

**Universidade de São Paulo
Centro de Energia Nuclear na Agricultura**

OTÁVIO BALDERRAMA PINTO

**Avaliação de risco ambiental em solos brasileiros de um herbicida
em desenvolvimento para campos de cereais**

**Piracicaba
2010**

OTÁVIO BALDERRAMA PINTO

Avaliação de risco ambiental em solos brasileiros de um herbicida em desenvolvimento para campos de cereais

Dissertação apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente

Orientador: Profa. Dra. Jussara Borges Regitano

**Piracicaba
2010**

AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Pinto, Otávio Balderrama

Avaliação de risco ambiental em solos brasileiros de um herbicida em desenvolvimento para campos de cereais / Otávio Balderrama Pinto; orientadora Jussara Borges Regitano. - - Piracicaba, 2010.

65 f.: il.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Administração de risco ambiental 2. Modelos matemáticos 3. Pesticidas
4. Poluição ambiental 5. Proteção de plantas 6. Trigo I. Título

CDU 502.171:632.154

DEDICATÓRIA

A minha mãe *Mathilde* e a memória de meu pai *Antonio*, que dedicaram toda vida aos filhos, meu eterno carinho e gratidão, pelo apoio, ensinamentos e constante incentivo.

A minha querida *Mariana*, pela paciência durante os momentos de ausência durante a elaboração deste trabalho.

A minha irmã *Luciana* e a memória de minha avó *Dona Thereza*, que com incansável carinho, sabedoria e paciência sempre estiveram presentes apoiando meu desenvolvimento.

A memória de minha madrinha *Dona Mathilde* e a meu padrinho *Paulo*, que sempre e incansavelmente apoiaram meu desenvolvimento humano e profissional.

A *linda* vida, que se manifesta surpreendente a cada amanhecer e me preenche de alegria, amor e estímulos para que cada dia seja completo, especial e único.

AGRADECIMENTOS

À amiga e Professora Dra. *Jussara Borges Regitano*, pela orientação, dedicação, apoio e amizade durante anos de convívio e em especial durante a condução deste trabalho.

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura da ESALQ-USP, em especial o Laboratório de Ecotoxicologia, por conceder-me a oportunidade de condução deste trabalho e programa de mestrado.

À Dow AgroSciences Industrial Ltda, em especial ao Departamento de Pesquisa e Desenvolvimento RSGA, por autorizar e apoiar o desenvolvimento de meu programa de mestrado.

Ao Prof. Dr. *Valdemar Luiz Tornisielo*, todos os funcionários e alunos do Laboratório de Ecotoxicologia do Centro de Energia Nuclear na Agricultura.

Aos colegas da Bioagri que contribuíram com geração de dados deste estudo, em especial a Dra. *Ana Paola Cione*.

Ao colega Dr. *Robson Barizon* e ao amigo doutorando *Rafael Leal* pelas contribuições técnicas.

Aos colegas da Dow AgroSciences *Robin Yoder, Denis Yon, Graham Reeves, Roy Jackson* e *Ian van Wesenbeeck* pelos ensinamentos e contribuições técnicas.

Aos colegas da Dow AgroSciences do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento localizado em Mogi Mirim pela compreensão, paciência e apoio.

Aos líderes de Pesquisa e Desenvolvimento da Dow AgroSciences *Alec McGibbon, Vijay Bhuva, Ildo Mengarda* e *Mario Von Zuben* pela compreensão e apoio.

À Comissão de Pós-Graduação do Centro de Energia Nuclear na Agricultura pelo apoio e atendimento cordial.

À Bibliotecária *Marília* pelo atendimento e ajuda necessária na finalização da dissertação.

Aos meus amigos e familiares pelo apoio e carinho sempre dirigidos.

EPÍGRAFE

"Não é no silêncio que os homens se fazem,
mas na palavra, no trabalho,
na ação-reflexão."

Paulo Freire

RESUMO

PINTO, O. B. **Avaliação de risco ambiental em solos brasileiros de um herbicida em desenvolvimento para campos de cereais.** 2010. 65 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

Um novo herbicida da classe das sulfonamida-triazolopirimidinas do grupo dos herbicidas inibidores da síntese do acetolactato (ALS) encontra-se em desenvolvimento. Trata-se de um herbicida ionizável, com caráter ácido fraco ($pK_a = 4,67$). Sua solubilidade em água depende do pH do meio, trata-se de uma molécula hidroliticamente estável, sendo bastante suscetível à fotodegradação em meio aquoso. A fotodegradação em solo não é significativa. Neste estudo, avaliaram-se os potenciais de sorção, lixiviação e dissipação deste herbicida em quatro solos brasileiros: Gleissolo Melânico Alumínico típico (GMa), Latossolo Vermelho Distroférico típico (LVdf), Neossolo Quartzarênico órtico típico (RQ) e Argissolo Vermelho eutroférico chernossólico (PV). No estudo de sorção, as isotermas foram ajustadas através do modelo de Freundlich e os valores dos coeficientes de sorção (K_d) variaram de 0,5 a 22,4 mL g⁻¹ indicando um potencial de sorção baixo a moderado. No estudo de mobilidade, nenhuma radioatividade foi observada nos lixiviados coletados até 48 horas nos solos GMa, LVdf e PV, no solo RQ detectou-se 2 % do aplicado. Os resultados de mobilidade comparativos sugerem que o herbicida seja classificado como moderadamente móvel pelo critério do Fator de Mobilidade Relativa (FMR) em todos os solos estudados. No estudo de dissipação, a taxa de transformação do herbicida em condições aeróbicas além da natureza e taxa de formação e declínio de produtos de transformação do herbicida foram acessados. Um modelo exponencial de primeira ordem foi utilizado para ajustar a dissipação do herbicida nos solos. A meia-vida do herbicida foi de 22, 15, 110 e 39 nos solos GMa, LVdf, RQ e PV, respectivamente. Uma avaliação de risco ambiental inicial do herbicida foi acessada pelo uso do método dos quocientes (RQ – *risk quotient*), sendo risco = exposição/efeito. A exposição é representada pela Concentração Ambiental Esperada (CAE) e foi avaliada nos compartimentos ambientais solo, águas superficiais e águas subterrâneas. Os cálculos de CAE foram obtidos por avaliação de cenários simples do tipo “pior caso” nos diferentes compartimentos e pelo emprego dos modelos matemáticos GENEEC e SCIGROW para águas superficiais e subterrâneas, respectivamente. Na estimativa do efeito, usou-se os valores limite (*endpoints*, exemplos: EC₅₀, NOEC) disponíveis para diferentes organismos representantes dos diferentes compartimentos ambientais estudados. O resultado do quociente exposição/efeito foi comparado com os “níveis de preocupação” (LOC – *level of concern*) empregados pelo EPA para avaliação do potencial risco do uso deste herbicida para os diferentes organismos representativos dos diferentes compartimentos ambientais estudados. Assumindo o pior cenário (menor valor de K_d e maior valor de DT₅₀), as estimativas das CAEs foram baixas e iguais a 0,024 mg kg⁻¹ no solo, a 0,0008 mg L⁻¹ na água superficial e a 0,04 µg L⁻¹ na água subterrânea. Os valores de RQ obtidos (< 1 e inferiores aos respectivos LOCs) indicaram baixo potencial de risco do uso deste herbicida para os diferentes organismos, representativos dos diversos compartimentos ambientais estudados.

Palavras-chave: Herbicida. Comportamento ambiental. Avaliação de risco ambiental.

ABSTRACT

PINTO, O. B. **Environmental risk assessment in Brazilian soils of a herbicide under development for cereal fields**. 2010. 65 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

A new active ingredient of the triazolopyrimidine sulfonamide herbicide class from the ALS group is under development. This is an ionizable herbicide with weakly acidic behavior ($pK_a = 4.67$). Its solubility in water depends on pH, it is a hydrolytically stable molecule, being highly susceptible to photodegradation in aqueous medium. The photodegradation in soil is not significant. This study evaluated the potential of sorption, leaching and dissipation of this herbicide in four Brazilian soils: Gleissolo Melânico Alumínico típico (GMa), Latossolo Vermelho Distroférico típico (LVdf), Neossolo Quartzarênico órtico típico (RQ) e Argissolo Vermelho eutroférico chernossólico (PV). In the study of sorption isotherms were fitted using the Freundlich model and the values of sorption coefficients (K_d) ranged from 0.5 to 22.4 $g\ mL^{-1}$ indicating a potential low to moderate sorption. In the study of mobility, no radioactivity was observed in the leachate collected until 48 hours in soils GMa, LVdf and PV, in the soil RQ was detected about 2% of applied radioactivity. The results of comparative mobility suggest that the herbicide is classified as moderately mobile by the criterion of Relative Mobility Factor (FMR) in all soils. In the study of dissipation, the rate of transformation of the herbicide under aerobic conditions and rate of formation and decline of transformation products of herbicide were accessed. A first order exponential model was used to adjust the dissipation of the herbicide in soils. The half-life of the herbicide was 22, 15, 110 and 39 days in soils GMa, LVdf, RQ and PV, respectively. An initial environmental risk assessment of the herbicide was accessed by using the method of quotient (RQ - risk quotient), $RQ = \text{exposure} / \text{effect}$. The exposure is represented by the Expected Environmental Concentration (EEC) and was evaluated in the environmental compartments soil, surface water and groundwater. EEC calculations were obtained by assessing simple scenarios such as "worst case" in the different compartments and the use of mathematical models GENEEC and SCIGROW to surface and groundwater assessments, respectively. In estimating the effect, endpoints (examples: EC_{50} , NOEC) available for different organisms representative from the different environmental compartments studied were used. The result of the quotient exposure / effect was compared to the "levels of concern" (LOC - level of concern) employed by the EPA to assess the potential risk from use of this herbicide for different organisms representing different environmental compartments studied. Assuming the worst case scenario (lower K_d value and higher value of DT_{50}), the estimates of EECs were low and equal to 0.024 $mg\ kg^{-1}$ soil, 0.0008 $mg\ L^{-1}$ in surface water and 0.04 $\mu g\ L^{-1}$ in the groundwater. The RQ values obtained (< 1 and below the respective LOCs) indicated low potential risk from use of this herbicide for different organisms, representative from different environmental compartments studied.

Keywords: Herbicide. Environmental fate. Environmental risk assessment.

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 10 |
| 2 REVISÃO DE LITERATURA | 13 |
| 2.1 Demanda por alimentos e desafios da produção de trigo | 13 |
| 2.2 Herbicidas do grupo dos inibidores da síntese do acetolactato (ALS) | 14 |
| 2.3 Química e comportamento das sulfonamida-triazolopirimidinas | 15 |
| 2.3.1 Propriedades físico-químicas | 15 |
| 2.3.2 Comportamento ambiental | 16 |
| 2.4 Avaliação de Risco Ambiental | 19 |
| 2.4.1 Determinações da Concentração Ambiental Esperada (CAE) | 24 |
| 2.4.2 Toxicidade do herbicida a diferentes organismos | 26 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 27 |
| 3.1 Herbicida | 27 |
| 3.2 Solos | 27 |
| 3.3 Sorção | 28 |
| 3.4 Mobilidade | 30 |
| 3.5 Transformação aeróbica..... | 33 |
| 3.6 Avaliação de Risco Ambiental | 35 |
| 3.6.1 Estimativa da CAE - compartimento ambiental solo..... | 35 |
| 3.6.2 Estimativa da CAE - compartimento ambiental águas superficiais..... | 36 |
| 3.6.3 Estimativa da CAE - compartimento ambiental águas subterrâneas..... | 39 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 40 |
| 4.1 Sorção | 40 |
| 4.2 Mobilidade | 42 |
| 4.3 Transformação aeróbica..... | 46 |

| | |
|---|-----------|
| 4.4. Avaliação de Risco Ambiental | 52 |
| 4.4.1 Estimativa da CAE - compartimento ambiental solo..... | 52 |
| 4.4.2 Estimativa da CAE - compartimento ambiental águas superficiais..... | 53 |
| 4.4.3 Estimativa da CAE - compartimento ambiental águas subterrâneas..... | 53 |
| 4.4.4 Potenciais efeitos em microorganismos do solo..... | 54 |
| 4.4.5 Potenciais efeitos em minhocas | 55 |
| 4.4.6 Potenciais efeitos em vertebrados terrestres | 55 |
| 4.4.7 Potenciais efeitos em organismos aquáticos..... | 55 |
| 4.4.8 Potenciais efeitos do uso de águas subterrâneas contaminadas..... | 56 |
| 5 CONCLUSÃO | 57 |
| REFERÊNCIAS..... | 58 |

1 INTRODUÇÃO

No cenário agrícola mundial, o Brasil se destaca pelo amplo potencial de crescimento de sua agricultura, tanto da produtividade como da área plantada. De acordo com estimativas atuais, projeta-se expansão de 17,6 % na área plantada para a safra agrícola de 2017/2018, sendo que as principais lavouras passarão dos atuais 53 milhões para cerca de 62,2 milhões de hectares (BRASIL, 2010a).

Neste contexto, o trigo representa um caso particular na produção brasileira de grãos, em razão do elevado consumo interno e da balança comercial desfavorável. A médio prazo, no entanto, as perspectivas para o aumento da produção de trigo no Brasil são favoráveis, o que pode reduzir a instabilidade do produto no mercado interno. Todavia, para que isto de fato aconteça, será inevitável ampliar o leque de alternativas tecnológicas e os insumos adequados à cultura do trigo.

Dentre estas tecnologias, o uso de pesticidas consiste em ferramenta crítica para a obtenção de produtividades elevadas e competitivas no mercado. Apesar dos benefícios relacionados ao uso de pesticidas, o seu uso generalizado é preocupante em razão dos possíveis impactos negativos ao homem e ao ambiente. Dentre as diferentes classes de pesticidas, os herbicidas destacam-se entre os mais usados, tanto em âmbito nacional como mundial.

Várias são as classes químicas de herbicidas disponíveis para o manejo de plantas daninhas associadas à cultura do trigo. No entanto, são poucos os produtos comerciais registrados para uso no Brasil (BRASIL, 2010b). Uma das classes que se destaca como ferramenta de controle de plantas daninhas em culturas de cereais é a dos inibidores da síntese do acetolactato (MOURAD; KING, 1992). Esta classe de herbicidas diferencia-se pela baixa dose de aplicação recomendada (usualmente 10 a 50 g i.a. ha⁻¹) e baixo potencial de risco para organismos aquáticos, terrestres e para humanos (JABUSCH; TJEERDEMA, 2005). No entanto, alguns destes herbicidas apresentam restrições em relação à época de aplicação, podendo prejudicar a cultura, ou tornarem-se ineficazes no controle das plantas daninhas, devido ao desenvolvimento de resistência (GERWICK; KLESCHICK, 1991; WHITCOMB, 1999). Além disso, alguns compostos podem acarretar danos às culturas subseqüentes, devido à sua persistência no solo e seu efeito fitotóxico (JACKSON; GHOSH; PATERSON, 2000; HOLLAWAY et al., 2006).

A empresa Dow AgroSciences, visando as necessidades do mercado de trigo, está desenvolvendo um novo ingrediente ativo que pertence à esta mesma classe de produtos e que pretende alcançar as principais áreas produtoras de trigo no mundo, incluindo o Brasil (DOW AGROSCIENCES, informação verbal)¹. Assim sendo, estudos sobre o comportamento ambiental deste herbicida são inexistentes na literatura, tanto em condições de clima temperado ou de clima tropical. Informações sobre a sorção, a mobilidade e a persistência de um produto, em condições locais de clima e solo, são fundamentais para avaliar os riscos de contaminação ao ambiente e à saúde humana resultantes de seu uso (ROCHA et al., 2000).

Assim sendo, este projeto de pesquisa teve por objetivo avaliar o potencial de sorção, lixiviação e dissipação deste herbicida em solos brasileiros com propriedades físico-químicas contrastantes: Gleissolo Melânico Alumínico típico (GMa), Latossolo Vermelho Distroférico típico (LVdf), Neossolo Quartzarênico órtico típico (RQ) e Argissolo Vermelho eutroférico chernossólico (PV). O GMa apresenta elevado teor de carbono orgânico e os outros três solos são representativos de áreas agrícolas do Estado de São Paulo. A metodologia de avaliação usada foi referenciada nos guidelines da Organization For Economic Co-Operation And Development, 106 (2000), 312 (2004) e 307 (2002), respectivamente, para sorção, lixiviação e dissipação. Para tal, foi usada sua molécula radiomarcada (¹⁴C-herbicida) e técnicas analíticas radiométricas. Posteriormente, uma avaliação de risco ambiental conservadora (de primeiro nível) associada ao uso deste produto, em condições brasileiras, foi conduzida pelo método dos quocientes (RQ – *risk quotient*), sendo $RQ = \text{exposição/efeito}$ (PFLEEGER et al., 1996). A exposição é representada pela Concentração Ambiental Esperada (CAE), a qual foi avaliada nos compartimentos ambientais solo, águas superficiais e águas subterrâneas. Os cálculos de CAE foram obtidos pela avaliação de cenários simples, do tipo “pior caso” nos diferentes compartimentos (COMMISSION D'ETUDE DE LA TOXICITE..., 2004; EUROPEAN COMMISSION, 1999; URBAN; COOK, 1986; URBAN; LEE, 1994), empregando os modelos matemáticos GENECC e SCIGROW para estimar concentrações de pesticida em águas superficiais e subterrâneas vulneráveis, respectivamente, conforme recomendado pelo *Office of Pesticide Programs* (OPP)

¹). Informação fornecida pela Dow Agrosiences em São Paulo, em 2008.

do USEPA (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2010) para um primeiro nível de avaliação (conservador). Na estimativa do efeito, usou-se os valores limite (*endpoints*, exemplos: EC_{50} , NOEC) disponíveis para diferentes organismos representantes dos diferentes compartimentos ambientais estudados. Os valores de RQ obtidos foram comparados com os “níveis de preocupação” (LOC – *level of concern*) adotados pelo EPA para avaliação do potencial risco do uso de pesticidas para diferentes organismos representativos para os diferentes compartimentos ambientais estudados (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1994). Tal avaliação é uma das primeiras iniciativas para o estabelecimento sistemático da prática de “Avaliação de Risco” Ambiental no Brasil.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Demanda por alimentos e desafios da produção de trigo

Num cenário mundial caracterizado pelo esgotamento de áreas agricultáveis e recursos naturais, principalmente em países populosos como China e a Índia, o Brasil se destaca pelo amplo potencial de crescimento do agronegócio, seja através de incrementos da produtividade ou da área plantada. Projeções atuais indicam produção de grãos da ordem de 161,5 milhões de toneladas para a safra de 2017/2018 (safra atual de cerca de 127 milhões de toneladas), sendo que trigo, soja e milho deverão servir de alavanca para este aumento na produção (BRASIL, 2010a).

