dias após aplicação dos herbicidas _____	58
23	Porcentagens médias de ^{14}C resíduo-ligado recuperado por meio da queima do solo pós-extração na dose [1] de propanil, nas umidades 60% e 100% da CMRA _____	59
24	Porcentagens médias de ^{14}C resíduo-ligado recuperado por meio da queima do solo pós-extração na dose [2] de propanil, nas umidades 60% e 100% da CMRA _____	60
25	Porcentagens médias de ^{14}C resíduo-ligado recuperado por meio da queima do solo pós-extração na dose [1] de propanil mais clomazone, nas umidades 60% e 100% da CMRA _____	61
26	Porcentagens médias de ^{14}C resíduo-ligado recuperado por meio da queima do solo pós-extração na dose [2] de propanil mais clomazone, nas umidades 60% e 100% da CMRA _____	62
27	Porcentagens médias de $^{14}\text{CO}_2$ recuperado na dose [2] de propanil e na dose [2] de propanil mais doses [A] e [B] de fertilizante Bacsol [®] , na umidade 60% da CMRA _	63
28	Porcentagens médias de $^{14}\text{CO}_2$ recuperado na dose [2] de propanil e na dose [2] de propanil mais doses [A] e [B] de fertilizante Bacsol [®] , na umidade 100% da CMRA _	64

1. RESUMO

O arroz tem um grande valor econômico, pois está presente na alimentação de vários povos no mundo. O sistema de cultivo desse grão por inundação corresponde a mais da metade de sua produção mundial. Entretanto, esse método oferece um habitat propício para o surgimento de plantas daninhas, as quais competem com a cultura e provocam queda no rendimento da lavoura. O uso de herbicidas no combate dessas plantas daninhas é muito utilizado devido à sua praticidade e eficiência, porém podem contaminar áreas distantes, águas superficiais e subterrâneas, ou mesmo permanecer, no solo, adsorvidos ou na forma de resíduo-ligado. Além disso, podem ser tóxicos para organismos aquáticos e bioconcentrarem na cadeia alimentar. Para entender melhor esse comportamento, avaliou-se neste trabalho a mineralização do herbicida ^{14}C -propanil aplicado sozinho e, comparado com a aplicação conjunta com outro herbicida muito utilizado na rizicultura, o clomazone. Também foi avaliada a influência de um fertilizante orgânico mineral classe A na mineralização do herbicida ^{14}C -propanil. Em um sistema microcosmo, avaliou-se a presença do herbicida propanil em tilápias e carpas por um período de 30 dias. As doses aplicadas nos ensaios de mineralização foram equivalentes a $2,88 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ para a dose mínima agrônômica (dose [1]) e $28,8 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ para dez vezes esse valor (dose [2]), para o herbicida propanil, e $0,25 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ na dose [1] e $2,5 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ na dose [2] para o clomazone. Para o fertilizante, as doses aplicadas corresponderam a dose recomendada de campo (dose [A]) de $1 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ aplicado no plantio, para cultura de grãos, e duas vezes esse valor (dose [B]). A coleta do $^{14}\text{CO}_2$ proveniente da

mineralização do propanil radiomarcado foi realizada nos intervalos de 1, 3, 5, 7, 14, 21, 28, 35, 42, 49, 56 e 60 dias e quantificado por espectrometria de cintilação em líquido (ECL). As extrações de solo e a combustão do mesmo foram realizadas nos intervalos de tempo de 0, 7, 14, 28 e 60 dias, seguidas de quantificação dos ^{14}C -resíduos por cromatografia líquida de alta performance (CLAE) e por ECL. A mineralização do herbicida propanil em solo que recebeu a aplicação de ^{14}C -propanil e ^{14}C -propanil mais clomazone foi influenciada pelo conteúdo de água no solo e pelas doses dos herbicidas utilizadas nos experimentos de 60 dias. A presença do herbicida clomazone concomitantemente ao propanil acelerou a mineralização desse último em ambas as doses e umidades estudadas, sendo maior na dose mais elevada dos herbicidas aplicados nos experimentos de 60 dias. A utilização do fertilizante orgânico mineral Bacsol[®] aumentou a mineralização do ^{14}C -propanil em ambas as umidades do solo. No estudo em microcosmo, após 30 dias da aplicação do herbicida radiomarcado, observou-se uma pequena quantia de ^{14}C -resíduo presente nos peixes, sendo quase a totalidade distribuída entre a água e o solo do sistema.

BEHAVIOUR OF HERBICIDE PROPANIL IN RICE FLOODED CROP

Botucatu, 2008. 94p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/ Proteção de Plantas) –
Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.

Author: AMANDA CRISTOBAL RIOS

Adviser: LUIZ CARLOS LUCHINI

SUMMARY

Rice has a considerable economic value because it is part of food habits of several countries in the world. More than half of the world rice's production uses flooded soils as a method of production. However, this method creates the perfect environment for the development of weeds, which compete with the rice culture causing damage in the rice production. To control weeds, farmers use herbicides due to their efficiency and practical use. On the other hand, the irrigation method increases the possibility of contamination by these toxics affecting distant areas, including surface water and groundwater, they can also stay in the soil absorbed or as bound residues. Moreover, they can be dangerous for aquatic organisms and bioconcentrate on the food chain. To have a better understanding of herbicides use consequences, this research evaluated the mineralization of the herbicide ^{14}C -propanil when applied alone and together with another herbicide very commonly used in rice crop fields, the clomazone. The influence of an organomineral class A fertilizer, on the mineralization of the herbicide ^{14}C -propanil, was also analyzed. In a microcosmic system, the presence of the herbicide propanil in tilapias and common carps was observed for 30 days. The doses applied in the mineralization tests was equivalent to $2,88 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ to the minimum agronomic dose (dose [1]) and $28,8 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ to ten times this amount (dose [2]) to the propanil herbicide and $0,25 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ on the dose [1] and $2,5 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ on the dose [2] to the clomazone. To the fertilizer, the doses applied correspond to the recommended dose to field (dose [A]), $1 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ applied on the plantation and cultivation of the grains, and twice times this value (dose [B]). The collect of $^{14}\text{CO}_2$ due to mineralization of propanil occurred at 1, 3, 5, 7, 14, 28, 35, 42, 49, 56 e 60 days after herbicide application, followed by quantification using liquid scintillation

counting (LSC). Both, the soil extraction and combustion occurred after periods of 0, 7, 14, 28 e 60 days after herbicide application, followed by ^{14}C quantification using high-performance liquid chromatography (HPLC) and LSC. The propanil mineralization in soil that received ^{14}C -propanil and ^{14}C -propanil with clomazone applications was influenced by the amount of water in the soil and by the herbicides doses used in the 60-day tests. The presence of clomazone herbicide accelerates the propanil mineralization in both doses and both moistures; this effect was maximized in 60-day tests with the higher herbicides doses. The utilization of organomineral fertilizer Bacsol[®] increases the propanil mineralization in both soil moistures. After 30 days, the ^{14}C -residue was almost totally distributed between the water and the soil of the microcosm and only a small portion was observed in the fish.

Keywords: Herbicides, mineralization, rice.

3 INTRODUÇÃO

O arroz é o principal alimento para a maioria da população mundial, constituindo-se juntamente com o trigo e o milho, nos cereais mais produzidos no mundo. O método de cultivo de arroz mais significativo nessa produção é o irrigado, podendo ser muito prejudicial ao meio ambiente.

Esse sistema de cultivo mostra-se muito propício à infestação da lavoura por plantas daninhas, as quais competem com arroz por nutrientes, umidade, luz solar e espaço. Algumas germinam apenas em solo inundado, umas em solo seco e outras em ambas as quantidades de umidade, por isso o controle das plantas daninhas tem que ser efetivo.

Propanil e clomazone estão entre os três principais herbicidas utilizados na rizicultura, no Brasil. O propanil (3',4'-dicloropropionanilida) é um herbicida seletivo de contato e pós-emergente, derivado das cloroanilidas, que causa clorose seguida de necrose nas folhas das gramíneas anuais e de algumas ervas anuais de folha larga suscetíveis. O clomazone (2-(2-clorobenzil)-4,4-dimetil-1,2-oxazolidin-3-ona) é um herbicida do grupo das isoxazolidinonas, que controla gramíneas anuais e perenes e algumas ervas anuais de folha larga, utilizado em pré ou pós-emergência inibindo a produção de carotenóides.

Os agrotóxicos podem desaparecer da área alvo por degradação ou dispersão. Eles podem ser carreados ou lixiviados para águas superficiais e subterrâneas, absorvidos por plantas ou animais, volatilizar-se ou permanecer adsorvidos às moléculas do solo, onde podem também sofrer degradação química, física ou biológica.

A degradação microbiológica é a quebra do agrotóxico por microrganismos capazes de utilizá-lo como fonte de alimento, podendo ser mineralizado, ou seja, totalmente degradado gerando gás carbônico e água. Em alguns casos, os produtos intermediários de degradação podem ser até mais tóxicos que os produtos originais.

A dinâmica dos agrotóxicos no ambiente é muito complexo, ocorre em diferentes compartimentos e, em alguns casos, não se restringem apenas a áreas muito próximas, mas também podem envolver transporte para longas distâncias e contaminação prejudicial de organismos não-alvo.

Os peixes são funcionais indicadores de poluição ambiental, pois estão expostos aos agrotóxicos. Conseqüentemente, há necessidade de incluí-los em sistemas de monitoramento já que são artigos de alimentação, avaliando-se principalmente a concentração e metabolismo em seu organismo.

Devido à alta complexidade dos processos ambientais, o estudo de impacto ambiental do uso de agrotóxicos é também extremamente complexo, pois os ecossistemas estão sujeitos a grande variabilidade no espaço e no tempo. Daí a importância de compreender a dissipação e a degradação destes produtos químicos e suas relações com as condições ambientais.

Sendo assim, este trabalho objetivou avaliar o comportamento do herbicida propanil isoladamente, sob a ação do herbicida clomazone e de um fertilizante organo mineral, em cultura de arroz irrigado. Avaliou-se também o comportamento do propanil em um sistema microcosmo de rizipiscicultura, quantificando o herbicida nos peixes e seus diferentes destinos no sistema.

4 REVISÃO DE LITERATURA

4.1 Cultura de arroz

O arroz é um dos mais importantes grãos em termo de valor econômico. É considerado o cultivo alimentar de maior importância em muitos países em desenvolvimento, principalmente na Ásia, onde aproximadamente 90% de todo o arroz do mundo é cultivado e consumido. A América Latina ocupa o segundo lugar em produção e o terceiro em consumo, sendo o Brasil o maior produtor fora do continente asiático (ALONÇO et al., 2005), com um cultivo anual de 1,3 milhão de hectares com arroz irrigado (PRIMEL et al., 2005), sendo 9.272 hectares no Estado de São Paulo (IEA/CATI, 2008).

Existem três tipos principais de ecossistemas de arroz: terras altas, várzeas úmidas e irrigado por inundação. Sendo este último o sistema mais expressivo, representando 80% da produção mundial de arroz. No Brasil, o ecossistema de arroz irrigado é responsável por, aproximadamente, 60% da produção nacional (BARRIGOSSI; LANNA; FERREIRA, 2004).

A água utilizada nas lavouras é oriunda de rios, riachos, lagoas, barragens e açudes e, conduzida para as lavouras por gravidade ou por bombeamento. Sua importância está relacionada ao seu uso para o preparo do solo no sistema pré-germinado, ao suprimento da necessidade de água da planta de arroz, controle de plantas daninhas, doenças e de alguns insetos-praga e aumento da disponibilidade de nutrientes (CTAR, 2003).

O volume de água requerido pelo arroz irrigado representa a soma de água necessária para atender às demandas decorrentes da saturação do solo, formação da lâmina de água, evapotranspiração e para repor as perdas por infiltração lateral e por percolação (ALONÇO et al., 2005). A quantidade de água necessária varia com o método de irrigação e depende, principalmente, das condições climáticas, das características e propriedades do solo, do ciclo da cultivar, da profundidade do lençol freático e dos manejos do solo, da cultura e da água.

Devido aos processos naturais de movimento das águas superficiais, resíduos agroquímicos podem contaminar mananciais à jusante da lavoura via água da chuva ou drenagem, ainda que a concentração de herbicidas na água seja, em geral, baixa (MACHADO et al., 2001).

Atualmente, recomenda-se o início do alagamento para o arroz irrigado aos 30 dias após a emergência para cultivares de ciclo precoce e 40 dias para cultivares de ciclo médio (IRGA, 2008). Entretanto, existe a possibilidade de antecipar a entrada de água para favorecer o controle de plantas daninhas, influenciando a composição da solução do solo (ALONÇO et al., 2005). O atraso no início da irrigação da cultura do arroz, além de reduzir o rendimento de grãos, pode aumentar de 3% para 40% a população de plantas de arroz-vermelho, devido à maior disponibilidade de oxigênio para a germinação das sementes de espécies infestantes (NOLDIN, 1988 apud CONCENÇO et al., 2006).

A altura da lâmina de água deve variar entre 7,5 e 10 cm. Na fase reprodutiva das plantas de arroz, independentemente do sistema de cultivo, a altura da lâmina de água pode ser elevada até 15 cm, por um período de 15 a 20 dias, em regiões onde possam ocorrer temperaturas abaixo de 15° C, agindo a água como um termorregulador (ALONÇO et al., 2005). Lâminas de água mais profundas reduzem o perfilhamento, predisõem as plantas ao acamamento, aumentam as perdas por evaporação e percolação, embora sejam mais eficientes no controle de plantas daninhas (SANTOS et al., 2002).

O arroz irrigado é completamente dependente da radiação solar e da temperatura ambiente, os quais são os maiores responsáveis na variabilidade de crescimento e desenvolvimento da cultura. A faixa ideal para a germinação do arroz situa-se entre 20° e 35° C, de 30° a 33° C para a floração e de 20° a 25° C para a maturação da planta (ALONÇO et al., 2005).

4.2 Controle químico

Os agrotóxicos são substâncias químicas especiais, pois são adicionados intencionalmente ao ambiente para destruir ou controlar as pragas que representam grande problema à agropecuária tradicional e para a saúde pública.

As plantas indesejáveis são responsáveis por reduções significativas no rendimento da lavoura de arroz irrigado. Além de aumentarem o custo de produção diretamente, elevam a umidade dos grãos na colheita e reduzem o rendimento classificatório dos mesmos, bem como são hospedeiras de doenças e pragas (PÍFFERO, 2007). Na ausência de controle de plantas daninhas, a redução na produtividade de grãos da cultura do arroz pode alcançar de 80 a 90% (ANDRES & MACHADO, 2004).

No momento do estabelecimento da lavoura é onde há maior competição com a cultura por parte das plantas daninhas, que se aproveitam do fertilizante e da luz assim como do CO₂. Entretanto, uma maior ou menor infestação está diretamente ligada ao sistema de plantio e ao controle satisfatório nos anos anteriores (PÍFFERO, 2007).

O uso de herbicidas na cultura de arroz irrigado, no Brasil, teve seu início na década de 40, com o descobrimento dos herbicidas organo-sintéticos do grupo 2,4-D, seguido dos inibidores de fotossíntese (PÍFFERO, 2007).

Em 2000, o consumo de herbicidas no Brasil foi de 174 mil toneladas de produtos formulados, que representa mais de 81 mil toneladas de ingrediente-ativo (i.a.) e uma média por unidade de área cultivada de 3,8 kg p.c./ha. O consumo desses produtos difere nas várias regiões do país, onde se misturam atividades agrícolas intensivas e tradicionais. As regiões sul, centro-oeste e sudeste concentram o maior uso de herbicidas com 38,9%, 29,9% e 22,8%, respectivamente. Enquanto que a região nordeste consome 6,3% e a região norte, 2% (SPADOTTO, 2002a).

O controle químico pelo emprego de herbicidas tem sido um dos métodos mais utilizados para combater plantas daninhas na cultura do arroz, devido à maior praticidade e à grande eficiência (SANTOS et al., 2002). As culturas agrícolas nas quais mais se utiliza esses produtos são: soja (39,8%), milho (23,5%), cana-de-açúcar (12,9%), café (4,4%) e arroz irrigado (3,7%) (SPADOTTO, 2002a).

O sistema de cultivo de arroz irrigado propicia um habitat especial para a infestação de plantas daninhas. Durante alguns meses da estação quente do ano, além da temperatura e luminosidade adequadas ao crescimento vegetal, somam-se os efeitos da umidade do solo e da adição de nutrientes. Em níveis satisfatórios dos recursos do ambiente, o estabelecimento e o crescimento de plantas daninhas são muito favorecidos (FLECK, 2000).

A escolha do herbicida considera as espécies infestantes na área, que variam de uma região para outra e também nos diferentes sistemas de implantação da lavoura; da época em que se pretende fazer as aplicações; das características físico-químicas do solo o tipo de preparo de solo; da disponibilidade do produto no mercado e do custo (SANTOS et al., 2002).

4.2.1 Herbicida Propanil

O propanil está entre os 10 herbicidas mais utilizados nas regiões de rizicultura do mundo (BARCELÓ & HENNION, 1997) e, dentre os registrados para arroz no Brasil, encontra-se entre os três mais usados, juntamente com clomazone e quinclorac (MARCHESAN et al., 2007).

O propanil (3',4'-dicloropropionanilida) é um herbicida seletivo de contato e pós-emergente, derivado das cloroanilidas, que interfere na fotossíntese e síntese dos ácidos nucléicos e proteínas, causando clorose seguida de necrose nas folhas das espécies suscetíveis. Seu ingrediente ativo é registrado no Brasil para arroz de sequeiro e irrigado e, controla gramíneas anuais, preferivelmente com crescimento de até o 1º perfilho, e algumas ervas anuais de folha larga no início do desenvolvimento com 2 a 4 folhas (RODRIGUES & ALMEIDA, 1995).

Em arroz irrigado, aplica-se com as quadras sem água, para que haja bom contato do produto com as plantas, evitando-se períodos de estiagem (umidade relativa inferior a 70%), temperaturas médias inferiores a 18° C ou superiores a 27° C e excesso de chuva. A inundação é iniciada entre 2 a 7 dias após a aplicação, mantendo-se uma lâmina de água de 5 cm cobrindo as infestantes. O intervalo de segurança é de 80 dias entre a última aplicação e a colheita (RODRIGUES & ALMEIDA, 1995).

Este herbicida é hidrolisado em meio fortemente ácido e alcalino e estável entre pH 4 e 9 e possui uma solubilidade em água de 130 mg.L^{-1} ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) (TOMLIN, 2006). Segundo Santos et al. (1998), sua degradação é diretamente dependente das condições ambientais e da razão de aplicação do agrotóxico. Seu principal meio de degradação é por hidrólise enzimática (80-85%), com uma baixa taxa de fotodegradação (6%) (SOKOLOV et al., 1976 apud SANTOS et al., 1998).

Tomlin (2006) afirma que é rapidamente degradado por fotólise (DT_{50} 12-13h) quando dissolvido em água, e depois de 10 a 15 dias, observa-se apenas os produtos de degradação (POPOVA, 1973 apud POTHULURI; HINSON; CERNIGLIA, 1991), sendo o principal deles, o 3,4-dicloroanilina (DCA), resistente à biodegradação em água (EL-DIB & ALY, 1976; WOLFF & CROSSLAND, 1985 apud POTHULURI; HINSON; CERNIGLIA, 1991).

A figura 1 esquematiza a fotodegradação do propanil em solução aquosa, também com a formação dos produtos de degradação DCA e TCAB.

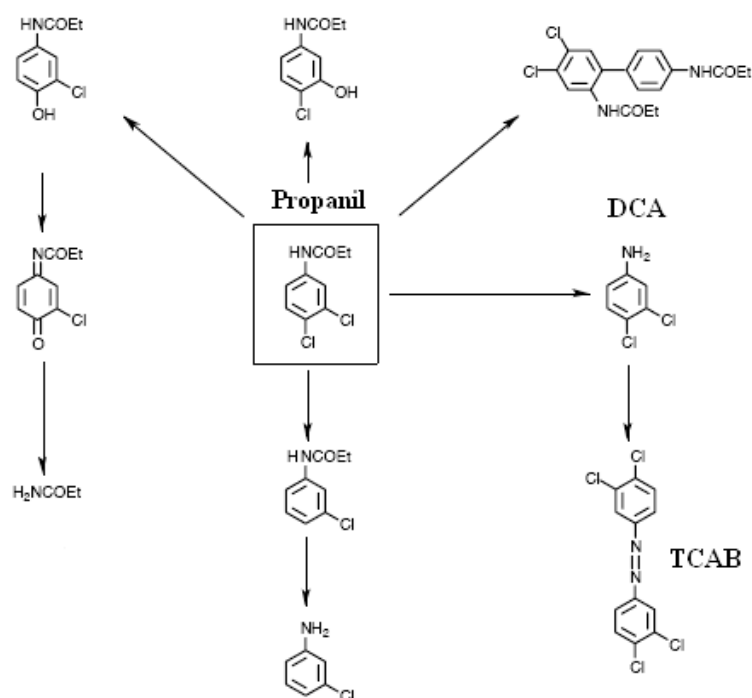


Figura 1. Esquema da fotodegradação do herbicida propanil em solução aquosa (adaptado de PROPANIL, 2007).

Santos (1999) determinou os tempos de meia-vida em água do propanil entre 1,2 e 3,8 dias, e de 1,6 dias para seu principal produto de degradação, DCA, em campos de arroz na Espanha, nas condições normalmente encontradas após a aplicação do herbicida.

O propanil tem uma rápida degradação nas plantas e sua total transformação dentro de 5 dias (SANTOS et al., 1998), sendo hidrolisado pela arilacilamidase em 3,4-dicloroanilina e ácido propiônico como metabólitos intermediários (TOMLIN, 2006). Além disso, possui mobilidade limitada tanto no apoplasto quanto no simplasto. É um herbicida inibidor do foto sistema II (FSII), o qual se acopla a proteína D1 competindo com a quinona b (Q_B) e ocasionando o deslocamento de Q_B e o bloqueio do fluxo de elétrons, de tal maneira que não ocorra a fixação de CO_2 e a síntese de carboidratos. Esse bloqueio de elétrons impede que a clorofila atue normalmente dando início à fotossíntese, repassando a energia capturada da luz solar para os carotenóides e a conseqüente peroxidação dos lipídios da membrana seguida de clorose foliar (KOGAN & PÉREZ, 2003).

Um dos principais atrativos no uso freqüente do propanil é a sua seletividade. Tanto o arroz como o capim-arroz absorvem o produto na mesma quantidade e velocidade e em ambos é submetido ao mesmo processo de degradação, transformando-se em 3,4-diclorolactanilida (DLA) por oxidação, seguida por ação enzimática da arilacilamidase hidrolisando-se em 3,4-dicloroanilida (DCA) e ácido lático. Porém, no arroz essa hidrólise é rápida, diferentemente do capim-arroz, no qual o DLA se acumula até atingir concentrações letais (RODRIGUES & ALMEIDA, 1995).

O herbicida propanil é fortemente adsorvido às partículas coloidais do solo, sendo muito pouco lixiviado, com permanência média de 3 dias no solo sob as doses recomendadas (RODRIGUES & ALMEIDA, 1995) e grau de mobilidade 2 (KOGAN & PÉREZ, 2003). Sua degradação é principalmente microbiana, oxidado por reações de polimerização além de outros processos degradativos. O herbicida favorece a população fúngica no solo (SPESSOTO, 1995), porém o consumo de propanil pelos fungos é dependente dos fatores ambientais e nutricionais, sendo mais sensível a pH ácido do que alcalino e elevados em meios com glicose e extrato de levedura (81% em 5 dias) (POTHULURI; HINSON; CERNIGLIA, 1991).

A transformação do propanil no solo libera 3,4- dicloroanilida (DCA) e este é convertido pelas peroxidases microbianas em 3,3',4,4'- tetracloroazobenzeno (TCAB), 3,3',4,4'-tetracloroazoxybenzeno (TCAOB), 1,3-bis(3,4-diclorofenil)triazina e 4-(3,4- dicloroanilino)-3,3',4,4'-tricloraobenzeno (DCA-TCAB) (POTHULURI; HINSON; CERNIGLIA, 1991). O produto DCA-TCAB foi formado provavelmente pela sua ligação oxidativa ao 3,4-diclorofenilhidroxilamina ou com o nitroso-3,4-diclorobenzene, ou por um processo de radical livre. Nenhum dos produtos da fotodegradação tem ação herbicida (PROPANIL, 2007) (Figura 2).

O aumento da temperatura e da irradiação de luz e a presença de matéria orgânica favorecem a rápida transformação do herbicida (SANTOS, 1999).

A meia-vida do propanil em solo é menor nas condições secas, persistência média, se comparada com condições de alagamento, em que a persistência é classificada alta, sendo estas condições não favoráveis à dissipação do herbicida (SPESSOTO, 1995).

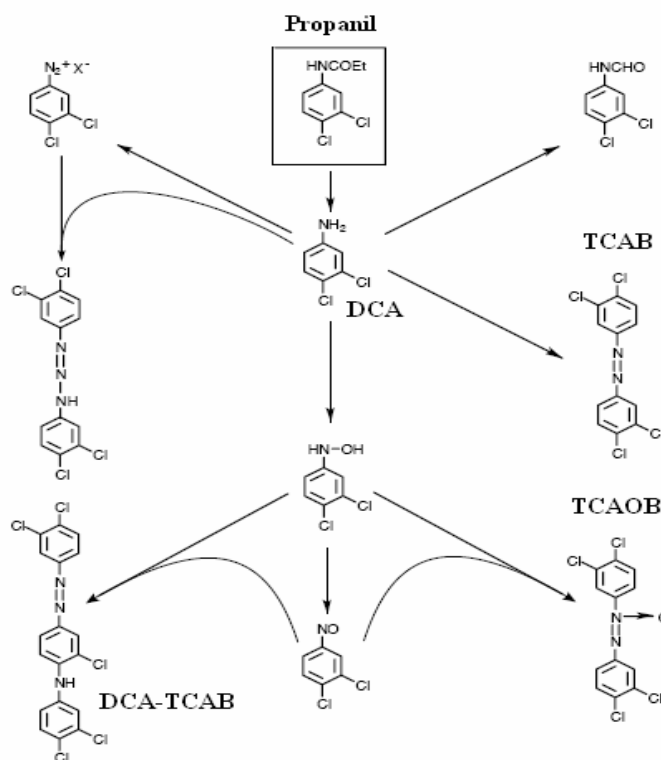


Figura 2. Esquema da degradação do herbicida propanil em solo (adaptado de PROPANIL, 2007).

