



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO AMBIENTE, TECNOLOGIA E SOCIEDADE
MESTRADO EM AMBIENTE, TECNOLOGIA E SOCIEDADE

ALANNA OLIVEIRA CORTEZ

**SORÇÃO, DESSORÇÃO E SELEÇÃO DE ESPÉCIES VEGETAIS PARA
REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM AMETRYN**

MOSSORÓ

2017

ALANNA OLVEIRA CORTEZ

**SORÇÃO, DESSORÇÃO E SELEÇÃO DE ESPÉCIES VEGETAIS PARA
REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM AMETRYN**

Dissertação apresentada ao Mestrado em Ambiente, Tecnologia e Sociedade do Programa de Pós-Graduação em Ambiente, Tecnologia da Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Mestra em Ambiente, Tecnologia e Sociedade.

Linha de Pesquisa: Tecnologia Sustentáveis e Recursos Naturais do Semiárido.

Orientador: Daniel Valadão Silva, Prof. Dr.

MOSSORÓ

2017

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

C827s Cortez, Alanna Oliveira.
Sorção, dessorção e seleção de espécies
vegetais para remediação de solo contaminado com
ametryn / Alanna Oliveira Cortez. - 2017.
62f. : il.

Orientador: Dr. Daniel Valadão Silva.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em
Ambiente, Tecnologia e Sociedade, 2017.

1. Herbicida 2. Solo. 3. Contaminação. 4.
Ambiente. 5.Descontaminação. I. Silva, Dr. Daniel
Valadão, orient. II. Título.

SORÇÃO, DESSORÇÃO E SELEÇÃO DE ESPÉCIES VEGETAIS PARA REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM AMETRYN

Dissertação apresentada ao Mestrado em Ambiente, Tecnologia e Sociedade do Programa de Pós-Graduação em Ambiente, Tecnologia e Sociedade da Universidade Federal Rural do Semiárido como requisito para obtenção do título de Mestra em Ambiente, Tecnologia e Sociedade.

Linha de Pesquisa: Tecnologias Sustentáveis e Recursos Naturais do Semiárido.

Defendida em: 24 / 02 / 2017.

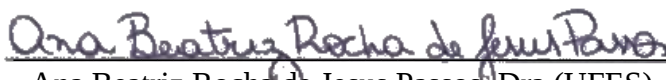
BANCA EXAMINADORA



Daniel Valadão Silva, Prof. Dr. (UFERSA)
Presidente



Lidianne Leal Rocha, Prof^a. Dra. (UFERSA)
Membro Examinador



Ana Beatriz Rocha de Jesus Passos, Dra (UFES)
Membro Examinador

Welder de Araújo Rangel Lopes, Dr. (EMBRAPA)
Primeiro Suplente

Danielle Marie Macedo Sousa, Prof^a. Dra (UFERSA)
Segundo Suplente

Dedico

À rainha da minha vida, Maria Alzenir, que sempre me incentivou para realizar meus sonhos,
me dando forças e segurando as minhas mãos em meio a todas as dificuldades e adversidades
da vida.

Ao meu pai, Adeilton Cortez, por todo apoio e contribuição para formação da pessoa que sou
hoje, bem como para a realização deste trabalho.

A minha sobrinha-filha, Alanny Ester, por todo amor e felicidade proporcionada, bem como
pela sua presença constante na minha vida.

AMO VOCÊS DEMAIS!

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por sua misericórdia na minha vida, que me capacitou e capacita a enfrentar as tempestades da vida. E por me mostrar que mesmo em meio as tribulações estava comigo e não me deixou desistir deste sonho.

Agradeço a minha mãe Maria Alzenir, ao meu pai Adeilton Cortez, ao meu irmão Alan Cortez, a minha sobrinha Alanny Ester e a minha cunhada Aline Rayane, por todo amor, compreensão e estímulo me mostrando que eu conseguiria. Nunca terei como retribuir a vocês o apoio que me ofereceram e me oferecem para a realização dos meus sonhos. Saibam que sem vocês não teria conseguido alcançá-lo. Amo muito vocês!

Agradeço ao meu orientador Daniel Valadão por ter me acolhido em um momento difícil e ter tornado esse sonho possível. Bem como, pelos seus ensinamentos e compreensão ao longo dessa jornada. Muito obrigada!

Agradeço ao professor Marlon Feijó pela oportunidade de ter conhecido o mundo fantástico da microbiologia, bem como por ter contribuído com a minha vida profissional.

Agradeço a professora Lidianne Leal por todos os conhecimentos repassados em suas disciplinas e ao longo da execução deste trabalho, bem como pela sua amizade e companheirismo nos mais diversos momentos da vida. Muito obrigada!

Agradeço aos componentes do GEFIT, pela ajuda na condução dos experimentos e pelos momentos compartilhados. Em especial a Paulo Sérgio que abriu mão de parte das suas férias para a condução do experimento de sorção, meu muito obrigada!

Agradeço aos anjos que Deus enviou para me ajudar nas batalhas, Héliida Mesquita, Cláudia Melo, Juliana Pamplona e Fernando Sarmento. Saiba que foi um privilégio dividir momentos com vocês, compartilhar conhecimentos, choros e risos. Serei eternamente grata pelo apoio que vocês me deram nos momentos que mais precisei. ``Vocês são show, papai! ``

Agradeço ao meu amigo, meu diário ambulante, parceiro de bancada, Manoel Marcelino. Amigo, quero que saiba que sou eternamente grata a Deus por ter nos tornado

amigos. Você é aquela pessoa que todos querem ter ao lado e eu fui agraciada por tamanha benção. Obrigada por ter sido tão presente nessa etapa, por ter me ajudado a enfrentar os períodos áridos esquecendo dos seus próprios problemas para lidar com os meus. E por fim, foi uma satisfação compartilhar conhecimentos, brincadeiras e provas ao teu lado! Faço das suas palavras as minhas, você é incrível!