O trigo responde atualmente por cerca de 30 % da produção mundial de grãos (EMBRAPA, 2008). No ano de 2006, a produção mundial foi de cerca de 598 milhões de toneladas (BRASIL, 2010c). O Brasil apresenta balança comercial desfavorável para o trigo, sendo que a sua produção, importação e consumo foram de 2,2 milhões, 7,9 milhões e 10,4 milhões de toneladas, respectivamente, na safra 2006/2007. Ao final deste mesmo período, o estoque brasileiro foi de 247 mil toneladas, o mais baixo dos últimos sete períodos (BRASIL, 2010d). A produção brasileira flutua bastante ao longo dos anos (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO TRIGO, 2010), resultando em grande instabilidade para o mercado interno e maior dependência do mercado externo.

A produção de trigo no Brasil depende de diversos fatores, tais como a tecnificação das áreas plantadas, cotação internacional do produto, o total de subsídios ofertado pelos países desenvolvidos e o custo Brasil, que se caracteriza pela limitada infra-estrutura para operacionalização da cadeia produtiva. A tecnificação da produção agrícola exige, necessariamente, aumento no uso de insumos. Neste contexto, destaca-se o emprego de pesticidas, enfatizando o uso dos herbicidas.

Os principais herbicidas empregados junto à cultura do trigo são os dessecantes, aplicados antes da instalação da cultura (como o glifosato), e os pós-emergentes. Os principais produtos usados em pós-emergência pertencem aos grupos químicos dos ácidos ariloxialcanóico (como o 2,4-D) e ariloxifenoxipropiônico (como o clodinafope-propargil), além dos inibidores da síntese do acetolactato (como

o metsulfurom-metílico). No entanto, apenas dois ingredientes ativos deste último grupo, o metsulfurom-metílico e o iodosulfurom-metílico, estão registrados para a cultura do trigo no Brasil (BRASIL, 2010b).

2.2 Herbicidas do grupo dos inibidores da síntese do acetolactato (ALS)

Sulfonamida-triazolopirimidinas, sulfoniluréias, pirimidinil-tiobenzoatos e imidazolinonas são as classes químicas de herbicidas, que compõem o grupo dos inibidores da síntese do acetolactato (ALS) (MOURAD; KING, 1992). ALS é uma enzima necessária no processo de catálise para a biossíntese de alguns aminoácidos (valina, leucina e isoleucina) em plantas e microorganismos, mas não em animais superiores (SUBRAMANIAN; LONEY; PAO, 1989). Desta forma, não é esperado que estes herbicidas causem qualquer ameaça a animais aquáticos ou terrestres, ou ao homem (JABUSCH; TJEERDEMA, 2005). No entanto, alguns destes herbicidas apresentam restrições em relação à época de aplicação, podendo prejudicar a cultura, ou tornarem-se ineficazes no controle das plantas daninhas, devido ao desenvolvimento de resistência (GERWICK; KLESCHICK, 1991; WHITCOMB, 1999). Além disso, alguns compostos podem acarretar danos às culturas subseqüentes, devido à sua persistência no solo e seu efeito fitotóxico (JACKSON; GHOSH; PATERSON, 2000; HOLLAWAY et al., 2006).

As sulfonamida-triazolopirimidinas, introduzidas no mercado no início dos anos 1990, são amplamente utilizadas devido ao seu baixo custo, facilidade de uso e baixa toxicidade para mamíferos (HOLLAWAY et al., 2006). Os principais ingredientes ativos deste grupo são: flumetsulam, metosulam, cloransulam-metil, diclosulam, florasulam e penoxsulam, os quais são empregados em diferentes culturas, tais como: milho, soja e arroz (STREBE; TALBERT, 2001; HOLLAWAY et al., 2006; CUPPLES et al., 2000; JACKSON; GHOSH; PATERSON, 2000; JABUSCH; TJEERDEMA, 2006a; BECKER et al., 2008). Estes compostos apresentam amplo espectro de controle de plantas daninhas, boa seletividade e elevada atividade herbicida, o que traduz em baixas doses de aplicação (10 a 50 g i.a. ha⁻¹) (KLESCHICK et al., 1992; BASKARAN; LAUREN; HOLLAND, 1996).

O herbicida estudado neste projeto é um novo ingrediente ativo da classe das sulfonamida-triazolopirimidinas em desenvolvimento, apresenta amplo espectro de controle para gramíneas anuais e plantas daninhas de folha larga, em campos de

cereais, como o trigo. A sua ação herbicida é notada em baixas doses de aplicação (9 a 18 g i.a. ha⁻¹), dependendo do alvo proposto e da geografia. A Dow AgroSciences pretende desenvolver este herbicida para os principais mercados globais de produção de trigo, incluindo o Brasil. Este herbicida potencialmente será o primeiro ingrediente ativo da classe das sulfonamida-triazolopirimidinas para trigo no Brasil (DOW AGROSCIENCES, informação verbal)².

2.3 Química e comportamento das sulfonamida-triazolopirimidinas

Conhecer os processos de sorção, dissipação e transporte de um produto, em condições locais de clima e solo, é fundamental para avaliar os riscos de contaminação, tanto ambiental como à saúde humana, resultantes de seu uso. Paralelos serão traçados com outras moléculas pertencentes à mesma classe, em função da não disponibilidade de informações básicas a respeito do comportamento ambiental deste herbicida em desenvolvimento.

2.3.1 Propriedades físico-químicas

Sulfonamida-triazolopirimidinas possuem constantes de dissociação ácidas (pK_a) e, portanto, a solubilidade em água responde positivamente a incrementos do valor de pH do meio. Por exemplo, a solubilidade do penoxsulam varia de 0,006 a 1,46 g L⁻¹ em pHs 5 e 9, respectivamente (JACKSON; KNUTESON; ROBERTS, 2003). Coeficientes de partição octanol-água (K_{ow}), coeficientes de sorção em solo (K_d) e taxas de hidrólise são também dependentes do pH. De forma geral, os valores de log K_{ow}s são baixos (= 1,12 e -1,24 em pHs 5 e 9, respectivamente, para cloransulam-metil, por exemplo), indicando que estes compostos não tem afinidade por fases apolares (EPA, 1997). Os valores de K_d (por exemplo, na faixa de 0,2 a 5,1 L kg⁻¹ para o penoxsulam) indicam moderada a alta mobilidade em solos (JABUSCH; TJEERDEMA, 2005). A hidrólise ocorre mais lentamente em condições ácidas. Por exemplo, a meia-vida (t_{1/2}) hidrolítica do diclosulam diminui de 1007 para 2 d em pHs 5 e 9, respectivamente (VAN WESENBEECK; PEACOCK; HAVENS, 2001). A pressão de vapor varia de 4 x 10⁻⁹ a 4 x 10⁻¹⁴ Pa, indicando que estes compostos

²). Informação fornecida pela Dow Agrosciences em São Paulo, em 2008.

são essencialmente não voláteis (KLESCHICK et al., 1992; WOLT et al., 1992; VAN WESENBEECK; PEACOCK; HAVENS, 2001; JACKSON; KNUTESON; ROBERTS, 2003).

O herbicida estudado neste projeto é ionizável, com caráter ácido fraco ($pK_a = 4,67$). Sua solubilidade em água depende do pH do meio, sendo que quanto maior o valor de pH, maior a solubilidade do produto (0,0164 , 3,20 e 13,7 g L⁻¹ a 20 °C nos valores de pH 4, 7 e 9, respectivamente). O coeficiente de partição octanol-água é baixo ($\log K_{ow} = -1,01$, a pH 7), indicando caráter mais hidrofílico deste produto ou baixa afinidade pela fase lipofílica, além de baixo potencial de bioconcentração no ambiente. Trata-se de uma molécula hidroliticamente estável, sendo bastante suscetível à fotodegradação em meio aquoso ($DT_{50} = 3,2$ d) e pouco suscetível à volatilização ($PV < 1 \times 10^{-7}$ Pa, a 20 °C). A fotodegradação em solo não é significativa. As taxas de dissipação em água natural e no sistema água/sedimento apresentaram valores médios de DT_{50} iguais a 16 e 18 d, respectivamente (DOW AGROSCIENCES, 2006).

2.3.2 Comportamento ambiental

A contaminação de solos e águas pelo uso de pesticidas pode comprometer os ecossistemas ambientais e a saúde do homem. Para prevenir estes problemas, é preciso conhecer a dinâmica dos pesticidas no ambiente após sua aplicação (ROCHA et al., 2002). Estima-se que menos de 0,1 % dos pesticidas aplicados efetivamente chegam a seus alvos (ARIAS-ESTÉVEZ et al., 2008). A maioria dos pesticidas em águas subterrâneas e a maior parte dos resíduos presentes em águas superficiais chegam via solo (ARIAS-ESTÉVEZ et al., 2008).

Uma vez em contato com o solo, o efeito potencial do uso de pesticidas no ambiente requer avaliação do processo de sorção. A extensão da sorção reflete a disponibilidade (biodisponibilidade) do pesticida no sistema solo-solução, controlando os processos de transporte (mobilidade), transformação (dissipação), eficiência agrônômica e possíveis efeitos (persistência) sobre culturas sequenciais (REGITANO et al., 2000; ROCHA et al., 2002). Para as sulfonamida-triazolopirimidinas, problemas relacionados à sua persistência foram encontrados em solos australianos, além de detecções em amostras de água dos EUA e problemas de injúria em culturas rotacionadas no Canadá (HOLLAWAY et al., 2006).

A mobilidade das sulfonamida-triazolopirimidinas em condições naturais de solos é considerada moderada a baixa, limitando-se aos primeiros centímetros do perfil do solo. Por exemplo, em um experimento em área cultivada, os resíduos de flumetsulam ficaram retidos na camada superficial (8 a 15 cm), sendo que nenhum resíduo foi detectado na camada subsequente (15 a 20 cm). Estes resultados indicam que a lixiviação do flumetsulam não é uma rota de dissipação significativa (ROUCHAUD et al., 2002). O cloransulam-metil também ficou retido na camada superficial (0 a 15 cm) quando aplicado em campos de soja, sob condições favoráveis à lixiviação (VAN WESENBEECK et al., 1997). As concentrações residuais de penoxsulam encontradas em campos de arroz, tanto inundado como não, também foram baixas, sendo que este fato pode ter sido acentuado pelo rápido potencial de dissipação desta molécula (JACKSON; KNUTESON; ROBERTS, 2003). No entanto, os resultados de estudos a campo são contrastantes com os de ensaios em laboratório, em que os coeficientes de sorção (K_d) indicam moderada a alta mobilidade destes produtos em solos (JABUSCH; TJEERDEMA, 2005). Por exemplo, os valores de K_d variaram de 0,2 a 5,1 L kg⁻¹ para o penoxsulam em diversos solos (JABUSCH; TJEERDEMA, 2005). Além disso, efeitos de envelhecimento no solo, ou seja, do tempo de residência do produto no solo resultam em aumento no potencial de sorção destes compostos, podendo contribuir para redução do potencial de lixiviação do diclosulam (YODER et al., 2000; ZABIK et al., 2001), cloransulam-metil (VAN WESENBEECK et al., 1997) e florasulam (KRIEGER; PILLAR; OSTRANDER, 2000).

De forma geral, a persistência das sulfonamida-triazolopirimidinas em solos é considerada moderada a baixa, com $t_{1/2}$ (meia-vida) < 60 d para a maioria dos produtos. Mais especificamente, o penoxsulam apresentou $t_{1/2}$ = 3 a 7 d quando aplicado em campos de arroz dos EUA, Itália e Espanha (JACKSON; KNUTESON; ROBERTS, 2003), sendo que o cloransulam-metil e o diclosulam apresentaram, respectivamente, $t_{1/2}$ = 2,5 a 4,8 d (VAN WESENBEECK et al., 1997) e $t_{1/2}$ = 13 a 43 d (ZABIK et al., 2001), em condições de campo. O flumetsulam, em solos cultivados com milho, apresentou $t_{1/2}$ = 30 a 41 d (ROUCHAUD et al., 2002). Porém, estudos de laboratório mostraram maior amplitude nos resultados de persistência destes compostos, sendo que, nessas condições, os valores de $t_{1/2}$ de dissipação em solo variaram de 0,7 a 246 d e de fotodegradação em água variaram de 0,015 a 101 d, agrupando-se os resultados obtidos para diferentes sulfonamida-triazolopirimidinas

(KLESCHICK et al., 1992; EPA, 1997; JACKSON; GHOSH; PATERSON, 2000; KRIEGER; PILLAR; OSTRANDER, 2000; VAN WESENBEECK; PEACOCK; HAVENS, 2001; ZABIK et al., 2001; JACKSON; KNUTESON; ROBERTS, 2003; JABUSCH; TJEERDEMA, 2005; JABUSCH; TJEERDEMA, 2006a). Diferença significativa entre resultados de persistência gerados em estudos de laboratório e campo não é exclusividade dos pesticidas da classe das sulfonamida-triazolopirimidinas. Craven (2000) faz uma abordagem do significado da persistência de pesticidas em solo e água nas diretivas regulatórias Europeias e os gatilhos para exigência de estudos de campo de maior complexidade nas avaliações de comportamento ambiental destes compostos. O autor usa a terminologia “degradação” e “dissipação” para os resultados de estudos conduzidos em laboratório e campo, respectivamente. Desta forma, utiliza as terminologias DT_{50lab} e DT_{90lab} para expressão dos resultados de estudos conduzidos em laboratório e $DT_{50campo}$ e $DT_{90campo}$ para expressão dos resultados de estudos conduzidos em campo. Neste estudo, adotamos o emprego da terminologia “dissipação” para expressão das taxas de degradação (DT_{50} e DT_{90}) do herbicida estudado em laboratório.

Processos de fotodegradação em solo e, principalmente, em água são importantes rotas de dissipação das sulfonamida-triazolopirimidinas (EPA, 1997; VAN WESENBEECK et al., 1997; KRIEGER; YODER; GIBSON, 2000; ZABIK et al., 2001; JABUSCH; TJEERDEMA, 2006b). Metabolismo em meio aeróbico corresponde a outra rota de dissipação destes compostos. Para esta classe de compostos, as taxas de dissipação parecem ser influenciadas pela temperatura e, em menor extensão, pelo teor de umidade do solo (KLESCHICK et al., 1992; WOLT et al., 1992; VAN WESENBEECK et al., 1997; CUPPLES et al., 2000; ZABIK et al., 2001; KRIEGER; PILLAR; OSTRANDER, 2000). Por exemplo, valores de $t_{1/2}$ obtidos em laboratório para solos tratados com florasulam variaram de 1 a 8,5 d (20 – 25 °C) e de 6,4 a 85 d (5 °C), porém baixa foi a influência da umidade na taxa de dissipação do florasulam (KRIEGER; PILLAR; OSTRANDER, 2000). Cupples et al. (2000) relatou que a taxa de mineralização do cloransulam-methyl respondeu positivamente a incrementos de temperatura e da umidade.

Poucos estudos de monitoramento ambiental das sulfonamida-triazolopirimidinas foram encontrados. Em 1998, um estudo de monitoramento foi conduzido para determinação da ocorrência de inibidores ALS em rios, reservatórios

e águas subterrâneas no centro-oeste dos EUA. Flumetsulam, o único representante da classe das sulfonamida-triazolopirimidinas monitorado, foi detectado em 83 % das amostras coletadas de 75 pontos de água superficial e 25 pontos de água subterrânea, a uma concentração média de $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ e máxima de $0,035 \mu\text{g L}^{-1}$. Estas concentrações não devem ser tóxicas às plantas aquáticas não-alvos e nem de preocupação para o consumo humano, mas adicionam ao grupo de pesticidas carregados pelos rios do centro-oeste americano (BATTAGLIN et al., 2000).

2.4 Avaliação de Risco Ambiental

A preocupação com possíveis impactos ambientais adversos do uso repetido de pesticidas tem alavancado pesquisas na área de comportamento destes compostos, os quais podem emigrar de campos tratados para o ar, outros campos e diferentes corpos d'água. O entendimento do comportamento de pesticidas é essencial para tomada de decisão racional com relação à sua autorização de uso. O alcance do entendimento adequado requer a integração de diferentes disciplinas, incluindo, ciência do solo, físico-química, química de superfícies, microbiologia ambiental, toxicologia, hidrologia, fisiologia de plantas, entre outros. Somente com a abordagem multidisciplinar do ambiente é possível planejar, gerenciar, executar e integrar os resultados dos estudos necessários para o desenvolvimento de ferramentas e técnicas que permitam efetiva tomada de decisão sobre temas ambientais (ARIAS-ESTÉVEZ et al., 2008).

Uma série de estudos e programas de monitoramento foram promovidos nas últimas duas décadas pela crescente preocupação com possíveis impactos adversos de contaminantes. Wu et al. (2008) apontam que a maioria destes programas de monitoramento tentam checar conformidade com referência a certos "objetivos de qualidade ambiental", mas estes padrões estão normalmente associados a elevado grau de incerteza e dependem de muitas premissas, sendo que alguns são simplesmente arbitrários. Os autores ainda apontam que não conformidades devem instigar preocupação para que o potencial problema possa ser esclarecido, mas não deveriam ser interpretadas de forma simplista e mecânica. Potenciais contaminantes podem não estar biologicamente disponíveis, ou mesmo que disponíveis, podem não necessariamente promover efeitos adversos em indivíduos ou populações nos níveis existentes.