Em solos previamente secos, o propanil degrada-se rapidamente, enquanto que o DCA persiste por longo tempo (SANTOS, 1999). O DCA liga-se covalentemente à matéria orgânica do solo por reações espontâneas, tornando sua mineralização devagar com meia-vida de até vários anos (POTHULURI; HINSON; CERNIGLIA, 1991). As cloroanilinas adsorvem-se às substâncias húmicas presentes no solo, podendo permanecer ligadas durante anos após a aplicação. Também estão sujeitas à dimerização e polimerização formando compostos azo, altamente estáveis e resistentes à mineralização (BRUNSBACH & REINEKE, 1993; KREMER & STERNER, 1996 apud MARTINEZ; SILVA; MAIA, 2005).

Os metabólitos do propanil podem ser carcinogênicos e, dependendo das condições ambientais, são extremamente persistentes no ambiente. O mais importante produto formado pós-degradação é o 3,4-dicloroanilina (DCA). Tanto DCA quanto os metabólitos TCAB e TCAOB são embriotais, genotóxicos e teratogênicos em animais de estudo, sendo perigosos à saúde humana também (POTHULURI; HINSON; CERNIGLIA, 1991).

4.2.2 Herbicida Clomazone

O clomazone (2-(2-clorobenzil)-4,4-dimetil-1,2-oxazolidin-3-ona) é um herbicida do grupo das isoxazolidinonas, registrado no Brasil para soja, arroz irrigado, cana-de-açúcar e fumo. Compatível com a maioria dos herbicidas, sendo comum a sua mistura com herbicidas para folha larga. Controla gramíneas anuais e perenes, de reprodução seminal e algumas ervas anuais de folha larga (RODRIGUES & ALMEIDA, 1995). É absorvido predominantemente pelo meristema apical das plântulas (RODRIGUES & ALMEIDA, 1995) ou pelas raízes das plantas daninhas e, translocados pelo xilema para as folhas (KOGAN & PÉREZ, 2003; RODRIGUES & ALMEIDA, 1995; TOMLIN, 2006).

Utilizado em pré ou pós-emergência inibindo a produção de carotenóides, que além de serem receptores de luz, protegem a clorofila da fotoxidação. As plantas tratadas continuam seu crescimento por um tempo depois da aplicação, porém sem a produção de tecido verde fotossintético, emergindo brancas por falta de clorofila e morrendo

em pouco tempo (KOGAN & PÉREZ, 2003; RODRIGUES & ALMEIDA, 1995; TOMLIN, 2006; KIRKSEY & MUELLER, 1995; FERHATOGLU & BARRETT, 2006). Os sintomas de clorose em brotos de trigo foram seguidos de necrose dos tecidos da planta no estudo de Loux et al. (1989a).

Nem o clomazone nem o seu metabólito 5-OH clomazone inibem a síntese de cloroplasto isoprenóide, apenas o produto de degradação deste metabólico, o 5-keto clomazone, tem atividade tóxica e é capaz de inibir essa síntese (FERHATOGLU & BARRETT, 2006).

Pesquisas da FMC Corporação relataram que, sob condições aeróbicas, clomazone foi primariamente convertido em resíduo-ligado no solo e CO₂, entretanto, em solos irrigados com condições anaeróbicas, o composto foi rapidamente reduzido ao metabólito N-[(2'-clorofenil)metil]-3-hidróxido-2,2-dimetilpropanamide (FROELICH; BIXLER; ROBINSON, 1984). O Departamento de Regulamentação de Pesticidas da Califórnia (2003) ressalta que o metabolismo do clomazone em água ou sedimento é mais rápido sob condições anaeróbicas, com meia-vida entre 16 e 24 dias, do que aeróbicas, com meia-vida de 24 a 78 dias.

A degradação é principalmente microbiana e, em condições anaeróbicas, também, química (RODRIGUES & ALMEIDA, 1995). Os mecanismos de degradação aeróbica não são bem informados, mas alguns dados referem-se ao tipo de solo, sendo a degradação mais rápida em solos com pH 6,5 ou solo arenoso do que sob pH 5,5 ou solo silte ou argiloso. No ensaio de 28 dias de Mervosh et al. (1995a), a maioria da atividade de ¹⁴C-clomazone foi recuperada na forma do próprio herbicida clomazone (mais da metade do aplicado), de metabólitos e ¹⁴CO₂ e, a quantia de resíduo-ligado foi cerca de 10% do aplicado, muito baixa quando comparada com as porcentagens recuperadas de agrotóxicos aplicados na agricultura de 20 a 70% citadas por Calderbank (1989).

Clomazone é um herbicida não-iônico, com solubilidade em água de 1,1 g/L e K_{oc} igual a 300, em pH 7, tendo médio potencial de lixiviação, porém com relativa mobilidade no solo, grau 2 assim como o propanil (KOGAN & PÉREZ, 2003). Um estudo de hidrólise realizado pelo Departamento de Regulamentação de Pesticidas da Califórnia (2003) afirma que este herbicida é hidroliticamente estável após 34 a 40 dias na água sob vários valores de pH. Por possuir alta solubilidade em água, quando aplicado em solo úmido,

introduz-se na solução do solo, podendo passar 21 dias sem chuvas sem ser afetado. Entretanto, para sua ativação necessita de uma quantidade mínima de umidade no solo (KIRKSEY & MUELLER, 1995; RODRIGUES & ALMEIDA, 1995).

Para Rodrigues & Almeida (1995), é classificado com baixa mobilidade na maioria dos terrenos e moderada nos arenosos e/ou de baixo teor de matéria orgânica, assim como afirmado por Loux et al. (1989a), que observaram uma movimentação mais rápida de clomazone em solo com textura média e baixo conteúdo de matéria orgânica (1,3%) do que no solo com fina textura e alta quantia de matéria orgânica (5,8%).

A adsorção do clomazone em diferentes solos é primeiramente dependente do conteúdo de matéria orgânica, entretanto o conteúdo de argila poderá afetar a disponibilidade do herbicida quando a taxa de carbono orgânico em relação ao conteúdo de argila tipo 2:1 no solo for muito baixa (LOUX et al., 1989b).

Herbicidas não-iônicos são adsorvidos à argila e superfícies orgânicas por mecanismos de sorção físicos e químicos, incluindo força van der Waals, ligação de troca iônica e ponte de hidrogênio. Solos argiloso húmico e apenas argiloso são freqüentemente considerados os dois principais tipos de superfícies disponíveis para adsorção (STEVENSON, 1982).

A evidente afinidade do clomazone por superfícies orgânicas no solo sugere as ligações hidrofóbicas como principal mecanismo responsável pela adsorção do herbicida, porém não é o único (LOUX et al., 1989b).

A meia-vida do clomazone no solo pode variar, segundo alguns autores, de 5 a 117 dias (CUMMING; DOYLE; BROWN, 2002), de 5 a 29 dias (KIRKSEY et al., 1996) ou de 15 a 40 dias (RODRIGUES & ALMEIDA, 1995), dependendo da dose, tipo de solo e das condições ambientais; de 30 a 135 dias em solo com K_{oc} entre 150 a 562 (TOMLIN, 2006); e de 33 a 37 dias em ensaio com aveia em solo silte argiloso conforme Gallandt et al. (1989).

É considerado um herbicida medianamente persistente no solo, com persistência de 3 a 12 meses (KOGAN & PÉREZ, 2003), estável à temperatura ambiente por até dois anos e por até 3 meses a 50 °C. Sob a luz solar, tem vida média (DT_{50}) maior que 30 dias em solução aquosa (TOMLIN, 2006).

Este herbicida possui residualidade no solo, impedindo a emergência das espécies que lhe são suscetíveis por período de 100 a 120 dias, devendo-se aguardar cerca de 150 dias após a última aplicação para a instalação de culturas subsequentes (RODRIGUES & ALMEIDA, 1995). No experimento realizado por Loux et al. (1989a), os resíduos de clomazone no solo resultaram em injúrias no trigo por até 5 meses após a aplicação, podendo também causar injúrias no milho e no trigo por toda a estação de aplicação.

A disponibilidade de clomazone na solução do solo varia entre os tipos de solos e, pequena quantidade de resíduos do herbicida pode causar efeitos fitotóxicos em uns e, em outros, ter resíduos antigos de clomazone que parecem estar indisponíveis na solução (CUMMING; DOYLE; BROWN, 2002).

Com relação à permanência do clomazone em água após aplicação do herbicida pelo método de benzedura, em que os produtos são aplicados diretamente na lâmina d'água, há necessidade de manter estática na lavoura a água tratada por um período mínimo de 3 a 4 semanas após aplicação, para aliviar o impacto do produto em organismos não-alvos, tanto na lavoura quanto nos mananciais de água (NOLDIN et al., 2001). Já Santos (2006) avaliou a persistência do clomazone com aplicação pré-emergente seguida da inundação da lavoura, e constatou a detecção do herbicida em até 13 dias após a entrada da água, com meia-vida na lâmina d'água de 25,1 dias.

Sua atividade é fortemente influenciada pelas características do solo, incluindo quantidade de matéria orgânica e argila. A influência da textura do solo na sua atividade parece estar largamente ligada a reações de adsorção do solo, mostrando uma forte afinidade pela argila e superfícies orgânicas (LOUX et al., 1989a; 1989b; MERVOSH et al. 1995a; 1995b; FROELICH; BIXLER; ROBINSON, 1984; CUMMING; DOYLE; BROWN, 2002). Clomazone pode persistir em certos solos, tendo uma menor dissipação em solos com alto teor de matéria orgânica e textura fina diminuindo a disponibilidade desse herbicida para degradações químicas e biológicas (LOUX et al., 1989a).

Mervosh et al. (1995a) compararam produção de $^{14}\text{CO}_2$ por 28 dias em solos silte argiloso reinoculado versus esterilizado e, respostas similares da respiração microbiológica e da mineralização de clomazone evidenciaram a dependência desses processos com a atividade microbiológica, além de não terem sido encontrados produtos de degradação significantes de clomazone nos extratos do solo esterilizado.

O aumento da temperatura até 25° C influencia a mineralização do clomazone em solo silte argiloso, não variando muito entre 25° e 35° C, sendo a respiração maior do que a esperada em 15° C e menor em 35° C, em um período de 84 dias. A temperatura afetou mais a degradação do clomazone e a volatilização do que a umidade do solo, a qual não influenciou muito na respiração inicial, porém esta última aumentou gradativamente com o aumento da umidade do solo após o 7º dia e, as taxas de mineralização do herbicida foram mais altas em solos mais úmidos, provavelmente devido à uma melhor atividade microbológica e ao aumento da taxa de clomazone adsorvido (MERVOSH et al., 1995a).

A dessorção aparente de clomazone em solo insaturado aumentou com o acréscimo gradativo do período de incubação e da temperatura, apesar dos mecanismos responsáveis não serem muito claros ainda. Degradação, volatilização e formação de resíduos-ligados também se mostraram dependentes da temperatura. O efeito da umidade durante a incubação na dessorção do clomazone não foi significativa, podendo ser resultado da solubilidade em água e da volatilidade do clomazone (MERVOSH et al., 1995b).

Algumas propriedades da molécula de clomazone são indicativas de que apresenta potencial de deslocamento no ambiente por volatilização ou junto à lâmina d'água durante a irrigação e drenagem, podendo ser tóxico às plantas sensíveis (NOLDIN et al., 2001). Esse herbicida possui pressão vapor de 19,2 mPa a 25° C (TOMLIN, 2006).

4.3 Dinâmica do agrotóxico no meio ambiente

A contaminação ambiental causada pelo uso indiscriminado e crescente de agrotóxicos por agricultores, instituições e público em geral fornece muitos meios de introduzir esses produtos no meio ambiente.

Muitos são os argumentos a favor do uso de agrotóxicos: aumento na produção agrícola e de carne e leite, diminuição nas perdas de alimentos armazenados e erradicação de vetores de doenças, entre outros. Entretanto muitas são as conseqüências indesejáveis decorrentes desses produtos, dentre elas estão presença de resíduos no solo, nas águas superficial e subterrânea, no ar, nos tecidos vegetais e animais, destruição de

microrganismos do solo, efeitos prejudiciais sobre organismos não-alvo como os insetos benéficos, resíduos em alimentos ou contaminação ocupacional (DORES & DE-LAMONICA-FREIRE, 1999).

O movimento dos agrotóxicos no ambiente é muito complexo, ocorre em diferentes compartimentos e, em alguns casos, não se restringem a áreas muito próximas mas também podem envolver transporte para longas distâncias. Devido à alta complexidade dos processos ambientais, o estudo de impacto ambiental do uso de agrotóxicos é também extremamente complexo, pois os ecossistemas estão sujeitos a grande variabilidade no espaço e no tempo. Daí a importância de compreender a dissipação e a degradação destes produtos químicos e suas relações com as condições ambientais.

O comportamento dos agrotóxicos no ambiente pode ser influenciado por diversos fatores, tais como: método de aplicação, sinergismo-antagonismo entre si e com fertilizantes, tipo de formulação e hidrossolubilidade do composto, volatilidade, propriedades físicas e químicas do solo (teor de matéria orgânica e argila, pH, umidade, atividade biológica, compactação e cobertura vegetal), características das plantas e do meio aquático (pH, potencial de oxi-redução, ácidos húmicos dissolvidos e particulados em suspensão, dentre outros), persistência e mobilidade dos compostos, condições climáticas do ambiente (temperatura ambiente, pluviosidade, intensidade de luz solar e ventos) e topografia (KERLE; JENKINS; VOGUE, 1996; DORES & DE-LAMONICA-FREIRE, 1999; CARTER, 2000; LUCHINI & ANDREA, 2002).

Depois da aplicação, os agrotóxicos podem desaparecer da área-alvo por processos que incluem adsorção/dessorção às partículas do solo, volatilização, difusão, percolação, carreamento pelas águas superficiais, absorção por plantas ou animais, ou sofrer degradação química, física ou biológica (ROGER & BHUIYAN, 1995) (Figura 3). Destacam-se entre os processos de transporte nos compartimentos ambientais: a lixiviação e o escoamento superficial, por favorecerem a contaminação de águas superficiais, com o herbicida carregado adsorvido às partículas de solo erodido ou em solução, e subterrâneas, com as substâncias químicas carregadas em solução juntamente com a água que alimenta os aquíferos, respectivamente (SPADOTTO, 2002b).

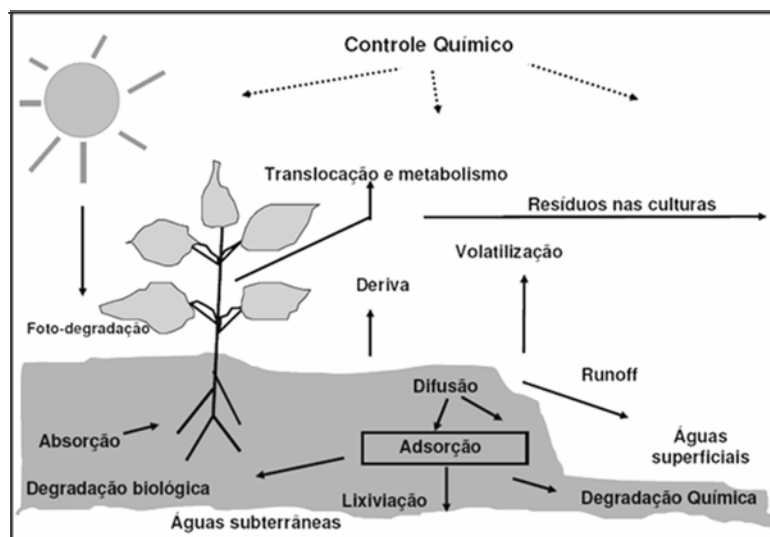


Figura 3. Vias de dissipação de agrotóxicos no agroecossistema (Adapatado de LUCHINI & ANDRÉA, 2002).

Além da forma de aplicação do composto, outros parâmetros são importantes para sua distribuição no ambiente, como: intensidade, frequência e concentração aplicada, pois representam a quantidade do produto lançada no meio. A formulação afeta a distribuição inicial do produto químico, enquanto o efeito a longo prazo depende das propriedades da molécula do ingrediente ativo, já que esta se separa dos demais componentes da formulação por dissipação (WAUCHOPE et al., 1992 apud DORES & DE-LAMONICA-FREIRE, 1999). Agrotóxicos aplicados em altas concentrações parecem ser decompostos mais lentamente do que quando em pequenas concentrações (ROGER & BHUIYAN, 1995).

A frequência da aplicação do agrotóxico pode influenciar a sua biodegradação. Repetidas aplicações do mesmo agrotóxico aumentam o crescimento de microrganismos específicos de decomposição e causam a rápida inativação do produto (ROGER & BHUIYAN, 1995; FISHEL, 1997), ou seja, seus resíduos agem como agentes de seleção dos microrganismos capazes de degradá-los. Assim, quanto maior a população, maior a degradação, porém menor a quantidade do agrotóxico disponível para o controle químico, acarretando a necessidade de mais aplicações ou a substituição do composto aplicado (LUCHINI & ANDREA, 2002).

Processos genéticos e edáficos influenciam na taxa de adaptação microbiológica aos agrotóxicos e no subsequente metabolismo deste produto no solo (KEARNEY & KELLOGG, 1985). Essas aplicações sucessivas também são capazes de alterar a principal via metabólica de decomposição do agrotóxico, tornando os microrganismos aptos à reações de cometabolismo (ROGER & BHUIYAN, 1995).

Andrea e Pettinelli Jr. (2000), em estudo do efeito de aplicações de agrotóxicos sobre a biomassa e a respiração, verificaram que agrotóxicos tanto estimulam quanto inibem o aumento da biomassa de microrganismos de solo, em plantio de algodão, dependendo do tipo de solo, porém com efeitos temporários.

Ao atingir o solo, o agrotóxico pode ser mineralizado, ou seja, totalmente degradado gerando CO₂ e água, os quais entram nos ciclos biogeoquímicos, ou são apenas parcialmente degradados originando metabólitos que podem permanecer no ambiente agrícola em concentrações fitotóxicas mesmo após a colheita e prejudicar culturas subsequentes. Essa degradação forma produtos que, às vezes, podem ser mais tóxicos que a molécula inicial (LUCHINI & ANDREA, 2002).

A absorção por plantas é provavelmente a principal rota de bioacumulação de agrotóxicos na cadeia alimentar e uma importante rota de exposição para homens e animais (WERF, 1996). Os agrotóxicos entram nos tecidos das plantas após a aplicação direta ou por absorção pela raiz e, podem ser metabolizados ou acumular-se em vacúolos, celulose e lignina. Em animais, que em geral estão expostos especialmente pela dieta, estas substâncias podem ser metabolizadas, distribuídas no organismo na sua forma original ou como metabólitos, acumulando-se em órgãos ou tecidos específicos, ou serem excretadas. Animais mortos em decomposição podem liberar novamente o produto para o ambiente (DORES & DE-LAMONICA-FREIRE, 1999).

Os microrganismos do solo são responsáveis, direta ou indiretamente, por diversos processos que garantem a sustentabilidade do agroecossistemas, dentre eles a decomposição da matéria orgânica, garantindo a fertilidade do solo além de influenciar suas propriedades físico-químicas (GHINI; LIGO; HERMES, 1997).

A degradação microbiológica é a quebra do agrotóxico por microrganismos capazes de utilizá-lo como fonte de alimento (FISHEL, 1997). Em condições de solo seco, bactérias e fungos são considerados os principais responsáveis pela

transformação do agrotóxico (RAO & SETHUNATHAN, 1974 apud ROGER & BHUIYAN, 1995). Microalgas e bactérias da rizosfera têm um importante papel nessa degradação também (ROGER & BHUIYAN, 1995).

Dados comparativos da rápida degradação em solos não-esterilizados com solos autoclavados demonstram a influência da microbiota na degradação de agrotóxicos, assim como observaram Mervosh et al. (1995a) com o herbicida clomazone. Ghini et al. (1997) estudaram o efeito dos 3 principais herbicidas utilizados na rizicultura do país e concluíram que a emissão de CO₂ pela biomassa microbiana foi menor nas amostras não-tratadas do que nas tratadas com herbicidas.

Os mecanismos de degradação-transformação diferem de solo seco para alagado e o mesmo composto pode ser degradado por vários meios dependendo do potencial de redução. Além do pH e do conteúdo de matéria orgânica, a capacidade de troca de cátions, a taxa C/N e a capacidade de retenção de água no solo também influenciam na degradação do agrotóxico (ARITA & KUWATSUKA, 1991 apud ROGER & BHUIYAN, 1995).

O solo é o reservatório final para muitos compostos e representa uma fonte de resíduos de agrotóxicos que podem ser liberados para a atmosfera, águas subterrâneas e organismos vivos. A maioria atinge o solo por aplicação direta, por pulverização na parte aérea das culturas, por precipitação, queda e lavagem da folhagem tratada sob ação do intemperismo, entre outras formas (LUCHINI & ANDREA, 2002).

A persistência e a mobilidade são influenciadas pelas propriedades do agrotóxico e estas pelo tipo de solo, condições do lugar, clima (temperatura ambiente, pluviosidade, intensidade de luz solar e ventos) e método de aplicação (Figura 4). Os processos que podem afetar a persistência incluem degradação luminosa, química e microbiológica e, os que influenciam a mobilidade de um agrotóxico envolvem sorção, absorção por plantas, volatilização, deriva, carreamento superficial e lixiviação (KERLE; JENKINS; VOGUE, 1996). Os agrotóxicos persistentes permanecem sem alterações por longos períodos de tempo e são resistentes à degradação ou se adsorvem às partículas do solo.

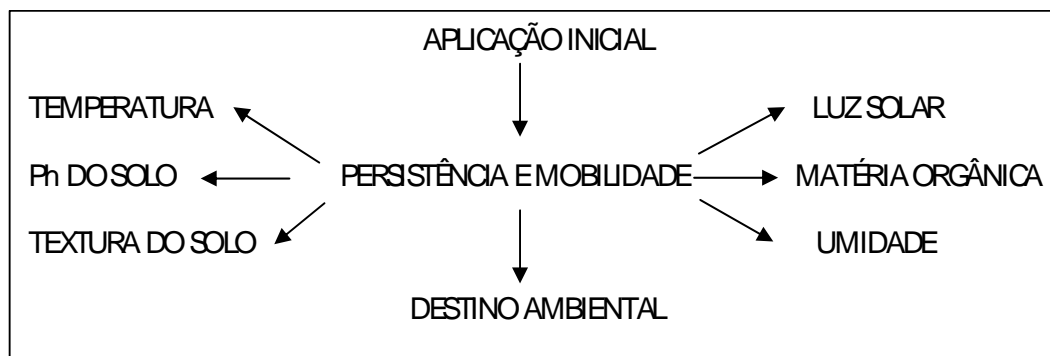


Figura 4. Fatores que influenciam o destino do agrotóxico no solo (adaptado de KERLE; JENKINS; VOGUE, 1996).

Um dos fatores críticos para a avaliação da mobilidade do agrotóxico no solo é a distribuição entre as fases líquida e sólida. A adsorção é avaliada em laboratório pela mistura de água, agrotóxico e solo. Depois de alcançar um equilíbrio entre os compostos, a concentração de agrotóxico adsorvido ao solo é dividida pela concentração do produto remanescente na solução, ou seja, o coeficiente de adsorção simples (K_d) (KERLE; JENKINS; VOGUE, 1996). É comum a utilização do coeficiente de adsorção ao carbono orgânico do solo (K_{oc}) ao invés do K_d . O K_{oc} é calculado dividindo-se o K_d pelo teor de carbono orgânico do solo. Este parâmetro indica o potencial de lixiviação da substância (BARCELÓ & HENNION, 1997).

A adsorção é um importante processo para compreender a distribuição dos agrotóxicos no ambiente e está diretamente relacionada com translocação, persistência, mobilidade e bioatividade dos compostos no solo e nas plantas presentes, estando diretamente disponível para ação do composto e biodegradação e, inversamente disponível para lixiviação. Sua ocorrência pode variar em função do conteúdo orgânico, pH, da umidade, da textura do solo e da quantidade e tipos de argilas, sendo a matéria orgânica e a argila as principais responsáveis na adsorção dos agrotóxicos, com seus grupos reativos (LUCHINI & ANDREA, 2002).

A adsorção ocorre quando as moléculas de agrotóxicos se ligam à superfície do solo tratado e essa força de ligação depende das propriedades de ambos, ao passo que a dessorção implica na liberação dessa molécula para meio líquido (ROGER & BHUIYAN, 1995). A adsorção pode se dar por forças Van der Waals, ligações hidrofóbicas,

ponte de hidrogênio, troca iônica e ligação de troca (CALDERBANK, 1989; KEARNEY & KELLOGG, 1985). Essas ligações são de intensidade intermediária e reduzem a mobilidade dos agrotóxicos, porém seus resíduos podem ser liberados novamente para a solução do solo. As ligações fortes e freqüentemente irreversíveis geram os resíduos-ligados (LUCHINI & ANDREA, 2002).

Solos com alto teor de argila adsorvem mais do que os solos arenosos, em parte porque os primeiros possuem maior superfície de área, ou mais sítios nos quais as moléculas de agrotóxicos podem se ligar. A umidade também afeta a adsorção, sendo os solos mais úmidos com menor poder de ligação do que os mais secos, devido à concorrência com as moléculas de água (FISHEL, 1997; KERLE; JENKINS; VOGUE, 1996).

A solubilidade em água indica a tendência do agrotóxico em ser carregado superficialmente no solo por águas de chuva ou de irrigação e atingir águas superficiais. Os herbicidas propanil e clomazone indicam um alto potencial de poluição de águas de superfície porque podem ser transportados em água (PRIMEL et al., 2005).