Agradeço ao meu melhor amigo, meu amor, Alamo Rodrigo pela compreensão, amor e carinho. Amor, você foi fundamental na realização deste sonho, obrigada por todas suas contribuições ao longo dessa jornada. Obrigada por sempre ceder seu ombro nas horas que mais preciso e por me ajudar a carregar os fardos pesados da vida. Amo você!

Agradeço de forma geral a todos que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho, em especial a Universidade Federal Rural do Semiárido (UFERSA) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

“Nenhum obstáculo é tão grande se a sua vontade de vencer é maior ainda. ”

(Autor desconhecido)

RESUMO

O conhecimento dos fatores relacionados à dinâmica de herbicidas no ambiente é de fundamental importância para prever o comportamento destes em solos com diferentes atributos e para selecionar de dosagens adequadas, bem como evitar efeitos prejudiciais ao ambiente e às culturas subsequentes. O uso de plantas pode auxiliar no processo de remediação dos solos contaminados, sendo que a tolerância ao herbicida é fator essencial para a espécie utilizada. O objetivo deste trabalho foi avaliar a sorção e dessorção para o melhor entendimento do comportamento do ametryn no solo e selecionar espécies vegetais para programas de remediação de áreas contaminadas com o herbicida. Na determinação da sorção e dessorção foi utilizado o método “*Batch Equilibrium*” para determinar o tempo de equilíbrio do ametryn em sete solos com diferentes atributos. No ensaio de sorção foram adicionadas 10 mL das soluções de ametryn (0; 1; 2; 4; 8; 16; 24 e 32 mg L⁻¹) preparadas em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ a amostras de 2,00g de solo, submetidas a agitação por 4 horas. A dessorção foi avaliada utilizando os tubos que continham a concentração de 16 mg L⁻¹ antes do ensaio de sorção, a estes tubos foram adicionadas 10 mL da solução CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ isenta de herbicida. Todos os sobrenadantes foram filtrados e a concentração do herbicida analisada por cromatografia líquida de alta eficiência. A seleção de espécies tolerantes ao ametryn foi realizada por meio de dois experimentos. No primeiro avaliou-se a tolerância das vinte e sete espécies a metade da dose recomendada do herbicida (1.000 g i.a ha⁻¹). No segundo experimento, as selecionadas foram submetidas a três doses diferentes (0, 1000 e 2000 g i.a ha⁻¹) do herbicida. Os resultados demonstraram que a sorção foi maior em solos com alto teor matéria orgânica e maior capacidade de troca iônica, enquanto que a dessorção foi inversamente proporcional à sorção. O ametryn causou a morte de *Leucaena leucocephala*, *Crotalaria juncea*, *Crotalaria ochroleuca*, *Fagopyrum tataricum*, *Mimosa caesalpiniaefolia*, *Arachis pintoi*, *Crotalaria spectabilis*, *Pennisetum glaucum*, *Glycine max*, *Calopogonium mucunoides*, *Mucuna pruriens*, *Vigna unguiculata*, *Phaseolus vulgaris*, *Sesamum indicum* e *Gossypium hirsutum*. *Canavalia ensiformis* foi tolerante até a dose 1000 g i.a ha⁻¹ do ametryn e *Cajanus cajan* e *Brachiaria decumbens* até a dose 2000 g i.a ha⁻¹ e apresentam potencial para inclusão em programa de remediação deste herbicida.

Palavras-Chaves: Persistência. Carryover. Contaminação ambiental.

ABSTRACT

The knowledge of the factors related to the dynamics of herbicides in the environment it's fundamental importance to predict the behavior of herbicides in soils with different attributes and to the selection of suitable dosages, and to avoid detrimental effects on the environment and on subsequent crops. The use of plants can aid in the remediation of the contaminated soil, and the herbicide tolerance is an essential factor for the species used. The objective of this work was to evaluate the sorption and desorption for a better understanding of soil ametryn behavior and to select plant species for remediation programs in areas contaminated with the herbicide. In the determination of sorption and desorption, the "Batch Equilibrium" method was used to determine the equilibrium time of ametryn in eleven soils with different attributes. In the sorption test the ametryn solutions (0, 1, 2, 4, 8, 16, 24 and 32 mg L⁻¹) prepared in CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ were added 10mL to samples of 200g of soil, shaken for 4 hours. The Desorption was evaluated using tubes containing a concentration of 16 mg L⁻¹ before the sorption test, to which were added 10 mL of the solution of CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ without herbicide. All the supernatants were filtered and the concentration of the herbicide analyzed by high performance liquid chromatography. The selection of ametryn tolerant species was performed by means of two experiments. In the first one the tolerance of the twenty seven species was evaluated to half of the recommended dose of the herbicide (1.000 g i.a ha⁻¹). In the second experiment, the selected ones were submitted to three different doses of the herbicide (0, 1000 e 2000 g i.a ha⁻¹). The results showed that the sorption was higher in soils with high organic matter content and higher ion exchange capacity. The ametryn caused the death of *Leucaena leucocephala*, *Crotalaria juncea*, *Crotalaria ochroleuca*, *Fagopyrum tataricum*, *Mimosa caesalpiniaefolia*, *Arachis pintoii*, *Crotalaria spectabilis*, *Pennisetum glaucum*, *Glycine max*, *Calopogonium mucunoides*, *Mucuna pruriens*, *Vigna unguiculata*, *Phaseolus vulgaris*, *Sesamum indicum* e *Gossypium hirsutum*. *Canavalia ensiformis* was tolerant until to dose 1000 g i.a ha⁻¹ of ametryn. *Cajanus cajan* and *Brachiaria decumbens* until to dose 2000 g i.a ha⁻¹ and present potential for inclusion in the remediation program of this herbicide.