Medidas e monitoramentos nos diversos cenários agrícolas não são opções práticas. Agentes reguladores e usuários finais de pesticidas precisam de ferramentas efetivas, mas não tão caras, para avaliar a exposição por pesticidas em diferentes compartimentos ambientais (CENTOFANTI et al., 2008). A medida ou monitoramento de contaminantes *per se* seria de valor limitado, a menos que tais medidas sejam realizadas no contexto de avaliação de risco (WU et al., 2008).

Os princípios de avaliação de risco são vastamente encontrados na literatura (PEPPER; GERBA; BRUSSEAU, 1996; PIERZYNSKI; SIMS; VANCE, 2005) e seu processo normalmente indica 4 passos básicos: a identificação do perigo, a avaliação da exposição, a avaliação dose-resposta ou de efeitos adversos e, finalmente, a caracterização do risco. No processo de registro de produtos, depois do risco caracterizado, agências reguladoras normalmente avaliam as opções em um processo chamado de gerenciamento do risco onde, por exemplo, autorizam ou não o uso de um pesticida. Neste trabalho, discutiremos o tema da avaliação de risco ambiental como o processo que avalia a possibilidade de que efeitos ecotoxicológicos adversos ocorram em indivíduos ou populações como resultado da exposição a um herbicida. Neste contexto, definimos “valores limite” (*endpoints*) como uma característica de um componente ecológico (como exemplo, mortalidade de peixes) que pode ser afetado por um pesticida (PEPPER; GERBA; BRUSSEAU, 1996).

A avaliação de risco ambiental é, em parte, determinada pela avaliação da exposição ao pesticida e os efeitos ecotoxicológicos do mesmo (BOESTEN et al., 2007). Isto tem sido realizado empregando-se o método dos quocientes ($RQ = \text{risk quotient}$), sendo $RQ = \text{exposição} / \text{efeito}$ (PFLEEGER et al., 1996). A exposição é representada pela Concentração Ambiental Esperada (CAE). O efeito não é estimado diretamente pelos valores limite (EC_{50} , NOEC, etc.), pois normalmente agrega-se a elas um fator de segurança/incerteza que usualmente varia entre 10 e 100 (BOESTEN et al., 2007). Fatores de segurança são normalmente usados na avaliação de risco sobre efeitos agudos devido espécies não testadas ou espécies que requerem atenção (proteção) diferenciada. Estes autores indicam ainda que uma avaliação de risco determinística pode ser obtida pela relação dos valores pontuais de exposição e efeito, ou ainda, de uma forma mais elaborada, numa avaliação de risco probabilística em que curvas de exposição são sobrepostas a curvas de efeito.

Um passo chave é a definição do tipo de CAE necessária. A escolha deve ser baseada em considerações ecotoxicológicas, pois esta deveria ser a concentração que oferece a melhor correlação aos efeitos ecotoxicológicos. Esta avaliação da concentração pode considerar, entre outros fatores: (a) qual compartimento ambiental o organismo habita (exemplo, água ou sedimento?), (b) qual é o modo de ação do pesticida?, (c) o que está biodisponível para o organismo?, (d) qual é a influência do padrão de exposição (exemplo, picos curtos ou concentração constante em um longo período) no tipo e grau do efeito?, (e) qual a duração necessária da exposição para pronunciamento do efeito? O conceito de avaliação em níveis deve iniciar de forma simples e conservadora e somente propor realização de mais trabalhos se necessário.

O uso de RQ serve como uma primeira caracterização bastante rigorosa (conservadora) sobre o risco. De forma simplificada, $RQ < 1$ significa que não deve existir risco. O USEPA determina os RQs pela relação direta da exposição pelo efeito (efeito este relacionado aos organismos mais sensíveis de uma espécie testada) e, de forma indireta, incorpora os fatores de incerteza pelo uso dos chamados “níveis de preocupação” (LOC) durante a avaliação de risco (EPA, 1994). O potencial risco é avaliado pela comparação direta dos RQs com os LOCs (Tabela 1).

Tabela 1 - Parâmetros dos RQs e Níveis de Preocupação definidos pelo US EPA

| Tipo de Risco | Quociente de Risco (RQ) | Nível de Preocupação (LOC) |
|---|--|----------------------------|
|Pássaros e mamíferos selvagens..... | | |
| Agudo elevado | CAE/LC ₅₀ ou LD ₅₀ /ft ² EC ₅₀ /dia | 0,5 |
| Agudo uso restrito | CAE/LC ₅₀ ou LD ₅₀ /ft ² ou LD ₅₀ /dia ou LD ₅₀ <50 mg/kg | 0,2 |
| Agudo espécies em perigo | CAE/LC ₅₀ ou LD ₅₀ /ft ² EC ₅₀ /dia | 0,1 |
| Crônico | CAE/MATC ou CAE/NOEC | 1,0 |
|Animais aquáticos..... | | |
| Agudo elevado | CAE/LC ₅₀ ou CAE/EC ₅₀ | 0,5 |
| Agudo uso restrito | CAE/LC ₅₀ ou CAE/EC ₅₀ | 0,1 |
| Agudo espécies em perigo | CAE/LC ₅₀ ou CAE/EC ₅₀ | 0,05 |
| Crônico | CAE/MATC ou CAE/NOEC | 1,0 |
|Plantas terrestres e semi-aquáticas..... | | |
| Agudo elevado | CAE/EC ₂₅ | 1,0 |
| Agudo uso restrito | CAE/EC ₅ ou CAE/NOEC | 1,0 |
|Plantas aquáticas..... | | |
| Agudo elevado | CAE/EC ₅₀ | 1,0 |
| Agudo uso restrito | CAE/EC ₅ ou CAE/NOEC | 1,0 |

As avaliações ou estudos para determinação da exposição e do efeito podem ser conduzidos de diferentes formas, contemplando diferentes níveis (tiers) de complexidade e custo. Os princípios gerais da avaliação em níveis são: (a) níveis iniciais são mais conservadores, (b) níveis elevados são mais realistas, (c) níveis iniciais requerem usualmente menos esforços que níveis mais elevados. Uma consequência lógica é que o salto para níveis mais elevados (sem contemplar todos os níveis inferiores) é aceitável (BOESTEN et al., 2007). O processo de avaliação em níveis é desenhado para minimizar a quantidade de análises requeridas para todos os envolvidos no processo. Cada nível é desenhado para selecionar (avançar para outros níveis) somente pesticidas que necessariamente precisam de maior nível de investigação. “Passar” por um determinado nível indica baixa probabilidade

de risco para um determinado compartimento. “Falhar” na passagem de um nível, entretanto, não significa que um composto tem potencial para causar problemas ambientais, mas que a avaliação deve prosseguir para um nível mais elevado de investigação. O resultado final deste processo irá priorizar recursos e esforços para casos com maior potencial de causar danos ecológicos (EPA, 2010).

A avaliação de risco ambiental em países desenvolvidos é gerenciada pela avaliação em níveis, sendo que modelos matemáticos e estudos de campo, ambos bastante sofisticados, podem ser usados nos níveis mais elevados da avaliação, possibilitando ainda a incorporação de resultados de medidas e monitoramentos a campo (BOESTEN et al., 2007). No Brasil, a avaliação do potencial de periculosidade ambiental de pesticidas é regulado pela Portaria Normativa IBAMA Nº 84 e seus anexos (IBAMA, 1996). O Decreto nº 4.074 (BRASIL, 2002) preconiza a necessidade de elaboração de rotinas e procedimentos visando à implementação da avaliação de risco ambiental de pesticidas, o que abre excelente oportunidade para enriquecimento do processo decisório em relação ao potencial de periculosidade de um determinado ingrediente ativo.

Índices que avaliam o “potencial de contaminação” de uma substância, como por exemplo o índice GUS, proposto por Gustafson (1989), que dita o “potencial lixiviador” do composto, são bons indicativos de tendências. Entretanto, eles normalmente assumem que propriedades químicas controlam totalmente o transporte de contaminantes para águas subterrâneas, desconsiderando as interações entre o solo/condições ambientais (campo) e o agente químico. Portanto, classificações de compostos por mobilidade, ou como “poluidores” ou “não-poluidores”, que seguem estes esquemas, são propensas a erros devido à natural variação nos parâmetros que usam (como K_{oc} e DT_{50}), além de não considerarem as condições ambientais locais (ARIAS-ESTÉVEZ et al., 2008). Arias-Estévez et al. (2008) ainda afirmam que as características do composto e do campo devem ser consideradas na avaliação de risco para águas subterrâneas e ilustram afirmação pelo fato de que enquanto nitrato e pesticidas orgânicos são ambos encontrados em águas subterrâneas, um é usualmente encontrado sem a presença do outro em campos que foram expostos aos dois. Outros limitantes do índice GUS, e seus similares, compreendem o fato de não contemplar informações pertinentes à aplicação (dose, método aplicação, número de aplicações etc), às condições

ambientais no momento da aplicação (umidade do solo, precipitação etc), além de ignorar a exposição (CAE) do produto.

2.4.1 Determinações da Concentração Ambiental Esperada (CAE)

Neste trabalho, os valores de CAE foram estimados para diferentes compartimentos ambientais, a partir de equações matemáticas simples e assumindo cenários críticos (conservadores) para o emprego do herbicida. Além disso, fez-se uso de dois modelos matemáticos (GENEEC e SCIGROW) para estimar a CAE em águas superficiais e subterrâneas, respectivamente, conforme estabelecido para o nível 1 (*tier 1*) pelo USEPA (EPA, 2010).

GENEEC Version 2.0 (**GEN**eric **Est**imated **Env**ironmental **Con**centration) é um modelo conservador (nível 1) e seletivo (*screening*), que o *Office of Pesticide Programs* (OPP) do USEPA frequentemente usa para estimar concentrações de pesticida em águas superficiais vulneráveis. Trata-se de um modelo de uso fácil e rápido, que requer relativamente poucos parâmetros de entrada. Os parâmetros de entrada são aqueles que melhor representam a quantidade do produto e o tipo de aplicação, assim como o transporte e a persistência em águas superficiais. Os valores de concentração estimados devem ser: (a) maiores que a maioria dos maiores valores estimados em níveis de avaliação mais elevados, (b) maiores que a maioria dos mais elevados valores de concentração que são medidos ou monitorados no campo, em localidades vulneráveis. O local é definido como vulnerável quando altas concentrações são esperadas devido às condições de aplicação do pesticida, clima e solo, reconhecidas como favoráveis ao transporte e persistência em águas superficiais. O modelo usa o coeficiente de partição solo/água e dados de cinética de degradação para estimar o escoamento superficial em um campo de 10 ha, com um lago “estático e padrão”, com área = 1 ha e profundidade = 2 m. O GENEEC seleciona pesticidas que precisam (ou não) de mais pesquisas e avaliações para entendimento do risco potencial de exposição em ambientes aquáticos superficiais. Convém salientar que não se devem tomar ações regulatórias com base nos resultados de modelos de primeiro nível (*tier 1*).

O modelo GENEEC calcula valores de CAE agudos e de longo prazo, levando em consideração a redução da concentração do pesticida dissolvido no corpo d'água superficial devido à sorção do pesticida ao solo ou sedimento, à sua incorporação e

à sua dissipação no solo antes do escoamento superficial para o lago, além da deposição direta da deriva no corpo d'água e dissipação do pesticida dentro do corpo d'água. O modelo foi desenvolvido a partir da regressão dos resultados obtidos pelo PRZM-EXAMS (EPA, 2010), a partir de várias simulações para diferentes condições agro-climáticas dos EUA ou simulações com ocorrência de escoamento superficial, variando o valor de K_{oc} , sempre em condições consideradas próximas ao “pior caso” possível. O modelo assume que 10 % do pesticida entra no corpo d'água no momento em que ocorre o escoamento superficial e que as perdas por deriva são da ordem de 1 % para aplicações baixas e de 5 % para aplicações às partes superiores de árvores. As simulações dos modelos PRZM-EXAMS apresentam maior complexidade de operação e maior volume de dados de entrada e, portanto, são normalmente usados em níveis mais elevados de avaliação (EPA, 2010).

SCIGROW Version 1.0 (*Screening Concentration In GROund Water*) também é um modelo conservador (nível 1) e seletivo, que o *Office of Pesticide Programs* (OPP) do US EPA frequentemente usa para estimar concentrações de pesticida em águas subterrâneas vulneráveis. O modelo oferece um valor de exposição que é usado para determinar o risco potencial ao ambiente e ao homem para água potável contaminada com pesticida. A estimativa do SCIGROW é baseada nas propriedades de comportamento ambiental do pesticida (meia-vida de degradação de solo aeróbica e coeficiente de sorção normalizado pelo teor de matéria orgânica do solo), dose máxima de aplicação e dados existentes de estudos de prospecção em campos com solos arenosos e corpos d'água subterrâneos superficiais (rasos). O modelo é baseado em estudos de monitoramento de água subterrânea conduzidos com dose máxima de aplicação e número máximo de aplicações recomendadas, em cada campo experimental, todos vulneráveis (ou seja, aquíferos superficiais, solos permeáveis (arenosos) e substancial precipitação complementada com irrigação, para maximizar a lixiviação).

Em geral, a grande maioria dos campos agrícolas comerciais terá águas subterrâneas menos vulneráveis à contaminação de pesticidas que as áreas usadas para gerar as estimativas no SCIGROW. Por esta razão, não é apropriado o uso das concentrações estimadas pelo SCIGROW para definição de marcos regulatórios ou “valores limite” (*endpoints*) com relação a dados de exposição. Em geral, os estudos de referência para criação do modelo foram realizados em campos com 70 a 100 %

de areia (média de 89 % nos 0,3 m superficiais) no perfil do solo e menos de 10 % de argila (média de 4 % nos 0,3 m superficiais). O teor de matéria orgânica foi menor que 2 % no horizonte A (média de 0,9 % nos 0,3 m superficiais). A profundidade até encontro da água subterrânea ficou na faixa de 2 a 8 m (média de 4,6 m). A localização dos campos cobriu de forma representativa o território dos EUA. A irrigação foi gerenciada para garantir simulação de precipitação superior às médias anuais de cada localidade (ou, em áreas irrigadas, mais de 10 ou 20 % da média de complementação por irrigação). Uma média de 440 mm de água alcançou os campos por precipitação e irrigação durante os 3 primeiros meses depois da aplicação (EPA, 2010).

2.4.2 Toxicidade do herbicida a diferentes organismos

O herbicida estudado neste projeto apresenta baixa toxicidade a organismos de diferentes ecossistemas, exceto para algas e outras plantas superiores em ambientes aquáticos onde sua toxicidade varia de moderada a alta devido ao efeito herbicida inerente ao produto (Tabela 2).

Tabela 2 - Parâmetros ecotoxicológicos do herbicida

| Parâmetro | Valor limite (<i>endpoint</i>) |
|--|---|
| NOEC (microorganismos solo) | > 0,125 mg kg ⁻¹ solo seco |
| LC ₅₀ (minhocas) | >10.000 mg kg ⁻¹ solo seco |
| NOEC (minhocas) | >1 mg kg ⁻¹ solo seco |
| LD ₅₀ dieta (pássaros) | >988 mg kg ⁻¹ pc d ⁻¹ |
| NOEC (pássaros) | >500 mg kg ⁻¹ pc d ⁻¹ |
| LD ₅₀ (ratos) | >390 mg kg ⁻¹ pc d ⁻¹ |
| NOEC (camundongos) | 100 mg kg ⁻¹ pc d ⁻¹ |
| E _b C ₅₀ (<i>Pseudokirchneriella subcaptata</i>) | 0,111 mg L ⁻¹ |
| EC ₅₀ (<i>Daphnia magna</i>) | >100 mg L ⁻¹ |
| NOEC (<i>Daphnia magna</i>) | >10 mg L ⁻¹ |
| LC ₅₀ (peixes) | >87 mg L ⁻¹ |
| NOEC (peixes) | >10,1 mg L ⁻¹ |

Fonte: Dow AgroSciences (2006)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Herbicida

A molécula radiomarcada de ^{14}C -herbicida, com atividade específica igual $42,9 \text{ mCi mmol}^{-1}$ e 98,3 % de pureza radioquímica, fornecida pela Dow AgroSciences, foi utilizada nos estudos.

Os padrões analíticos do herbicida e seus potenciais metabólitos em solo foram fornecidos pela mesma fonte. A potencial máxima dose de campo do herbicida a ser recomendada em escala comercial e adotada neste estudo é de $18 \text{ g i.a. ha}^{-1}$.

3.2 Solos

Quatro solos com diferentes propriedades físico-químicas foram utilizados neste trabalho, sendo classificados como Gleissolo Melânico Alumínico típico (GMa), Latossolo Vermelho Distroférrico típico (LVdf), Neossolo Quartzarênico órtico típico (RQ) e Argissolo Vermelho eutroférrico chernossólico (PV) (EMBRAPA, 1999). O GMa apresenta elevado teor de carbono orgânico e os outros três solos são representativos de áreas agrícolas do Estado de São Paulo. O solo GMa foi amostrado em uma área de mata ripária. Os solos LVdf e RQ foram amostrados em áreas de floresta de planalto (floresta estacional subcaducifólia) e o solo PV foi coletado em uma área de pastagem. Pesticidas não foram aplicados nas quatro áreas amostradas, no mínimo, nos últimos 12 meses que antecederam as coletas. As coordenadas geográficas dos pontos de amostragem são: $22^{\circ}35'23'' \text{ S}$ e $47^{\circ}35'69'' \text{ W}$ para o solo GMa, $22^{\circ}37'27'' \text{ S}$ e $47^{\circ}36'67'' \text{ W}$ para o solo LVdf, $22^{\circ}45'18'' \text{ S}$ e $47^{\circ}53'75'' \text{ W}$ para o solo RQ e $22^{\circ}40'20'' \text{ S}$ e $47^{\circ}37'31'' \text{ W}$ para o solo PV.