A irrigação e a chuva forte podem modificar vários componentes importantes dos processos de transporte na determinação do destino do agrotóxico aplicado (ROGER & BHUIYAN, 1995).

O carregamento superficial pode ocorrer com o produto dissolvido na água, adsorvido ao material em suspensão ou ambos, ou às vezes lavado das folhas recém pulverizadas, quando a intensidade da chuva excede a taxa de infiltração. Por meio desse processo, diversos poluentes orgânicos, em especial os agrotóxicos, atingem corpos de água como lagos, rios e mares e até mesmo as águas subterrâneas, apesar da camada de solo funcionar como um filtro (DORES & DE-LAMONICA-FREIRE, 1999; KERLE; JENKINS; VOGUE, 1996; ROGER & BHUIYAN, 1995).

Os principais fatores que afetam a volatilização de um composto são as suas propriedades físico-químicas, como pressão de vapor (Pa) e solubilidade em água, sua persistência no solo e as condições ambientais, como temperatura do solo e da água, conteúdo de água no solo, matéria orgânica e pH do solo (NAKAGAWA & ANDREA, 1999). Praguicidas pulverizados podem ser levados pelo ar para diferentes áreas não-alvo por deriva ou volatilização, sendo esta última maior com o aumento da concentração do agrotóxico aplicado e da temperatura. Essa perda pode resultar em repetidas aplicações, particularmente

sob influências das condições de clima quente-úmido dos trópicos (KERLE; JENKINS; VOGUE, 1996; ROGER & BHUIYAN, 1995).

Já os aplicados diretamente no solo podem ser lavados para águas superficiais próximas ou percolar para camadas mais profundas ou águas subterrâneas. Herbicidas aplicados sobre corpos de água, para controle de ervas daninhas, podem atuar não só na água, mas também contribuir com os níveis no ar através da evaporação. Segundo Carter (2000), dados de monitoramento da qualidade de água mostram que herbicidas são o mais freqüente grupo de agrotóxicos detectado em águas superficiais e profundas.

Praguicidas podem entrar no ambiente aquático de diversas formas, ou por rotas indiretas, como o uso na agropecuária, ou por aplicações diretas no meio, como esgoto industrial e municipal e o controle de ervas aquáticas e insetos. Além disso, podem ocorrer acidentes em depósitos ou durante o transporte de agrotóxicos, ou ainda por descarte inadequado de embalagens usadas ou da água de lavagem das mesmas (DORES & DE-LAMONICA-FREIRE, 1999).

Dentre as propriedades físico-químicas do princípio ativo, hidrossolubilidade, lipossolubilidade, volatilidade, estabilidade à degradação por fatores abióticos (hidrólise, fotodecomposição) e bióticos (degradação microbiológica), capacidade de ionização e presença de grupos complexantes apresentam grande influência no seu destino no sistema aquático (DORES & DE-LAMONICA-FREIRE, 1999). Sendo o peso molecular, a solubilidade, o coeficiente de adsorção ao solo e a volatilidade as mais importantes para determinar a dinâmica destes produtos, levando-se em consideração também as condições ambientais do local em que forem aplicados (PRASAD, 1992).

Uma vez no ambiente aquático, o agrotóxico pode sofrer uma série de interações, entretanto as mais importantes envolvem a matéria em suspensão e o sedimento de fundo. A natureza destas interações dependerá da solubilidade do produto em água e das características do sedimento (matéria orgânica, teor de argila e pH). O agrotóxico associado à matéria em suspensão eventualmente se depositará com o sedimento, podendo ser liberado novamente para a água, ser absorvido por um organismo, ser alterado ou degradado por microrganismos ou ficar imobilizado. Sendo que os presentes no sedimento de fundo têm maior probabilidade de sofrer degradação pela ação de microrganismos do que aqueles dissolvidos em água (DORES & DE-LAMONICA-FREIRE, 1999).

4.4 Piscicultura com agrotóxicos

O uso ilimitado de agrotóxicos tem levado a uma preocupação constante em relação ao seu potencial de contaminação e de persistência no agroecossistema e ao seu poder de afetar negativamente organismos não-alvo, tais como peixes, os quais são suscetíveis aos impactos ambientais causados pela introdução destes produtos que afetam diretamente o habitat da espécie.

O potencial de impacto ambiental proveniente do uso de um herbicida, depende da sua toxicidade ao ser humano e da sua ecotoxicidade (a outros organismos), assim como, das suas concentrações atingidas nos diferentes compartimentos ambientais (solo, água, planta e atmosfera), e estas dependem da carga contaminante e do comportamento e destino do herbicida no meio ambiente (SPADOTTO, 2002c).

Largamente utilizados na lavoura orizícola, os herbicidas espalham-se por todo meio líquido, o que torna difícil conter a sua dispersão e inativar a sua ação sobre outros organismos. O resíduo do agrotóxico pode tanto se ligar ao material particulado em suspensão, como se depositar no sedimento do fundo ou ser absorvido por organismos, podendo então ser detoxicado ou acumulado (TOMITA & BEYRUTH, 2002). O grau de acumulação depende do tipo de cadeia alimentar, da disponibilidade e persistência do contaminante na água e especialmente de suas características físico-químicas (SPACIE & HAMELINK, 1985 apud TOMITA & BEYRUTH, 2002).

Um fator importante no processo inicial de biodisponibilidade de agrotóxicos para organismos aquáticos é a lipossolubilidade expressa pelo coeficiente de partição octanol/água (K_{OW}), muito semelhante à partição entre água e lipídios. Este coeficiente é a relação entre as concentrações no octanol e na água quando as duas fases estão em equilíbrio e é uma boa ferramenta para prever a bioacumulação. Aquelas substâncias que apresentarem K_{OW} elevado terão grande tendência de se bioacumular, a não ser que sejam facilmente metabolizadas ou depuradas nos organismos. Normalmente, estes organismos sobrevivem ao estresse de concentrações sub-letais afetando o comportamento, hábitos alimentares, reprodução e ocasionando alterações de ordem morfológica, fisiológica e bioquímica (BARCELÓ & HENNION, 1997).

Os peixes pertencem a um vasto número de organismos não-alvo expostos aos agrotóxicos. Conseqüentemente, há necessidade de incluí-los em sistemas de monitoramento já que são artigos de alimentação assim como são funcionais indicadores de poluição ambiental. Em geral, há dois principais pontos nos trabalhos com peixes e agrotóxicos: acumulação e metabolismo no organismo (FREITAG & KLEIN, 1982). Peixes e invertebrados podem acumular agrotóxicos em concentrações muito acima daquelas encontradas nas águas que eles vivem, devido à adsorção dos produtos às partículas em suspensão e à ingestão deles pelos organismos (NIMMO, 1985 apud TOMITA & BEYRUTH, 2002).

Em Santa Catarina e no Rio Grande do Sul, produtores de arroz irrigado adotam a prática da rizipiscicultura, que pode ser diretamente afetada pela necessidade do uso de herbicidas para o controle de plantas daninhas. Diversos agrotóxicos registrados são indicados para uso em arroz irrigado, porém existe uma carência de informações sobre a toxicidade desses produtos para organismos não-alvo (RESGALLA JUNIOR et al., 2002).

A toxicidade de um composto químico depende da exposição, que é o contato/reação entre o organismo e o composto químico, influenciado pelo tipo, duração e frequência da exposição e pela concentração do agente químico; da suscetibilidade do organismo; das características químicas do agente e dos fatores ambientais. Diferentes espécies possuem suscetibilidades diferentes de acordo com seu aparato metabólico, seus hábitos alimentares, seu comportamento, fase de desenvolvimento, dentre outros aspectos (TOMITA & BEYRUTH, 2002).

A maioria dos agrotóxicos usada na produção de arroz é extremamente tóxica a peixes (*Tilapia sp.*). A cultura arroz-peixe, popular não só nas Filipinas mas em toda Ásia, pode resultar em bioacumulação de resíduos de agrotóxicos em peixes e outros organismos aquáticos. Além disso, animais que bebem água ou pastam nos arrozais podem bioacumular os resíduos também (TEJADA et al., 1996).

O interesse na criação da tilápia do Nilo no Brasil tem aumentado nos últimos anos. Em 1996, esta espécie representou 32% da produção cultivada no Brasil, aumentando este pico para 35% em 1998, o equivalente a 35.000 toneladas/ano. A

popularidade deste peixe cresce rapidamente por todo o mundo, sendo reconhecido em muitas regiões como uma excelente fonte de alimento (RANZANI et al., 2004).

Jonsson e Maia (1998) relataram que a concentração letal (CL₅₀) de clomazone para o peixe *Hyphessobrycon scholzei* em 96h corresponde a 40 vezes a dose recomendada do herbicida aplicada em campo e distribuída em lâmina de 10 cm de profundidade, sugerindo a ausência de efeitos nocivos a curto prazo de exposição para a espécie estudada, quando usada a dose de recomendação para um sistema convencional de arroz irrigado.

5 MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi conduzido no Laboratório de Ecologia de Agroquímicos do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento de Proteção Ambiental, do Instituto Biológico de São Paulo com solo proveniente da área de produção de arroz irrigado pertencente à Fazenda Experimental de Pesquisa e Produção da Faculdade de Ciências Agrônômicas (FCA), da Universidade Estadual Paulista (UNESP) - Campus Botucatu.

O tipo de solo da área é o gley húmico eutrófico, com textura arenosa média. As análises físico-químicas e de granulometria do solo foram realizadas no departamento de Ciência do solo da FCA – UNESP Botucatu (Apêndices 1, 2 e 3).

As doses utilizadas nos experimentos foram calculadas considerando-se as doses mínimas de campo recomendadas em compêndio correspondentes a 8 L.ha⁻¹ para propanil (360 g.L⁻¹) e 0,5 L.ha⁻¹ para clomazone (500 g.L⁻¹).

Os padrões analíticos de propanil e clomazone foram adquiridos da empresa Chem Service, com 99% e 99,5% de pureza respectivamente. O propanil radiomarcado no carbono do anel benzênico com pureza maior que 98% foi produzido pela empresa Sigma Chemical Company.

5.1 Teste de recuperação da extração de propanil e clomazone em solo

O teste de recuperação dos herbicidas foi realizado em solo de área de cultivo de arroz irrigado e previamente verificado por cromatografia líquida de alta performance quanto à presença dos herbicidas propanil e clomazone.

Para a padronização do método de análise, foram realizados três ensaios de recuperação utilizando-se 50 g de solo de cada tabuleiro para cada ensaio. No primeiro, o solo foi fortificado com 1,0 mL de solução de 1,18 mg.mL⁻¹ propanil + 0,9 mL de solução de 262,8 µg.mL⁻¹ clomazone, no segundo com 0,5 mL de solução de 1,18 mg.mL⁻¹ propanil + 0,5 mL de solução de 262,8 µg.mL⁻¹ clomazone e, no terceiro com 0,2 mL de solução de 1,18 mg.mL⁻¹ propanil + 0,9 mL de solução de 26,28 µg.mL⁻¹ clomazone. Para o preparo de todas as soluções, os herbicidas foram diluídos em metanol grau CLAE.

A extração foi feita por meio de Soxhlet, sendo 50 g de solo fortificado colocados em um cilindro poroso confeccionado de papel-filtro resistente e inserido no tubo interno do extrator Soxhlet. O aparelho é ajustado a um balão de fundo chato contendo 150 mL de metanol P.A. e a um condensador de refluxo conectado por mangueiras de borracha a uma torneira com fluxo contínuo de água. Com o calor, o solvente evapora e condensa ao entrar em contato com a água fria do condensador, caindo sobre a amostra no cartucho. Após atingir um certo nível de solvente condensado, ele retorna ao balão pelo sistema, repetindo esse processo por 16 horas.

Os extratos finais foram quantificados e analisados por cromatografia líquida de alta performance (CLAE) - Shimadzu CTO 10A, utilizando-se coluna C8 com dimensões de 15 cm x 4 mm, fluxo de 1,0 mL.min⁻¹, detector UV-Vis com comprimento de onda de 225 nm, temperatura de 30 °C e fase móvel MeOH/H₂O (60:40) com pH 3 ajustado com H₃PO₄.

5.2 Teste de recuperação da extração de propanil e clomazone em água

Para o teste de recuperação dos herbicidas em água, utilizou-se água milli-Q fortificada com propanil e clomazone, com pH ajustado para 3 com 4 mL de H_3PO_4 . Foram realizados dois ensaios: utilizando-se 2 L de água milli-Q na primeira fortificação e uma concentração de $2,907 \mu\text{g.L}^{-1}$ propanil + $3,23 \mu\text{g.L}^{-1}$ clomazone e, apenas 1 L de água milli-Q na segunda e uma concentração de $5,91 \mu\text{g.L}^{-1}$ propanil + $6,57 \mu\text{g.L}^{-1}$ clomazone.

A extração da água foi realizada pelo método Extração em Fase Sólida, com cartuchos C-18 como adsorvente e sistema a vácuo, com velocidade de fluxo na coluna de 5 mL.min^{-1} . Antes da extração, os cartuchos foram condicionados com 3 mL de metanol grau CLAE, 3 mL de água milli-Q e 3 mL de água milli-Q pH 3 (H_3PO_4) conforme Zanella et al. (2003). Para a primeira fortificação, foram retiradas triplicatas de 500 mL do volume total de 2 L de água e, para a segunda fortificação, foram retiradas duplicatas de 500 mL do volume total de 1 L. Após percolar a amostra, deixou-se passar ar pelo sistema por aproximadamente 20 minutos, a fim de secar as colunas.

Ao final do processo, cada coluna foi eluída com 2 mL de metanol grau CLAE (1 mL+1 mL). Em seguida, os extratos foram concentrados em nitrogênio até o volume final de 1 mL e analisados por CLAE - Shimadzu CTO 10A, utilizando-se coluna C8 com dimensões de 15 cm x 4 mm, fluxo de $1,0 \text{ mL.min}^{-1}$, detector UV-Vis com comprimento de onda de 225 nm, temperatura de 30 °C e fase móvel MeOH/ H_2O (60:40) com pH 3 ajustado com H_3PO_4 .

5.3 Ensaio de mineralização de ^{14}C -propanil

Nos experimentos conduzidos no laboratório para avaliação da mineralização de propanil, utilizou-se propanil padrão analítico mais propanil radiomarcado e solo de área de rizicultura, previamente analisado por CLAE para verificar a presença do herbicida.

Este solo foi incubado a 25 °C em câmara de germinação à temperatura controlada – BOD (Biological Oxygen Demand – Fanem – Cònsul) durante um período de duas semanas, com correção da umidade para reativar a microbiota.

Após a incubação, foi determinada a Capacidade Máxima de Retenção de Água nos solos (CMRA) em 3 etapas:

1) Capacidade Máxima de Retenção de Água:

Três amostras de 10 g de solo seco ao ar por alguns dias foram colocadas em três funis de vidro contendo papel-filtro já umedecido com água. Foram adicionadas 10 mL de água em cada funil e esperou-se percolar. Os volumes lidos nas provetas foram anotados e a adição de 10 mL de água foi repetida até que o volume lido fosse constante.

2) Conteúdo de água presente no solo:

Três amostras de 5 g de solo incubado na BOD com teor de água corrigido no dia da pesagem foram espalhadas em três placas de Petri e colocadas na estufa a 120 °C por no mínimo 24 h. Os valores de placa+solo anteriores foram subtraídos dos valores de placa+solo posteriores, seguida do cálculo da média do teor de água.

3) Cálculo da Capacidade Máxima de Retenção de Água:

O volume encontrado no procedimento 1 corresponde a 100% CMRA e, por meio dele, calculou-se o valor de 60% CMRA, seguidos dos cálculos do volume de água e de herbicida a serem aplicados no solo, para corrigir as umidades.

O estudo da transformação de ^{14}C -propanil em solo foi realizado em frasco biométrico (Figura 5), contendo o equivalente a 50 g de solo seco. Os frascos foram submetidos às condições de umidade de 60% e 100%, esta última representando o solo inundado.

As doses do herbicida utilizadas no experimento foram denominadas de [1] equivalente a dose mínima agrônômica (DMA) correspondente a $2,88 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ e [2], 10 vezes a DMA equivalente a $28,8 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$. Para este estudo considerou-se 10 cm de profundidade do solo no cálculo para o estabelecimento da dose a ser aplicada em 50 g de solo seco.

O solo do frasco biométrico foi então fortificado com 1 mL de solução de propanil na concentração de $0,132 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ juntamente $0,4 \mu\text{Ci}$ de atividade do seu correspondente radiomarcado para o ensaio equivalente a aplicação da DMA e, 2 mL de uma solução $0,63 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ de propanil e $0,4 \mu\text{Ci}$ do herbicida radiomarcado para o ensaio referente a aplicação de 10 vezes a DMA. Foram utilizadas duas repetições para cada tratamento incubados em BOD a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente.

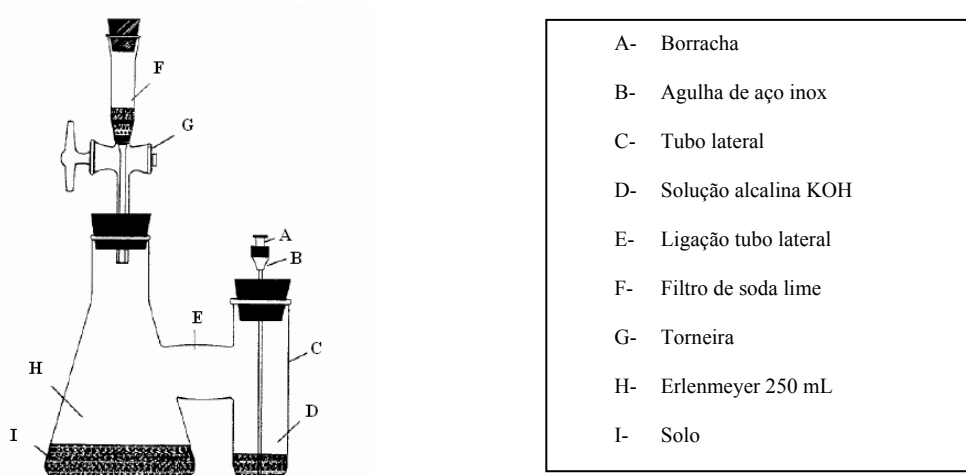


Figura 5. Esquema do frasco biométrico.

A coleta do $^{14}\text{CO}_2$ proveniente da mineralização do propanil radiomarcado e capturado no braço lateral do frasco biométrico pela solução alcalina de KOH (0,1 N) foi realizada nos intervalos de 1, 2, 3, 5, 7, 14, 21, 28, 35, 42, 49, 56 e 60 dias. Desses 10 mL de KOH coletados por frasco, 2 mL foram pipetados em 10 mL de solução cintiladora para solvente aquoso (MESQUITA & RUEGG, 1984) e contados por 10 minutos em espectrometria de cintilação em líquido (ECL) - Beckman LS5801, após ficarem dois dias em repouso no escuro.

Nos intervalos 0, 7, 14, 28 e 60 dias após aplicação do herbicida, o solo de cada frasco foi extraído com 150 mL de metanol grau P.A. em Soxhlet por um período de 16 horas, seguindo a mesma metodologia utilizada no teste de recuperação supracitado. O propanil extraído na fração metanol foi quantificado por cromatografia líquida de alta performance e por espectrometria de cintilação em líquido.

Os solos dos tempos 0, 7, 14, 28 e 60 dias após extração foram secos ao ar livre e deles foram retiradas três amostras de 500 mg para realizar a combustão e calcular o teor de resíduo-ligado formado nestes períodos de tempo e fechar o balanço de radioatividade. Essas amostras de solo foram queimadas por 4 minutos em combustor (oxideizer - OX 400) e o dióxido de carbono radiomarcado foi coletado em uma armadilha contendo 3 mL de monoetanolamina e 12 mL de solução cintiladora para solvente aquoso misturada com metanol na proporção 6:4. No mesmo dia da combustão, esses 15 mL coletados por amostra foram contados por 10 minutos em ECL.

5.4 Ensaio de mineralização de ^{14}C -propanil mais clomazone

Assim como no ensaio anterior de mineralização do propanil, utilizou-se herbicida padrão analítico tanto para propanil como para clomazone, apenas o propanil radiomarcado e o mesmo solo de área de produção de arroz, também previamente verificado por CLAE quanto à presença dos herbicidas.

Esse solo foi reativado com a metodologia do experimento anterior e realizado o mesmo método de cálculos da Capacidade Máxima de Retenção de Água.

O estudo da transformação de propanil mais clomazone em solo também foi realizado em frasco biométrico (Figura 5), contendo o equivalente a 50 g de solo seco, submetido às mesmas condições de umidade, 60% e 100% da CMRA, e esta última representando o solo inundado.

As doses dos herbicidas utilizadas neste experimento também foram denominadas de [1] equivalente a dose mínima agrônômica (DMA) correspondente a $2,88 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ de propanil e $0,25 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ de clomazone e [2], 10 vezes a DMA equivalente a $28,8 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ de propanil e $2,5 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ de clomazone.

Para este estudo considerou-se 10 cm de profundidade do solo no cálculo para o estabelecimento da dose a ser aplicada em 50 g de solo seco.

O solo do frasco biométrico foi então fortificado com 1 mL de solução na concentração $0,12 \text{ mg.mL}^{-1}$ propanil + $0,0115 \text{ mg.mL}^{-1}$ clomazone juntamente com $0,4 \text{ } \mu\text{Ci}$ de atividade de ^{14}C -propanil para o ensaio correspondente a aplicação da DMA e, 1 mL de solução na concentração $1,2 \text{ mg.mL}^{-1}$ de propanil + $0,115 \text{ mg.mL}^{-1}$ clomazone e $0,4 \text{ } \mu\text{Ci}$ do herbicida radiomarcado para o ensaio referente a aplicação de 10 vezes a DMA. Foram utilizadas duas repetições para cada tratamento incubados em BOD a $25 \text{ } ^\circ\text{C}$ aproximadamente.

A coleta do $^{14}\text{CO}_2$ proveniente da mineralização do propanil radiomarcado e capturado pela solução alcalina de KOH (0,1N) foi realizada nos intervalos de 1, 3, 5, 7, 14, 21, 28, 35, 42, 49, 56 e 60 dias. Dos 10 mL de KOH coletados, 2 mL foram pipetados em 10 mL de solução cintiladora para solvente aquoso e, após dois dias em repouso no escuro, contados por 10 minutos em ECL.

Nos intervalos 0, 7, 14, 28 e 60 dias, o solo de cada frasco foi extraído com 150 mL de metanol grau P.A. em Soxhlet por um período de 16 horas, seguindo a metodologia utilizada nos experimentos anteriores. O propanil extraído na fração metanol foi quantificado por CLAE e por ECL, e o clomazone apenas por CLAE.

Os solos dos tempos 0, 7, 14, 28 e 60 dias após extração foram secos ao ar livre e deles também foram retiradas três amostras de 500 mg para realizar a combustão e calcular o teor de resíduo-ligado formado nestes períodos de tempo, seguindo a mesma metodologia utilizada no ensaio de mineralização de propanil.

5.5 Ensaio de volatilização de ^{14}C -propanil

Neste ensaio, foram utilizados propanil padrão analítico mais propanil radiomarcado e solo de área de cultura de arroz, com a metodologia aplicada anteriormente e realizados os mesmos cálculos da Capacidade Máxima de Retenção de Água.

O estudo de volatilização de propanil em solo foi realizado em balão de fundo redondo com capacidade de 250 mL, com o equivalente a 50 g de solo seco. Os balões foram submetidos às mesmas condições de umidade, 60% e 100% da CMRA, esta última representando o solo inundado.

O solo foi fortificado apenas na concentração de $0,134 \text{ mg.mL}^{-1}$ de propanil, correspondente a dose mínima de agrônômica [1], juntamente com $0,4 \text{ } \mu\text{Ci}$ de atividade de ^{14}C -propanil. Foram utilizadas três repetições para cada tratamento incubados em BOD a $25 \text{ } ^\circ\text{C}$ aproximadamente.

O balão volumétrico foi fechado com uma rolha de borracha e uma torneira de vidro e conectado a um sistema contendo três frascos lavadores ligados entre si e ao balão por mangueiras de borracha, para realizar a coleta do $^{14}\text{CO}_2$ e ^{14}C -voláteis provenientes do propanil (Figura 6).

O primeiro frasco lavador continha 10 mL de etilenoglicol monometil éter para captura de voláteis, o segundo era vazio e servia para armazenar um provável refluxo e o terceiro com 10 mL de solução alcalina de KOH ($0,1\text{N}$) para captura de gás carbônico. Esse sistema foi ligado a uma bomba de vácuo de água e realizou-se a coleta nos intervalos de 1, 3, 5, 7, 14, 21 e 28 dias.

De cada 10 mL coletados de cada frasco lavador, 2 mL foram pipetados em 10 mL de solução cintiladora para solvente aquoso e contados por 10 minutos em ECL, após ficarem dois dias em repouso no escuro.

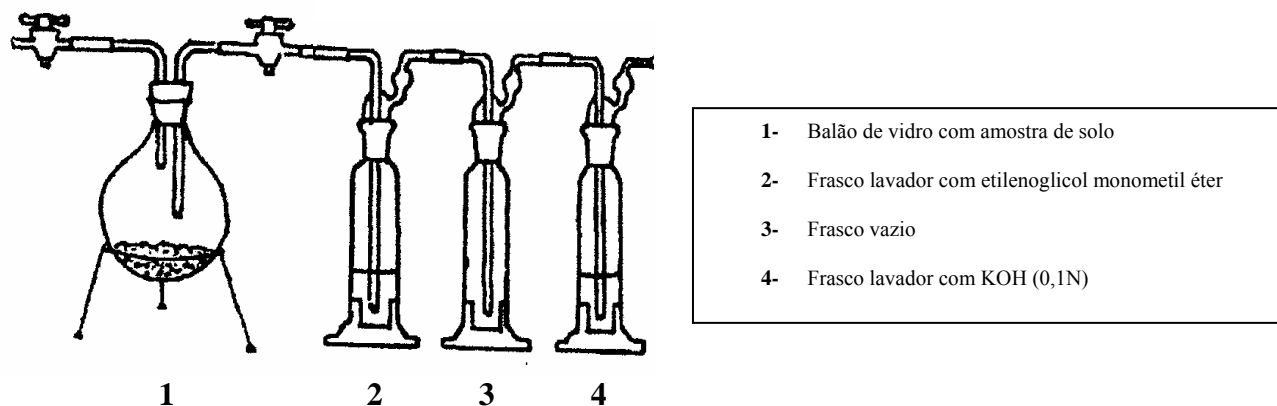


Figura 6. Sistema fechado para coleta de ^{14}C -compostos voláteis (adaptado de ANDRÉA & TOMITA, 1993).