Keywords: Persistence. Carryover. Environmental contamination.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma da entrada do pesticida no ambiente, seus processos e os impactos provocados pela sua utilização 19

Figura 2 – Estrutura molecular do herbicida ametryn 23

CAPÍTULO I - SORÇÃO E DESSORÇÃO DO AMETRYN EM DIFERENTES TIPOS DE SOLOS 23

Figura 1 - Estimativas das curvas de cinética de sorção em função do tempo de agitação para o herbicida ametryn em diferentes solos: Gl (A), AV (B), LVA (C), LVDA (D), ECD (E), EF (F) e LADT (G)..... 39

Figura 2 - Estimativa das isotermas de adsorção do ametryn em: Gl (A), AV (B), LVA (C), LVDA (D), ECD (E), EF (F) e LADT (G), em função da concentração em equilíbrio (C_e)..... 41

Figura 3 - Porcentagem de dessorção, ao longo do tempo, do ametryn nos solos: Gl (A), AV (B), LVA (C), LVDA (D), ECD (E), EF (F) e LADT (G) 43

CAPÍTULO II - SELEÇÃO DE ESPÉCIES VEGETAIS PARA REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM AMETRYN 43

Figura 1 - Sintomas de fitointoxicações em *Cajanus cajan* (A), *Canavalia ensiformis* (B) e *Brachiaria decumbens* provocados pela aplicação de diferentes doses do herbicida ametryn. Espécies vegetais a esquerda de cada foto corresponde a testemunha seguida das plantas submetidas ao herbicida nas doses de 1000 g i.a ha⁻¹ e 2000 g i.a ha⁻¹ respectivamente..... 57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos agrotóxicos de acordo com sua toxicidade..... 18

Tabela 2 – Mecanismos da fitorremediação e seus respectivos processos..... 25

CAPÍTULO I - SORÇÃO E DESSORÇÃO DO AMETRYN EM DIFERENTES TIPOS DE SOLOS

Tabela 1 – Atributos físico-químicas dos solos utilizados para avaliação da sorção do ametryn 37

Tabela 2 - Estimativas dos coeficientes de sorção (K_f e $1/n$) e coeficientes de determinação (R^2) das isotermas de sorção do ametryn em diferentes solos..... 42

Tabela 3 - Correlações entre os atributos do solo e os valores de K_f43

CAPÍTULO II - SELEÇÃO DE ESPÉCIES VEGETAIS PARA REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM AMETRYN

Tabela 1 - Caracterização granulométrica e físico-química do solo utilizado no experimento..... 51

Tabela 2 - Médias de fitointoxicações promovida pela metade da dose comercial de ametryn nas espécies vegetais após 14, 28 e 35 dias de emergência..... 52

Tabela 3 - Matéria seca da parte aérea (MSPA), massa seca de raiz (MSR) e matéria seca total (MST) de espécies vegetais submetidas à aplicação de metade da dose comercial de ametryn e suas respectivas testemunhas.....54

Tabela 4 - Altura e área foliar (AF) das espécies vegetais submetidas a aplicação do herbicida ametryn e suas respectivas testemunhas..... 55

Tabela 5 - Médias de fitointoxicação promovida pela metade da dose comercial ($1000 \text{ g i.a ha}^{-1}$) e a dose comercial ($2000 \text{ g i.a ha}^{-1}$) de ametryn em *Cajanus Cajan*, *Canavalia ensiformis* e *Brachiaria decumbens* aos 14, 28, 35 e 50 dias depois da emergência das espécies..... 55

Tabela 6 - Matéria seca da parte aérea (MPSA), altura e área foliar de *Cajanus cajan*, *Canavalia ensiformis* e *Brachiaria decumbens* submetidas a aplicação da metade da dose comercial ($1000 \text{ g i.a ha}^{-1}$) e a dose cheia ($2000 \text{ g i.a ha}^{-1}$) do herbicida ametryn..... 57

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SIMBOLOS

AF	Área foliar
Al^{3+}	Íons de Alumínio
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
Ca^{+}	Íons de Cálcio
Caq	Concentração de herbicida na solução do solo em equilíbrio
cm	Centímetro
cm^2	Centímetro quadrado
cmolc.	Centimol de carga
CO_2	Dióxido de Carbono
Cs	Concentração do herbicida que permanece sorvido
CV	Coeficiente de variação
Cw	Concentração que permanece na solução do solo depois do equilíbrio
dag	Decagrama
DL50	Dose Letal 50%
dm^3	Decímetro cubico
g	Gramma
H	Fenômeno denominado de histerese
H_2O	Água
ha	Hectare
ia	Ingrediente ativo
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
K^{+}	Íons de Potássio
K_2O	Óxido de potássio
Kd	Coeficiente de sorção
Kf	Coeficiente de sorção
kg	Quilograma
Koc	Coeficiente de partição de Carbono Orgânico
Kow	Coeficiente de partição octanol-água
LA	Latossolo amarelo

LSD	Least-significance difference
LV	Latossolo vermelho
LVA	Latossolo vermelho-amarelo
LVAh	Latossolo vermelho-amarelo húmico
m	Saturação por alumínio
mg	Miligrama
Mg ²⁺	Íons de Magnésio
MSPA	Matéria seca da parte aérea
MSR	Matéria seca da raiz
MST	Matéria seca total
N	Nitrogênio
Na ⁺	Íons de Sódio
P	Fósforo
P ₂ O ₅	Pentóxido de fósforo
pH	Potencial hidrogeniônico
QB	Proteína plastoquinona
RN	Rio Grande do Norte
SBCPD	Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas
SINDIVEG	Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal
t	Capacidade troca catiônica efetiva
UFERSA	Universidade Federal Rural do Semi-Árido
V	Saturação por base
%	Porcentagem
+	Mais
<	Menos que
=	Igual
>	Maior que
≤	Menor ou igual que
1/n	Fator de linearização responsável por determinar a intensidade da sorção