As amostras de solo foram coletadas da camada superior de 0 – 0,2 m, secas ao ar e passadas em peneira com 2 mm de diâmetro. As coletas, o preparo inicial e as análises foram realizadas pelo Departamento de Solos da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”/ Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, Brasil. As análises químicas e físicas foram feitas de acordo com Van Raij et al. (1987) e Camargo et al. (1986), respectivamente (Tabela 3).

Tabela 3 - Características químicas e propriedades físicas dos solos

| Parâmetros | Solos | | | |
|--|--------------------|---------------------|-------------------|-------------------|
| | GMa ⁽¹⁾ | LVdf ⁽²⁾ | RQ ⁽³⁾ | PV ⁽⁴⁾ |
| pH (H₂O) | 4,2 | 4,6 | 5,0 | 5,8 |
| pH (KCl) | 3,8 | 4,3 | 4,1 | 5,1 |
| Carbono Orgânico do Solo (%) | 9,2 | 1,9 | 0,7 | 3,5 |
| Carbono da Biomassa Microbiana (mg C g⁻¹ solo) | 0,51 | 0,18 | 0,10 | 0,32 |
| Argila (%) (< 0.002 mm) | 59,0 | 66,0 | 8,0 | 40,0 |
| Areia (%) (0.002 – 0.05 mm) | 23,0 | 24,0 | 90,0 | 39,0 |
| Silte (%) (0.05 – 2.0 mm) | 18,0 | 10,0 | 2,0 | 21,0 |

⁽¹⁾ Gleissolo Melânico Alumínico típico

⁽²⁾ Latossolo Vermelho Distroférico típico

⁽³⁾ Neossolo Quartzarênico órtico típico

⁽⁴⁾ Argissolo Vermelho eutroférico chernossólico

3.3 Sorção

Coeficientes de sorção em equilíbrio para o herbicida foram determinados conforme a metodologia da Organization For Economic Co-Operation And Development 106 (2000). Os principais parâmetros dos solos que influenciam a sorção são: teor de carbono orgânico, teor de argila (textura), além de pH para compostos ionizáveis, como este herbicida. Neste estudo, convencionamos que a sorção representa o processo de ligação do herbicida à superfície do solo, sem distinção entre os diferentes tipos de mecanismos, os quais podem ser regidos por fenômenos físicos ou químicos.

Os testes foram conduzidos com temperatura variando entre 20 – 22 °C, utilizando-se tubos de centrífuga de Teflon e agitadores mecânicos horizontais, com 120 – 200 rotações por minuto, em todas as fases do estudo. O estudo foi realizado em duas fases. Em uma primeira fase foram verificados a razão solo/solução, o potencial de sorção do herbicida nas paredes do frasco e a estabilidade do composto na solução de CaCl₂ 10 mmol L⁻¹, além do tempo de equilíbrio (cinética de sorção) e a estabilidade do herbicida na solução durante o experimento de equilíbrio. Numa segunda fase verificou-se a influência de diferentes concentrações do herbicida em solução na extensão da sorção nos solos, com a construção de

isotermas pelo uso da equação de Freundlich, além da determinação dos valores de K_d e K_{oc} para cada concentração inicial do herbicida em solução.

A quantidade do herbicida sorvido nos solos foi calculada pela diferença entre a quantidade inicial e aquela em equilíbrio na solução (método indireto). A fase aquosa foi analisada por cintilação líquida. A estabilidade do herbicida foi analisada por cromatografia líquida de alta eficiência.

A razão solo/solução deve resultar em sorção superior a 20 %, de preferência superior a 50 %, permitindo, por outro lado, uma quantidade de ingrediente ativo na fase aquosa que não traga nenhuma limitação analítica para sua determinação, recomenda-se que seja inferior a 80 %. A razão inicial solo/solução testada foi de 1:1 (5 g solo / 5 mL solução de CaCl_2 10 mmol L^{-1}). O potencial de sorção na superfície do frasco de teflon e a estabilidade do herbicida em solução de CaCl_2 foram verificados no período de 48 h, com coletas nos intervalos de 0, 2, 4, 8, 24 e 48 h. Para avaliação da cinética de sorção, as amostras dos solos GMa, LVdf, RQ e PV foram acondicionadas em tubos de centrífuga (em duplicata) e equilibradas com solução de CaCl_2 10 mmol L^{-1} , por 24 h. Imediatamente após este período, a solução de tratamento, na concentração de 4,9 $\mu\text{g mL}^{-1}$, foi adicionada no tubo com os solos. Os tubos foram fechados e agitados vigorosamente, sendo em seguida agitados horizontalmente em agitador mecânico. Nos tempos preestabelecidos, os tubos foram centrifugados (6000 rpm por 5 min). Alíquotas da fase aquosa foram analisadas por cintilação líquida para determinação da quantidade do herbicida em solução e por cromatografia líquida de alta eficiência para verificação da estabilidade do herbicida na solução em equilíbrio.

As isotermas de sorção foram realizadas com uso da razão solo/solução de 1:2 para o GMa e de 1:1 para o LVdf, RQ e PV e tempo de equilíbrio de 24 h. Desta forma, 2,5 g do solo GMa e 5 g dos solos LVdf, RQ e PV em duplicata foram equilibrados por 24 h em 4,5 mL de solução de CaCl_2 10 mmol L^{-1} . Após equilíbrio, 0,5 mL de solução de fortificação do herbicida foi adicionado resultando em concentrações iniciais de ^{14}C -herbicida de 0,031, 0,087, 0,457, 0,927 e 2,822 $\mu\text{g mL}^{-1}$ em cada frasco (média de concentração entre as duplicatas). O modelo de Freundlich foi empregado para ajustar os dados obtidos para a sorção do herbicida em cinco diferentes concentrações:

$$C_s = K_f \cdot C_e^{1/n}$$

em que: C_s = concentração do herbicida na fase solo ($\mu\text{g g}^{-1}$);
 K_f = coeficiente de Freundlich para adsorção [$(\mu\text{g g}^{-1}) (\text{mL } \mu\text{g}^{-1})^{1/n_f}$];
 C_e = concentração do herbicida em equilíbrio na solução ($\mu\text{g mL}^{-1}$);
 $1/n$ = grau de linearidade das isotermas (expoente de Freundlich).

Os valores de K_d e K_{oc} também foram determinados para todas as concentrações iniciais do herbicida, sendo $K_d = C_s/C_e$ (mL g^{-1} ou L kg^{-1}). O coeficiente de sorção normalizado pelo teor de carbono orgânico é dado pela equação $K_{oc} = (K_d * 1,724 * 1000) / \text{MO}$ (mL g^{-1} ou L kg^{-1}) em que MO corresponde à % de matéria orgânica do solo e 1,724 corresponde ao fator de conversão de matéria orgânica para carbono orgânico. A menor concentração inicial do herbicida testada ($0,031 \mu\text{g mL}^{-1}$) correspondeu a cerca de 2 vezes a potencial máxima dose do produto a ser recomendada sendo os valores de K_d e K_{oc} determinados nesta concentração mais próximos da realidade de campo, sendo representados “ $K_{d\text{-menor}}$ ” ou “ $K_{oc\text{-menor}}$ ” no corpo do texto.

O balanço de massa do estudo foi determinado após verificação dos resíduos do herbicida nos solos por combustão.

3.4 Mobilidade

O potencial de mobilidade (ou lixiviação) do herbicida foi determinado pela metodologia da Organization For Economic Co-Operation And Development 312 (2004). O potencial de mobilidade foi determinado pelo fator de mobilidade relativa (FMR) à substância de referência monuron (Tabela 4).

Tabela 4 - Valores de mobilidade relativa para vários pesticidas e suas correspondentes classes de mobilidade

| FMR-Intervalo | Pesticida (FMR) | Classe de Mobilidade |
|---------------|---|-------------------------|
| ≤ 0,15 | Parathion (<0,15), Flurodifen (0,15) | I Imóvel |
| 0,15 – 0,8 | Profenofos (0,18), propiconazole (0,23), diazinon (0,28), diuron (0,38), terbuthylazine (0,52), metidation (0,56), prometrina (0,59), propazina (0,64), alaclor (0,66), metolaclor (0,68) | II Pouco móvel |
| 0,8 – 1,3 | Monuron (1,00), atrazina (1,03), simazina (1,04), fluometuron (1,18) | III Moderadamente móvel |
| 1,3 – 2,5 | Prometon (1,67), canazina (1,85), bromacil (1,91), karbutilate (1,98) | IV Ligeiramente móvel |
| 2,5 – 2,0 | Carbofuran (3,00), dioxacarb (4,33) | V Móvel |
| > 5,0 | Monocrotofos (> 5,0), dicrotofos (>5,0) | VI Muito móvel |

Fonte: Guth (1985 e 1987)

O FMR pode ser determinado pela equação:

$$FMR = \frac{\text{distância de lixiviação da substância teste (cm)}}{\text{distância de lixiviação da substância de referência (cm)}}$$

Colunas de vidro com 420 mm de comprimento e 50 mm de diâmetro, com extremidade inferior afunilada foram usadas para os experimentos de lixiviação. Na parte inferior afunilada da coluna, uma pequena porção de lã de vidro foi colocada para segurar a areia esterilizada (tratada com ácido clorídrico e exposta a temperatura de 120°C) que preencheu a parte cônica da coluna e foi utilizada como suporte. Um funil de haste longa foi usado para adicionar o solo cuidadosamente às colunas e um bastão de borracha foi utilizado para uniformizar a sedimentação. As colunas foram empacotadas com amostras de solo até atingir 30 cm de altura. A reprodutibilidade do procedimento de empacotamento foi baseada na densidade das colunas de solo.

Após o empacotamento, as colunas de solo foram imersas em provetas contendo solução de cloreto de cálcio 10 mmol L⁻¹, de forma que a solução subisse por capilaridade até o ápice da coluna, deslocando, desta forma, todo o volume de

ar no seu interior. Em seguida, o excesso de água foi drenado por gravidade, por aproximadamente 2 h. O estudo foi conduzido em duplicata, no escuro e entre 20 - 22 °C.

Na seqüência, 322 µL da solução do ¹⁴C- herbicida (acetona / solução de cloreto de cálcio 10 mmol L⁻¹) e 457 µL da solução de monuron (acetonitrila), totalizando cerca de 3,53 µg e 4,7 mg do herbicida e do monuron, respectivamente, foram aplicadas gota a gota na superfície de cada coluna de solo em pulso rápido. Em seguida, um filtro de microfibras de vidro foi colocado na superfície do solo para impedir a formação do selo superficial e promover o espalhamento homogêneo das gotas de água. Imediatamente, as colunas foram lixiviadas em condições não saturadas, em um fluxo contínuo de cima para baixo com solução de cloreto de cálcio 10 mmol L⁻¹, com auxílio de uma bomba peristáltica. As colunas foram irrigadas durante 48 horas em um fluxo de aproximadamente 4,0 mm h⁻¹, com um volume total médio de 390 mL no final do período de coleta, simulando uma precipitação de cerca de 200 mm.

Os lixiviados da coluna foram coletados em intervalos de 12 horas, sendo que duas alíquotas de 1 mL foram transferidas para frascos de cintilação contendo 10 mL de solução cintiladora (POPOP (0,4 g) /POP (16,0 g) / Tolueno (2680 mL) /Renex (480 mL)). A radioatividade foi medida em um contador de cintilação líquida.

Ao final do experimento de lixiviação, ar pressurizado foi usado para remover as amostras de solo das colunas. Os solos foram seccionados em camadas de 5 cm e armazenados a cerca de -18 °C, até análise. A extração foi realizada usando solução de acetonitrila/água ultrapura (80:20). Na seqüência, duas alíquotas de 1 mL da solução foram retiradas e adicionadas em frascos de cintilação contendo 10 mL da solução cintiladora. Os extratos de solo foram concentrados, o volume reduzido para 5 mL (acetonitrila) e submetidos a análises de cromatografia líquida de alta eficiência para determinação do herbicida e do monuron.

Duas amostras foram retiradas de cada camada de solo e submetidas a oxidação em um oxidador biológico para quantificar a radioatividade restante no solo extraído (fração não-extraída), bem como determinar sua distribuição dentro das colunas de solo.

3.5 Transformação aeróbica

A taxa de transformação do herbicida em condições aeróbicas, além da natureza e taxa de formação e declínio de produtos de transformação do herbicida, aos quais plantas e organismos do solo podem estar expostos, foram determinados pela metodologia da Organization For Economic Co-Operation And Development 307 (2002). Um tipo de solo é normalmente suficiente para se avaliar as rotas de transformação de um composto. As taxas de transformação devem empregar pelo menos outros três solos.

Frascos biométricos do tipo Bartha (PRAMER; BARTHA, 1972), com capacidade de 250 mL, foram usados no experimento. Amostras de 50 gramas de solo (equivalente peso seco) foram adicionadas em cada frasco, sendo que a umidade foi ajustada e mantida em 50 % da capacidade máxima de retenção de água durante oito dias, no escuro, a 19 - 21 °C, para reativação da biomassa microbiana. Estas condições foram mantidas durante todas as fases experimentais, incluindo o período de incubação.

A concentração do herbicida empregada neste estudo foi de 54 g i.a. ha⁻¹ (3 vezes a potencial máxima dose a ser recomendada), equivalente a 0,045 µg g⁻¹ solo assumindo densidade do solo = 1,2 g cm⁻³ e profundidade = 10 cm. Essa dose foi usada devido questões quanto a sensibilidade analítica. A seleção do solvente para dissolução do composto químico deve ter a menor influência possível sobre a atividade microbiana do solo, sendo que solventes halogenados devem ser evitados. O ¹⁴C-herbicida foi dissolvido em pequena quantidade de acetona e esta solução diluída em acetonitrila para compor a solução de tratamento. Para cada solo, um número suficiente de frascos foram preparados para coleta em duplicata em cada ponto de avaliação além de um mínimo de 4 frascos por solo, sendo 2 controle e dois tratados, para a avaliação da atividade microbiana durante o período do experimento. O ¹⁴C-herbicida foi individualmente aplicado, gota a gota, na superfície do solo. Em seguida, o solo foi cuidadosamente homogeneizado com uma espátula a fim de assegurar uma boa distribuição e contato da solução de tratamento com o solo.

Para determinação da distribuição do herbicida e seus produtos de transformação, as amostras de todos os solos foram extraídas nos seguintes intervalos: zero, 7, 14, 28, 56, 70 e 84 d de incubação. As amostras de solo (50 g,

peso seco) dos frascos foram acondicionadas em tubos de centrífuga e submetidas à agitação por 3 h com 150 mL de solução de acetonitrila/água (80:20 v/v). Após o período de agitação, os tubos foram centrifugados por 5 min a 6000 rpm. Alíquotas de 1 mL do sobrenadante, em duplicata, foram coletadas. Outra etapa de extração foi realizada nas mesmas condições, mas com solução de acetonitrila/água acidificada (HCl 0,1M L⁻¹) (80:20 v/v). Novas alíquotas de 1 mL do sobrenadante, em duplicata, foram coletadas e transferidas para frascos de cintilação contendo 10 mL da solução cintiladora, para contagem da radioatividade. Os extratos foram então combinados e concentrados para um volume de 1 mL para análise por cromatografia líquida de alta eficiência com detetores de ultravioleta em arranjo de diodos e de cintilação em fluxo, no mesmo equipamento.

Após a extração, os solos foram submetidos à combustão em oxidador biológico. Cada solo foi seco ao ar, homogeneizado e subamostras foram coletadas em duplicata e oxidadas em um oxidador biológico. O ¹⁴CO₂ desprendido da combustão das amostras do solo após extração foram capturadas numa solução de Carbo-sorb:Perma-fluor (6:12 v/v), sendo a radioatividade determinada por cintilação líquida.

As determinações do desprendimento de ¹⁴CO₂ foram realizadas nos seguintes intervalos: 7, 14, 21, 28, 35, 42, 49, 56, 70 e 84 d após a aplicação da substância teste nos solos GMa, LVdf, RQ e PV. O ¹⁴CO₂ desprendido das amostras de solo tratadas com ¹⁴C-herbicida durante o período de incubação foram capturadas em uma solução alcalina. Duas alíquotas de 1 mL foram coletadas da solução e transferidas para frascos de cintilação contendo 10 mL do coquetel de cintilação líquida para contagem da radioatividade. Após cada coleta, a solução alcalina foi trocada com adição de 10 mL de uma nova solução.

Os dados da transformação aeróbica do herbicida nos solos foram ajustados ao modelo cinético de primeira ordem (exponencial) abaixo, através do uso do programa KINGUI versão 1.1 (2006):

$$C = C_0 e^{-kt}$$

em que: C = Concentração do herbicida no solo (herbicida extraído);
 C₀ = Concentração máxima no solo;
 k = Constante de degradação da substância teste no solo;
 t = Tempo.

Os valores de meia-vida (DT_{50}) e DT_{90} foram calculados utilizando as seguintes equações:

$$\text{Meia-vida} = \ln(2)/k$$

$$DT_{90} = \ln(10)/k$$

3.6 Avaliação de Risco Ambiental

Neste estudo usamos a metodologia de avaliação de risco ambiental pelo uso do método dos quocientes ($RQ = \text{risk quotient}$), sendo $RQ = \text{exposição/efeito}$ (PFLEEGER et al., 1996). A exposição é representada pela Concentração Ambiental Esperada (CAE) e os cálculos de CAE são detalhados adiante para cada um dos compartimentos ambientais estudados (solo, águas superficiais e águas subterrâneas). Na estimativa do efeito, diferentemente do procedimento indicado por Boesten et al. (2007), usou-se diretamente os valores limite (exemplos: EC_{50} , NOEC), sem o emprego de fatores de incerteza, pois neste estudo eles foram indiretamente incorporados aos “níveis de preocupação” (LOC – *level of concern*), conforme estabelecido pelo EPA (EPA, 1994). O potencial risco é avaliado pela comparação direta dos RQs com os LOCs.