O experimento foi desmontado apenas no 28º dia após a aplicação do herbicida. O solo de cada balão foi extraído com 150 mL de metanol em Soxhlet por 16 horas sob a mesma metodologia adotada nos demais ensaios. O propanil extraído na fração metanol foi quantificado por espectrometria de cintilação em líquido.

Após a extração, os solos contidos nos balões foram secos ao ar livre e deles foram retiradas três amostras de 500 mg para realizar a combustão e calcular o teor de resíduo-ligado formado nestes períodos de tempo, com procedimento idêntico ao dos ensaios anteriores.

5.6 Ensaio de mineralização de ^{14}C -propanil sob ação do fertilizante Bacsol[®]

Para este ensaio, utilizou-se a mesma metodologia aplicada nos ensaios de mineralização descritos anteriormente.

O estudo da mineralização de propanil sob ação de um fertilizante organo mineral classe A em solo foi realizado em frasco biométrico (Figura 5) com o equivalente a 50 g de solo seco. Os frascos foram submetidos às mesmas condições de umidade, 60% e 100% da CMRA, descritas em ensaios anteriores.

O solo foi fortificado apenas com a concentração de $1,19 \text{ mg.mL}^{-1}$ de propanil equivalente a 10 vezes a dose mínima agrônômica (dose [2]), juntamente com $0,4 \text{ } \mu\text{Ci}$ de atividade do herbicida radiomarcado. Foram utilizadas duas repetições para cada tratamento incubados em BOD a $25 \text{ } ^\circ\text{C}$.

As características e composição química do fertilizante resumem-se em: 5% nitrogênio, 42% carbono orgânico, pH 6,0, densidade $0,055\text{g/cm}$, umidade 10% e capacidade de troca catiônica de 390, segundo rótulo de embalagem do produto.

Para o preparo da solução, com base na recomendação de uso de 1 kg.ha^{-1} para cultura de grãos aplicado no plantio, homogeneizou-se 8 gramas do fertilizante em 500 mL de água milli-Q, com repouso de seis horas. Nessa solução não foi adicionado qualquer tipo de substância ou elemento energético que pudesse alterar os dados.

Foram aplicados 4 mL dessa solução nas amostras que representavam a dose recomendada para campo [A], equivalente a 0,06 g de fertilizante e, 8 mL da solução para o dobro da dose recomendada para campo [B], equivalente a 0,12 g de fertilizante.

A coleta do $^{14}\text{CO}_2$ proveniente da mineralização do propanil radiomarcado e capturado no braço lateral do frasco biométrico pela solução alcalina de KOH (0,1N) foi realizada nos intervalos de 1, 3, 5, 7, 14, 21 e 28 dias. Dos 10 mL de KOH coletados, 2 mL foram pipetados em 10 mL de solução cintiladora para solvente aquoso e contados por 10 minutos em ECL, após dois dias em repouso no escuro.

O experimento foi desmontado no 28º dia e o solo de cada frasco foi extraído com 150 mL de metanol em Soxhlet por 16 horas de acordo com metodologia descrita anteriormente. O propanil extraído na fração metanol foi quantificado por ECL.

Para fechar o balanço de radioatividade, utilizou-se o mesmo procedimento dos demais ensaios e os solos contidos nos frascos foram secos ao ar livre após extração e deles foram retiradas três amostras de 500 mg para realizar a combustão e calcular o teor de resíduo-ligado formado neste período de tempo.

5. 7 Ensaio com ^{14}C -propanil em peixes em microcosmo

5.7.1 Teste de recuperação de ^{14}C -propanil em peixes

Para verificar a eficiência da extração da análise, utilizou-se alevinos de carpa comum (*Cyprinus carpio*) e de tilápia do Nilo (*Tilapia nilotica*), sendo amostras de 10 g de peixes inteiros fortificadas com 1 mL de solução $10,85 \mu\text{g.mL}^{-1}$ propanil + $0,004 \mu\text{Ci}$ de atividade de ^{14}C -propanil. Os organismos foram triturados em aparelho mixer Virtis45 por aproximadamente 5 minutos com 10 g de Na_2SO_4 + 30 mL de metanol grau CLAE, e em seguida, os extratos foram centrifugados por 8 minutos a 3000 rpm. Essa metodologia foi aplicada para carpa e tilápia separadamente.

Posteriormente, triplicatas de alíquotas de 1 mL do sobrenadante de cada extrato foram analisadas por espectrometria de cintilação em líquido (ECL).

5.7.2 Teste de sobrevivência e contaminação de peixes

Para o estudo da contaminação de peixes por ^{14}C -propanil em água, foram utilizados dois aquários de vidro de 15 L de capacidade, com bombas submersas para oxigenação, contendo 40 alevinos de carpa comum (*Cyprinus carpio*) em um e 40 alevinos de tilápia do Nilo (*Tilapia nilotica*) em outro. A água utilizada no experimento foi coletada de área de rizicultura pertencente à Fazenda Experimental de Pesquisa e Produção da FCA – Botucatu, previamente avaliada por CLAE quanto à presença do herbicida.

Cada aquário foi fortificado com 1,2 mL de solução de propanil na concentração de $1,34 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ + 1,5 mL da solução $4 \mu\text{Ci}\cdot\text{mL}^{-1}$ de ^{14}C -propanil. Os cálculos foram baseados em informações do OECD Guidelines for Testing of Chemicals 305 – Bioconcentration: Flow-through Fish Test.

Os peixes foram introduzidos no aquário logo após a fortificação da água e coletou-se cinco peixes por aquário (aproximadamente 10 g) para extração nos intervalos de tempo de 24, 48, 72, 96, 120 e 144 horas.

As extrações dos organismos seguiram a metodologia comprovada no teste de recuperação do ^{14}C -propanil em peixes e, triplicatas de alíquotas de 1 mL do extrato de cada espécie foram quantificadas por ECL.

5.7.3 Ensaio com ^{14}C -propanil em um sistema de microcosmo

Para esse ensaio foi usado apenas um aquário de 15 L de volume, oxigenado por uma bomba submersa. Uma quantidade de 5 kg de solo proveniente de área de rizicultura foi adicionado ao aquário. Este solo foi fortificado com 50 mL de uma solução contendo 1,34 mg de propanil + $1,1 \mu\text{Ci}$ de ^{14}C -propanil, onde semeou-se o arroz pré-germinado. A semente utilizada foi fornecida pelos funcionários da Fazenda Experimental do Lageado e é a mesma plantada no arrozal da Edgárdia (cultivar Epagri 109) (Figura 7).

Após dois dias de descanso foram adicionados ao aquário, 15 L de água do lago do campo experimental, 10 alevinos de carpas comum e 10 alevinos de tilápias do Nilo. Passados 18 dias, adicionou-se mais 1 L dessa água ao aquário, para compensar o volume evaporado.

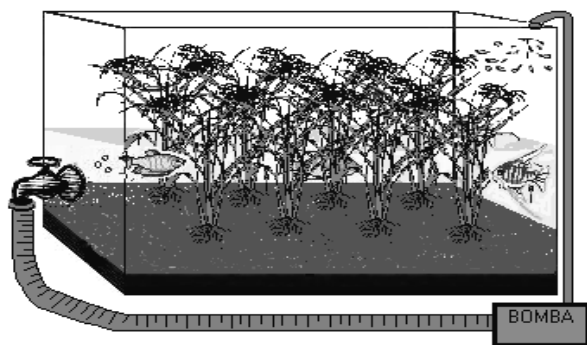


Figura 7. Representação esquemática do microcosmo com arroz e peixes.

Todos os peixes foram coletados após 30 dias e extraídos conforme a metodologia utilizada no teste de recuperação do ^{14}C -propanil em peixes, e os extratos também foram contados em alíquotas de 1 mL por ECL. Não houve mortalidade no ensaio.

A extração de solo seguiu a mesma metodologia utilizada no teste de recuperação inicial do propanil em solo, realizada em Soxhlet por 16 h, com 50 g de solo equivalente ao peso seco retirados do microcosmo após os 30 dias do experimento. Os extratos finais foram quantificados e analisados por ECL.

Após a desmontagem do microcosmo, a extração de água também foi realizada sob a mesma metodologia utilizada no teste de recuperação inicial do propanil em água, sendo nove alíquotas de 1mL da água contadas diretamente por ECL.

5. 8 Metodologia estatística

As médias foram analisadas com comparações múltiplas entre médias a partir do teste de Tukey com nível de significância de 0,05. Essa análise foi realizada pelo software estatístico SANEST, do Instituto Agronômico de Campinas.

Os resultados foram apresentados em figuras contendo as médias, o valor do teste estatístico e as diferenças significativas deste, as quais foram indicadas por letras minúsculas para comparação dentro da mesma unidade e por letras maiúsculas para comparar as diferentes unidades. Para a interpretação das letras, deve-se proceder da seguinte maneira: as médias seguidas da mesma letra minúscula na horizontal e maiúscula na vertical não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

6 RESULTADOS

6.1 Testes de recuperação da extração de propanil e clomazone em solo e em água

Os resultados dos testes de recuperação da extração dos herbicidas em solo, após análise por HPLC, constam nas tabelas 1, 2 e 3.

Tabela 1. Resultados dos testes de recuperação da extração dos herbicidas propanil e clomazone em 50 g de solo nas concentrações de 23,36 $\mu\text{g.g}^{-1}$ propanil + 4,73 $\mu\text{g.g}^{-1}$ clomazone.

Amostra de solo	PROPANIL		CLOMAZONE	
	Concentração total recuperada ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	% recuperada	Concentração total recuperada ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	% recuperada
1	1136,59	96,32	206,76	87,42
2	1218,60	103,27	238,30	100,75
3	1235,42	104,70	197,88	83,66
% média recuperada		101,43		90,61
	DP (%)	4,48	DP (%)	8,98
	CV (%)	4,42	CV (%)	9,91

Tabela 2. Resultados dos testes de recuperação da extração dos herbicidas propanil e clomazone em 50 g de solo nas concentrações de 11,80 $\mu\text{g.g}^{-1}$ propanil + 2,63 $\mu\text{g.g}^{-1}$ clomazone.

Amostra de solo	PROPANIL		CLOMAZONE	
	Concentração total recuperada ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	% recuperada	Concentração total recuperada ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	% recuperada
1	606,10	102,73	73,47	55,91
2	677,82	114,88	90,91	69,18
3	610,39	103,45	86,76	66,03
% média recuperada		107,02		63,71
	DP (%)	6,81	DP (%)	6,93
	CV (%)	6,17	CV (%)	10,87

Tabela 3. Resultados dos testes de recuperação da extração dos herbicidas propanil e clomazone em 50 g de solo nas concentrações de 4,72 $\mu\text{g.g}^{-1}$ propanil + 0,47 $\mu\text{g.g}^{-1}$ clomazone.

Amostra de solo	PROPANIL		CLOMAZONE	
	Concentração total recuperada ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	% recuperada	Concentração total recuperada ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	% recuperada
1	156,68	66,39	22,49	95,10
2	155,88	66,05	20,27	85,71
3	165,90	70,30	20,41	86,29
média % recuperada		67,58		89,03
	DP (%)	2,36	DP (%)	5,26
	CV (%)	3,49	CV (%)	5,91

As tabelas 4 e 5 exibem os resultados dos testes de recuperação da extração dos herbicidas propanil e clomazone em água.

Tabela 4. Resultados dos testes de recuperação da extração dos herbicidas propanil e clomazone em 500 mL de água nas concentrações de 2,90 $\mu\text{g.L}^{-1}$ propanil + 3,23 $\mu\text{g.L}^{-1}$ clomazone.

Amostra de água	PROPANIL		CLOMAZONE	
	Concentração total recuperada ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	% recuperada	Concentração total recuperada ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	% recuperada
1	1,23	84,67	1,44	88,98
2	1,66	114,36	1,72	106,60
3	1,42	97,52	1,66	102,60
% média recuperada		98,85		99,39
	DP (%)	14,89	DP (%)	9,23
	CV (%)	15,06	CV (%)	9,29

Tabela 5. Resultados dos testes de recuperação da extração dos herbicidas propanil e clomazone em 500 mL de água nas concentrações de 5,91 $\mu\text{g.L}^{-1}$ propanil + 6,57 $\mu\text{g.L}^{-1}$ clomazone.

Amostra de água	PROPANIL		CLOMAZONE	
	Concentração total recuperada ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	% recuperada	Concentração total recuperada ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	% recuperada
1	2,99	101,21	3,25	98,33
2	2,81	95,37	3,16	96,22
% média recuperada		98,29		97,53
	DP (%)	4,13	DP (%)	1,49
	CV (%)	4,72	CV (%)	1,85

6.2 Ensaios de mineralização

6.2.1 Ensaio de mineralização de ^{14}C -propanil

Na figura 8, são apresentadas as curvas das porcentagens médias de $^{14}\text{CO}_2$ na dose mínima agrônômica [1] de propanil, equivalente a $2,88 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$, nas umidades 60% e 100% da Capacidade Máxima de Retenção de Água (CMRA).

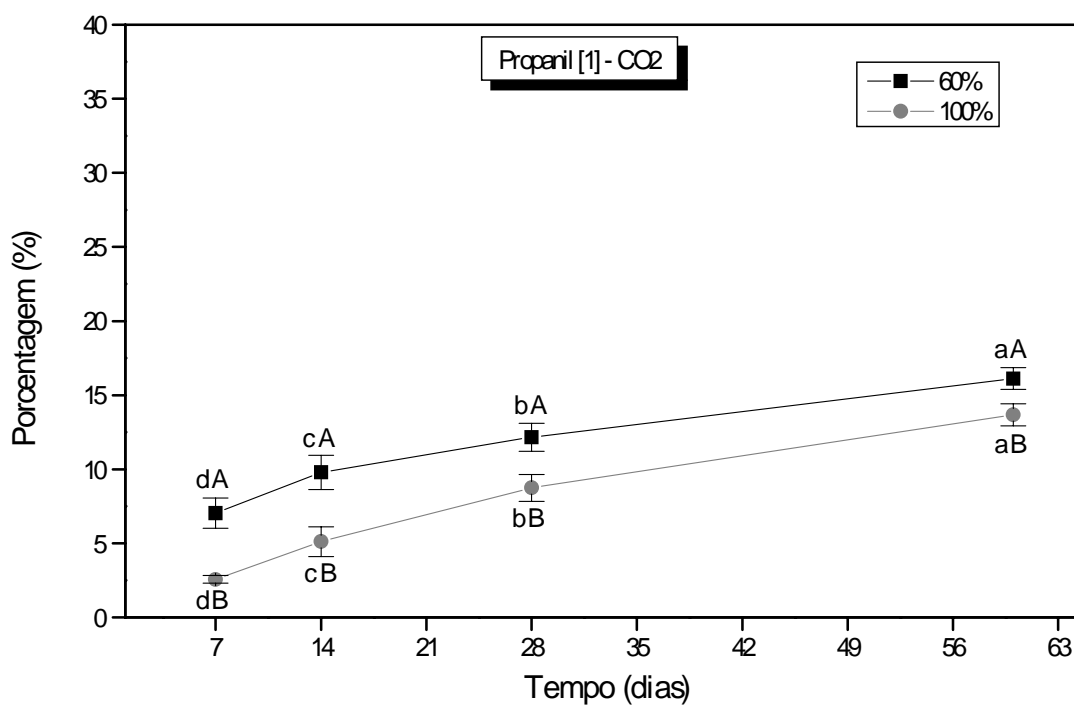


Figura 8. Porcentagens médias de $^{14}\text{CO}_2$ recuperado na dose [1] de propanil, nas umidades 60% e 100% da Capacidade Máxima de Retenção de Água (CMRA).

Na figura 9, são exibidas as curvas das porcentagens médias de $^{14}\text{CO}_2$ na dose [2] de propanil (10 vezes a dose mínima agrônômica), equivalente a $28,8 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$, nas umidades 60% e 100% da CMRA.

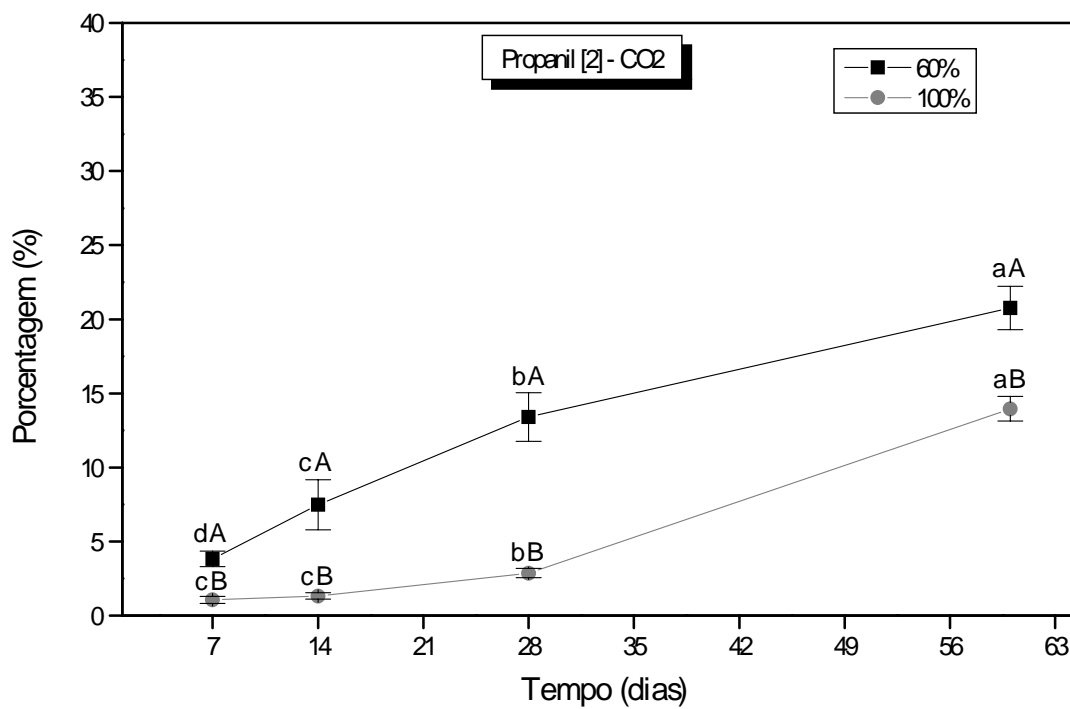


Figura 9. Porcentagens médias de $^{14}\text{CO}_2$ recuperado na dose [2] de propanil, nas umidades 60% e 100% da CMRA.

6.2.2 Ensaio de mineralização de ^{14}C -propanil mais clomazone

A figura 10 mostra a formação de $^{14}\text{CO}_2$ proveniente do solo tratado com a dose [1] dos herbicidas propanil mais clomazone, equivalente a $2,88 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ e $0,25 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ respectivamente, nas umidades 60% e 100% da Capacidade Máxima de Retenção de Água (CMRA).

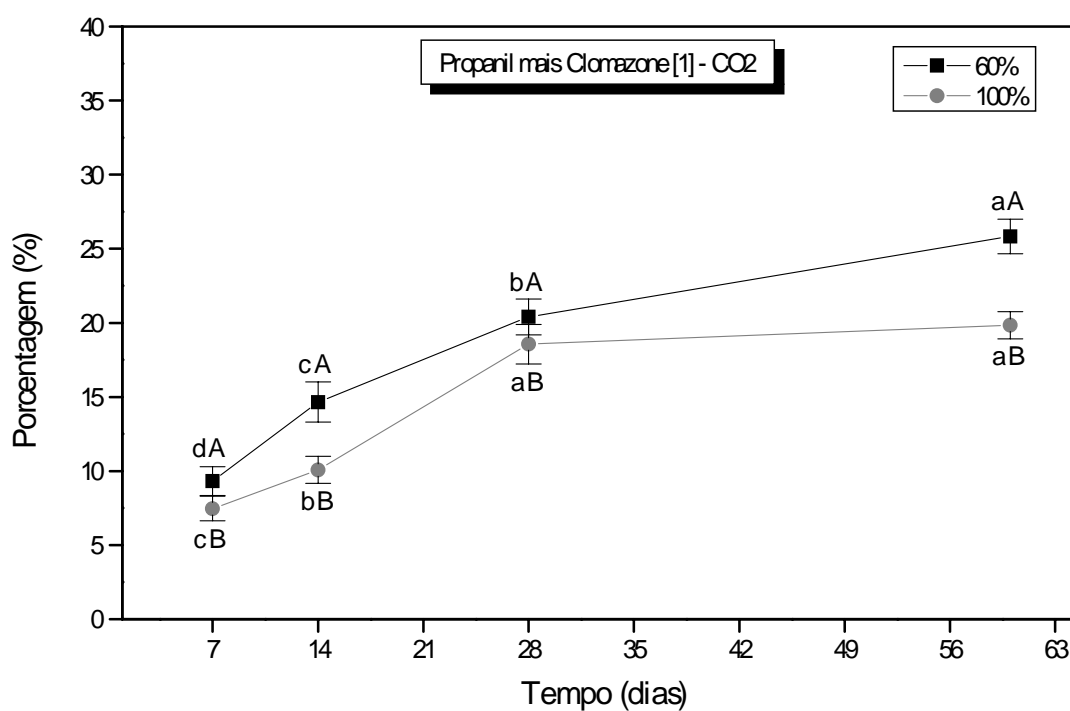


Figura 10. Porcentagens médias de $^{14}\text{CO}_2$ recuperado na dose [1] de propanil mais clomazone, nas umidades 60% e 100% da CMRA.

Na figura 11, constam as curvas das porcentagens médias de $^{14}\text{CO}_2$ na dose [2] de propanil mais clomazone, equivalente a $28,8 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ e $2,5 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ respectivamente, nas umidades 60% e 100% da CMRA.

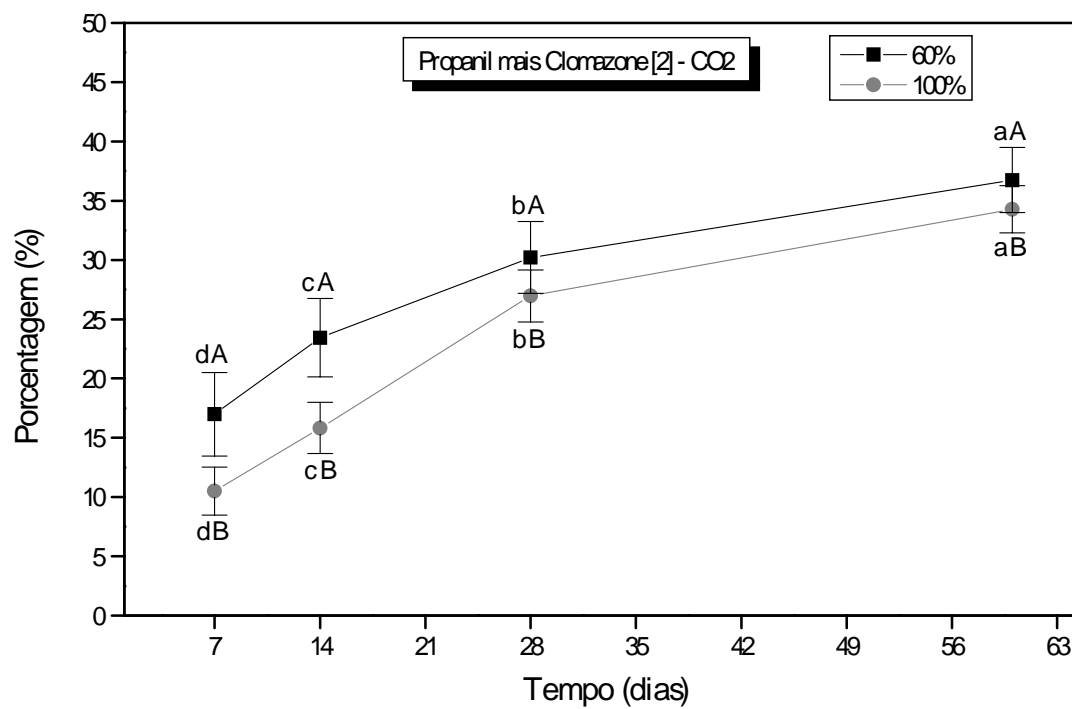


Figura 11. Porcentagens médias de $^{14}\text{CO}_2$ recuperado na dose [2] de propanil mais clomazone, nas umidades 60% e 100% da CMRA.

6.3 Comparação da mineralização nos ensaios realizados com ^{14}C -propanil e ^{14}C -propanil mais clomazone

6.3.1 Na dose mínima agrônômica [1]

A figura 12 mostra as porcentagens médias de $^{14}\text{CO}_2$ recuperado nos ensaios de mineralização entre tempos idênticos, nas doses [1] de propanil (equivalente a $2,88 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$) e de propanil mais clomazone (equivalente a $2,88 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ e $0,25 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ respectivamente), na umidade 60% da Capacidade Máxima de Retenção de Água (CMRA), e a figura 13, na umidade 100% da CMRA.