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REFERENCIAL TEÓRICO	17
2.1	USO DE AGROTÓXICOS NA AGRICULTURA E SEUS IMPACTOS AO AMBIENTE	17
2.2	SORÇÃO E DESSORÇÃO	20
2.3	HERBICIDA AMETRYN	23
2.4	FITORREMEDIAÇÃO	24
3	OBJETIVOS.....	28
4	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	29
5	CAPÍTULO I - SORÇÃO E DESSORÇÃO DO AMETRYN EM DIFERENTES TIPOS DE SOLOS	34
6	CAPÍTULO II - SELEÇÃO DE ESPÉCIES VEGETAIS PARA REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM AMETRYN	47
7	CONCLUSÃO.....	62

1.INTRODUÇÃO

A utilização de agrotóxicos é um dos recursos preferidos pelos agricultores para diminuir as perdas dos cultivos. O consumo destes produtos no Brasil é crescente (MARIANI et al., 2015), tendo sido este considerado por várias vezes como o país mais consumidor de agroquímicos. Com base nos últimos relatórios, a quantidade total das importações dos agrotóxicos no ano de 2016 teve acréscimo de 19,2% em relação a 2015, atingindo 161.704 toneladas, sendo que a classe mais consumida foram os herbicidas, com aproximadamente 111.858 toneladas comercializadas (SINDIVEG, 2016). Estes são definidos como agentes biológicos ou substâncias químicas que tem como ação matar ou suprimir o desenvolvimento de plantas daninhas (PELAEZ et al., 2010).

O uso incorreto destes produtos pode ocasionar uma série de problemas ambientais, como a contaminação de recursos hídricos, principalmente aqueles que possuem alto potencial de deslocamento no perfil do solo (lixiviação), elevada persistência no solo, alta solubilidade em água e baixa sorção aos colóides do solo (MOURA et al., 2008). Além do alto potencial em contaminar a água, os herbicidas que possuem longo período residual no solo podem proporcionar danos nas culturas subsequentes, fenômeno conhecido como *carryover* (ALONSO et al., 2013).

Dentre os herbicidas de grande uso no Brasil pode-se destacar o ametryn, pertencente ao grupo das triazinas, amplamente utilizado em pré e pós emergência no controle das plantas daninhas, tanto de folhas estreitas quanto as de folhas largas associadas à cultura da cana-de-açúcar, abacaxi, algodão, banana, café, citros, mandioca, milho e uva (WANG, et al., 2011). Este herbicida é medianamente lixiviável e persistente no ambiente dependendo da dose utilizada e apresenta classificação toxicologia III, sendo considerado medianamente tóxico ao ambiente e seres vivos (EPA, 2005; SILVA et al., 2007; RODRIGUES & ALMEIDA, 2011).

Devido a contaminação de pesticidas no ambiente, se faz necessário o desenvolvimento de tecnologias que busquem a recuperação das áreas contaminadas por estes produtos (GONÇALVES JÚNIOR, 2013). Uma alternativa que vem se mostrando eficiente na recuperação das áreas contaminadas por produtos agrícolas é a técnica de fitorremediação, que consiste basicamente na utilização de plantas com o objetivo degradar ou imobilizar compostos de ambientes poluídos como solos, sedimentos e sistemas de aquíferos (MARQUES et al., 2015; MARIANO et al., 2012). Essa técnica tem atraído um grande interesse por parte da comunidade científica, uma vez que a fitorremediação apresenta baixo custo, alta eficiência de descontaminação e não produz grandes impactos negativos ao ambiente (ALVES et al., 2016).

O uso incorreto dos herbicidas, frequentemente em virtude da falta de conhecimento sobre o comportamento da molécula no solo, tem causado sérios problemas ambientais. As recomendações dos herbicidas tem sido muitas vezes realizadas considerando apenas a seletividade de herbicidas à cultura e a espécie infestante, desconsiderando sua dinâmica no ambiente (ANDRADE et al.,2010), porém o conhecimento dos fatores que influenciam a dinâmica dos herbicidas no ambiente é de extrema importância para se identificar o comportamento destes nos diferentes tipos de solos e para determinar doses adequadas e reduzir os danos ao ambiente e as culturas subsequentes (ROSSI et al., 2005).

A obtenção de informações sobre a dinâmica destes pesticidas pode contribuir para melhorar sua eficiência agrônômica, todavia, em áreas já contaminadas, é necessária a intervenção do homem para remediação do solo para seu posterior uso. Diante disso, esta pesquisa teve como objetivo avaliar a sorção e dessorção do ametryn em diferentes tipos de solos e selecionar espécies vegetais para programas de remediação de solos contaminados por este herbicida.

2.REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 USO DE AGROTÓXICOS NA AGRICULTURA E SEUS IMPACTOS AO AMBIENTE

O processo de modernização da agricultura acarretou em inúmeras transformações no paradigma da produção rural brasileira. Com essas as modificações, um novo modelo de produção agrícola foi adotado diferindo do outro modelo imposto. O modelo antigo visava a conservação do meio ambiente, ou seja, era menos agressivo, baseava-se na diversificação das culturas, caracterizado por uma agricultura familiar, com pouca ou nenhuma utilização de insumos químicos, os produtos eram destinados para abastecer os mercados locais e regionais. O novo modelo é justamente o inverso do anterior, onde os métodos empregados na produção agrícola são mais agressivos ao meio ambiente, baseando-se em monoculturas com objetivo de atender o mercado exterior, além de apresentar uma maior especialização nas técnicas utilizadas, mecanização e a grande utilização de insumos químicos. Todas essas mudanças provocaram profundas transformações no processo produtivo, no meio ambiente e na saúde das pessoas (LANNER, 2012).

Essa modificação da agricultura trouxe várias consequências para o cultivo das plantas, na qual ocorreu um aumento no número de plantas daninhas, insetos, fungos, bactérias, vírus e outras pragas que causam prejuízos as plantações. Dentre as formas utilizadas para controle de tais problemas, pode-se destacar o uso de agrotóxicos (MORO, 2008). Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, os agrotóxicos são substâncias e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção agrícola com o objetivo de exterminar, controlar ou combater as pragas que de algum modo atacam, lesam ou transmitem doenças aos cultivos (ANVISA, 2016).