3.6.1 Estimativa da CAE - compartimento ambiental solo

Para o solo, num primeiro nível de avaliação, o pior cenário corresponde à aplicação do produto em solo descoberto, assumindo que o volume total de produto aplicado atingirá a superfície do solo. Neste caso, a CAE inicial é calculada logo após a aplicação para avaliar o efeito da exposição aguda, sendo que a CAE média a longo prazo (TWA = *time-weighted average*) é calculada para avaliar o efeito da exposição crônica (COMMISSION D'ETUDE DE LA TOXICITE..., 2004; EUROPEAN COMMISSION, 1999). Esses valores são calculados de acordo com as seguintes equações, sendo que a segunda é válida quando a transformação segue modelo cinético de primeira ordem:

$$CAE_{solo} inicial (mg / kg) = \frac{g / ha * 1000}{5cm * 1,5 g / mL * 100000}$$

$$CAE_{solo} TWA (mg / kg) = CAE_{solo} inicial * (DT_{50} / (t * \ln 2)) * (1 - e^{(-t * \ln 2 / DT_{50})})$$

Neste caso, para o cálculo da CAE_{solo} assume-se que a totalidade da dose do produto aplicada ($g \text{ ha}^{-1}$) atinge o solo descoberto e fica retida nos primeiros 5 cm do perfil do solo (quando não ocorre incorporação mecânica), sendo a densidade do solo = $1,5 \text{ g cm}^{-3}$.

Quando a aplicação é realizada sobre a cultura durante seu estágio vegetativo, pode-se introduzir um fator de correção no cálculo da CAE devido interceptação do produto pela folhagem da cultura durante a aplicação (solo não descoberto). Quando a porcentagem de cobertura do solo pela cultura não é conhecida usa-se normalmente um fator de 50 % para estimativa da CAE (COMMISSION D'ETUDE DE LA TOXICITE..., 2004; EUROPEAN COMMISSION, 1999).

Os valores de CAE podem ser estimados para os produtos de transformação (metabólitos), para um determinado momento após a aplicação do produto, conhecendo-se o valor da CAE do composto mãe, a taxa de formação do metabólito naquele momento e aplicando-se um fator de correção da diferença entre a massa molecular do composto mãe e o metabólito em estudo (COMMISSION D'ETUDE DE LA TOXICITE..., 2004; EUROPEAN COMMISSION, 1999).

$$CAE_{solo} metabolito (mg / kg) = CAE_{solo} compostooriginal * \% * correção_{massa molecular}$$

3.6.2 Estimativa da CAE - compartimento ambiental águas superficiais

Para as águas superficiais, num primeiro nível de avaliação, os cálculos de CAE são realizados assumindo o pior cenário; ou seja, aplicação direta do produto sobre um corpo d'água estático (tipo lago) de 1 ha e 2 m de profundidade, sem interação com o sedimento, com diluição imediata e uniforme do composto (URBAN; COOK, 1986). De forma similar, para cenário com escoamento superficial, assume-se uma área (campo) tratado de 10 ha, escoamento superficial de 10 %, área superficial do corpo d'água de 1 ha e profundidade de 2 m (URBAN; LEE, 1994).

Para esta situação, os valores de CAE são calculados de acordo com a seguinte equação:

$$CAE_{\text{água sup. inicial}}(\mu\text{g} / \text{L}) = \frac{A}{B}$$

em que: A = dose máxima de aplicação (kg i.a. ha⁻¹) * área tratada (ha) * escoamento (%) * 10⁹ (μg kg⁻¹)

B = área corpo d'água (ha) * profundidade (m) * 10⁴ (m² ha⁻¹) * 10³ (L m⁻³)

Se a avaliação do risco “não passar” pela avaliação de pior cenário, é proposto o refinamento da porcentagem de escoamento superficial em função da solubilidade do composto mãe (Tabela 5) (URBAN; LEE, 1994).

Tabela 5 - Refinamento do fator de escoamento superficial pela solubilidade do composto mãe em água

| Solubilidade em água (mg L ⁻¹) | Fator de escoamento superficial (%) |
|--|-------------------------------------|
| > 100 | 5 |
| 1 - 100 | 2 |
| 0,001 - 1 | 1 |
| < 0,001 | 0,1 |

A estimativa do valor da CAE TWA, para um determinado tempo (t), pode ser obtida pela expressão matemática indicada abaixo, assumindo comportamento cinético de primeira ordem (COMMISSION D'ETUDE DE LA TOXICITE..., 2004; EUROPEAN COMMISSION, 1999):

$$CAE_{\text{água sup. TWA}}(\mu\text{g} / \text{L}) = CAE_{\text{água sup. inicial}} * (DT_{50} / (t * \ln 2)) * (1 - e^{(-t * \ln 2 / DT_{50})})$$

Os valores de CAE podem também ser estimados para os produtos de transformação (metabólitos), para um determinado momento após a aplicação do produto, conhecendo-se o valor da CAE do composto mãe, a taxa de formação do metabólito naquele momento e aplicando-se um fator de correção da diferença entre

a massa molecular do composto mãe e o metabólito em estudo (COMMISSION D'ETUDE DE LA TOXICITE..., 2004; EUROPEAN COMMISSION, 1999).

$$CAE_{\text{água sup.}}^{\text{metabolito}}(\mu\text{g} / \text{L}) = CAE_{\text{água sup.}}^{\text{compostooriginal}} * \% * \text{correção}_{\text{massa molecular}}$$

O USEPA usa o modelo GENECC para estimativa da CAE na avaliação de nível 1 (*tier 1*) para pesticidas em águas superficiais (EPA, 2010). Os parâmetros de entrada do modelo usados neste estudo assumiram o “pior cenário” (conservador) para os dados de laboratório obtidos neste experimento e são descritos abaixo:

- Nome químico: herbicida
- Nome da cultura: trigo
- Dose de aplicação: 0,016 libras i.a. acre⁻¹, equivalente a 18 g i.a. ha⁻¹ (potencial maior dose de aplicação a ser recomendada no campo, pior caso)
- Máximo número de aplicações recomendadas por ano: 1
- K_d -menor: 1 (valor de 0,5 foi “arredondado” para 1, somente números inteiros são aceitos neste campo, equivale ao menor valor de K_d no experimento de laboratório, solo RQ, pior caso)
- DT_{50} : 110 (maior valor de DT_{50} no experimento de laboratório, solo RQ, pior caso)
- “No” para “wettered-in” (o escoamento superficial será simulado 2 dias após a aplicação; no emprego de “yes”, o escoamento superficial seria considerado imediato após aplicação, mas esta situação é recomendada somente para produtos cuja aplicação ocorra sob chuva ou com irrigação)
- Deriva – método de aplicação: “B” aplicação terrestre
- Deriva – distribuição de tamanho de gota: “B” aplicador terrestre “high boom” (padrão)
- Deriva – distribuição de tamanho de gota: “A” fina (padrão)
- Largura área sem aplicação: 0 (sem uso de “buffer area”, pior caso)
- Incorporação do pesticida no momento da aplicação: profundidade de incorporação 0 (aplicação de área total sem incorporação mecânica)
- Concentração do pesticida dissolvido não pode exceder a solubilidade do composto mãe – solubilidade: 3200 ppm – equivalente a 3,2 g i.a. L⁻¹ a pH 7 (solubilidade deste herbicida depende do pH, este valor de pH é bastante

conservador para os solos brasileiros e superior a todos os valores de pH encontrados para os solos deste estudo, pior caso)

- Meia-vida metabólica em meio aeróbico aquático: 16 (16 d é o valor obtido para taxa de biodegradação em estudo com água natural)
- Meia-vida de hidrólise a pH 7: não solicitado pelo modelo, pois assume que esta informação está incorporada na meia-vida metabólica em meio aeróbico aquático
- Fotólise: 3 d (“arredondamento” do valor de 3,2 d do estudo de fotólise)

3.6.3 Estimativa da CAE - compartimento ambiental águas subterrâneas

Para as águas subterrâneas, numa avaliação preliminar de potencial de lixiviação, usou-se a equação matemática proposta por Gustafson (1989).

$$GUS = \text{Log}_{10}(DT_{50,solo}) * [4 - \text{Log}_{10}(K_{oc})]$$

Neste caso, os compostos são classificados como prováveis, intermediários ou improváveis lixivadores se $GUS > 2,8$; $1,8 < GUS < 2,8$ ou $GUS < 1,8$, respectivamente.

Em um primeiro nível de avaliação, os cálculos de CAE são realizados segundo o modelo SCIGROW usado pela USEPA (EPA, 2010). Os parâmetros de entrada do modelo envolvem a meia-vida de degradação, o coeficiente de sorção normalizado para teor de matéria orgânica do solo e a dose máxima de aplicação. O SCIGROW ainda considera informações existentes em seu banco de dados para execução da rotina de cálculo. Essas informações foram obtidas através de estudos de prospecção em campos com solos arenosos e corpos d'água subterrâneos superficiais, uma condição bastante vulnerável de campos localizados em diferentes regiões dos EUA. Os parâmetros de entrada do modelo usados neste estudo foram empregados de forma conservadora (pior cenário) com relação aos dados de laboratório obtidos neste experimento e são descritos abaixo:

- Dose de aplicação: 0,016 libras i.a. acre⁻¹, equivalente a 18 g i.a. ha⁻¹ (potencial maior dose de aplicação a ser recomendada no campo, pior caso)
- Máximo número de aplicações recomendadas por ano: 1
- $K_{oc-menor}$: 70 (menor valor das observações dos experimentos de laboratório, solo PV, instrução para compostos iônicos que são mais dependentes de pH e menos

dependentes do teor de carbono orgânico relativamente a outros compostos, pior caso)

- DT₅₀: 110 (maior valor, solo RQ, instrução para compostos iônicos de uso do valor obtido para o solo com maior potencial de persistência e mobilidade combinados, pior caso)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Sorção

As isotermas de sorção para os diferentes solos foram ajustadas ao modelo de Freundlich, o que apontou a não linearidade dos dados ($1/n < 1$, Tabela 6). Isto indica que a sorção do herbicida decresce à medida que a sua concentração aumenta na solução do solo. Para o solo LVdf, por exemplo, o valor de K_d diminuiu de 2,9 para 1,3 L kg⁻¹ com o aumento da concentração inicial de 0,031 para 2,822 µg i.a. mL⁻¹ (Tabela 6). Acredita-se que com o aumento da concentração do produto ocorra saturação dos sítios de troca do solo, diminuindo o seu potencial de sorção (WEBER; MILLER, 1989; MARCHESE, 2007). Isto ratifica a observação de que $K_{d-menor} > K_{d-médio} > K_{d-maior}$ para todos os solos estudados (Tabela 6).

Tabela 6 - Parâmetros de sorção obtidos nos diferentes solos (tempo de equilíbrio de 24 h)

| Solo | K_f | 1/n | R^2 | K_d | | | K_{oc} | |
|-------------------------------|-------|------|-------|----------------------|----------------------|----------------------|----------|-------|
| | | | | médio ⁽¹⁾ | menor ⁽²⁾ | maior ⁽³⁾ | médio | menor |
|L kg ⁻¹ | | | | | | | | |
| GMa | 7,7 | 0,81 | 0,99 | 16,2 | 22,4 | 8,6 | 176,2 | 243,6 |
| LVdf | 1,4 | 0,85 | 0,99 | 2,1 | 2,9 | 1,3 | 108,5 | 149,2 |
| RQ | 0,3 | 0,89 | 0,99 | 0,4 | 0,5 | 0,3 | 60,0 | 81,0 |
| PV | 1,0 | 0,80 | 0,99 | 1,6 | 2,5 | 0,9 | 44,9 | 70,3 |

⁽¹⁾ $K_{d-médio}$ = média para as 5 concentrações de solução inicial de tratamento usadas

⁽²⁾ menor = média para a menor concentração de fortificação usada (0,031 µg mL⁻¹)

⁽³⁾ maior = média para a maior concentração de fortificação usada (2,822 µg mL⁻¹)

A potencial máxima dose a ser recomendada para aplicação do produto a campo é de 18 g a.i. ha⁻¹, o que equivale a aproximadamente 0,015 µg a.i. g⁻¹ de solo, considerando profundidade de distribuição no perfil do solo igual a 10 cm e densidade do solo igual a 1,2 g cm⁻³. Neste experimento, esta concentração corresponde à cerca de metade da menor concentração adotada. Portanto, além dos valores de coeficiente de sorção médio entre todos os tratamentos ($K_{d-médio}$ e $K_{oc-médios}$), foram calculados os coeficientes de sorção para a menor concentração (K_{d-}

menor e $K_{oc\text{-menor}}$), os quais representam melhor a concentração a ser encontrada em condições de campo e, portanto, serão empregados nas avaliações de risco do comportamento do herbicida desenvolvidas neste estudo.

O herbicida apresentou baixo potencial de sorção aos solos ($K_d < 2,9 \text{ L kg}^{-1}$), exceto no GMa ($K_d = 22,4 \text{ L kg}^{-1}$). A literatura adota que pesticidas com valores de $K_d < 5 \text{ L kg}^{-1}$ apresentam potencial lixiviador, desde que apresentem persistência suficiente no ambiente (WELLS; WALDMAN; BEHL, 1995). O maior valor de K_d para o solo GMa era esperado pela elevada porcentagem de carbono orgânico deste solo e pelo menor valor de pH (ARIAS-ESTÉVEZ et al., 2008; MARCHESE, 2007; ROCHA et al., 2000). Este herbicida apresenta caráter ácido fraco ($pK_a = 4,67$), o que lhe confere maior porcentagem de espécies neutras (versus aniônicas) e, portanto, menor solubilidade em água à medida que o pH da solução diminui, favorecendo a sua partição hidrofóbica à fração orgânica, que é bastante abundante neste solo (REGITANO et al., 2000). Isto justifica o valor de K_d para o GMa ser cerca de 8 a 40 vezes maior que nos outros solos (LVdf, RQ e PV) (Tabela 6).

Na camada superficial do solo, a fração coloidal normalmente apresenta balanço de cargas elétricas negativo, apresentando assim repulsão eletrostáticas pelas espécies aniônicas do pesticida (BRICEÑO; PALMA; DURÁN, 2007; MARCHESE, 2007). As espécies aniônicas se tornam mais abundantes à medida que o pH aumenta, sendo que correspondem a mais que 50 % das moléculas quando o pH da solução do solo é maior que o seu valor de pK_a (4,67). Isto explica o baixo potencial de sorção dos herbicidas ácidos na maioria dos solos, como aqui encontrado para o LVdf, RQ e PV (ARIAS-ESTÉVEZ et al., 2008; MARCHESE, 2007; ROCHA et al., 2000). No entanto, quando normalizados ao teor de carbono orgânico do solo, os valores dos coeficientes de sorção (K_{oc}) para o LVdf, RQ e PV foram apenas cerca de 2 a 4 vezes inferiores ao do GMa, o que ratifica a importância deste atributo do solo na sorção deste herbicida, mas também aponta que outros atributos dos solos devem interferir neste potencial de sorção, principalmente o valor de pH do solo, conforme demonstrado na Figura 2.

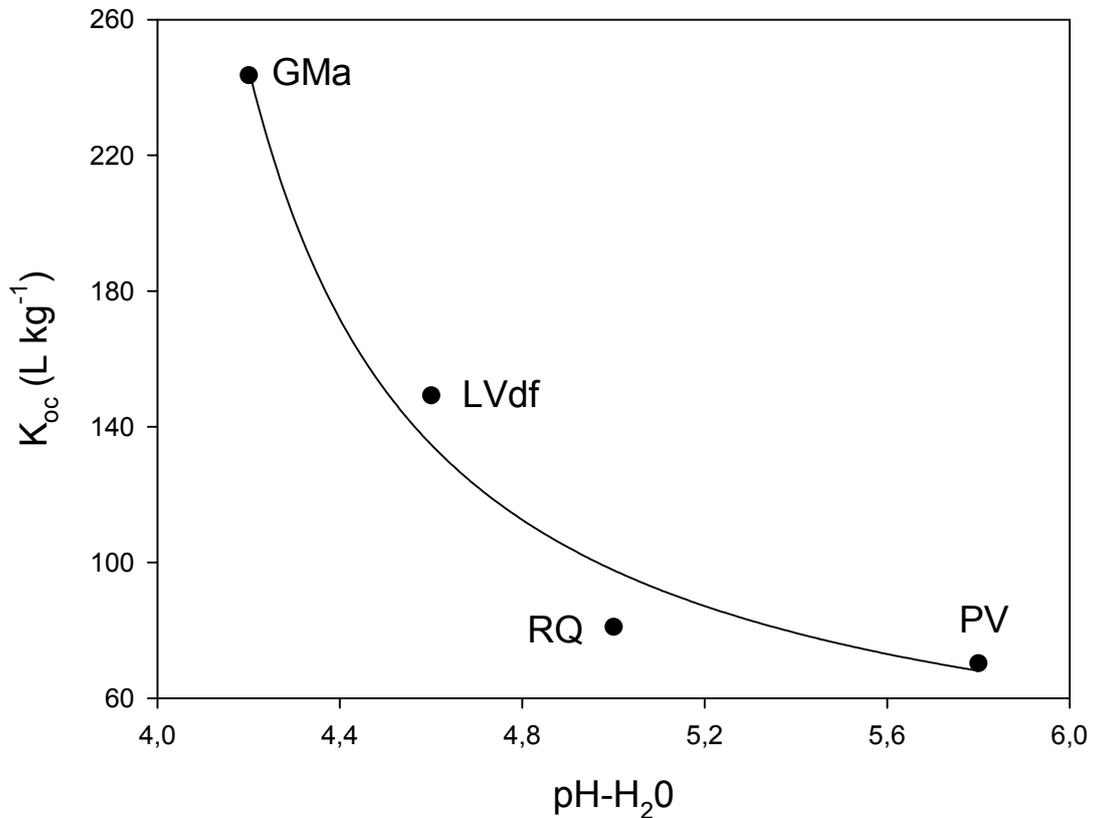


Figura 2 - Efeito do pH no potencial de sorção (K_{oc}) do herbicida em quatro solos brasileiros

Os valores de K_d encontrados para o herbicida foram similares a de outros pesticidas do grupo das sulfonamida-triazolopirimidinas. Por exemplo, os valores de K_d reportados para penoxsulam estão na faixa de 0,2 a 5,1 L kg⁻¹ (JABUSCH; TJEERDEMA, 2005).