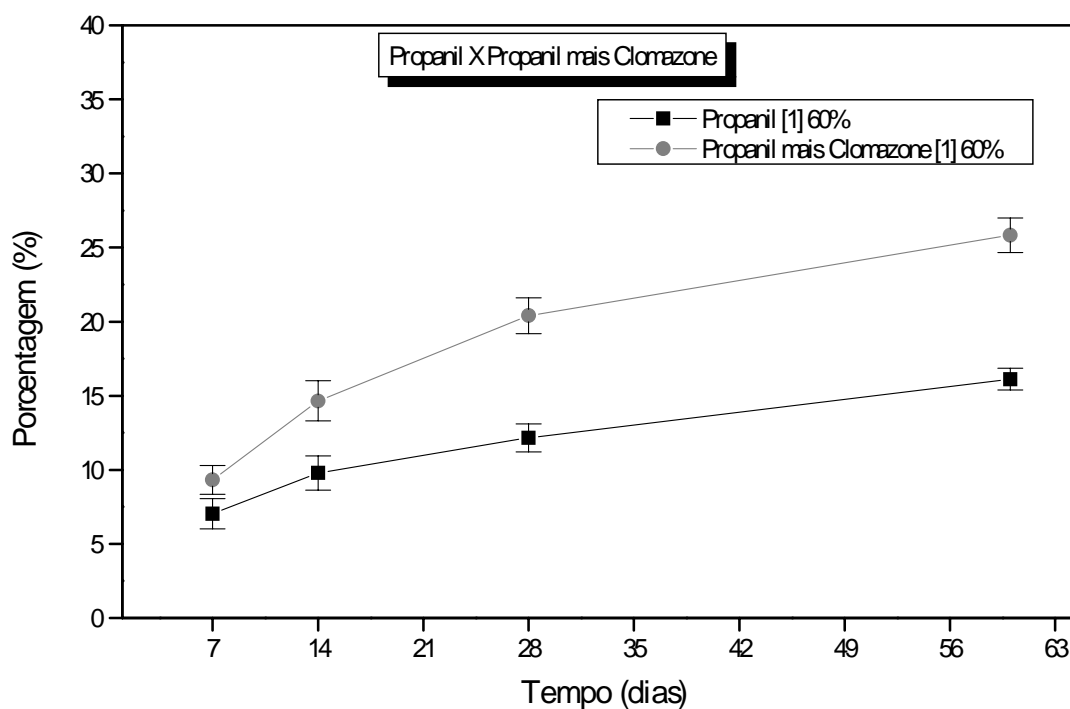


Figura 12. Porcentagens médias de $^{14}\text{CO}_2$ recuperado nas doses [1] de propanil e de propanil mais clomazone, na umidade 60% da CMRA.

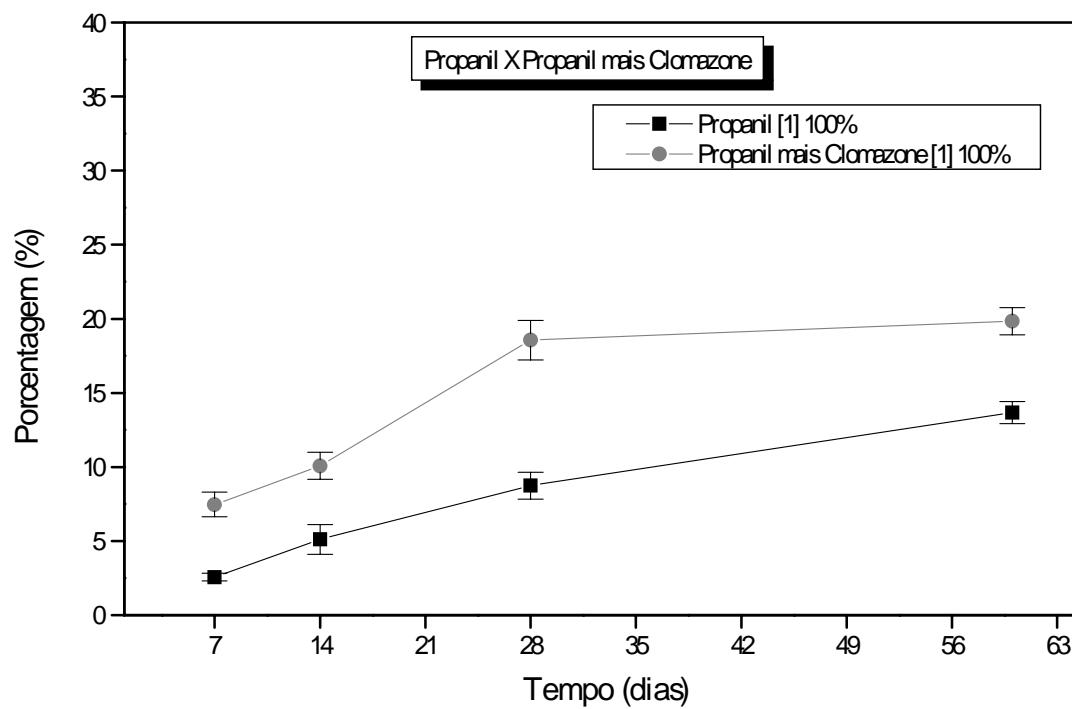


Figura 13. Percentagens médias de $^{14}\text{CO}_2$ recuperado nas doses [1] de propanil e de propanil mais clomazone, na umidade 100% da CMRA.

6.3.2 Na dose [2] correspondente a dez vezes a dose mínima agrônômica

A figura 14 mostra as porcentagens médias de $^{14}\text{CO}_2$ recuperado nos ensaios de mineralização entre tempos idênticos, nas doses [2] de propanil (equivalente a $28,8 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$) e de propanil mais clomazone (equivalente a $28,8 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ e $2,5 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ respectivamente), na umidade 60% da Capacidade Máxima de Retenção de Água (CMRA), e a figura 15, na umidade 100% da CMRA.

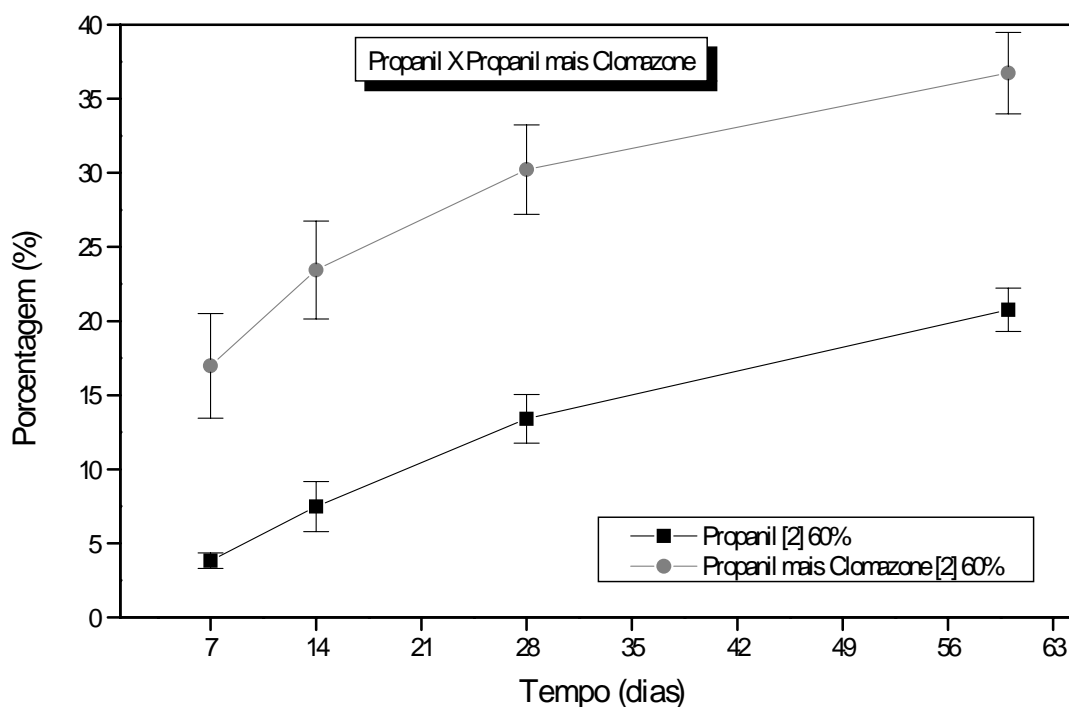


Figura 14. Porcentagens médias de $^{14}\text{CO}_2$ recuperado nas doses [2] de propanil e de propanil mais clomazone, na umidade 60% da CMRA.

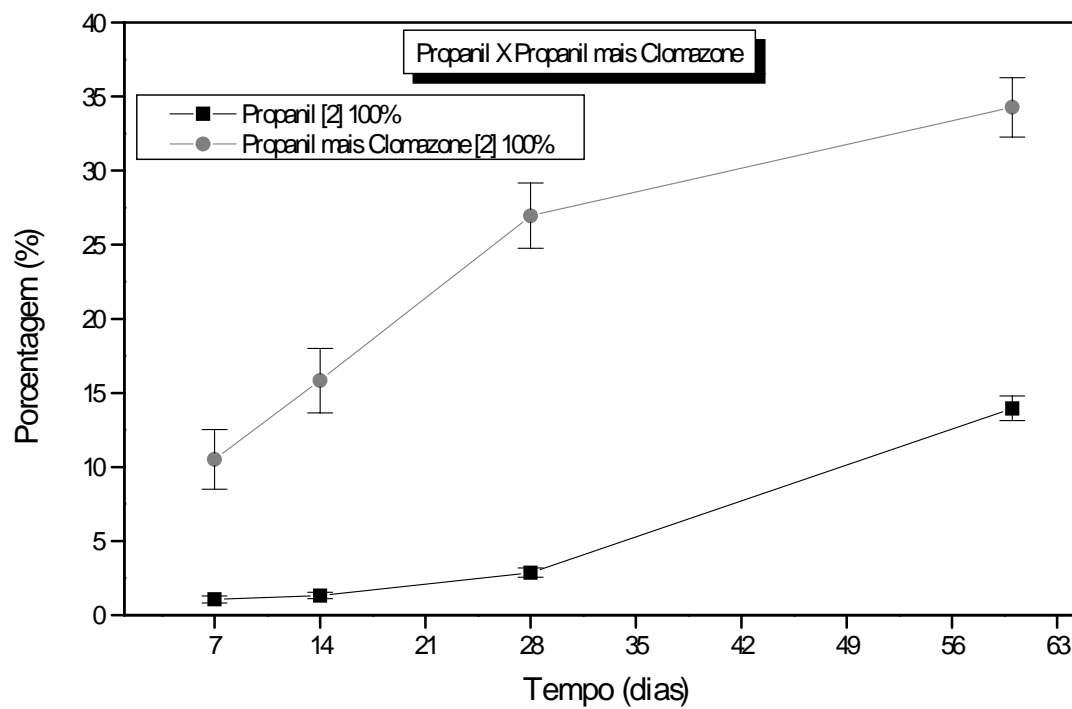


Figura 15. Percentagens médias de $^{14}\text{CO}_2$ recuperado nas doses [2] de propanil e de propanil mais clomazone, na umidade 100% da CMRA.

6.4 Quantificação de radiocarbono extraído do solo nos ensaios realizados com ^{14}C -propanil e ^{14}C -propanil mais clomazone

6.4.1 Radiocarbono extraído do solo com ^{14}C -propanil

A figura 16 mostra as curvas das porcentagens médias de radiocarbono recuperado pela extração do solo na dose [1] de propanil (equivalente a $2,88 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$) nas umidades 60% e 100% da Capacidade Máxima de Retenção de Água (CMRA).

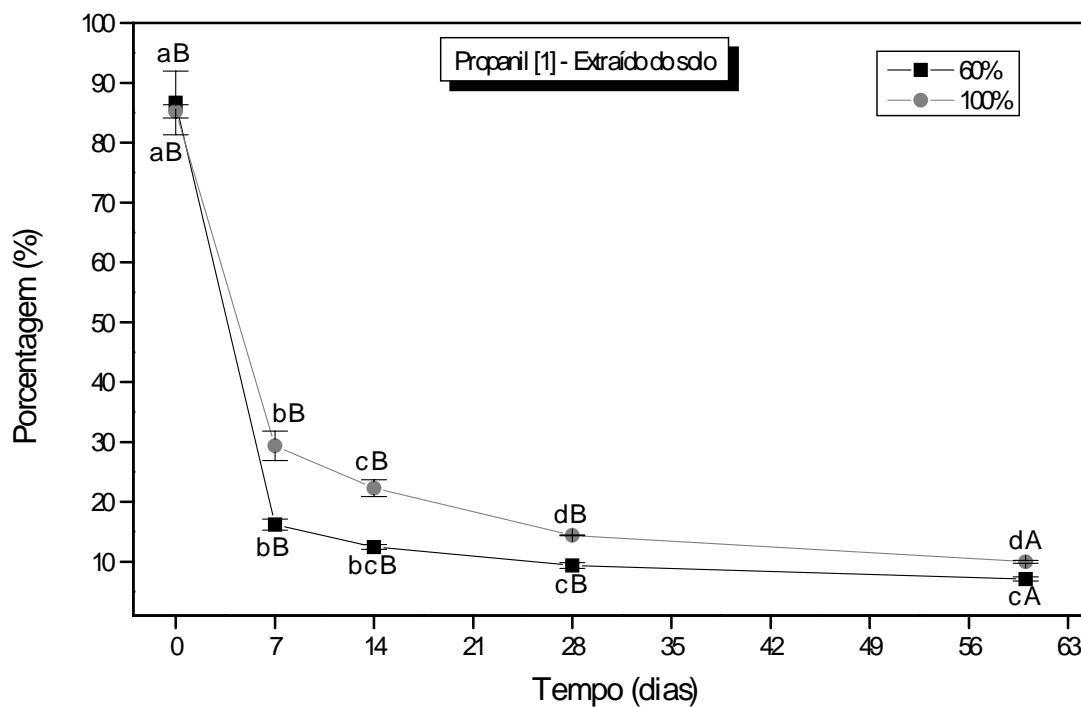


Figura 16. Porcentagens médias de radiocarbono recuperado pela extração do solo por Soxhlet, na dose [1] de propanil, nas umidades 60% e 100% da CMRA.

Na figura 17, constam os dados obtidos das porcentagens de ^{14}C -resíduos recuperados pela extração do solo na dose [2] de propanil (equivalente a $28,8 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$), nas umidades 60% e 100% da CMRA.

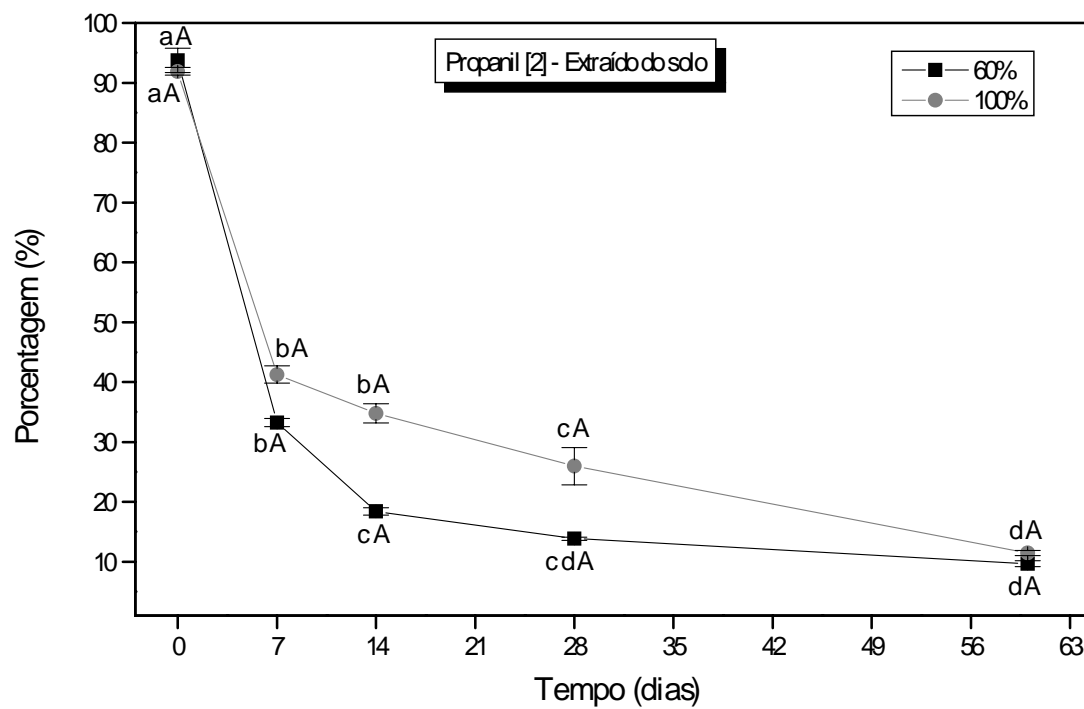


Figura 17. Porcentagens médias de radiocarbono recuperado pela extração do solo por Soxhlet, na dose [2] de propanil, nas umidades 60% e 100% da CMRA.

6.4.2 Radiocarbono extraído do solo com ^{14}C -propanil mais clomazone

A figura 18 mostra as curvas das porcentagens médias de radiocarbono recuperado pela extração do solo na dose [1] de propanil mais clomazone (equivalente a $2,88 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ e $0,25 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ respectivamente) nas umidades 60% e 100% da Capacidade Máxima de Retenção de Água (CMRA).

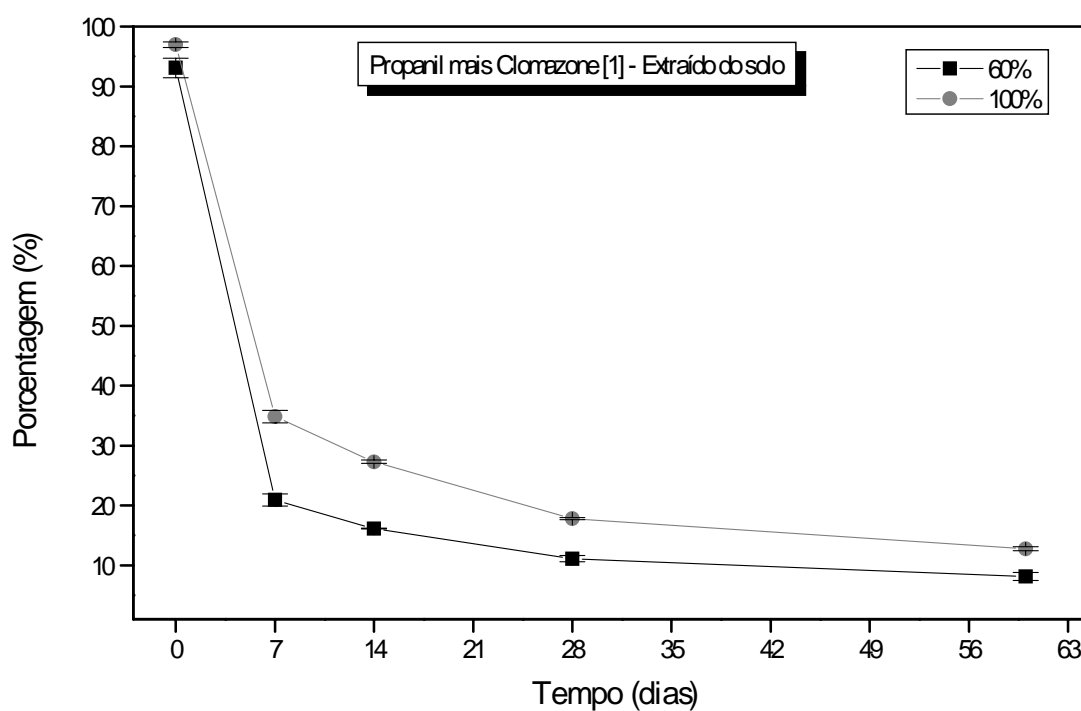


Figura 18. Porcentagens médias de radiocarbono recuperado pela extração do solo por Soxhlet, na dose [1] de propanil mais clomazone, nas umidades 60% e 100% da CMRA.

Na figura 19, constam os dados obtidos das porcentagens de ^{14}C -resíduo recuperado pela extração do solo na dose [2] de propanil mais clomazone (equivalente a $28,8 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ e $2,5 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ respectivamente), nas umidades 60% e 100% da CMRA.

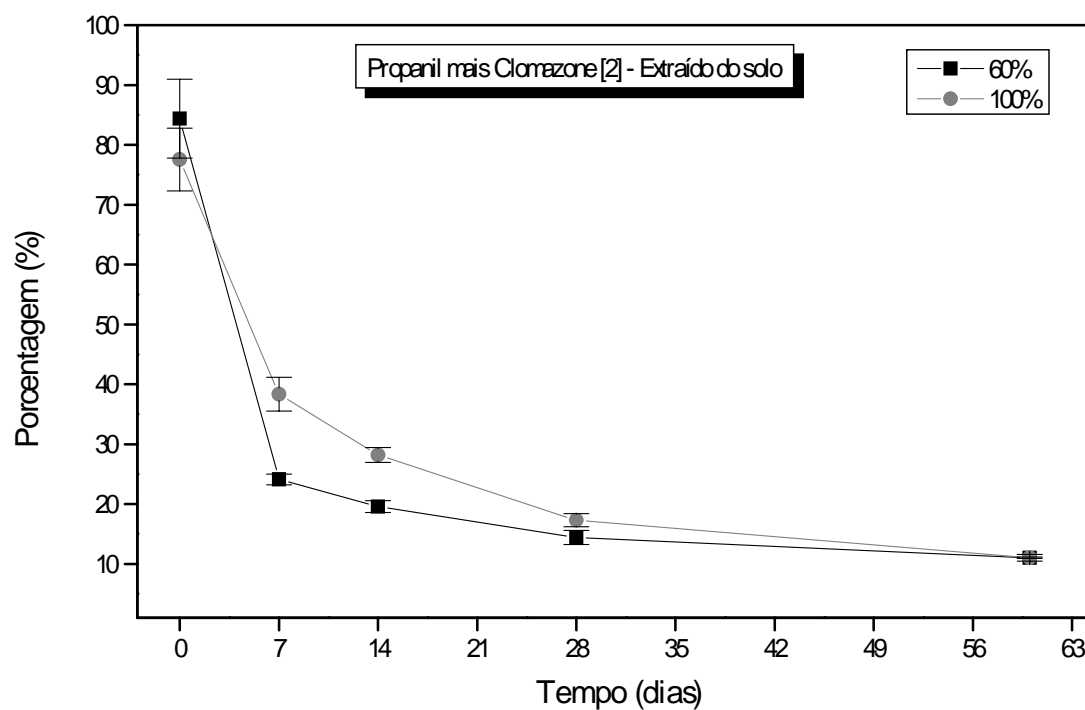
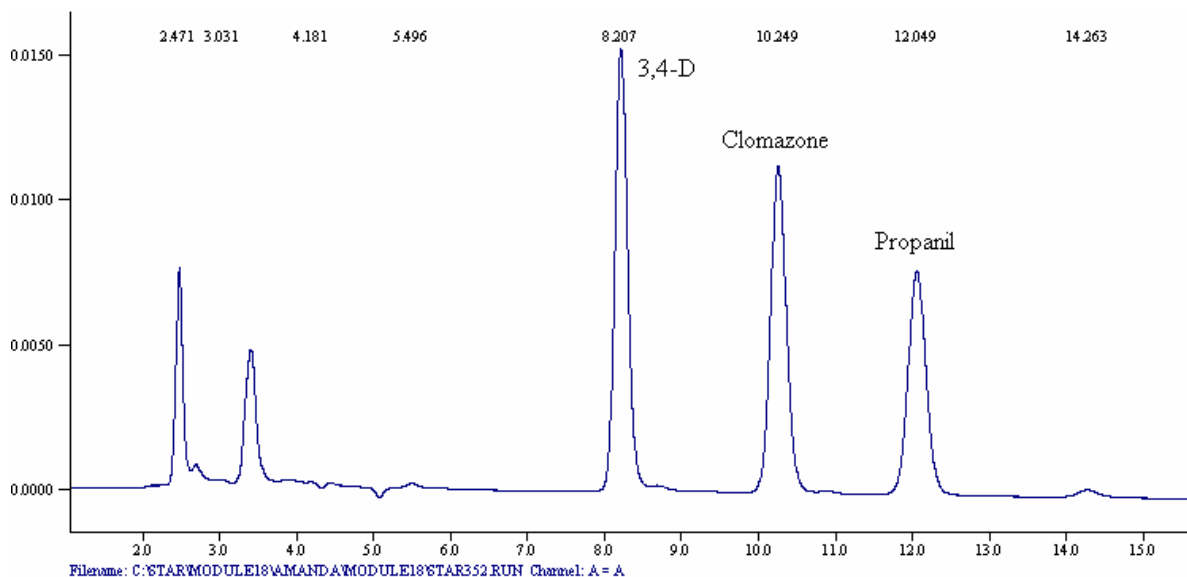


Figura 19. Porcentagens médias de radiocarbono recuperado pela extração do solo por Soxhlet, na dose [2] de propanil mais clomazone, nas umidades 60% e 100% da CMRA.

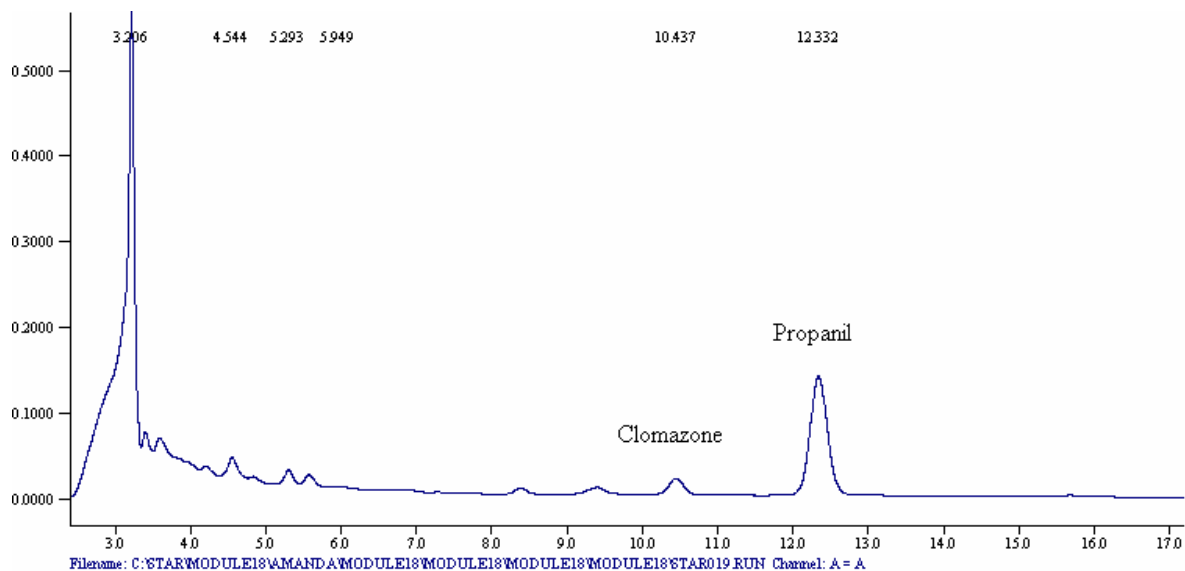
6.4.3 Análise cromatográfica qualitativa do extrato do solo dos testes de mineralização

A figura 20 mostra o cromatograma dos padrões de propanil, seu principal produto de biotransformação, 3,4-dicloroanilina (DCA), e clomazone. O tempo de retenção do DCA foi de 8,2 minutos, seguido do clomazone com 10,3 e do propanil com 12 minutos. Na figura 21, encontra-se o cromatograma do extrato de solo no tempo zero do experimento de mineralização dos herbicidas propanil e clomazone. Na figura 22, é apresentado o cromatograma do extrato de solo no tempo de 28 dias após aplicação dos herbicidas.