Existem inúmeras formulações de agrotóxicos, incluindo inseticidas que são destinados ao combate de insetos, os herbicidas que objetivam o controle das plantas daninhas, os fungicidas que atacam os fungos, os nematicidas que controlam os nematódeos, os fumigantes e as substâncias usadas como reguladores de crescimento, desfolhantes e dissecantes. Estes são formulados a partir de princípios ativos, que são as substâncias responsáveis por promoverem a ação biológica desejada. Podem ser vendidos sob diferentes formulações e diversos nomes comerciais, assim podemos encontrar produtos com mais de um princípio ativo (BRAIBANTE et al., 2012).

Os agrotóxicos podem ser classificados em quatro classes de acordo com os perigos que eles podem representar para os seres humanos e o ambiente. A classificação se baseia nos resultados dos estudos feitos em laboratórios, que objetivam determinar uma dosagem da substância necessária para matar 50% dos animais testados nas condições experimentais utilizadas, essa dosagem é conhecida como a dose letal 50% ou DL50 (TREVAN, 1927). As classes variam de I a IV, produtos extremamente tóxicos (classe I); produtos altamente tóxicos (classe II); produtos mediantemente tóxicos (classe III); e produtos pouco tóxicos (classe IV). E para facilitar a identificação, os agrotóxicos são rotulados por meio de faixas coloridas (Tabela 1) que informam a toxicidade de cada produto (PERES et al., 2003).

Tabela 1 – Classificação dos agrotóxicos de acordo com sua toxicidade.

Classe Toxicológica	Toxicidade	DL50 (mg/Kg)	Faixa Colorida
I	Extremamente tóxico	≤ 5	Vermelha
II	Altamente tóxico	Entre 5 e 50	Amarela
III	Mediantemente tóxico	Entre 50 e 500	Azul
IV	Pouco tóxico	Entre 500 e 5000	Verde

Fonte: PERES et al., 2003

Além da toxicidade, existem outras propriedades relacionadas aos agrotóxicos, dentre elas podemos destacar a persistência desses compostos no meio ambiente, que pode ser definida como o período ao qual a molécula do pesticida permanece inalterada no ambiente, sem sofrer processos de degradação dos compostos, causando assim sérios problemas ambientais (RIBEIRO et al., 2010). Geralmente, a persistência de um composto no ambiente é medida pela meia-vida, isto é, o tempo necessário para que ocorra a degradação de 50% da quantidade inicial aplicada (SILVA et al., 2007). Já de acordo com o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (1990), a persistência é dada pela porcentagem de desprendimento de CO₂ do composto, sendo:

- 0 a 1% - persistência alta; meia vida acima de 180 dias;
- 1 a 10% - persistência média; meia vida entre 90 e 180 dias;
- 11 a 25% - persistência reduzida; meia vida entre 30 e 90 dias;
- > 25% - não persistente; meia vida abaixo de 30 dias.

O destino dos agrotóxicos no meio ambiente é governado pelos processos de retenção, transformação e transporte que estes sofrem ao atingir o ambiente (Figura 1) (RIBAS et al.,

2009). Tais processos estão inteiramente relacionado com as suas propriedades físico-químicas, quantidade aplicada, frequência de uso, modo de aplicação e as características ambientais do local, bem como as condições meteorológicas (MARIOT et al., 2009).

Figura 1 - Fluxograma da entrada do pesticida no ambiente, seus processos e os impactos provocados pela sua utilização.



Fonte: Ribas et al., 2009

O processo de retenção dos agrotóxicos refere-se à capacidade do solo reter o composto, antes que ele se mova tanto para dentro como para fora da matriz do solo. Já no processo de transporte, os pesticidas sofrem muitas alterações na concentração, que pode diminuir por meio de diluições, ou até mesmo aumentar através da evaporação do meio que ele foi solubilizado e ainda podem mudar de fase. Dentre as principais formas de transporte podemos destacar a volatilização, lixiviação e o escoamento superficial (RIBEIRO et al., 2010). A volatilização é o processo pelo qual o agrotóxico presente na solução do solo passa para a forma de vapor, podendo evaporar para atmosfera. A lixiviação é o transporte do agrotóxico pelo perfil do solo e, dependendo principalmente da umidade e porosidade do solo, pode levar à contaminação do lençol freático. O escoamento superficial pode contaminar reservatórios, lagos e rios, e expor os organismos aquáticos a níveis de agrotóxicos que podem ser tóxicos a várias espécies (SILVA et al., 2007).

Devido ao aumento na utilização dos agrotóxicos e os processos pelos quais esses compostos passam no ambiente, uma série de impactos tem acometido o meio ambiente, seja pela contaminação dos seres vivos ou pelo seu acúmulo nos segmentos bióticos e abióticos do

ecossistema, destacando a água, ar e solo. Um outro impacto relatado pelo uso desses pesticidas é a contaminação de espécies não-alvo, ou seja, espécies que não interferem no processo produtivo, trazendo assim um efeito indesejado ao meio ambiente (RIBAS et al., 2009).

Os principais impactos ambientais na água, oriundo da contaminação de agrotóxicos, tem sido a diminuição da quantidade de oxigênio, interferindo assim nas condições ideais para a sobrevivência dos seres vivos que nela habitam, como peixes, crustáceos, micro-organismos, entre outros. Essa contaminação dos corpos hídricos se perpetua na cadeia alimentar, acometendo a saúde do homem a partir da ingestão de peixes ou consumo da água. (VAZ, 2006). Mas essa contaminação não compromete apenas sistemas hídricos superficiais, os lençóis freáticos também podem ser contaminados por esses pesticidas através do processo de lixiviação da água e da erosão dos solos, podendo atingir áreas distante do local da aplicação do agrotóxico (VEIGA et al., 2006).