4.2 Mobilidade

A radioatividade total recuperada para os diferentes solos variou de 98 a 109 % do aplicado (Tabela 7) e está dentro da faixa recomendada (90 a 110 %) pelas diretrizes da Organization For Economic Co-Operation And Development (2004). Nos solos, a maioria do ¹⁴C-herbicida aplicado (74 a 85 %) encontra-se na forma extraível, o que demonstra sua relativa mobilidade no perfil dos solos (Tabela 7). Além disso, a sua redistribuição no perfil do solo (Figura 3), após simulação de 200 mm de chuva uniformemente distribuída durante 48 h, também ratifica esta

tendência. Os dados mostram a seguinte tendência de mobilidade para o herbicida nos solos: RQ > LVdf ~ PV > GMa, conforme seria esperado pelos valores dos coeficientes de sorção determinados anteriormente.

Tabela 7 - Distribuição do herbicida no experimento de lixiviação

| Solo | Lixiviado | Extraído | Oxidado | Recuperado |
|------|---------------------------|----------|---------|------------|
| | % do aplicado | | | |
| GMa | 0 | 81 | 25 | 106 |
| LVdf | 0 | 83 | 22 | 105 |
| RQ | 2 | 85 | 11 | 98 |
| PV | 0 | 74 | 35 | 109 |

Nenhuma radioatividade acima do limite de quantificação foi encontrada no lixiviado dos solos GMa, LVdf e PV. No solo RQ, entretanto, com maior teor de areia (90 %) e menor teor de carbono orgânico (0,7 %), detectou-se a presença de 2 % do ¹⁴C- herbicida aplicado no lixiviado (Tabela 7), enfatizando a sua maior mobilidade nesse tipo de solo.

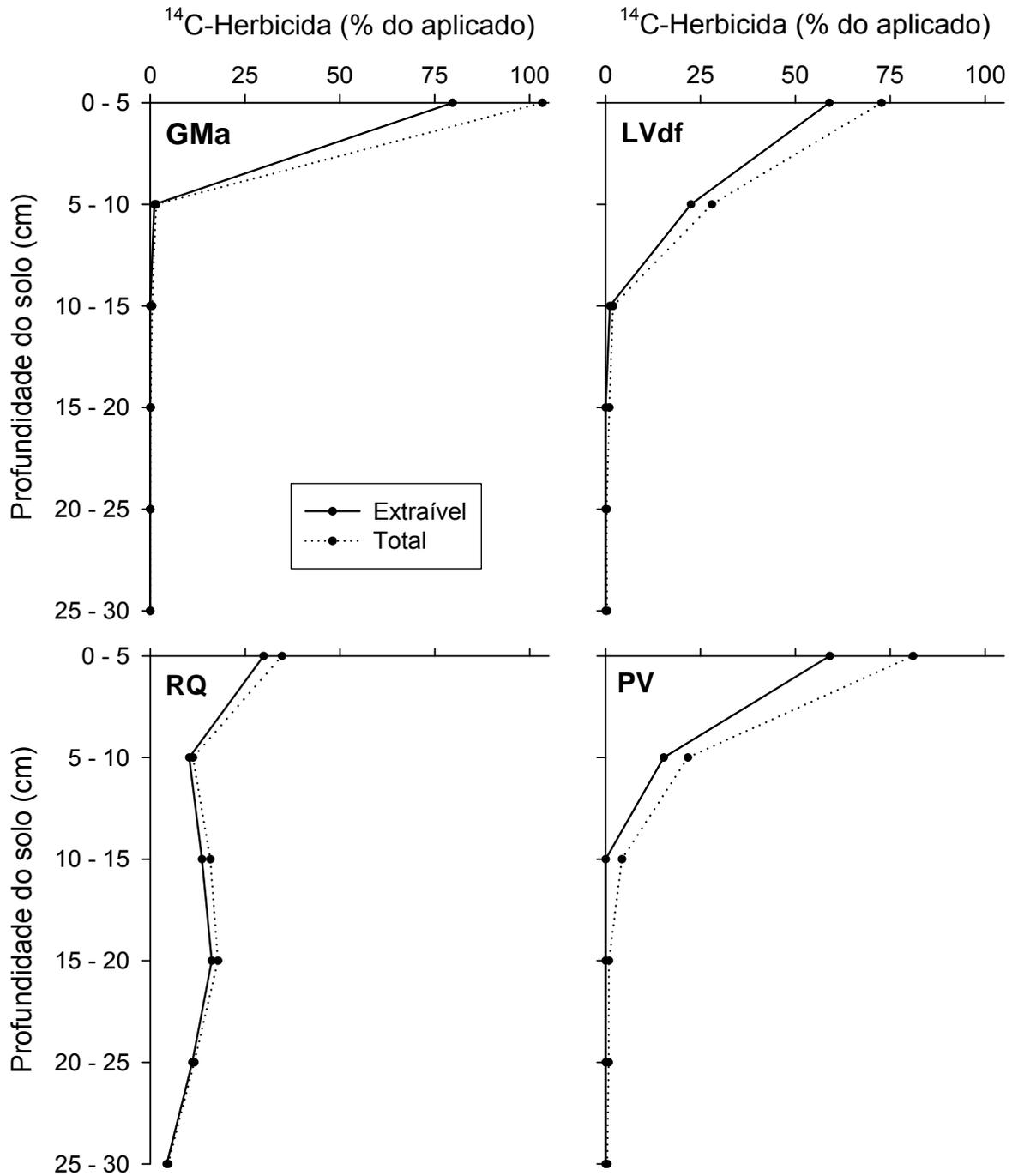


Figura 3 - Redistribuição do ^{14}C -herbicida no perfil de quatro solos brasileiros

Vários critérios podem ser usados para avaliação do potencial de lixiviação de pesticidas no solo (MARCHESE, 2007). O procedimento aqui adotado usa uma substância de referência, normalmente a atrazina ou o monuron, as quais apresentam comportamento de lixiviação conhecido e classificado como moderado pela OECD (2004). Neste caso, o fator de mobilidade relativo (FMR) é dado pela

razão entre a distância lixiviada pela substância de interesse (herbicida) e a substância de referência (monuron) (Tabela 8).

Tabela 8 - Parâmetros da mobilidade relativa do herbicida

| Solo | Distância de lixiviação do herbicidacm..... | Distância de lixiviação do monuron | FMR |
|------|--|------------------------------------|-----|
| GMa | 20 | 15 | 1,3 |
| LVdf | 30 | 30 | 1,0 |
| RQ | 30 | 30 | 1,0 |
| PV | 30 | 25 | 1,2 |

Pelos valores dos FMRs, o herbicida pode ser classificado como moderadamente móvel, assim como a atrazina e o monuron. Este resultado corrobora com as informações obtidas no estudo de sorção, exceto pelo solo GMa. Para este solo, devido ao seu alto valor de K_d , não seria esperado que o herbicida se movesse até a camada de 20 cm, mesmo que em concentrações muito baixas (Tabela 8, Figura 3). De forma geral, estes resultados contrastam com aqueles encontrados em condições mais realistas, a campo, para outros pesticidas também do grupo das sulfonamida-triazolopirimidinas. Rouchaud (2002), em área cultivada, observou que os resíduos de flumetsulam ficaram retidos na camada superficial (8 a 15 cm), sendo que nenhum resíduo foi detectado na camada subsequente (15 a 20 cm). O cloransulam-metil também ficou retido na camada superficial (0 a 15 cm), quando aplicado em campos de soja e com condições favoráveis à lixiviação (VAN WESENBEECK et al., 1997).

Em condições reais, portanto, espera-se que a lixiviação do herbicida seja menor do que aquela estimada pelo seu potencial lixiviador, obtido neste estudo em colunas, no qual o solo encontra-se continuamente úmido e o período de interação do produto com o solo é curto (48 h). Efeitos de envelhecimento (= tempo de residência do produto) no solo, com redução do potencial de lixiviação foram observados, por exemplos, para o diclosulam (YODER et al., 2000; ZABIK et al., 2001), o cloransulam-metil (VAN WESENBEECK et al., 1997) e o florasulam (KRIEGER; PILLAR; OSTRANDER, 2000).

4.3 Transformação aeróbica

Para os diferentes solos e períodos de incubação, a recuperação da radioatividade aplicada variou de 90 a 111 %, conferindo um balanço de massa satisfatório para o estudo pela OECD (2002).

A taxa de mineralização do herbicida foi baixa em todos os solos, sendo que as percentagens de $^{14}\text{CO}_2$ acumuladas corresponderam a 3; 8; 1 e 1 % do aplicado nos solos GMa, LVdf, RQ e PV, respectivamente, após 84 d de incubação (Figuras 4, 5, 6 e 7). Resultado similar ao obtido para outras sulfonamida-triazolopirimidinas. Cupples et al. (2000) reportaram resultados de mineralização do cloransulam-methyl de 4,5 e 1,4 % em dois solos dos EUA num período de incubação de 54 d.

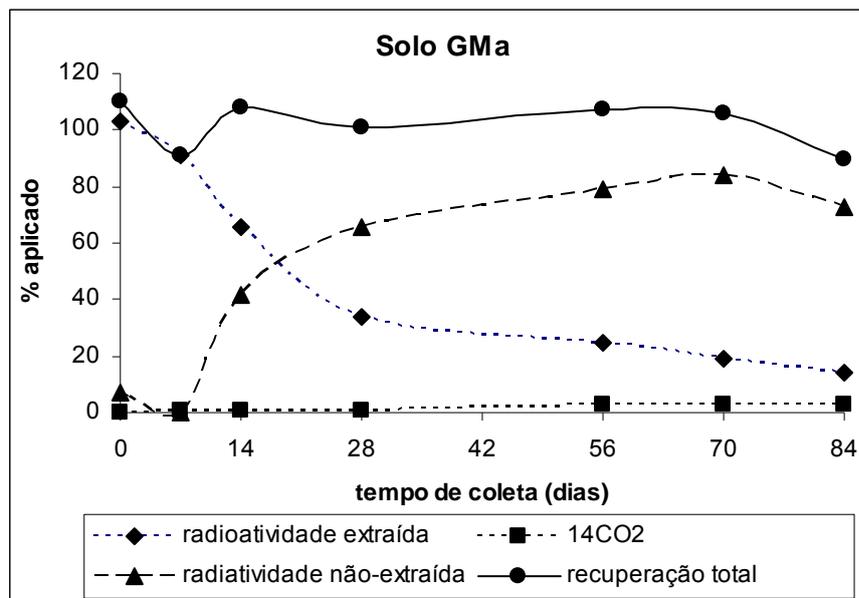


Figura 4 - Mineralização ($^{14}\text{CO}_2$), formas extraíveis, não-extraíveis e recuperação de resíduos de ^{14}C -herbicida no GMa

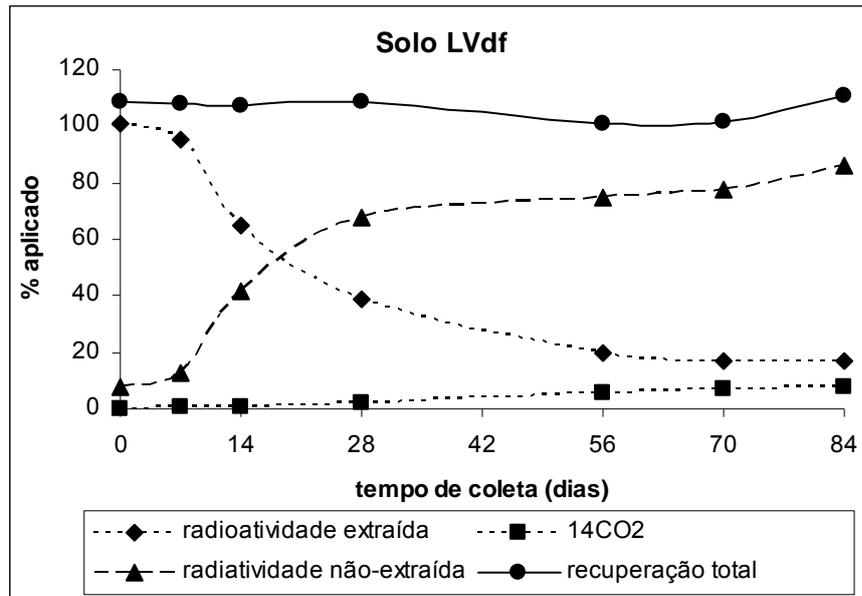


Figura 5 - Mineralização ($^{14}\text{CO}_2$), formas extraíveis, não-extraíveis e recuperação de resíduos de ^{14}C -herbicida no LVdf

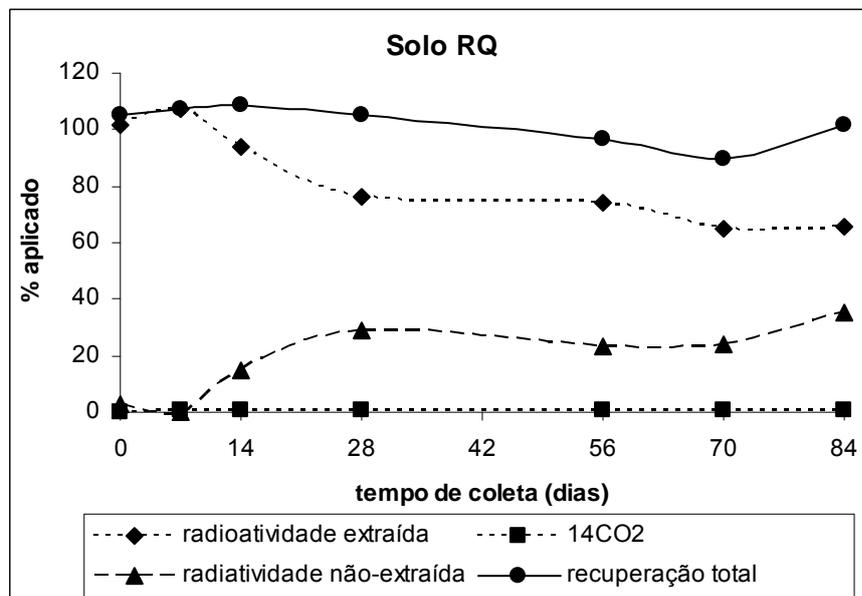


Figura 6 - Mineralização ($^{14}\text{CO}_2$), formas extraíveis, não-extraíveis e recuperação de resíduos de ^{14}C -herbicida no RQ

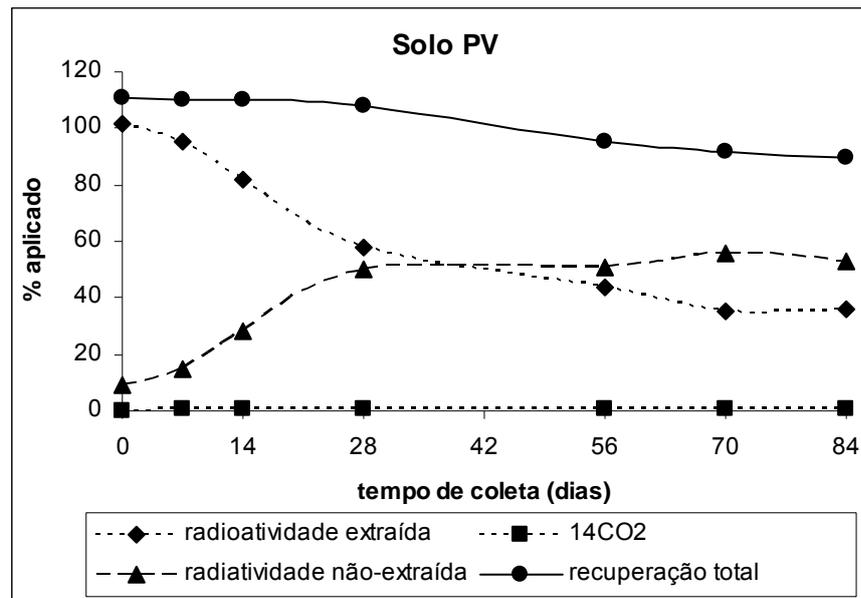


Figura 7 - Mineralização ($^{14}\text{CO}_2$), formas extraíveis, não-extraíveis e recuperação de resíduos de ^{14}C -herbicida no PV

O presente estudo visou determinar a taxa de transformação do herbicida em condições aeróbicas, além da natureza e taxa de formação e declínio de produtos de transformação deste composto, permitindo o cálculo do tempo para dissipação de 50 e 90 % do produto (DT_{50} e DT_{90}). Portanto, fez-se uso de solventes (“fortes”) capazes de maximizar a extração do herbicida e seus potenciais metabólitos, mas também capazes de alterar substancialmente a estrutura da matriz do solo (GEVAO; SEMPLE; JONES, 2000). Portanto, neste estudo não é possível inferir sobre a real disponibilidade do herbicida no ambiente ou sobre a formação de resíduos ligados (BOIVIN et al., 2005). Podemos apenas inferir sobre tendências.

De forma geral, as quantidades de resíduos de ^{14}C -herbicida extraíveis diminuíram enquanto que aquelas não-extraíveis aumentaram com o tempo de incubação (Figuras 4, 5, 6 e 7), ratificando o efeito do envelhecimento na disponibilidade deste produto. Ou seja, a disponibilidade do herbicida diminuiu com o seu tempo de residência no solo. Conforme seria esperado pelos valores de K_d , o GMa e o RQ apresentaram, respectivamente, a maior e a menor fração de resíduos não-extraíveis formadas ao longo do tempo, sendo que os valores encontrados para o GMa foram muito próximos daqueles do LVdf , talvez devido à força do extrator utilizado, uma vez que o herbicida apresenta potencial de sorção bastante distinto em ambos os solos. Os mecanismos pelos quais os pesticidas são sorvidos, ou sequestrados, nos solos com o tempo são pouco entendidos. Baixa difusão dentro

de pequenos poros em agregados de solo, partição hidrofóbica à fração húmica do solo, aprisionamento nos nanoporos superficiais hidrofóbicos e sorção não reversível em sítios da matéria orgânica do solo já foram todos propostos como possíveis mecanismos envolvidos no processo de envelhecimento (REGITANO; KOSKINEN; SADOWSKY, 2006). Notadamente, esses processos dependem do tempo de contato (ou envelhecimento) do produto com a matriz do solo (REGITANO; KOSKINEN; SADOWSKY, 2006; GEVAO; SEMPLE; JONES, 2000).