Peak No.	Peak Name	Result ()	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1		8.7667	2.471	0.000	50525	BB	5.6	
2		0.3030	2.686	0.000	1746	TS	0.0	
3		7.9458	3.402	0.000	45794	BB	9.4	
4		0.0946	4.181	0.000	545	BP	3.7	
5		0.2250	4.437	0.000	1297	PB	0.0	
6		1.0752	5.496	0.000	6197	BB	0.0	
7		30.2042	8.207	0.000	174076	BB	10.6	
8		28.3367	10.249	0.000	163313	BB	13.2	
9		0.1203	10.887	0.000	694	TS	0.0	
10		22.0500	12.049	0.000	127081	BB	15.1	
11		0.8786	14.263	0.000	5064	BB	16.8	
Totals:		100.0001		0.000	576332			

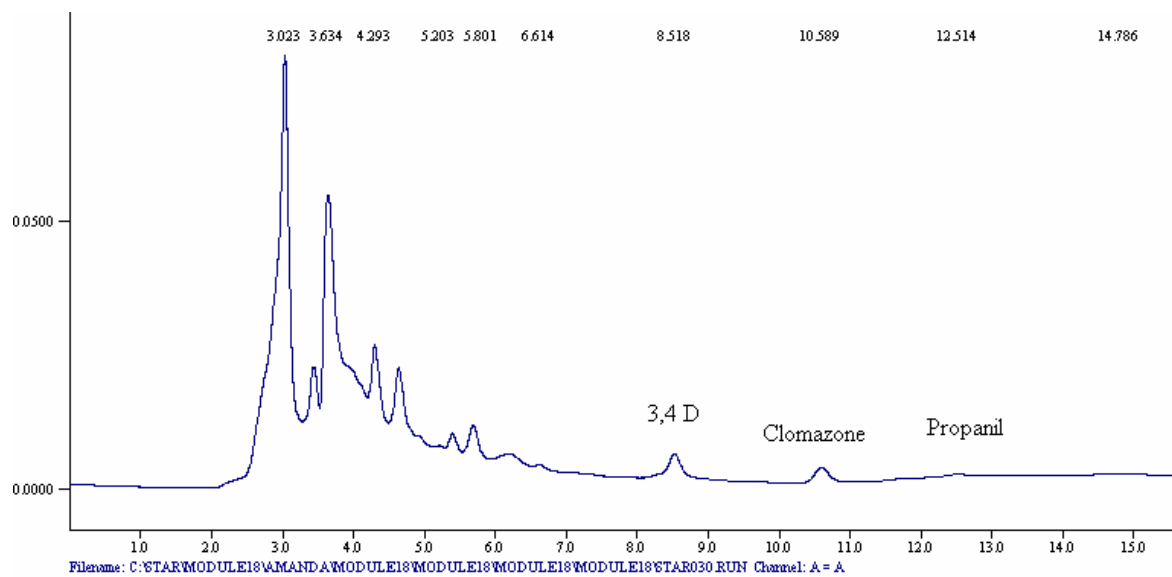
Figura 20. Cromatograma e relatório com tempos de retenção dos padrões de propanil, DCA e clomazone.



Filename: C:\STAR\MODULE18\AMANDA\MODULE18\MODULE18\MODULE18\MODULE18\STAR019.RUN Channel: A = A

Peak No.	Peak Name	Result ()	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1		64.7757	3.206	0.000	6679626	BV	5.9	
2		3.0134	3.392	0.000	310739	VV	0.0	
3		3.3380	3.581	0.000	344213	VB	0.0	
4		1.8355	4.544	0.000	189272	BB	7.3	
5		1.1667	5.293	0.000	120306	BV	6.6	
6		1.0277	5.566	0.000	105973	VB	6.6	
7		0.0760	5.949	0.000	7836	BB	6.5	
8		2.7051	10.437	0.000	278946	BB	12.9	
9		22.0621	12.332	0.000	2275025	BB	15.1	
Totals:		100.0002		0.000	10311936			

Figura 21. Cromatograma e relatório com tempos de retenção do extrato do solo obtido por Soxhlet no tempo inicial.



Filename: C:\STAR\MODULE18\AMANDA\MODULE18\MODULE18\MODULE18\MODULE18\STAR030.RUN Channel: A = A

Peak No.	Peak Name	Result (°)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1		38.1202	3.023	0.000	1254542	BW	10.7	
2		6.5665	3.431	0.000	216106	VV	0.0	
3		30.8630	3.634	0.000	1015709	VV	13.6	
4		7.9816	4.293	0.000	262675	VV	17.5	
5		8.7920	4.631	0.000	289345	VV	19.4	
6		0.6512	5.203	0.000	21432	VV	0.0	
7		1.1074	5.388	0.000	36443	VV	0.0	
8		1.3432	5.680	0.000	44205	VB	0.0	
9		0.3356	5.801	0.000	11046	BB	0.0	
10		0.1235	6.614	0.000	4065	BB	4.8	
11		2.1285	8.517	0.000	70048	BB	10.9	
12		1.1530	10.589	0.000	37945	BP	13.4	
13		0.2208	12.514	0.000	7266	PB	0.0	
14		0.0927	13.256	0.000	3052	BP	15.7	
15		0.2754	14.786	0.000	9063	PV	46.3	
16		0.2454	14.887	0.000	8078	VB	47.8	
Totals:		100.0000		0.000	3291020			

Figura 22. Cromatograma e relatório com tempos de retenção do extrato do solo obtido por Soxhlet no tempo 28 dias após aplicação dos herbicidas.

6.5 Quantificação de radiocarbono na forma de resíduo-ligado ao solo nos ensaios realizados com ^{14}C -propanil e ^{14}C -propanil mais clomazone

6.5.1 Radiocarbono resíduo-ligado recuperado do solo com ^{14}C -propanil

A figura 23 expõe as porcentagens médias de radiocarbono recuperado sob a forma de resíduo-ligado, na dose [1] de propanil (equivalente a $2,88 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$), no solo pós-extração de Soxhlet, nas umidades 60% e 100% da Capacidade Máxima de Retenção de Água (CMRA). O mesmo consta na figura 24 para a dose [2] de propanil (equivalente a $28,8 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$).

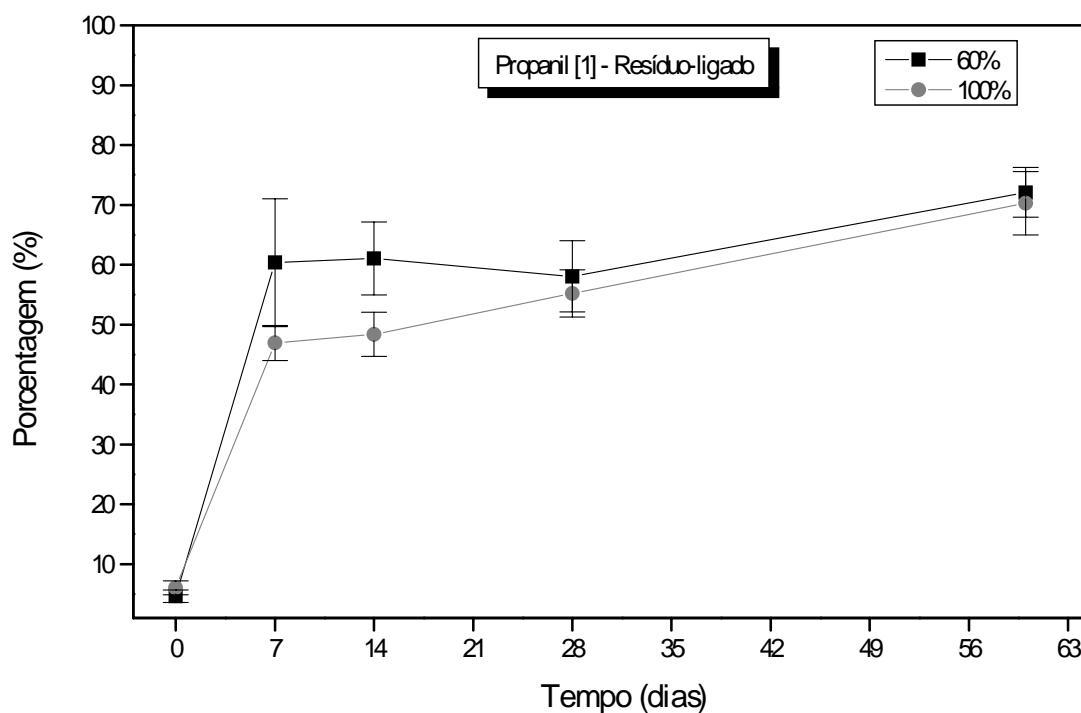


Figura 23. Porcentagens médias de ^{14}C resíduo-ligado recuperado por meio da queima do solo pós-extração na dose [1] de propanil, nas umidades 60% e 100% da CMRA.

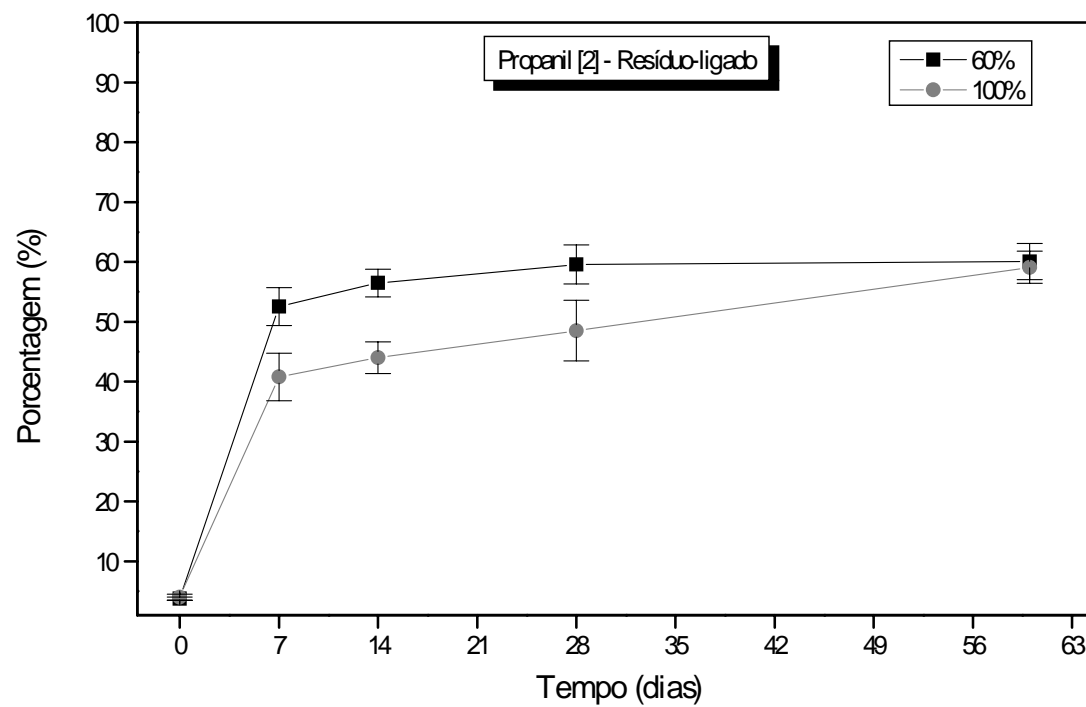


Figura 24. Percentagens médias de ^{14}C resíduo-ligado recuperado por meio da queima do solo pós-extração na dose [2] de propanil, nas umidades 60% e 100% da CMRA.

6.5.2 Radiocarbono na forma de resíduo-ligado recuperado do solo com ^{14}C -propanil mais clomazone

A figura 25 mostra as porcentagens médias de radiocarbono recuperado sob a forma de resíduo-ligado, na dose [1] de propanil mais clomazone (equivalente a $2,88 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ e $0,25 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ respectivamente), no solo pós-extração de Soxhlet, nas umidades 60% e 100% da Capacidade Máxima de Retenção de Água (CMRA). O mesmo consta na figura 24 para a dose [2] de propanil mais clomazone (equivalente a $28,8 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ e $2,5 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ respectivamente).

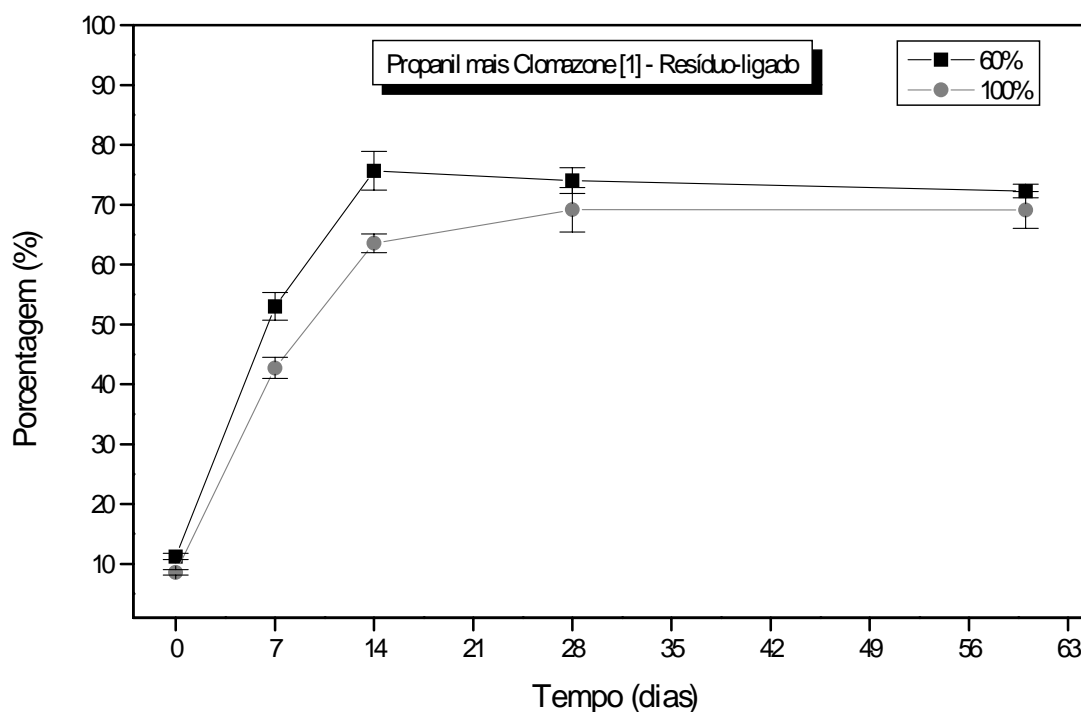


Figura 25. Porcentagens médias de ^{14}C resíduo-ligado recuperado por meio da queima do solo pós-extração na dose [1] de propanil mais clomazone, nas umidades 60% e 100% da CMRA.

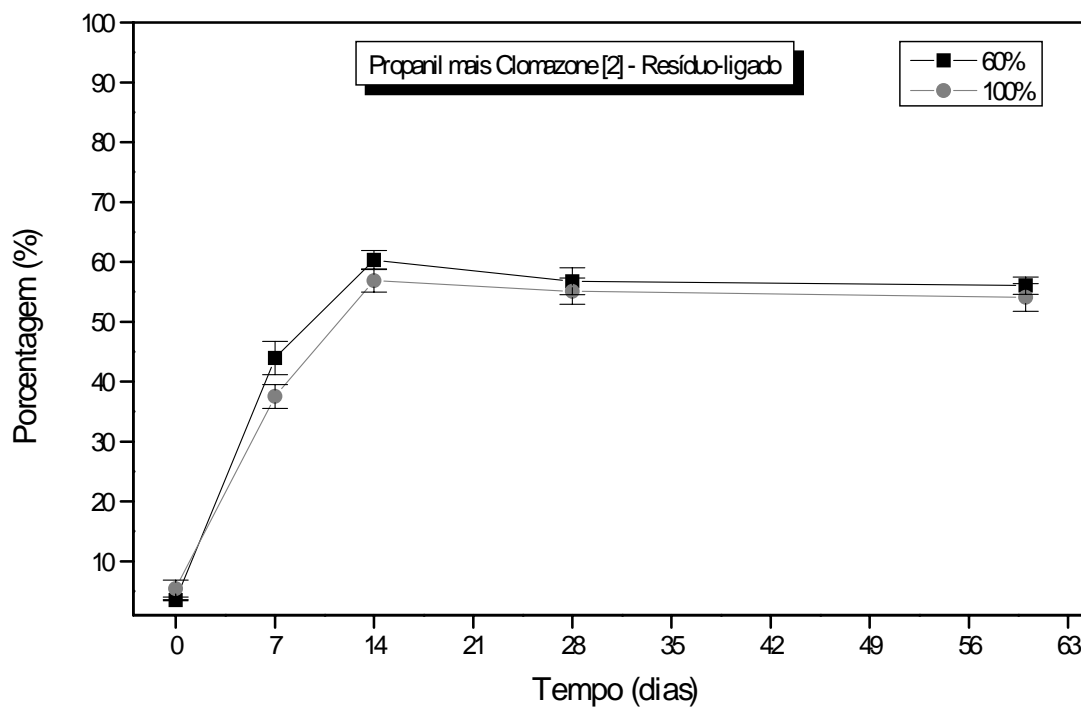


Figura 26. Porcentagens médias de ^{14}C resíduo-ligado recuperado por meio da queima do solo pós-extração na dose [2] de propanil mais clomazone, nas umidades 60% e 100% da CMRA.

6.6 Ensaio de volatilização de ^{14}C -propanil

A tabela 9 expõe as porcentagens médias de ^{14}C -voláteis provenientes do herbicida propanil aplicado na dose mínima de campo [1] (equivalente a $2,88 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$), no solo de um sistema fechado, no ensaio de volatilização.

6.7 Ensaio de mineralização de ^{14}C -propanil sob ação do fertilizante Bacsol[®]

A figura 27 expõe as porcentagens médias de $^{14}\text{CO}_2$ recuperado na dose [2] de propanil (equivalente a $28,8 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$) e na dose [2] de propanil mais doses [A] e [B] de fertilizante Bacsol[®], na umidade 60% da Capacidade Máxima de Retenção de Água (CMRA), e a figura 28, na umidade 100% da CMRA.

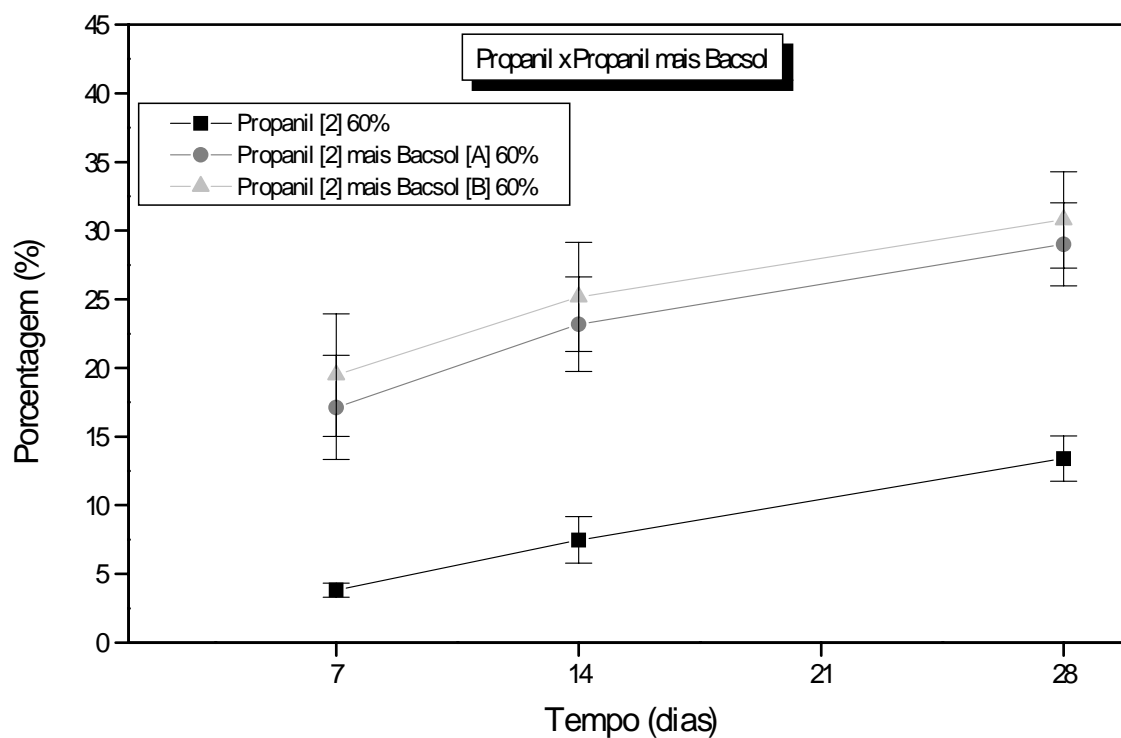


Figura 27. Porcentagens médias de $^{14}\text{CO}_2$ recuperado na dose [2] de propanil e na dose [2] de propanil mais doses [A] e [B] de fertilizante Bacsol[®], na umidade 60% da CMRA.

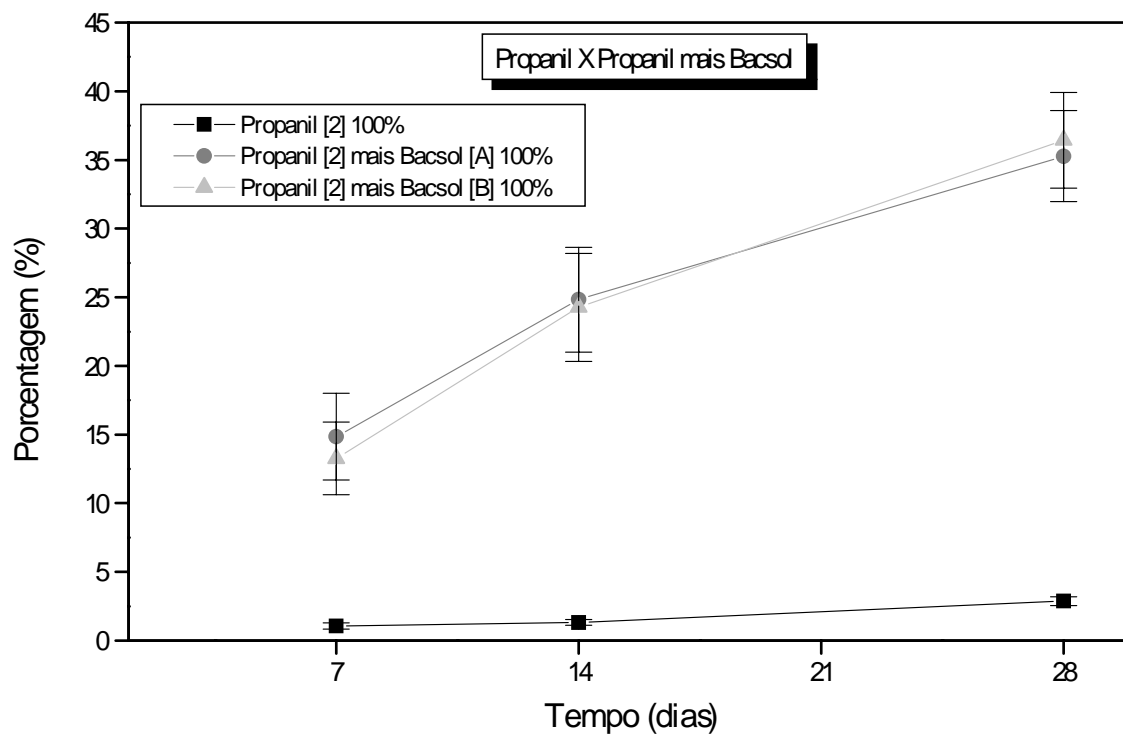


Figura 28. Porcentagens médias de $^{14}\text{CO}_2$ recuperado na dose [2] de propanil e na dose [2] de propanil mais doses [A] e [B] de fertilizante Bacsol[®], na umidade 100% da CMRA.

6.8 Balanço final da radioatividade recuperada

Tabela 6 - Porcentagens médias de radiocarbono recuperado e o balanço final da radioatividade no experimento de mineralização do herbicida ^{14}C -propanil.

Umidade	DOSE [1] Porcentagem (%)		DOSE [2] Porcentagem (%)	
	60%	100%	60%	100%
Tempo (dias)	$^{14}\text{CO}_2$		$^{14}\text{CO}_2$	
7	7,04	2,57	3,82	1,06
14	9,79	5,11	7,48	1,32
28	12,16	8,74	13,40	2,87
60	16,12	13,67	20,75	13,95
Resíduo extraído do solo		Resíduo extraído do solo		
0	86,62	85,21	93,73	91,90
7	16,20	29,37	33,24	41,27
14	12,46	22,29	18,42	34,77
28	9,36	14,41	13,84	25,96
60	7,12	9,99	9,68	11,46
Resíduo-ligado no solo		Resíduo-ligado no solo		
0	4,62	6,05	3,74	4,03
7	60,35	46,94	52,55	40,79
14	61,05	48,37	56,48	44,03
28	58,06	55,20	59,58	48,53
60	72,08	70,29	60,09	59,11
Total % recuperada	95,32	93,95	90,52	84,52

Tabela 7 - Porcentagens médias de radiocarbono recuperado e o balanço final da radioatividade no experimento de mineralização do herbicida ^{14}C -propanil mais clomazone.