Os impactos provocados pela utilização intensa de agrotóxicos no solo iniciam-se nas camadas mais superficiais, nas quais abrigam vários organismos, muitos deles responsáveis pela ciclagem dos nutrientes e das quais as plantas retiram seus nutrientes para se desenvolverem (COSTA et al., 2004). Muitas vezes os resíduos promovem a eliminação da flora e da fauna, causando uma esterilização da bioestrutura ambiental (AUGUSTO, 2011).

O uso de agrotóxicos apesar de beneficiar a produção agrícola, é capaz também de provocar inúmeros impactos negativos na cadeia produtiva, como as pragas desenvolverem resistência aos mesmos e, por conta disso, cada vez mais é requerido novos compostos e em maior quantidade, tornando esse modelo insustentável (AUGUSTO, 2003). Com base nisso, estudos sobre o comportamento dos herbicidas no solo e no ambiente vem sendo realizados com o objetivo de identificar as interações dos herbicidas com os constituintes do solo e encontrar medidas que minimizem os prováveis efeitos negativos causados no ambiente em decorrência da utilização destes (SILVA et al., 2007). Dos processos de interações que vem sendo mais estudados pode-se destacar os processos de sorção e dessorção destes compostos.

2.2 SORÇÃO E DESSORÇÃO

Os processos de retenção (sorção/dessorção) dos pesticidas são extremamente importantes para se estimar o destino e persistência destes no ambiente. A sorção é caracterizada como um processo físico-químico que se refere a toda forma de retenção sem diferenciar os processos envolvidos de adsorção, absorção, precipitação ou partição hidrofóbica. (SILVA et al., 2007).

De maneira geral, vários fatores podem influenciar no processo de sorção como: as características do solo, tais como, quantidade de carbono orgânico, pH, tipo de solo e matéria orgânica (OLIVEIRA JR.; REGINATO, 2007), já as características dos pesticidas que influenciam são: pKa ou pKb (acidez ou alcalinidade), solubilidade em água, polaridade e tamanho da molécula dos pesticidas (QUEIROZ; LANÇAS, 1997). Além disso, as condições ambientais também exercem influências diretas durante o processo de sorção de pesticidas no solo (HABERHAUER et al., 2001).

A avaliação da sorção dos herbicidas no solo normalmente é feita através da estimativa de coeficientes (coeficiente de partição, coeficiente de partição água-solo e coeficientes de sorção). O coeficiente de sorção (K_d) é estimado pela seguinte fórmula:

$$K_d = \frac{C_s}{C_w}$$

Onde C_s indica a concentração do herbicida que permanece sorvido e C_w a concentração que permanece na solução do solo depois do equilíbrio. No entanto, o coeficiente de sorção não é suficiente para ser utilizado em diversas concentrações, sendo utilizado então as isotermas de sorção (SILVA et al., 2007). Estas são capazes de estabelecer as relações entre as concentrações em solução e na fase sólida, podendo ser baseadas em dois modelos, o modelo de Freundlich e o de Langmuir, entretanto, o modelo mais utilizado é o de Freundlich baseado em ajuste empírico através da seguinte equação:

$$[C_s] = K_f [C_{aq}]^{1/n}$$

Na qual K_f é o coeficiente de sorção, C_{aq} a concentração de herbicida na solução do solo em equilíbrio e $1/n$ é o fator de linearização responsável por determinar a intensidade da adsorção (OLIVEIRA Jr, 2002).

Quanto ao tempo de sorção de um herbicida no solo este é variável devido à complexidade do processo e é descrito em três etapas de acordo com a mudança da concentração da solução. Primeiramente ocorre a difusão do pesticida na interface do solo, geralmente ocorrendo em poucos minutos. A segunda etapa é caracterizada pela movimentação do pesticida entre os estados sólidos/líquido podendo ocorrer em horas ou demorar dias para atingir o equilíbrio. Já a terceira etapa é bastante lenta por isso é conhecida como reação de envelhecimento devido levar muito tempo para ocorrer (OLIVEIRA, et al., 2011). Este processo

de sorção pode resultar em malefícios e benefícios, tanto para o ambiente quanto para as culturas, uma vez que quanto maior for a sorção de um pesticida ao solo, menor será a sua disponibilidade e a sua taxa de degradação e, consequentemente, menor será as chances do pesticida alcançar águas superficiais e/ou subterrâneas (MARCHESE, 2007).

Assim que um herbicida, anteriormente sorvido no solo, retorna para a solução deste, ocorre o fenômeno conhecido como dessorção. Através da intensidade desse fenômeno pode-se determinar o grau de reversibilidade do processo de sorção, o qual este pode ser reversível, parcialmente reversível e irreversível. Este quando é irreversível, ou seja, quando não há retorno do herbicida para solução do solo, origina o fenômeno denominado de histerese (H) (SILVA, et al., 2007). O processo de dessorção é extremamente importante para se estimar a quantidade disponível na solução do solo para atingir as espécies alvos e seu comportamento no ambiente, podendo poluir as águas superficiais e subterrâneas (SONDHIA et al., 2014). No entanto, quando as taxas de dessorção são baixas, os riscos são maiores para a cultura em sucessão, visto que sua liberação ocorre lentamente ficando disponíveis na solução e causando intoxicações nas culturas sensíveis (LIU et al., 2010).