Neste estudo, a formação de resíduos ligados (“indisponíveis”) e a degradação foram as principais formas de dissipação do herbicida nos solos. Em todos os solos, foram identificados e caracterizados dois metabólitos primários (porém de concentrações menores que 10 % da quantidade aplicada em qualquer dos períodos de incubação do experimento), identificados como “metab1” e “metab2”, respectivamente (Figuras 8, 9, 10 e 11). Além desses, outros metabólitos secundários foram detectados, agrupados e identificados como “não identificado” (Figuras 8, 9, 10 e 11).

Um modelo exponencial de primeira ordem foi utilizado para ajustar a curva de dissipação do herbicida nos solos, ao longo do período de incubação, permitindo calcular os valores de DT_{50} e DT_{90} (Tabela 9). Apesar do menor potencial de sorção e, portanto, da maior disponibilidade, a dissipação do herbicida foi mais lenta no RQ. Taxas de dissipação mais rápidas nos solos GMa e LVdf podem ser explicadas pela enorme fração de resíduos ligados formada nesses solos após 84 d de incubação (> 70 % do aplicado). Convém salientar que, para todos os solos, não houve diferença na atividade microbiana observada entre os frascos controle e tratados no tempo zero e ao final do período de incubação.

Tabela 9 - Taxas de dissipação do herbicida

| Solo | DT_{50} ($t_{1/2}$) | DT_{90} |
|------|-------------------------|-----------|
| |d..... | |
| GMa | 22 | 74 |
| LVdf | 15 | 50 |
| RQ | 110 | 367 |
| PV | 39 | 129 |

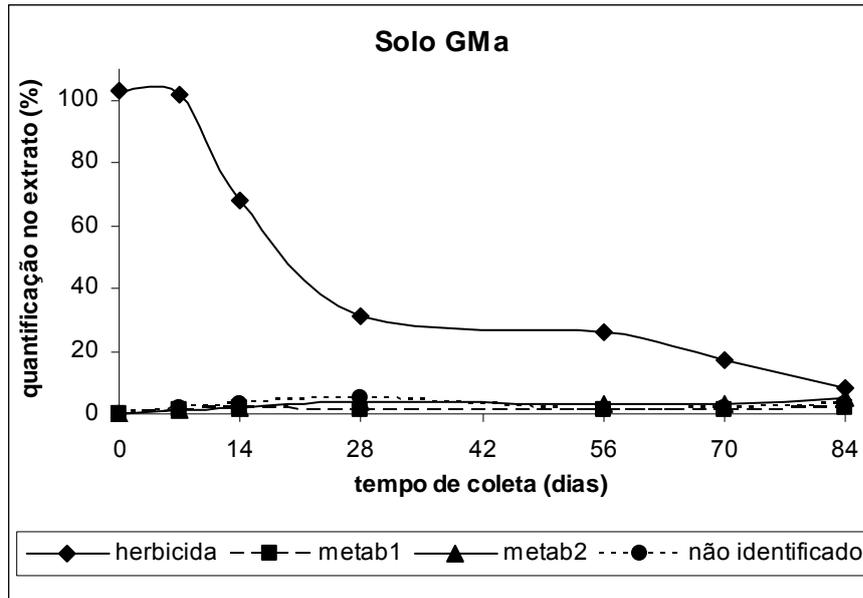


Figura 8 - Taxa de dissipação do ^{14}C -herbicida e formação de metabólitos no GMa

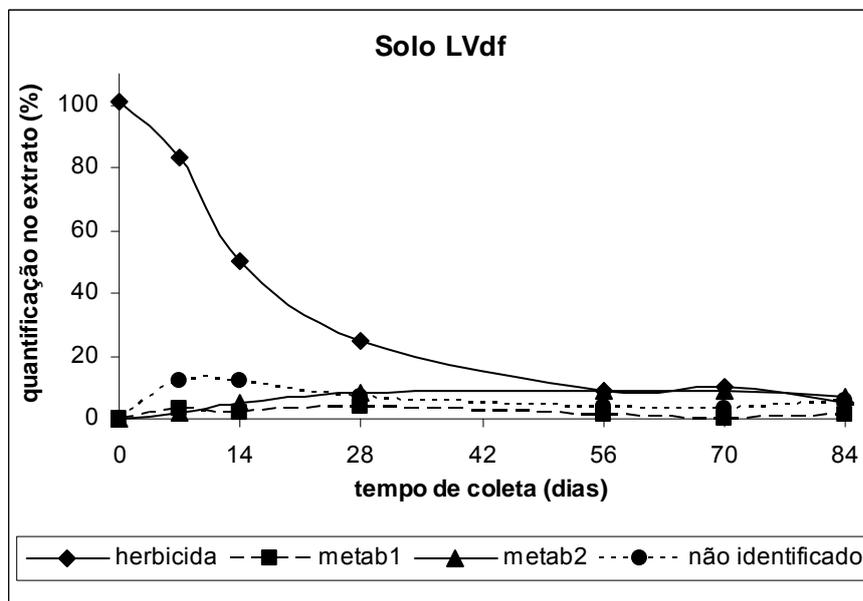


Figura 9 - Taxa de dissipação do ^{14}C -herbicida e formação de metabólitos no LVdf

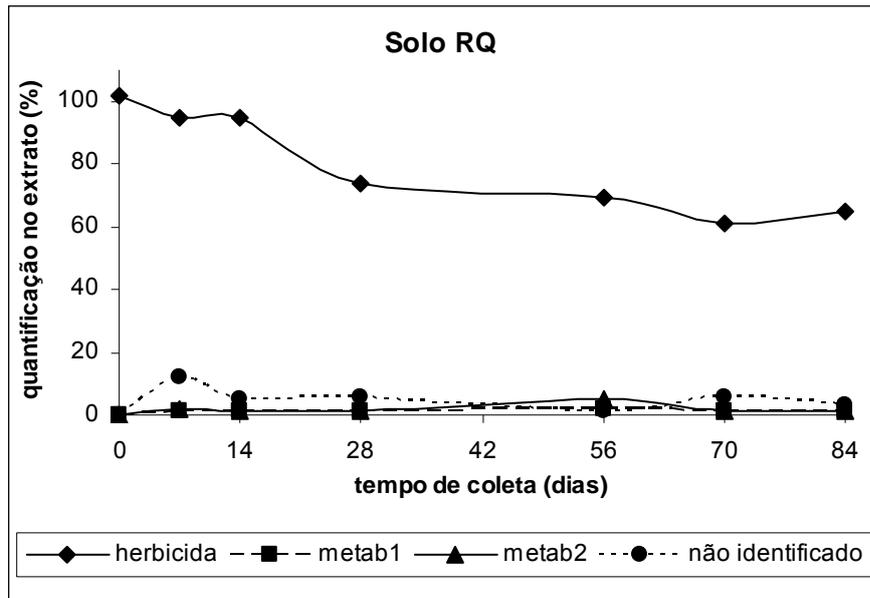


Figura 10 - Taxa de dissipação do ^{14}C -herbicida e formação de metabólitos no RQ

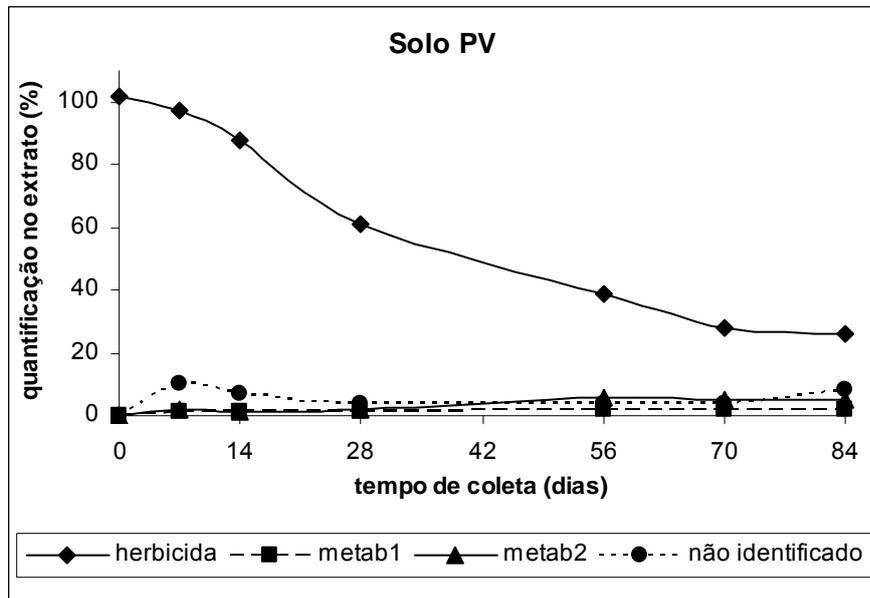


Figura 11 - Taxa de dissipação do ^{14}C -herbicida e formação de metabólitos no PV

4.4 Avaliação de risco ambiental

4.4.1 Estimativa da CAE - Compartimento ambiental solo

A estimativa da CAE inicial no solo, considerando-se o cenário mais conservador indicado nos guidelines da Commission D'etude de la Toxicite... (2004) e EUROPEAN COMMISSION (1999), para avaliações agudas (logo após a aplicação do produto), nas quais não se espera nenhuma dissipação do produto, resultou em um valor de $0,024 \text{ mg kg}^{-1}$ considerando-se que todo o herbicida aplicado atingiu o solo (cenário conservador) e valor de $0,012 \text{ mg kg}^{-1}$ considerando-se uma interceptação pela cobertura vegetal de 50 % do herbicida aplicado.

As estimativas médias de CAE TWA permitem avaliações crônicas de efeito do herbicida ao longo do tempo (Figura 12). A menor queda da estimativa média da CAE TWA no solo RQ está diretamente relacionada a menor taxa de dissipação (DT_{50}) do herbicida neste solo, e vice-versa para o solo LVdf.

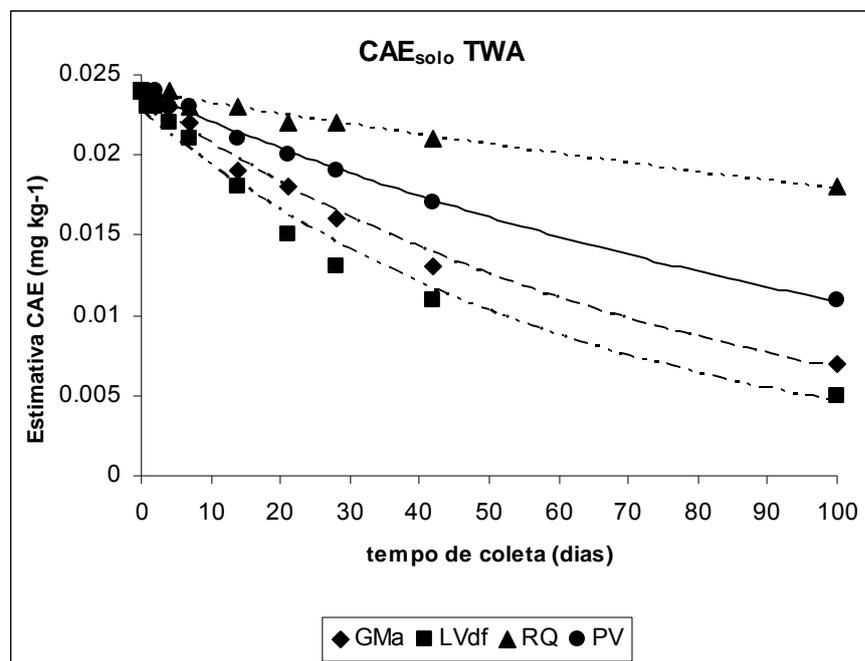


Figura 12 - Estimativa média da CAE_{solo}TWA no cenário conservador

4.4.2 Estimativa da CAE - Compartimento ambiental águas superficiais

A estimativa da CAE inicial em águas superficiais, considerando-se os cenários mais conservadores indicados por Urban e Cook (1986) e Urban e Lee (1994), para avaliações agudas (logo após a aplicação do produto) nas quais não se espera nenhuma dissipação do produto, resultou em um valor de 0,0009 mg L⁻¹. O refinamento da estimativa de CAE inicial em águas superficiais proposto por Urban e Lee (1994), considerando-se a solubilidade do produto em água, resultou em um valor de CAE inicial de 0,0004 mg L⁻¹.

Os valores de CAE TWA gerados pelo cenário mais conservador propostos por Urban e Cook (1986) e Urban e Lee (1994) e pelo modelo GENEEC (Tabela 10) apresentam valores coerentes, tanto para a avaliação aguda (CAE inicial) como para a crônica (CAE ao longo do tempo).

Tabela 10 - Estimativa da CAE_{água-sup}TWA e pelo modelo GENEEC

| Tempo d | CAE TWAmg L ⁻¹ | CAE TWA _{refinado}mg L ⁻¹ | CAE GENEEC |
|------------|--|--|------------|
| 0 | 0,0009 | 0,0004 | 0,0008 |
| 4 | 0,0008 | 0,0004 | 0,0008 |
| 21 | 0,0006 | 0,0003 | 0,0006 |
| 60 | 0,0003 | 0,0001 | 0,0004 |
| 90 | 0,0002 | 0,0001 | 0,0003 |

4.4.3 Estimativa da CAE - Compartimento ambiental águas subterrâneas

A avaliação preliminar de potencial de lixiviação proposta por Gustafson (1989) para os solos estudados neste experimento indicou que o herbicida apresenta caráter de potencial lixiviador para os solos RQ e PV, com índices GUS de 4,3 e 3,4, respectivamente, e caráter intermediário para os solos GMa e LVdf, com índices GUS de 2,2 e 2,1, respectivamente. O resultado de índice GUS encontrado para os solos RQ e PV contrasta com o resultado encontrado pelo cálculo comparativo do FMR (estudo em colunas), no qual o herbicida foi classificado como moderadamente

móvel, em todos os solos estudados. O resultado de índice GUS encontrado para os solos GMa e LVdf não reflete a diferença do potencial de sorção (Tabela 6) encontrada para estes solos. Estas verificações corroboram com avaliação que Arias-Estévez et al. (2008) realizaram com relação a erros potenciais que podem ser observados na utilização de classificações de compostos por mobilidade, que seguem esquemas que normalmente assumem que as propriedades químicas controlam totalmente o transporte de contaminantes para águas subterrâneas, ou no mínimo, não consideram as interações entre o solo/condições ambientais (campo) e o agente químico.

A estimativa da CAE gerada pelo modelo SCIGROW, considerando o pior cenário para os resultados de K_{oc} (referente solo PV) e DT_{50} (referente solo RQ) obtidos neste experimento, foi de $0,04 \mu\text{g L}^{-1}$. O resultado da estimativa da $CAE_{\text{água-sub}}$ foi de $0,001$, $0,001$, $0,03$ e $0,009 \mu\text{g L}^{-1}$ para os solos GMa, LVdf, RQ e PV, respectivamente. O maior valor de $CAE_{\text{água-sub}}$ do herbicida para o solo RQ seria esperado pelo seu relativo baixo valor de K_{oc} e maior valor de DT_{50} entre os solos estudados neste experimento, corroborando também com os resultados do experimento de mobilidade.

4.4.4 Potenciais efeitos em microorganismos do solo

Nenhum efeito adverso crônico foi observado na atividade de microorganismos do solo a uma dose de tratamento de $0,125 \text{ mg i.a. kg}^{-1}$ solo seco (Tabela 2). O valor limite crônico para microorganismos do solo pode ser definido como $NOEC > 0,125 \text{ mg i.a. kg}^{-1}$ solo seco (Tabela 2). Esta dose é equivalente a 8 vezes a máxima dose de campo a ser recomendada ($0,015 \text{ mg i.a. kg}^{-1}$ solo seco) e, além disso, 5 vezes a CAE_{solo} inicial ($0,024 \text{ mg i.a. kg}^{-1}$) obtida de forma conservadora na concentração igual a 3 vezes a dose recomendada. Portanto, nenhum risco ($RQ < 1$) é esperado para os microorganismos do solo pelo uso desse herbicida nas recomendações de rótulo.

4.4.5 Potenciais efeitos em minhocas

O herbicida é essencialmente não tóxico para minhocas, com nenhum efeito adverso observado no máximo da dose de tratamento testada em estudos agudos e crônicos. Os valores limite agudo e crônico para minhocas podem ser definidos como $14 \text{ d LC}_{50} > 10000 \text{ mg kg}^{-1} \text{ solo seco}$ e $\text{NOEC} > 1,07 \text{ mg i.a. kg}^{-1} \text{ solo seco}$, respectivamente (Tabela 2). Estas doses são várias ordens de grandeza superiores a CAE_{solo} inicial obtida de forma conservadora ($\text{RQ} < 1$). Portanto, nenhum risco é esperado para minhocas pelo uso do herbicida nas recomendações de rótulo.