	DOSE [1]		DOSE [2]	
	Porcentagem (%)		Porcentagem (%)	
Umidade	60%	100%	60%	100%
Tempo (dias)	$^{14}\text{CO}_2$		$^{14}\text{CO}_2$	
7	9,32	7,47	16,99	10,51
14	14,65	10,08	23,44	15,83
28	20,40	18,56	30,22	26,96
60	25,83	19,84	36,74	34,27
	Resíduo extraído do solo		Resíduo extraído do solo	
0	93,08	96,97	84,37	77,53
7	20,91	34,84	24,11	38,33
14	16,13	27,29	19,59	28,18
28	11,11	17,80	14,42	17,31
60	8,14	12,78	11,03	11,01
	Resíduo-ligado no solo		Resíduo-ligado no solo	
0	11,24	8,59	3,50	5,42
7	53,01	42,74	43,97	37,52
14	75,66	63,55	60,32	56,89
28	74,01	69,15	56,77	55,11
60	72,28	69,13	56,04	54,07
Total % recuperada	106,25	103,81	101,75	99,35

Tabela 8 - Porcentagens médias de radiocarbono recuperado e o balanço final da radioatividade no experimento de mineralização do herbicida ^{14}C -propanil [2] com o fertilizante Bacsol[®].

	DOSE [A]		DOSE [B]	
	Porcentagem (%)		Porcentagem (%)	
Umidade	60%	100%	60%	100%
Tempo (dias)	$^{14}\text{CO}_2$		$^{14}\text{CO}_2$	
7	17,13	14,86	19,49	13,27
14	23,19	24,83	25,17	24,27
28	29,01	35,28	30,79	36,43
	Resíduo extraído do solo		Resíduo extraído do solo	
28	10,67	10,99	15,79	14,51
	Resíduo-ligado no solo		Resíduo-ligado no solo	
28	55,48	42,64	54,59	43,57
Total % recuperada	95,16	88,91	101,17	94,51

Tabela 9 - Porcentagens médias de radiocarbono recuperado e o balanço final da radioatividade no experimento de volatilização do herbicida ^{14}C -propanil.

DOSE [1]		
Porcentagem (%)		
Umidade	60%	100%
Tempo (dias)	^{14}C voláteis	
7	0,09	0,11
14	0,16	0,15
28	0,23	0,21
Resíduo extraído do solo		
28	30,56	29,14
Resíduo-ligado no solo		
28	80,94	68,52
Total % recuperada	111,73	97,87

6.9 Ensaio com ^{14}C -propanil em peixes em microcosmo

6.9.1 Resultado dos testes de recuperação de ^{14}C -propanil em peixes

Os resultados médios das extrações do herbicida propanil nas duas espécies de peixes constam na tabela 10.

Tabela 10 - Porcentagens médias de ^{14}C -propanil recuperado nas duas espécies de peixes.

Peixe	Porcentagem (%)
Tilápia	81,61 ± 5,36
Carpa	76,34 ± 2,18

6.9.2 Resultado do teste de sobrevivência e contaminação de peixes

A tabela 11 contém as porcentagens de radiocarbono recuperado por grama de peixe no ensaio de contaminação da água por ^{14}C -propanil, nos intervalos de tempos de 24, 48, 72, 96, 120 e 144 horas.

Tabela 11 - Porcentagens médias de ^{14}C -propanil recuperado por grama de peixe.

Tempo (dias)	Porcentagem (%)	
	Tilápia	Carpa
24	0,1	0,07
48	0,07	0,07
72	0,07	0,07
96	0,06	0,05
120	0,09	0,05
144	0,08	0,03

6.9.3 Resultado do ensaio com ^{14}C -propanil em um sistema de microcosmo

Os resultados das porcentagens médias de ^{14}C -propanil recuperado por meio de extrações das diversas partes de um sistema de microcosmo, constam na tabela 12.

Tabela 12 - Porcentagens médias de ^{14}C -propanil recuperado do sistema microcosmo.

Amostra	Porcentagem (%)
Tilápia (% total)	$0,7 \pm 0,007$
Carpa (% total)	$0,6 \pm 0,006$
Água (% total)	$60,54 \pm 3,88$
Solo (% total)	$41,50 \pm 0,02$
Total (%)	103,34

7 DISCUSSÃO

7.1 Testes de recuperação da extração de propanil e clomazone em solo e em água

Conforme apontam as tabelas 1, 2 e 3, os resultados encontrados estão de acordo com a prática habitual para testes de recuperação em análises de herbicidas (ZANELLA et al., 2003; PRIMEL, 2003), indicando a pertinência da metodologia adotada, lembrando-se que os ensaios foram realizados sempre com o mesmo tipo de solo. Para o propanil, notou-se uma discrepância nos valores percentuais médios de recuperação entre as concentrações $23,36 \mu\text{g.g}^{-1}$ (101,43% recuperados), $11,8 \mu\text{g.g}^{-1}$ (107,02% recuperados) e a concentração $4,72 \mu\text{g.g}^{-1}$ (67,58% recuperados). Tal fato denota uma possível perda da capacidade de recuperação nas concentrações menores do herbicida aplicado ao solo. Para o clomazone, as porcentagens de recuperação nas concentrações extremas ($4,73$ e $0,47 \mu\text{g.g}^{-1}$) estiveram no mesmo patamar (90,61% e 89,03% recuperados, respectivamente), ocorrendo um resultado discrepante (63,71% recuperados) na concentração de $2,63 \mu\text{g.g}^{-1}$. A possível explicação para tal fato é uma homogeneização inadequada da amostra, em que pese todo o cuidado adotado e o mesmo procedimento para as demais concentrações, o que pode sugerir uma dificuldade intrínseca ao processo, para o que caberiam investigações posteriores. Embora não tenha sido possível a aplicação de um teste estatístico a tais dados, os resultados parecem sinalizar uma tendência, o que poderá ser comprovado por estudos posteriores.

De acordo com as tabelas 4 e 5, os resultados de recuperação do propanil e do clomazone em água foram elevados para todas as concentrações, constatando-se também uma aproximação entre os valores de recuperação para propanil e clomazone em todas as concentrações aplicadas. Isso denota, sem dúvida, que no meio aquoso os herbicidas encontram-se mais disponíveis do que no solo, no qual seguramente estão adsorvidos à constituintes orgânicos (STEVENSON, 1982; FROELICH; BIXLER; ROBINSON, 1984; LOUX et al., 1989a; 1989b; BRUNSBACH & REINEKE, 1993; RODRIGUES & ALMEIDA, 1995; MERVOSH et al., 1995a; 1995b; CUMMING, DOYLE; BROWN, 2002; KREMER & STERNER, 1996 apud MARTINEZ; SILVA; MAIA, 2005).

Para o conjunto de todos os dados de recuperação (Tabelas 1 a 5), observa-se que em cada caso os coeficientes de variação foram baixos, o que demonstra uma boa reprodutibilidade do método (ZANELLA et al., 2003).

7.2 Ensaios de mineralização

7.2.1 Ensaio de mineralização de ^{14}C -propanil

As figuras 8 e 9 e a tabela 6 mostram um crescimento contínuo, ao longo dos 60 dias de experimento, das porcentagens médias de recuperação do $^{14}\text{CO}_2$ proveniente da mineralização do radiocarbono sob a forma do herbicida propanil, para ambas as taxas de umidade de solo (60% e 100% da Capacidade Máxima de Retenção de Água) e para ambas as doses aplicadas (doses [1] e [2]).

Ao fim do período de experiência, no sexagésimo dia, conforme indicam as figura 8 e 9 e a tabela 6, a produção de $^{14}\text{CO}_2$ atinge valor de 16,12% no solo com 60% da Capacidade Máxima de Retenção de Água (CMRA) e de 13,67% para o solo inundado, quando tratadas com a dose mínima agrônômica [1] de propanil equivalente a 2,88 kg.ha⁻¹, e de 20,75% para 60% da CMRA e de 13,95% para 100% da CMRA, para a dose [2], equivalente a 28,8 kg.ha⁻¹. Esses foram os maiores valores obtidos de recuperação de $^{14}\text{CO}_2$ em decorrência da ação microbiológica, por conta da capacidade de microrganismos do solo utilizarem praguicidas como nutriente conforme já apontado por diversos autores: Bartha &

Pramer (1967); Torstensson et al. (1975); Simon-Silvestre & Fournier (1979); Fournier et al. (1981). Segundo Santos et al. (1998), Tomlin (2006), Pothuluri et al. (1991) e Spessoto (1995), a enzima arilacilamidase, presente nas plantas de arroz e em microrganismos, é importante na degradação do propanil.

Importante notar que as porcentagens médias recuperadas de $^{14}\text{CO}_2$ de propanil mostraram diferença estatística significante (Tukey com nível de significância de 0,05), sendo sempre maiores na condição de 60% da CMRA, para cada momento analisado (7, 14, 28 e 60 dias) em ambas as doses de propanil. Também houve uma diferença estatística significante pelo mesmo critério na evolução da recuperação do $^{14}\text{CO}_2$ a cada momento posterior para ambas as umidades e em ambas as doses, única exceção feita nos 7º e 14º dias da umidade 100%, da dose [2].

Como se vê, portanto, em ambas as doses testadas, o herbicida propanil obteve maior mineralização na umidade 60% da CMRA, o que concorda com os resultados obtidos por Spessoto (1995) e Santos (1999), em que o propanil degradou-se mais rápido em solo seco do que sob condições de alagamento. Uma hipótese a ser confirmada é a de que a biodegradação do propanil em solos seja principalmente por mecanismo aeróbio, o que é facilitado em ambientes secos e aerados. Todavia, Kuwatsuka (1972) reporta uma degradação rápida do propanil em solos alagados e, Steppe et al. (1985) e Pettigrew et al. (1985) acharam rápida degradação do propanil em condições anaeróbias.

Os valores de formação de $^{14}\text{CO}_2$ em ambas as doses e umidades mostram uma baixa porcentagem de evolução, conforme também encontrado por vários outros autores: Chisaka & Kearney (1970); Bartha (1971); Monteiro et al. (1995); Spessoto (1995). Oportuno salientar que o mesmo propanil, para solos de Piracicaba (SP) e Santa Maria (RS), segundo classificação adotada pelo Manual de Ecotoxicidade de Agentes Químicos (IBAMA, 1990), apresentou persistência média em trabalho de Spessoto (1995).

7.2.2 Ensaio de mineralização de ^{14}C -propanil mais clomazone

As figuras 10 e 11 e a tabela 7 indicam um crescimento contínuo, ao longo de 60 dias de experimento, das porcentagens médias de recuperação do $^{14}\text{CO}_2$ proveniente da mineralização do radiocarbono sob a forma do herbicida propanil, para ambas as taxas de umidade de solo (60% e 100% da Capacidade Máxima de Retenção de Água) e para ambas as doses aplicadas (dose [1] e dose [2]).

As porcentagens médias recuperadas de $^{14}\text{CO}_2$ para as doses [1] e [2] de propanil mais clomazone obtiveram os máximos em 60 dias de experimento, de acordo com o aumento do período de incubação dos frascos biométricos.

Corroborando o encontrado no ensaio apenas com o propanil, aqui também houve diferença estatística significativa (Tukey com nível de significância de 0,05), sendo sempre maiores na condição de 60% da CMRA, para cada momento analisado (7, 14, 28 e 60 dias) em ambas as doses. Também houve uma diferença estatística significativa pelo mesmo critério na evolução da recuperação do $^{14}\text{CO}_2$ a cada momento posterior para ambas as umidades e em ambas as doses, única exceção feita para os valores referente aos 28º e 60º dias da umidade 100%, da dose [1].

Mesmo com a adição do herbicida clomazone, o propanil degradou-se mais rápido em condições secas do que sob inundação, também de acordo com os resultados obtidos por Spessoto (1995) e Santos (1999).

7.3 Comparação da mineralização nos ensaios realizados com ^{14}C -propanil e ^{14}C -propanil mais clomazone

Observando-se as curvas das figuras 12, 13, 14 e 15 (dados apresentados nas tabelas 6 e 7), verifica-se, ponto a ponto, uma permanente elevação dos valores de $^{14}\text{CO}_2$ em ambas as doses e ambas as umidades quando da aplicação simultânea do propanil com o clomazone, em relação ao propanil apenas. Nesse conjunto de dados (32 determinações médias), muito embora, em vários dos pares binomiais correspondentes, o resultado da recuperação do propanil, quando presente com o clomazone, tenha sido da ordem

de duas a dez vezes maior, o tratamento estatístico aplicado obteve um p não-significativo (valor de n não suficiente para atender as especificidades estatísticas). Tal realidade, contudo, não implica que a hipótese nula, a qual assegura que não há diferença entre os grupos estudados, seja verdadeira, apenas afirma que as evidências disponíveis não são suficientes para rejeitá-la.

Embora desviando-nos de um raciocínio científico estatístico, mas com base num raciocínio presuntivo derivado da observação empírica desses números, cogitamos da possibilidade de efetivamente o clomazone implicar numa maior evolução da mineralização do propanil, pelo fato de aquele herbicida ter induzido um rearranjo na microbiota, selecionando microrganismos mais capazes de degradar o propanil e aumentando sua população, pois é sabido que, nos solos, um praguicida tanto pode favorecer alguns integrantes da microbiota quanto inibir outros (PROCÓPIO, 2007). Essa hipótese, a ser melhor explorada e demonstrada, em se confirmando, sinalizaria um benefício do ponto de vista ambiental, quanto à menor persistência do propanil no solo, mas uma desvantagem agrônômica.

Os efeitos de herbicidas sobre a microbiota do solo têm sido bastante estudados: Roger et al. (1990), pesquisando culturas de arroz irrigado, mostraram que os herbicidas quase sempre afetam negativamente a microbiota a curto prazo. Para o clomazone, em particular, Ghini et al. (1997) observaram alterações na comunidade de fungos e Macedo et al. (1991) constataram redução no número de colônias de fungos e bactérias e aumento no número de actinomicetos. Os autores já citados Ghini et al. (1997) notaram que solos tratados com propanil e clomazone, aos 70 dias, revelaram valores da atividade microbiana estatisticamente superiores à testemunha. Burge, 1972 apud Kearney & Kellogg, 1985 constatou um aumento significativo no número de organismos metabolizadores de propanil, determinado pelo método do número mais provável depois de incubação em cinco tipos de solo. Procópio (2007) verificou eficiência da linhagem de *Pseudomonas* sp. AF7 na degradação do herbicida propanil. Martinez, Silva & Maia (2005) observaram degradação de propanil e de DCA na presença da linhagem fúngica P3SA1F.

7.4 Quantificação de radiocarbono extraído do solo nos ensaios realizados com ^{14}C -propanil e ^{14}C -propanil mais clomazone

As figuras 16, 17, 18 e 19 (cujos dados pertinentes estão nas tabelas 6 e 7) mostram que as porcentagens médias recuperadas de radiocarbono livre (proveniente da molécula de ^{14}C -propanil e de seus produtos de degradação) extraído do solo estão coerentes com o esperado, ou seja, valores maiores de radiocarbono no solo no início do experimento e os menores valores no 60º dia, tanto para o ensaio com apenas ^{14}C -propanil quanto para o com ^{14}C -propanil mais clomazone, e em ambas as doses e ambas as umidades estudadas.

Esse decréscimo de valores de ^{14}C é condizente com o comportamento dos praguicidas no solo, que foram mineralizados à medida que permaneceram incubados nos frascos sob a ação da microbiota existente ou ligados às moléculas do solo na forma de resíduo-ligado. A grande variedade de praguicidas aplicados ao solo contem diversos grupos funcionais e estruturas que resultam, interagindo com a matéria orgânica do solo, em complexos de resíduos-ligados, seja por meio de mecanismos microbiológicos, seja de reações químicas. Para a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os resíduos-ligados são formas químicas originadas de agrotóxicos usados em boas práticas agrônômicas, que não sofrem significantes mudanças de natureza química por meio dos métodos de extração (BARRACLOUGH; KEARNEY; CROXFORD, 2005).

As porcentagens médias recuperadas de ^{14}C nas doses [1] e [2] de propanil, para 0, 7, 14, 28 e 60 dias, não foram estatisticamente diferentes (Tukey com nível de significância de 0,05) entre as duas umidades (60% e 100% da CMRA). Exceção é feita apenas ao caso do 60º dia da dose [1], o que pode significar que, na altura do sexagésimo dia, a umidade do solo deixa de ser um fator crítico para a mineralização do herbicida propanil.

A análise das figuras 16 e 17 e tabelas 6 mostram que há sempre uma queda intensa da porcentagem média de ^{14}C recuperada do solo ao 7º dia do experimento, chegando a ser de 82% em relação à dose inicial aplicada na condição de dose [1] e umidade de 60% da CMRA, 66% da dose inicial aplicada para a umidade 100% da CMRA, 65% na dose [2] e umidade 60% da CMRA e 55% para a umidade de 100% da CMRA. Observa-se ainda que há uma queda numericamente maior para ambas as umidades na condição de dose [1], enquanto dentro de cada dose a queda é sempre maior na umidade 60% da CMRA. Tal

fato pode ser explicado, conforme mencionado anteriormente, pelo propanil degradar-se mais rápido em solo seco do que sob condições de alagamento, segundo Spessoto (1995) e Santos (1999). Por outro lado, quando aplicada a dose [2], equivalente a 10 vezes a dose mínima agrônômica, pode estar ocorrendo seja uma maior nocividade à microbiota nessa dose, seja um excesso de nutrientes relativamente a capacidade de uso existente na mesma microbiota. Em suma, pode-se concluir com segurança que em qualquer um dos conjuntos de variáveis testados, mais de 50% da dose inicial sofre mineralização ou liga-se às partículas do solo na forma de resíduo-ligado em até 7 dias.

Igualmente ao verificado no ensaio somente com o propanil, também na presença do herbicida clomazone, no 7º dia de experimento, mais da metade do propanil originalmente aplicado já havia se transformado em qualquer uma das quatro configurações estudadas (Dose [1] umidades 60% e 100% da CMRA e dose [2] umidades 60% e 100% da CMRA).

Embora tenham sido avaliadas 20 determinações médias para as doses [1] e [2] de propanil mais clomazone, o tratamento estatístico aplicado obteve um p não-significativo (valor de n não suficiente para atender as especificidades estatísticas). Tal realidade, contudo, não implica que a hipótese nula, a qual assegura que não há diferença entre os grupos estudados, seja verdadeira, apenas afirma que as evidências disponíveis não são suficientes para rejeitá-la.

7.4.1 Análise cromatográfica qualitativa do extrato do solo dos testes de mineralização

No cromatograma da figura 21 não se nota a presença do principal produto de degradação do propanil, o DCA, no extrato de solo obtido por Soxhlet, no dia de montagem do experimento (tempo zero), nele constando apenas os picos dos herbicidas propanil e clomazone, comprovando que o propanil aplicado no solo não havia se degradado durante o preparo da solução utilizada. Entretanto, o cromatograma da figura 22 indica que mais de 99% do propanil aplicado já haviam se alterado e ocorrera uma expressiva formação de seu produto de transformação DCA em 28 dias após aplicação dos herbicidas, comprovando-se a degradação do propanil pelos microrganismos do solo, conforme também demonstrado por Pothuluri et al. (1991).

7.5 Quantificação de radiocarbono na forma de resíduo-ligado ao solo nos ensaios realizados com ^{14}C -propanil e ^{14}C -propanil mais clomazone

As figuras 23 e 24 (cujos dados pertinentes estão na tabela 6) revelam valores médios elevados de recuperação de ^{14}C proveniente do herbicida propanil em todas as configurações elaboradas, aos 60 dias de experimento, a saber: dose [1], 60% de umidade = 72,08%; dose [1], 100% de umidade = 70,29%; dose [2], 60% de umidade = 60,09%; dose [2], 100% de umidade = 59,11%. Isto demonstra, inequivocamente, que a maior parte do propanil aplicado permanece ligada a constituintes do solo, como relatado também por outros autores (BARTHA, 1971).

Conforme registrado, a transformação de 99% de propanil em seus produtos de degradação, com uma possível formação preferencial de DCA (POTHULURI et al., 1991; SANTOS et al., 1998), implicou também na produção de largas frações de ^{14}C na forma de resíduo-ligado, sempre superiores a 50% em 60 dias de experimento, o que é pouco interessante, tendo em vista que se consideram que valores acima de 10% de resíduo-ligado são indesejáveis, porque podem implicar em resíduos para culturas ou animais (SPESSOTO, 1995).

De acordo com as figuras 23, 24, 25 e 26 e tabelas 6 e 7, no sexagésimo dia de experimento, não há influência do herbicida clomazone sob as taxas de formação de ^{14}C -propanil na forma de resíduo-ligado em ambas as doses e ambas as umidades.

A análise das quatro figuras indica ainda padrão de comportamento do herbicida propanil em ambas as doses muito assemelhado para as umidades 60% e 100% da CMRA, e embora a aplicação do teste estatístico apropriado não tenha sido possível, o quadro encontrado nos sugere, presuntivamente, que a taxa de umidade do solo pode não estar influenciando nos totais de formação de resíduo-ligado, o que é uma boa hipótese, mas merece exploração posterior.

7.6 Ensaio de volatilização de ^{14}C -propanil

Conforme metodologia aplicada por Andréa & Tomita (1993), e segundo orientação técnica pessoal de Luiz Carlos Luchini, no ensaio de captura de ^{14}C -voláteis (fixados no frasco lavador de monoetilenoglicol) provenientes do propanil aplicado na dose mínima agrônômica [1] (equivalente a $2,88 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$), no solo de um sistema fechado, menos de 0,5% do total do herbicida aplicado volatilizou-se (Tabela 9). Portanto, de acordo com esse achado, o herbicida propanil não apresenta características de um produto volátil (a pressão de vapor do propanil puro é de $0,02\cdot 10^{-3} \text{ Pa}$, TOMLIN, 2006), quando aplicado na dose mínima agrônômica e, tendo o princípio ativo dissolvido em água, independente da umidade do solo ser de 60% ou de 100% da Capacidade Máxima de Retenção de Água. Assim, o radiocarbono aplicado no experimento ficou distribuído entre os resíduos extraíveis e os resíduos-ligados no solo.

7.7 Ensaio de mineralização de ^{14}C -propanil sob ação do fertilizante Bacsol[®]

As figuras 27 e 28 e tabelas 6 e 8 expõem os dados obtidos no ensaio de desempenho do propanil frente a duas diferentes concentrações do fertilizante orgânico mineral Bacsol[®] (RSA- Indústria de Insumos Agrícolas Ltda.). Esse produto é formado por bactérias aeróbias e anaeróbias e outros microrganismos, como fungos e actinomicetos, classificados como rizosféricos, decompositores, nitrogenadores e parasitas. Os microrganismos do Bacsol[®] estão na forma de esporos, multiplicando-se quando em contato com a umidade do solo. Algumas bactérias do composto fazem nitrificação e nitrogação. As bactérias associadas a rizosfera promovem o crescimento da planta de forma direta e indireta, por distintos mecanismos (PROCÓPIO, 2007). São exemplos de gêneros presentes no fertilizante: *Bacillus* sp., *Pseudomonas* sp., *Streptomyces* sp., *Sacharomyces* sp., *Nitrobacter* sp. e *Nitrosomonas* sp.

A biodegradação de muitos praguicidas aumenta na presença de raízes de plantas e de exsudatos de raízes (HSU & BARTHA, 1979; REDDY & SETHUNANTHAN, 1983; WALTON & ANDERSON, 1992), envolvendo o efeito interativo das comunidades mistas de microrganismos e a versatilidade metabólica das bactérias e fungos (ALEXANDER, 1999).

Para as duas doses do fertilizante utilizadas, dose [A] equivalente à dose recomendada para campo (0,06g de fertilizante) e dose [B], o dobro desta, os valores das porcentagens médias de $^{14}\text{CO}_2$ recuperadas foram numericamente próximos entre si, embora não confirmados estatisticamente, nos três tempos do ensaio (7, 14 e 28 dias) e, nas duas umidades do solo (60% e 100% da Capacidade Máxima de Retenção da Água). A forte aproximação numérica observada entre os pares binomiais correspondentes, apesar de carecer de aprofundamento de estudo que possibilite o adequado aumento do espaço amostral para aplicação da estatística apropriada, suporta a hipótese de que a dose do Bacsol[®] aplicada não interferiu na mineralização do herbicida propanil.

Comparando-se os resultados de porcentagens médias de $^{14}\text{CO}_2$ recuperadas entre as tabelas 6 e 8 o que se exibem nas figuras 27 e 28, constata-se:

para 7 dias, em ambas as doses de fertilizante utilizadas, a recuperação de $^{14}\text{CO}_2$ ficou acima de quatro vezes para a umidade de 60% da CMRA, e de doze vezes para a umidade de 100%, quando comparadas com as verificadas com o uso do propanil sozinho;

para 14 dias, em ambas as doses de fertilizante utilizadas, a recuperação de $^{14}\text{CO}_2$ ficou acima de três vezes para a umidade de 60% da CMRA, e de dezoito vezes para a umidade de 100%, quando comparadas com as verificadas com o uso do propanil sozinho;

para 28 dias, em ambas as doses de fertilizante utilizadas, a recuperação de $^{14}\text{CO}_2$ ficou acima de duas vezes para a umidade de 60% da CMRA, e de doze vezes para a umidade de 100%, quando comparadas com as verificadas com o uso do propanil sozinho.