Considerando as diferenças dos solos que estes podem ter origens diferentes e formam um complexo argilo-orgânico com características físico-químicas variáveis, as quais interagem com os herbicidas, muitos estudos vêm sendo realizados para se recomendar com segurança as doses corretas dos herbicidas visando à eficiência de controle e redução de impacto ambiental (ANDRADE et al., 2010). Rocha et al. (2013) avaliaram a sorção e dessorção do diuron em Latossolo Vermelho-Amarelo, Latossolo Vermelho Amarelo húmico, Latossolo Vermelho e Latossolo Amarelo com diferentes valores de pH, os resultados obtidos mostraram que a sorção do diuron foi diretamente relacionada aos teores de matéria orgânica, visto que solos com maiores teores de matéria orgânica apresentaram maiores coeficientes de sorção, já o processo de dessorção do diuron foi inverso ao da sorção, pois solos com menor sorção apresentaram as maiores porcentagens de dessorção. Um estudo semelhante a este foi realizado por Silva et al. (2012) que analisaram os processos de sorção e dessorção do ametryn em latossolo vermelho-amarelo, latossolo vermelho-amarelo húmico, latossolo vermelho e latossolo amarelo com faixas de pH diferentes, o teor de matéria orgânica e pH dos solos afetaram a sorção e a dessorção do ametryn, assim a ordem crescente de sorção do ametryn foi: LV pH 6,06 < LV pH 5,00 < LA pH 6,30 < LVA pH 6,11 < LVA pH 5,40 < LVAh pH 6,24 < LVAh pH 4,8.

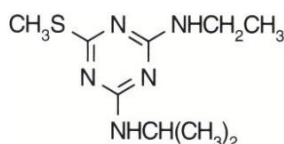
De acordo com Carvalho (2013), os herbicidas ácidos e básicos podem apresentar comportamentos diferentes dependendo da forma que se encontram no solo, pois estes são influenciados pelas características físico-químicas e granulométricas deste. Os herbicidas

ácidos na forma dissociada, ficam pouco adsorvidos, ou seja, ficam mais na fase líquida, predispostos, assim, há absorção pelas plantas ou há lixiviação. Já os herbicidas básicos, são cátions na forma dissociada, ficando mais retidos na fase sólida, indisponíveis para absorção pelas plantas ou à lixiviação. Dentre os herbicidas básicos que existem pode-se destacar: atrazine, metribuzin e ametryn.

2.3 HERBICIDA AMETRYN

O ametryn (N-etil-N-1(metiletil)-6-(metiltio)-1,3,5-triazina-2,4-diamina) é um herbicida do grupo das triazinas (Figura 2), podendo ser aplicado em pré e pós emergência no controle das plantas daninhas, tanto de folhas estreitas quanto as de folhas largas associadas à cultura da cana-de-açúcar, abacaxi, algodão, banana, café, citros, mandioca, milho e uva (MARCHESE, 2007). Este herbicida apresenta massa molecular de 227,3; ponto de fusão entre 84 – 85°C; solubilidade em água de 200 mg L⁻¹; pKa: 4,1; w: 427 e Koc médio de 300 mg g⁻¹ de solo (SILVA et al., 2007).

Figura 2 – Estrutura molecular do herbicida ametryn



Fonte: www.sigmaaldrich.com/catalog/product

No comércio, é encontrado na formulação de pó seco, pó molhável e suspensão concentrada, e sua concentração varia de 500 g L⁻¹, 500 e 800 g kg⁻¹ (RODRIGUES; ALMEIDA, 2005). No ano de 2009, segundo dados do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) este ficou entre os 10 mais utilizados no Brasil.

No que diz respeito ao mecanismo de ação, o herbicida ametryn é um inibidor da fotossíntese e atua ligando-se a proteína plastoquinona (QB) da cadeia de elétrons do fotossistema II, inibindo o transporte de elétrons (DUKE, 1990). Este herbicida apresenta classificação toxicológica III, sendo considerado altamente tóxico ao ambiente e seres vivos (EPA, 2005).

O ametryn é considerado mediantemente persistente ao ambiente quando utilizados na concentração indicada na bula, variando de quatro a seis meses em condições tropicais e subtropicais. No entanto, quando usado em doses elevadas apresenta uma maior persistência, em torno de nove meses ou mais, dependendo das condições do ambiente (SILVA et al., 2007).

Quando este herbicida é utilizado em pós-emergência, os principais sintomas que acometem as plantas são cloroses generalizadas e redução no desenvolvimento. Os sintomas podem ainda ser mais acentuados quando ocorre o contato da calda de pulverização nas folhas, ocasionando assim necrose nas plantas (PROCÓPIO et al., 2003).

Devido a sua persistência nos ambientes, é necessário que estudos sejam realizados para encontrar técnicas que visem a remediação deste contaminante no solo. E uma das técnicas que vem sendo empregadas para a descontaminação de ambientes poluídos com pesticidas é a fitorremediação.

2.4 FITORREMEDIAÇÃO

Os problemas de contaminação do ambiente têm se tornado de âmbito mundial, com isso tem surgido uma grande preocupação para encontrar medidas de descontaminação das áreas contaminadas. Estas contaminações podem ser decorrentes de várias atividades antrópicas, bem mais pelos mais diversos poluentes como: compostos orgânicos, inorgânicos e metais pesados. Tudo isso tem chamado atenção em virtude da degradação do solo e contaminação das águas (VASCONCELLOS et al., 2012). Os compostos contaminantes do ambiente podem ser transportados a partir de diferentes vias, como o ar, o solo, águas subterrâneas e superficiais, modificando as características intrínsecas do ambiente, e ocasionando impactos ambientais negativos localizados na própria área ou em outras localidades, devido ao seu poder de dispersão (NALON, 2008).

Com o objetivo de descontaminar as áreas poluídas pelos mais diversos compostos, tem se buscado ferramentas que apresentem eficiência no processo de descontaminação, que sejam de fácil execução e baixo custo. Assim, destaca-se a biorremediação, uma técnica que visa a descontaminação do ambiente, a partir da utilização de organismos vivos como: micro-organismos, fungos, plantas, algas verdes ou enzimas (NALON, 2008). Dentro das técnicas de biorremediação, podemos destacar a fitorremediação, que consiste na utilização de espécies vegetais e sua microbiota associada para degradar ou imobilizar contaminantes presentes no solo. Podem ainda envolver amenizantes como corretivos, fertilizantes ou matéria orgânica,

além de práticas agronômicas que quando aplicadas em conjunto possibilitam remover, imobilizar ou tornar o poluente menos tóxico ao ambiente (PIRES et al., 2003).