4.4.6 Potenciais efeitos em vertebrados terrestres

O herbicida exibe baixa toxicidade aguda e crônica para aves e mamíferos. Dos estudos agudos realizados com diferentes espécies de aves, o valor limite agudo mais conservador foi encontrado para *Colinus virginianus*, com $\text{LD}_{50} > 988 \text{ mg kg}^{-1} \text{ pc d}^{-1}$ em regime de dieta (Tabela 2). Estudo crônico realizado com a mesma espécie de ave indicou um valor limite crônico de NOEC de $500 \text{ mg kg}^{-1} \text{ pc d}^{-1}$ (Tabela 2). O valor limite agudo observado no estudo com ratos indicou $\text{LD}_{50} > 390 \text{ mg i.a. kg}^{-1} \text{ pc}$ (Tabela 2). O menor NOEL ($100 \text{ mg kg}^{-1} \text{ pc d}^{-1}$) foi observado em um estudo com camundongos (Tabela 2). Estas doses são várias ordens de grandeza superiores à quantidade do herbicida que poderia ser ingerida por estes organismos através da presença de resíduos no solo e água superficial (Tabela 10) ($\text{RQ} < 0,1$). Assim sendo, nenhum risco é esperado para aves e mamíferos pelo uso do herbicida nas recomendações de rótulo.

4.4.7 Potenciais efeitos em organismos aquáticos

O herbicida apresenta moderada a elevada toxicidade em algas, dependendo da espécie testada, pelo seu efeito inerente herbicida. Dos estudos realizados com diferentes espécies, o menor E_bC_{50} ($0,111 \text{ mg L}^{-1}$) foi observado para *Pseudokirchneriella subcaptata* (Tabela 2), o qual foi caracterizado como valor limite para inibição do crescimento de algas. Esta dose é várias ordens de grandeza superior a CAE inicial obtida para água de superfície (Tabela 10) ($\text{RQ} < 1$). Portanto,

nenhum risco é esperado para algas pelo uso desse herbicida nas recomendações de rótulo.

O herbicida exibe baixa toxicidade a invertebrados aquáticos. Dos estudos agudos realizados, o menor EC_{50} foi observado para *Daphnia magna* com valor superior a 100 mg L^{-1} (48 h) (Tabela 2). O valor limite crônico foi observado para *Daphnia magna* com 21 d NOEC $> 10,4 \text{ mg L}^{-1}$ (Tabela 2). Estas doses são várias ordens de grandeza superiores a CAE inicial obtida para água superficial (Tabela 10), sendo $RQ < 0,05$ (Tabela 1). Desta forma, nenhum risco é esperado para invertebrados aquáticos pelo uso do herbicida nas recomendações de rótulo.

Para peixes, os estudos agudos e crônicos também mostraram baixa toxicidade para o herbicida. O valor limite para teste agudo foi observado no estudo com *Oncorhynchus mykiss* (96 h $LC_{50} > 87 \text{ mg L}^{-1}$, Tabela 2). O valor limite crônico foi observado no estudo em “estágio vida inicial”, com *Pimephales promelas* (40 d NOEC $> 10,1 \text{ mg L}^{-1}$, Tabela 2). Estas doses são várias ordens de grandeza superiores a CAE inicial obtida para água superficial (Tabela 10), sendo $RQ < 0,05$ (Tabela 1). Portanto, nenhum risco é esperado para peixes pelo uso desse herbicida nas recomendações de rótulo.

4.4.8 Potenciais efeitos do uso de águas subterrâneas contaminadas

Para tal, comparou-se os valores de $CAE_{\text{água-subterrânea}}$ com o valor mais restritivo adotado pela Comunidade Européia ($0,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), o qual apresenta uso generalizado, apesar de não se apoiar em estudos toxicológicos inerentes a cada pesticida. Pode-se inferir que nenhum risco inerente à potencial presença deste herbicida em águas subterrâneas seja esperado pelo uso deste composto nas recomendações de rótulo.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos permitem concluir que o herbicida apresentou baixo potencial de sorção ($K_d < 2,9 \text{ L kg}^{-1}$), exceto no solo GMa ($K_d = 22,4 \text{ L kg}^{-1}$), variável persistência (DT_{50} variou de 15 a 110 dias) nos solos, mas mostrou-se apenas moderadamente móvel pelos estudos de lixiviação em coluna. Como de uma forma geral os resultados de estudos a campo são contrastantes com os de ensaios em laboratório para os compostos do grupo das sulfonamida-triazolopirimidinas, indicando moderadas a baixas mobilidade (restrita aos primeiros centímetros de solo) e persistência ($DT_{50} < 60 \text{ d}$) destes compostos em condições reais, espera-se que este herbicida apresente características ambientais ainda mais favoráveis ao produto quando este for lançado em condições de campo seguindo-se suas recomendações de uso.

Os valores de CAE (exposição) estimadas para solos, águas superficiais (uso do modelo GENEEC) e subterrâneas (uso do modelo SCIGROW), considerando cenários simples, do tipo “pior caso” (conservadores) para todos os compartimentos, foram baixas e iguais a $0,024 \text{ mg kg}^{-1}$ no solo, a $0,0008 \text{ mg L}^{-1}$ na água superficial e a $0,04 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ na água subterrânea.

Pelos resultados obtidos na avaliação das estimativas de exposição deste herbicida nos diferentes compartimentos ambientais estudados quando comparados com os valores limite ecotoxicológicos para representantes de diferentes biomas, não foi caracterizado nenhum potencial risco ambiental do uso do herbicida nas recomendações de rótulo para microorganismos do solo, minhocas, vertebrados terrestres e organismos aquáticos ($RQs < 1$ e inferiores aos LOCs, respectivamente a cada bioma). As estimativas de exposição do herbicida em águas subterrâneas não excederam o valor limite mais restritivo para pesticidas encontrado para este compartimento, descaracterizando qualquer risco esperado para águas subterrâneas de potenciais resíduos de herbicida pelo seu uso nas recomendações de rótulo.

REFERÊNCIAS³

ARIAS-ESTÉVEZ, M. et al. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. **Agriculture Ecosystems & Environment**, Amsterdam, v. 123, p. 247-260, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO TRIGO. **História do trigo**. São Paulo, 2005. Disponível em: <http://www.abitrigo.com.br/menu_historia_do_trigo.asp>. Acesso em: 12 ago. 2010.

BASKARAN, S.; LAUREN, D.R.; HOLLAND, P.T. High-performance liquid chromatographic determination of flumetsulam, a newly developed sulfonamide in soil. **Journal of Chromatography**, Amsterdam, v. 746, p. 25-30, 1996.

BATTAGLIN, W. A. et al. Occurrence of sulfonylurea, sulfonamide, imidazolinone, and other herbicides in rivers, reservoirs and ground water in the Midwestern United States, 1998. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 248, p. 123-133, 2000.

BOESTEN, J. J. T. I. et al. Conceptual model for improving the link between exposure and effects in the aquatic risk assessment of pesticides. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Amsterdam, v. 66, p. 291-308, 2007.

BOIVIN, A. et al. 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) sorption and degradation dynamics in three agricultural soils. **Environmental Pollution**, London, v. 138, p. 92-99, 2005.

BRASIL. Casa Civil. Presidência da República do Brasil. **Decreto Nº 4074**, de 04 de janeiro de 2002. Brasília, 2002. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm>. Acesso em: 12 ago. 2010.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Assessoria de gestão estratégica. **Projeções do Agronegócio Mundial e Brasil 2006/07 a 2017/18**. Brasília, 2006. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/images/MAPA/arquivos_portal/proj_agro.pdf>. Acesso em: 12 ago. 2010a.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **AGROFIT: Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários**. Brasília, 2003. Disponível em: <http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 10 jul. 2010b.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Estatísticas. Agricultura Mundial. Mundo: Balanços de Oferta e Demanda - Trigo**. Brasília, 2004. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/>>. Acesso em: 12 mar. 2010c.

³ De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6023.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Estatísticas**. Culturas. Brasil: Balanços de oferta e demanda – produtos selecionados. Brasília, 2010. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/>>. Acesso em: 12 mar. 2010d.

BRICEÑO, G.; PALMA, G.; DURÁN, N. Influence of organic amendment on the biodegradation and movement of pesticides. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, Boca Raton, v. 37, p. 233-271, 2007.

CAMARGO, O. A. et al. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas**. Campinas: Instituto Agronômico, 1986. 94 p. (Boletim Técnico, 106).

CENTOFANTI, T. et al. Development of agro-environmental scenarios to support pesticide risk assessment in Europe. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 407, p. 574-588, 2008.

COMMISSION D'ETUDE DE LA TOXICITE DES PRODUITS ANTIPARASITAIRES A USAGE AGRICOLE ET DES PRODUITS ASSIMILES DES MATIERES FERTILISANTES ET DES SUPPORTS DE CULTURE. Environmental Risk Assessment for Plant Protection Products. Revision 6-5. Versailles, France: SSM, 2004.

CUPPLES, A. M.; SIMS, G. K.; HULTGREN, R. P.; HART, S. E.; Effect of soil conditions on the degradation of cloransulam-methyl. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 29, p. 786-794, 2000.

DOW AGROSCIENCES. **Document N Tier III** - overall summary and assessment. Indianapolis, IN, 2006. 61 p.

EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: Embrapa Solos, 1999. 412 p.

EMBRAPA. **Dados econômicos**. Brasília, 2008. Disponível em: <http://www.cnpso.embrapa.br/index.php?op_page=41&cod_pai=55> Acesso em: 23 jul.2008.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Office of Pesticide Programs**. Washington, DC., 1994. (Support Document, #26).

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Pesticide Fact Sheet: Cloransulam**. Washington, DC: USEPA Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, 1997.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Water models**. Washington, DC, 2010. Disponível em: <www.epa.gov/oppefed1/models/water> Acesso em: 12 ago. 2010.

EUROPEAN COMMISSION. **Guidance document on the calculation of Predicted Environmental Concentration values (PEC) of plant protection products for**

soil, ground water, surface water and sediment. 7193/VI/99 rev. 0. Braunschweig, Germany, 1999.

GERWICK, B. C.; KLESCHICK, W. A. DE-498: a new broad spectrum herbicide for soybeans and other crops. **Weed Science**, Ithaca, v. 38, p. 10, 1991.

GEVAO, B.; SEMPLE, K. T.; JONES, K. C. Bound pesticide residues in soils: a review. **Environmental Pollution**, London, v. 108, p. 3-14, 2000.

GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, New York, v. 8, p. 339-357, 1989.

GUTH, J. A. Adsorption/desorption. In: JOINT INTERNATIONAL SYMPOSIUM PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES AND THEIR ROLE IN ENVIRONMENTAL HAZARD ASSESSMENT, 1985, Canterbury, UK. Canterbury, 1985.

GUTH, J. A.; HORMANN, W. D. Problematik und Relevanz von Pflanzenschutzmittel-Spuren im Grund (Trink). **Wasser Schr. Reihe Verein WaBolu**, Stuttgart, v. 68, p. 91-106, 1987.

HOLLAWAY, K. L.; KOOKANA, R. S.; NOY, D. M.; SMITH, J. G.; WILHELM, N. Persistence and leaching of imazethapyr and flumetsulam herbicides over a 4-year period in the highly alkaline soils of south-eastern Australia. **Australian Journal of Experimental Agriculture**, Melbourne, v. 46, p. 669-674, 2006.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Portaria Normativa nº 84**, de 15 de outubro de 1996 e seus anexos. Brasília: IBAMA, 1996. Disponível em: <http://servicos.ibama.gov.br/ctf/manual/html//Portaria_84.pdf>. Acesso em: 12 ago. 2010.

JABUSCH, T. W.; TJEERDEMA, R. S. Partitioning of penoxsulam, a new sulfonamide herbicide. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 53, p. 7179-7183, 2005.

JABUSCH, T. W.; TJEERDEMA, R. S.; Microbial degradation of penoxsulam in flooded rice field soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 54, p. 5962-5967, 2006a.

JABUSCH, T. W.; TJEERDEMA, R. S.; Photodegradation of penoxsulam. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 54, p. 5958-5961, 2006b.

JACKSON, R.; GHOSH, D.; PATERSON, G. The soil degradation of the herbicide florasulam. **Pest Management Science**, London, v. 56, p. 1065-1072, 2000.

JACKSON, R.; KNUTESON, J. A.; ROBERTS, D. W. The dissipation of penoxsulam in flooded rice fields. In: SYMPOSIUM ON PESTICIDE CHEMISTRY, 12., 2003, Piacenza, Italy. **Pesticides in air, plant, soil and water systems**; anais... Piacenza, Italy, 2003. p. 349-357.

KLESCHICK, W. A. et al. DE-498, a new acetolactate synthase inhibiting herbicide with multicrop selectivity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 40, p. 1083-1085, 1992.

KRIEGER, M. S.; PILLAR, F.; OSTRANDER, J. A. Effect of temperature and moisture on the degradation and sorption of flurasulam and 5-hydroxyflorasulam in soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 48, p. 4757-4766, 2000.

KRIEGER, M. S.; YODER, R. N.; GIBSON, R. Photolotic degradation of flurasulam on soil and in water. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 48, p. 3710-3717, 2000.

MARCHESE, L. **Sorção/dessorção e lixiviação do herbicida ametrina em solos canavieiros tratados com lodo de esgoto**. 2007. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

MOURAD, G.; KING, J. Effect of four classes of herbicides on growth and acetolactase-synthase activity in several variants of *Arabidopsis thaliana*. **Planta**, Berlin, v. 188, p. 491-497, 1992.

ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **Adsorption - desorption using a batch equilibrium method**. Paris, 2000. 45 p. (OECD Guideline for Testing of Chemicals, 106).

ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **Aerobic and anaerobic transformation in Soils**. Paris, 2002. 17 p. (OECD Guideline for Testing of Chemicals, 307).

ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **Leaching in soil columns**. Paris, 2004. 15 p. (OECD Guideline for Testing of Chemicals, 312).

PEPPER, I. L.; GERBA, C. P.; BRUSSEAU, M. L. (Ed.) **Pollution science**. New York: Academic Press, 1996. 397 p.

PFLEEGER, T. G.; FONG, A.; HAYES, R.; RATSCH, H.; WICKLIFF, C. Field evaluation of the EPA (Kenaga) nomogram, a method for estimating wildlife exposure to pesticide residues on plants. **Environmental Toxicology and Chemistry**, New York, v. 15, n. 4, p. 535-543, 1996.

PIERZYNSKI, G. M.; SIMS, J. T.; VANCE, G. F. **Soils and environmental quality**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2005. 584 p.

PRAMER, D.; BARTHA, R. Preparation and processing of soil samples for biodegradation studies. **Environmental Letters**, New York, v. 2, p. 217-224, 1972.

REGITANO, J. B. et al. Imazaquin sorption in highly weathered tropical soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 29, n. 3, p. 894-900, 2000.

REGITANO, J. B.; KOSKINEN, W. C.; SADOWSKY, M. J. Influence of soil aging on sorption and bioavailability of simazine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 54, p. 1373-1379, 2006.

ROCHA, W. S. D. et al. Influência do pH na sorção de imazaquin em um latossolo vermelho acriférico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 24, n. 3, p. 649-655, 2000.

ROCHA, W. S. D. et al. Sorption of imazaquin in soils with positive balance of charges. **Chemosphere**, Oxford, v. 49, p. 263-270, 2002.

ROUCHAUD, J. et al. Dissipation and mobility of flumetsulam in the soil of corn crops. **Rijksuniversiteit te Gent. Fakulteit van de Landbouwkundige en Toegepaste Biologische Wetenschappen**, Mededelingen, v. 67, n. 3, p. 401-407, 2002.

SUBRAMANIAN, M. V.; LONEY, V.; PAO, L. Mechanism of action of 1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidine sulfonamide herbicides. In: COPPING, L. G.; DALZIEL, J.; DODGE, A.D. (Ed.). **Prospects for amino acid biosynthesis inhibitors in crop protection and pharmaceutical chemistry**. Farnham, UK: Society of Chemical Industry, 1989. p. 97-100.

STREBE, T. A.; TALBERT, R. E. Sorption and mobility of flumetsulam in several soils. **Weed Science**, Ithaca, v. 49, p. 806-813, 2001.

URBAN, J. D.; COOK, N. J. **Ecological risk assessment** – standard evaluation procedures. Springfield, VA: National Technical Information Service, Hazard Evaluation Division, 1986. (NTIS PD 86-247-657).

URBAN, J. D.; LEE, R. **The “LOC” project**. Washington DC: USEPA, Office of Pesticide Programs, 1994.

VAN RAIJ, B. et al. **Análise química do solo para fins de fertilidade**. Campinas: Fundação Cargil, 1987. 170 p.

VAN WESENBEECK, I. J. et al. Field dissipation of cloransulam-methyl at four sites in the U.S. soybean market. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 45, p. 3299-3307, 1997.

VAN WESENBEECK, I. J.; PEACOCK, A. L.; HAVENS, P. L. Measurement of modeling of diclosulam runoff under the influence of simulated severe rainfall. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, p. 553-560, 2001.

WEBER, J. B.; MILLER, C.T. Organic chemical movement over and through soil. In: SAWHNEY, B. L.; BROWN, K. **Reactions and movement of organic chemicals in soil**. Madison: ASA; CSSA; SSSA, 1989. p. 305-334. (Special Publication, 22).

WELLS, D. A.; WALDMAN, E.; BEHL, E. Groundwater monitoring studies for agrochemicals: directions and guidelines. In: LENG, M. L.; LEOVEY, E. M. K.;

ZUBKOH, P. L. **Agrochemical environmental fate** – State of the art. Boca Raton: CRC Press, 1995. p. 263-272.

WHITCOMB; C. E. An introduction to ALS-inhibiting herbicides. **Toxicology and Industrial Health**, Thousand Oaks, v. 15, p. 232-240, 1999.

WOLT, J. D. et al. Anaerobic aquatic degradation of flumetsulam [N-2,6-difluorophenyl]-5-methyl[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine-2-sulfonamide. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 40, p. 2302-2308, 1992.

WU, R. S. S. et al. Measuring and monitoring persistent organic pollutants in the context of risk assessment. **Marine Pollution Bulletin**, London, v. 57, p. 236-244, 2008.

YODER, R. N. et al. Aerobic metabolism of diclosulam on U.S. and South American Soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 48, p. 4335-4340, 2000.

ZABIK, J. M. et al. Terrestrial field dissipation of diclosulam at four sites in the United States. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 49, p. 3284-3290, 2001.