Pelo exposto, ainda que não se tenha um resultado estatístico para esse conjunto de dados, a amplitude do aumento de mineralização do propanil, em cada caso, quando na presença do Bacsol[®], é de tal ordem que nos remete de imediato a conclusão de que esse fertilizante efetivamente, representado por seus microrganismos, utiliza o herbicida como

nutriente, destruindo-o e, portanto, podendo funcionar satisfatoriamente como um bioremediador em situações de solo contaminado por propanil. A estratégia de se descontaminar solos contaminados com propanil por intermédio da ação de microrganismos, vem sendo implementada conforme divulgado na literatura especializada: Spessoto, 1995; Martinez; Silva; Maia, 2005; Procópio, 2007.

7.8 Balanço final da radioatividade recuperada

Os resultados apresentados na tabela 6, quando considerados à luz da diretiva do OECD Guideline 307 – Aerobic and Anaerobic Transformation in Soil, segundo o qual o balanço final da radioatividade aplicada no experimento deve obedecer a faixa de 90% a 110% para substâncias químicas radiomarcadas, revelam que tal condição foi respeitada.

Exceções foram o propanil sozinho na dose [2] com umidade 100% da CMRA, que foi de 84,52%, e o propanil adicionado do fertilizante Bacsol®, este na dose [A] com umidade 100% da CMRA, que foi de 88,91%.

7.9 Ensaio com ^{14}C -propanil em peixes em microcosmo

7.9.1 Resultado dos testes de recuperação de ^{14}C -propanil em peixes

Os dados lançados na tabela 10 demonstram uma boa capacidade analítica de recuperação do método de extração para análise do propanil em peixes, com base no uso de tilápia e carpa, fazendo-o um método indicado para tal finalidade.

7.9.2 Resultado do teste de sobrevivência e contaminação de peixes

A tabela 11 evidencia que, ao longo de 144 horas de exposição dos organismos à água fortificada com ^{14}C -propanil, não houve uma acumulação do herbicida em nenhuma das espécies testadas, o que demonstra que, em peixes, o produto é logo biotransformado, conforme Pothuluri et al. (1991), que apontam a formação de pelo menos 10

metabólitos. Também em mamíferos, como ratos, parece haver uma rápida biotransformação hepática por processo de hidrólise à anilina (PROPANIL, 2007).

7.9.3 Resultado do ensaio com ^{14}C -propanil em um sistema de microcosmo

O balanço de massa do experimento com ^{14}C -propanil em microcosmo com peixes atingiu uma recuperação total de 103,34% (Tabela 12), o que indica uma boa performance analítica do método.

Após 30 dias da aplicação do ^{14}C -propanil no microcosmo, menos de 1% do herbicida foi recuperado dos peixes, valor compatível com o antes obtido no teste de sobrevivência e contaminação.

8 CONCLUSÕES

A mineralização do herbicida propanil em solo que recebeu a aplicação de ¹⁴C-propanil e ¹⁴C-propanil mais clomazone foi influenciada pelo conteúdo de água no solo e pelas doses dos herbicidas utilizadas nos experimentos de sessenta dias.

A presença do herbicida clomazone concomitantemente ao propanil acelerou a mineralização desse último em ambas as doses e umidades estudadas, sendo maior na dose mais elevada dos herbicidas aplicados nos experimentos de sessenta dias.

A utilização do fertilizante orgânico mineral Bacsol® aumentou a mineralização do ¹⁴C-propanil em ambas as umidades do solo.

Em qualquer um dos conjuntos de variáveis testados, mais de 50% da dose inicial sofreram mineralização ou ligaram-se às partículas do solo na forma de resíduo-ligado em até sete dias.

Aos sessenta dias de estudo, a maior parte do propanil aplicado permaneceu ligada a constituintes do solo.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDER, M. **Biodegradation and biorremediation**. 2ª ed. New York, 1999, 453p.

ALONÇO et al. **Cultivo do arroz irrigado no Brasil**: sistema de produção 3. Embrapa Clima Temperado, nov. 2005. (Versão eletrônica). Disponível em:
<<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Arroz/ArrozIrigadoBrasil/index.htm>>. Acesso em: 21 de jun. 2007.

ANDRÉA, M. M.; PETTINELLI JR., A. Efeito de aplicações de pesticidas sobre a biomassa e a respiração de microrganismos de solos. **Arquivos do Instituto Biológico**, São Paulo, SP, v. 67, n. 2, p. 223-228, jul./dez. 2000.

ANDRÉA, M. M.; TOMITA, R. Y. . Volatilização e mineralização de [14C]-DDT e [14C]-paration de solo mantido a 45° C. In: 7ª RAIB, 1994, São Paulo. Resumos da 7ª RAIB, 1993. p. 18.

ANDRES, A.; MACHADO, S. L. O. Plantas daninhas em arroz irrigado. In: GOMES, A. S.; MAGALHÃES Jr., A. M. (Eds.). **Arroz irrigado no sul do Brasil**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2004. p. 457-546.

BARCELÓ, D.; HENNION, M.-C. **Trace determination of pesticides and their degradation products in water**. Amsterdam: Elsevier, 1997. p. 1-94. (Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry, 19).

BARRACLOUGH, D.; KEARNEY, T.; CROXFORD, A. Bound residues: environmental solution or future problem? **Environmental Pollution**, Bristol, v. 133, p. 85-90, 2005.

- BARRIGOSI, J. A.; LANNA, A. C.; FERREIRA, E. **Agrotóxico no cultivo do arroz no Brasil: análise do consumo e medidas para reduzir o impacto ambiental negativo**. Santo Antônio de Goiás: Embrapa Arroz e Feijão, 2004. 8 p. (Circular Técnica, 67).
- BARTHA, R. Fate of herbicide-derived chloroanilines in soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 19, n. 2, p. 385-387, 1971.
- BARTHA, R.; PRAMER, D. Pesticide transformation to aniline and azocompounds in soil. **Science**, Washington, v. 156, p. 1617-1618, 1967.
- BRUNSBACH, F. R.; REINEKE, W. Degradation of chloroanilines in soil slurry by specialized organisms. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 40, p. 402-407, 1993.
- CALDERBANK, A. The occurrence and significance of bound pesticide residues in soil. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**. v. 108, p. 71-103, 1989.
- CALIFORNIA DEPARTMENT OF PESTICIDE REGULATION. Clomazone. Public report, 2003-01. Disponível em: <http://www.cdpr.ca.gov/docs/publicreports/3537>. Acesso em: 06 jun. 2007.
- CARTER, A. D. Herbicide movement in soils: principles, pathways and processes. **Weed Research**, v. 40, p. 113-122, 2000.
- CHISAKA, H.; KEARNEY, D. C. Metabolism of propanil in soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 18, p. 854-858, 1970.
- COMISSÃO TÉCNICA DO ARROZ – CTAR. In: NOLDIN, J. A. (Coord.). **Avaliação do impacto ambiental em arroz irrigado: sugestões para a produção de arroz irrigado com baixo impacto ambiental**. Cachoeirinha: Sociedade Sul-brasileira de Arroz Irrigado, 2003. p. 1-8.
- CONCENÇO et al. Controle de plantas daninhas em arroz irrigado em função de doses de herbicidas pré-emergentes e início da irrigação. **Planta Daninha**, Viçosa, MG, v. 24, n. 2, p. 303-309, 2006.
- CUMMING, J. P.; DOYLE, R. B.; BROWN, P. H. Clomazone dissipation in four Tasmanian topsoils. **Weed Science**, v. 50, p. 405-409, 2002.
- DORES, E. F. G. C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas: vias de contaminação e dinâmica dos pesticidas no ambiente aquático. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 9, p. 1-18, jan./dez. 1999.
- FERHATOGLU, Y.; BARRETT, M. Studies of clomazone mode of action. **Pesticide biochemistry and physiology**, v. 85, p. 7-14, 2006.

FISHEL, F. Pesticides and the environment. **University Extension of University of Missouri-Columbia**, 1997.

Disponível em: <http://muextension.missouri.edu/explorepdf/agguides/pests/G07520.pdf>.

Acesso em: 10 mar. 2006.

FLECK, N. G. **Controle de plantas daninhas na cultura do arroz irrigado através da aplicação de herbicidas com ação seletiva**. Porto Alegre: Ed. do Autor, 2000. 32 p.

FOURNIER, J. C.; COCOCCIONI, P.; SOULAS, G. Soil adaptation to 2,4-D degradation in relation to the application rates and the metabolic behavior of degrading microflora.

Chemosphere, Oxford, v. 10, p. 977-984, 1981.

FREITAG, D.; KLEIN, W. Pesticide residues in fish with emphasis on the application of nuclear techniques. In: AGROCHEMICALS: FATE IN FOOD AND THE ENVIRONMENT, 1982, Viena, Áustria. **Proceedings of a symposium ...** Viena: International Atomic Energy Agency e Food and Agriculture Organization of the United Nations, 7-11 junho, 1982. p. 143-166.

FROELICH, L. W.; BIXLER, T. A.; ROBINSON, R. A. Soil metabolism and mobility of FMC 57020: a new soybean herbicide. **Proc. North Cent. Weed Control Conf.** 39:79. 1984.

GALLANDT, E. R.; FAY, P. K.; INSKEEP, W. P. Clomazone dissipation in two Montana soils. **Weed Technology**, v. 3, p. 146-150, 1989.

GHINI, R.; LIGO, M. A. V.; HERMES, L. C. Efeito de herbicidas na biomassa microbiana de solos de arroz irrigado. **Revista Ecossistema**, v. 22, p. 97-101, 1997.

HSU, T. S.; BARTHA, R. Accelerated mineralization of two organophosphate insecticides diazation, paration in the rhizosphere of the bush bean plant. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 37, p. 36-41, 1979.

IBAMA. **Manual de testes para avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos**. 2ª ed. Brasília, 1990. 315 p.

INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA- IEA/CATI Informações econômicas, SP, v. 38, n. 1, jan. 2008. Disponível em: <http://www.iea.sp.gov.br/out/producao/prev-1107.pdf>. Acesso em: 10 fev. 2008.

INSTITUTO RIO GRANDENSE DO ARROZ - IRGA. Disponível em: <http://www.irga.rs.gov.br>. Acesso em: 10 fev. 2008.

JONSSON, C. M.; MAIA, A. H. N. Toxicidade aguda do herbicida clomazone no peixe *Hyphessobrycon scholzei*: avaliação da concentração letal mediana e de alterações no conteúdo de nutrientes. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 8, p. 101-110, jan./dez. 1998.

KEARNEY, P. C.; KELLOGG, S. T. Microbial adaptation to pesticides – IUPAC reports on pesticides (19). **Pure & Applied Chemistry**, v. 57, n. 2, p. 389-403, 1985.

KERLE, E. A.; JENKINS, J. J.; VOGUE, P. A. Understanding pesticide persistence and mobility for groundwater and surface water protection. **Oregon State University Extension Service**, out. 1996.

Disponível em: <http://extension.oregonstate.edu/catalog/pdf/em/em8561-e.pdf>.

Acesso em: 10 mar. 2006.

KIRKSEY, K. B. et al. Clomazone dissipation in two Tennessee soils. **Weed Science**, v. 44, p. 959-963, 1996.

KIRKSEY, K. B.; MUELLER, T. C. Effect of extraction systems on clomazone recovery from aged soil samples. **Journal AOAC International**, v. 78, n. 6, p. 1519-1522, 1995.

KOGAN, M.; PÉREZ, A. **Herbicidas: fundamentos fisiológicos y bioquímicos del modo de acción**. Santiago, Chile: Ediciones Universidad Católica de Chile, 2003. 333 p.

KUWATSUKA, S. Degradation of several herbicides in soil under field conditions. In: UNITED STATES – JAPAN SEMINAR ON ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY OF PESTICIDES, 1971, Oiso, Japão. **Environmental toxicology of pesticides: proceedings**. New York: Academic Press, 1972. p. 385.

LOUX, M. M.; LIEBL, R. A.; SLIFE, F. W. Availability and persistence of imazaquin, imazethapyr, and clomazone in soil. **Weed Science**, v. 37, p. 259-267, 1989a.

LOUX, M. M.; LIEBL, R. A.; SLIFE, F. W. Adsorption of clomazone on soils, sediments, and clays. **Weed Science**, v. 37, p. 440-444, 1989b.

LUCHINI, L. C.; ANDRÉA, M. M. Dinâmica de agrotóxicos no ambiente. In: MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE E FÓRUM NACIONAL DE SECRETARIAS DE AGRICULTURA (Org.). **Programa de defesa ambiental rural**. Brasília, 2002. p. 27-44.

MACEDO, E. C. et al. Efeito do herbicida clomazone sobre população microbiana do solo. XVIII Congresso Brasileiro de Herbicidas e Plantas Daninhas. Brasília, p. 28. 1991.

MACHADO, S. L. O. et al. Persistência de alguns herbicidas em lâmina de água de lavoura de arroz irrigado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, 2ª REUNIÃO DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO, 24, 2001, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: Instituto Riograndense do Arroz, 2001. p. 775-777.

MARCHESAN et al. Rice herbicide monitoring in two Brazilian rivers during the rice growing season. **Scientia Agricola**, Piracicaba, SP, v. 64, n. 2, p. 131-137, mar-abr. 2007.

MARTINEZ, C. O.; SILVA, C. M. M. S.; MAIA, A. H. N. Biodegradação do herbicida propanil por fungo isolado da rizosfera de arroz. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 15, p. 113-121, jan./dez. 2005.

- MERVOSH, T. L.; SIMS, G. K.; STOLLER, E. W. Clomazone fate in soil as affected by microbial activity, temperature, and soil moisture. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 43, p. 537-543, 1995a.
- MERVOSH, T. L.; SIMS, G. K.; STOLLER, E. W.; ELLSWORTH, T. R. Clomazone sorption in soil: incubation time, temperature, and soil moisture effects. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 43, p. 2295-2300, 1995b.
- MESQUITA, T. B.; RÜEGG, E. F. Influência de agentes tensoativos na detecção da radiação beta. **Ciencia e Cultura**, São Paulo, v. 36, p. 446-450, 1984.
- MONTEIRO, R. T. R.; SPESSOTO, A. M.; LEÃO, J. C. Enhanced biodegradation of herbicide propanil in brazilian soils. In: LATIN AMERICAN BIODEGRADATION AND BIODETERIORATION SYMPOSIUM, 2., Gramado, 1995. **Abstracts Book**. Warley: Albright and Wilson, 1995. p. 16.
- NAKAGAWA, L. E.; ANDRÉA, M. M. Volatilização de ^{14}C -hexaclorobenzeno em solo. In: 12ª RAIB, 1999, São Paulo. Arquivos do Instituto Biológico, 1999, v. 66, p. 87.
- NOLDIN, J. A. et al. Persistência do herbicida clomazone no solo e na água quando aplicado na cultura de arroz irrigado, sistema pré-germinado. **Planta Daninha**, Viçosa, MG, v. 19, n. 3, p. 401-408, 2001.
- OECD Guidelines for Testing of Chemicals 305 – Bioconcentration: Flow-through Fish Test, 1996.
- OECD Guideline for Testing of Chemicals 307 – Aerobic and Anaerobic Transformation in Soil, 2002.
- PETTIGREW, A. et al. Anaerobic microbial degradation of herbicide propanil. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 17, n. 6, p. 815-818, 1985.
- PÍFFERO, G. P. **A cultura do arroz: controle de invasoras**. Disponível em: <<http://www.webrural.com.br/webrural/artigos/lavouras/arroz/arroz3.htm>>. Acesso em: 21 jun. 2007.
- POTHULURI, J. V.; HINSON, J. A.; CERNIGLIA, C. E. Propanil: toxicological characteristics, metabolism, and biodegradation potencial in soil. **Journal Environmental Quality**, v. 20, p. 330-347, 1991.
- PRASAD, S. S. Predicting the environmental distribution of compounds with unknown physic-chemical properties from known pesticides properties. **Journal AOAC International**, v. 75, n. 5, p. 916-924, 1992.

PRIMEL, E. G. **Aplicação de extração em fase sólida e técnicas cromatográficas para a determinação de herbicidas em águas de superfície e acompanhamento da degradação a campo e no laboratório**. 2003. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, 2003.

PRIMEL, E. G. et al. Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil: predição teórica e monitoramento. **Química Nova**, São Paulo, SP, v. 28, n. 4, p. 605-609, 2005.

PROCÓPIO, A. R. L. **Diversidade da comunidade bacteriana da rizosfera de arroz resistente ao propanil e seu potencial biotecnológico**. 2007. 126 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) – Instituto de Ciências Biomédicas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

PROPANIL. Disponível em: <http://www.rsc.org/pdf/general/08propan.pdf>. Acesso em: 21 de jun. 2007.

RANZANI, P. et al. Effects of an experimental challenge with *Mycobacterium marinum* on the blood parameters of Nile tilapia, *Oreochromis niloticus* (Linnaeus, 1757). **Brazilian archives of biology technology**, v. 47, n. 6, p. 945-953, nov. 2004.

REDDY, B. R.; SETHUNANTHAN, N. Mineralization of parathion in the rice rhizosphere. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 45, p. 826-829, 1983.

RESGALLA JUNIOR, C. et al. Toxicidade aguda de herbicidas e inseticidas utilizados na cultura do arroz irrigado sobre juvenis de carpa (*Cyprinus carpio*). **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 12, p. 59-68, jan./dez. 2002.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. (*in memoriam*). **Guia de herbicidas**. 3ª ed. Londrina, PR: Edição dos autores, 1995. 592 p.

ROGER, P. A.; BHUIYAN, S. I. Behavior of pesticides in rice-based agroecosystems: a review. In: PINGALI, P. L.; ROGER, P. A. (eds.). **Impact of pesticides on farmer health and the rice environment**. Los Banos, Laguna (Filipinas), 1995. p. 111-148.

ROGER, P. A.; HEONG, K. L.; TENG, P. S. Biodiversity and sustainability of wetland rice production: role and potential of microorganisms and invertebrates. In: HAWKSWORTH, D. L. **The biodiversity of microorganisms and invertebrates: its role in sustainable agriculture**. CAB International, London. p. 117-136, 1990.

SANTOS, A. B. et al. **Arroz irrigado: recomendações técnicas para o estado do Tocantins**. Santo Antônio de Goiás: Embrapa Arroz e Feijão, 2002. 12 p. (Circular Técnica, 57).

SANTOS, F. M. **Alternativas de controle químico do arroz-vermelho e persistência dos herbicidas (imazethapyr + imazapic) e clomazone na água e no solo**. 2006. 62 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Produção Vegetal) – Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2006.

SANTOS, T. C. R. **Estudo da degradação do herbicida propanil em campos de cultivo de arroz**. 1999. 148 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista – Campus de Araraquara, Araraquara, 1999.

SANTOS, T. C. R. et al. Rapid degradation of propanil in rice crop fields. **Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 22, p. 3479-3484, 1998.

SIMON-SYLVESTRE, G.; FOURNIER, J. C. Effects of pesticides on the soil microflora. **Advances in Agronomy**, New York, v. 31, p. 1-92, 1979.

SPADOTTO, C. A. **Uso de herbicidas no Brasil**. Comitê de Meio Ambiente, Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas. 2002a. [on line] Disponível em: <<http://www.cnpma.embrapa.br/herbicidas/> Acesso em: 10 fev. 2008.

SPADOTTO, C. A. **Comportamento e destino ambiental de herbicidas**. Comitê de Meio Ambiente, Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas. 2002b. [on line] Disponível em: <<http://www.cnpma.embrapa.br/herbicidas/> Acesso em: 10 fev. 2008.

SPADOTTO, C. A. **Monitoramento e avaliação de impacto ambiental**. Comitê de Meio Ambiente, Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas. 2002c. [on line] Disponível em: <<http://www.cnpma.embrapa.br/herbicidas/> Acesso em: 10 fev. 2008.

SPESSOTO, A. M. **Biodegradação do herbicida ¹⁴C propanil em solos secos e alagados**. 1995. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas/Microbiologia Aplicada) – Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista – Campus de Rio Claro, Rio Claro, 1995.

STEPPE, T. D.; CAMPER, N. D.; PAYNTER, M. J. B. Anaerobic microbial degradation of selected 3,4-dihalogenated aromatic compounds. **Pesticides Biochemistry and Physiology**, v. 23, p. 256-260, 1985.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. Nova Iorque: John Wiley and Sons, 1982. 443 p.

TEJADA, A. W. et al. Fate of pesticides in a model rice paddy ecosystem. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE NUCLEAR AND RELATED TECHNIQUES FOR STUDYING BEHAVIOR OF CROP PROTECTION CHEMICALS, 1996, Viena, Áustria. **Environmental behavior of crop protection chemicals: proceedings of a ...** Viena: International Atomic Energy Agency e Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1-5 julho, 1996. p. 265-278.

TOMITA, R. Y.; BEYRUTH, Z. Toxicologia de agrotóxicos em ambiente aquático. **Biológico**, São Paulo, SP, v. 64, n. 2, p. 135-142, jul./dez. 2002. (Divulgação Técnica).

TOMLIN, C. **The pesticide manual**. Ed Royal Society of Chemistry, 2006. 1350 p.

WERF, H. M. G. van der. Assessing the impact of pesticides on the environment. **Agriculture, ecosystems and environment**, v. 60, p. 81-96, 1996.

TORSTENSSON, N. T. L.; STARK, J.; GÖRANSSON, B. The effect of repeated applications of 2,4-D and MCPA on their breakdown in soil. **Weed Research**, Oxford, v. 15, p. 159-164, 1975.

WALTON, B. T.; ANDERSON, T. A. Plant-microbe treatment systems for toxic waste. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 3, p. 267-270, 1992.

ZANELLA, R. et al. Development and validation of a high-performance liquid chromatographic procedure for the determination of herbicide residues in surface and agriculture waters. **Journal of Separation Science**, v. 26, p. 935-938, 2003.

APÊNDICE 1

FCA - unesp



FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS

DEPARTAMENTO DE RECURSOS NATURAIS / CIÊNCIA DO SOLO

CÂMPUS DE BOTUCATU

LABORATÓRIO DE FERTILIDADE DO SOLO

RESULTADOS DE ANÁLISE DE SOLO

INTERESSADO: Amanda C. Rios

PROCEDÊNCIA: Depto de Defesa

AMOSTRA(S)		pH	M.O.	P _{resina}	Al ³⁺	H+Al	K	Ca	Mg	SB	CTC	V%	S
Labor.	Int.	CaCl ₂	g/dm ³	mg/dm ³	-----			-----			-----		
		mmol _c /dm ³											
		mg/dm ³											
CS 36	T 1	6,2	19	---	1	20	2,0	132	73	207	227	91	8
CS 37	T 2	5,1	13	58	1	29	2,3	59	30	91	119	76	9
CS 38	T 3	5,8	19	96	1	31	2,0	142	76	220	251	88	15
CS 39	Mesoc.	5,5	13	68	1	21	1,9	60	43	104	125	83	6



Botucatu, 05 de dezembro de 2005

 Prof. Dr. Leonardo Gododoro Büll
 Prof. Dr. Dirceu Maximino Fernandes

Responsáveis

Classe	Presina				Al	S-SO ₄ ²⁻	K	Ca	Mg	pH	V%	Metodologia de
	Florestais	Perenes	Anuais	Hortaliças								
Teores					KCl	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	trocadora de ions			CaCl ₂	Análises	
M. Baixo	0-2	0-5	0-6	0-10			0,0-0,7			Até -4,3	0-25	Análise Química para
Baixo	3-5	6-12	7-15	10-25	<5	0-4	0,8-1,5	0-3	0-4	4,4-5,0	26-50	Avaliação de Fertilidade
Médio	6-10	13-30	16-40	25-60		5-10	1,6-3,0	4-7	5-8	5,1-5,5	51-70	de Solos Tropicais
Alto	10-20	31-60	41-80	61-120	>5	>10	3,1-6,0	>7	>8	5,6-6,0	71-90	Raij et al. (2001)
M. Alto	>20	>60	>80	>120			>6,0			>6,0	>90	IAC, 285 p.

APÊNDICE 2

FCA - unesp



FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS

DEPARTAMENTO DE RECURSOS NATURAIS / CIÊNCIA DO SOLO

CÂMPUS DE BOTUCATU

LABORATÓRIO DE FERTILIDADE DO SOLO

RESULTADOS DE ANÁLISE DE SOLO

INTERESSADO: Amanda C. Rios

PROCEDÊNCIA: Depto de Defesa

AMOSTRA(S)		BORO	COBRE	FERRO	MANGANÊS	ZINCO
Labor.	Int.	----- mg/dm ³ -----				
CS 36	1	0,04	12,3	278	42,2	2,0
CS 37	2	0,05	9,6	356	111,0	1,9
CS 38	3	0,04	12,5	296	55,9	2,3
CS 39	4	0,02	7,3	222	19,2	1,1

Botucatu, 05 de dezembro de 2005

 Prof. Dr. Leonardo Theodoro Büll
 Prof. Dr. Dirceu Maximiano Fernandes

Responsáveis

Classe	B	Cu	Fe	Mn	Zn
	Água quente	DTPA	DTPA	DTPA	DTPA
- mg/dm ³ -	-----				
Baixo	0,0 - 0,20	0,0 - 0,2	0 - 4	0,0 - 1,2	0,0 - 0,5
Médio	0,21 - 0,60	0,3 - 0,8	5 - 12	1,3 - 5,0	0,6 - 1,2
Alto	>0,60	>0,8	>12	>5,0	>1,2

APÊNDICE 3

FCA - unesp



FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS

DEPARTAMENTO DE RECURSOS NATURAIS CIÊNCIA DO SOLO

CÂMPUS DE BOTUCATU

LABORATÓRIO DE FÍSICA DE SOLO

RESULTADOS DE ANÁLISE DE SOLO

INTERESSADO: Amanda C.Rios

PROCEDÊNCIA: Departamento de Defesa Fitossanitária

AMOSTRA(S)		AG	AF	Areia/T	Argila	Silte	Arg. Nat.	Textura
Laboratório	Interessado	g/Kg						do Solo
1	Tabul. 1	114	457	571	240	189	220	Média
2	Tabul. 3	125	588	714	176	110	141	Média
3	Tabul. 5	63	440	502	292	206	228	Média
4	Mesoc.	102	602	704	154	142	130	Média

Botucatu, 02 de fevereiro de 2006

Maria Helena Moraes
Responsável