A tecnologia de fitorremediação pode ser empregada para diversos fins como: na remoção de toxinas de poços subterrâneos, na descontaminação do solo, em derrame dos mais diversos compostos (como por exemplo: petróleo, gasolina, diesel, entre outros), na descontaminação de águas residuais, na degradação de herbicidas, na decomposição de substâncias orgânicas e inorgânicas, entre outros (TORTORA et al., 2010).

Esta ferramenta é um método de descontaminação *in situ* que envolve vários mecanismos como fitoextração, fitoacumulação, fitodegradação, fitovolatilização, fitoestimulação, rizodegradação, rizovolatilização e rizoestabilização, os quais estes podem atuar separadamente ou em conjunto sobre o composto (Tabela 2) (COUTINHO et al., 2015).

Tabela 2 – Mecanismos da fitorremediação e seus respectivos processos.

MECANISMOS	PROCESSOS
FITOEEXTRAÇÃO	Absorção do contaminante pelos tecidos das plantas;
FITOACUMULAÇÃO	Absorção do contaminante pelas partes das plantas, sem modificar as moléculas do composto.
FITODEGRADAÇÃO	Metabolização do contaminante em uma forma menos tóxica ou atóxica nas raízes ou nas outras partes das plantas;
FITOVOLATILIZAÇÃO	Remoção do contaminante e posterior conversão para forma volátil, a qual é liberada na atmosfera;
FITOESTIMULAÇÃO	As raízes promovem a estimulação da comunidade microbiana apta a biodegradar o contaminante, resultando na liberação de exsudatos radiculares pela espécie vegetal;
RIZODEGRADAÇÃO	Biodegradação do contaminante pelos micro-organismos associados à rizosfera da planta. Geralmente, ocorre após a fitoestimulação;
RIZOVOLATILIZAÇÃO	O contaminante é rizotransformado e é liberado na atmosfera na forma volátil.

RIZOESTABILIZAÇÃO

Estabilização do composto por imobilização, lignificação ou humificação na rizosfera da planta, podendo o contaminante permanecer inativo no solo, mesmo que seja preservado sua integridade molecular

Fonte: Adaptado de Procópio et al., 2009.

Para que a fitorremediação seja bem-sucedida é necessário que as plantas apresentem boa capacidade de absorção, tenham um sistema radicular profundo, acelerada taxa de crescimento, facilidade de colheita e ampla resistência ao poluente (COUTINHO et al., 2015). Além dessas características, é preciso identificar alguns fatores que possam vir a interferir no processo de fitorremediação para que assim possam ser minimizados e controlados. Portanto, é necessário saber a distribuição do contaminante ao longo do solo, suas características físico-químicas e o tempo de contaminação. Já em relação ao solo, deve-se identificar as características que afetam o crescimento das plantas. (LAMBERT et al., 2012).

Nos últimos anos, pesquisas tem buscado encontrar plantas que apresentem a capacidade de remediar solos contaminados por herbicidas, devido os efeitos que esses compostos ocasionam no ambiente. Uma das principais características é o longo período residual desses produtos no solo, podendo assim prejudicar o desenvolvimento de culturas sucessivas, esse processo é conhecido como *carryover* (BELO et al., 2007). Um outro problema ambiental causado pela contaminação de herbicidas, é a capacidade de lixiviação desse composto, na qual pode ocorrer de forma direta ou indireta através de seus metabolitos, podendo atingir os cursos de águas mais profundas (SILVA et al., 2007).

Em estudos realizados por Pires et al. (2008) para avaliar o potencial de fitorremediação de algumas espécies vegetais para remediar o solo contaminado com diferentes níveis de tebuthiuron, revelou-se que as espécies *Canavalia ensiformis* e *Cajanus cajan*, apresentaram os melhores resultados, sendo indicadas para fitorremediação de solos que receberam até 1,0 kg ha⁻¹ de tebuthiuron.

Souto et al. (2013), com o objetivo de identificar espécies fitorremediadoras do herbicida only, utilizaram estas seis espécies vegetais: *Canavalia ensiformis*, *Glycine max*, *Lolium multiflorum*, *Lotus corniculatus*, *Stizolobium aterrimum* e *Vicia sativa*. Destas espécies a que se destacou por promover uma maior degradação do herbicida nas maiores doses avaliadas foi *Stizolobium aterrimum*, assim esta espécie é promissora para ser usada em programas de fitorremediação do only.

Com o intuito de avaliar a eficiência de espécies vegetais na remediação de um argissolo vermelho-amarelo contaminado com sulfentrazone, Belo et al (2011) selecionaram três espécies vegetais: *Helianthus annuus*, *Canavalia ensiformis*, *Dolichos lab lab*. A única espécie que sofreu intoxicação foi *A. hypogaea*, indicando tolerância ao herbicida do estudo. Já a espécie que apresentou melhor capacidade para a remediação foi *H. annuus*.

Considerando a eficácia da fitorremediação, temos assim uma ferramenta no processo de descontaminação de solos através da utilização de plantas, o que torna a técnica viável para recuperar ambientes que tenham sido contaminados.

3.OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a sorção e dessorção do ametryn em solos e selecionar espécies vegetais para programas de remediação deste herbicida no solo.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar a sorção e dessorção do ametryn em diferentes solos brasileiros;

Selecionar espécies vegetais tolerantes ao herbicida ametryn;

Avaliar a tolerância máxima das espécies vegetais a resíduos do herbicida ametryn.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, S. R. B.; SILVA, A. A.; LIMA, C. F.; D'ANTONINO, L.; QUEIROZ, M. E. L. R.; FRANÇA, A. C.; FELIPE, R. S.; VICTORIA FILHO, R. Lixiviação do ametryn em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo, com diferentes valores de pH. **Planta Daninha**, v. 28, n. 3, p. 655-663, 2010
- ALONSO, D.G.; OLIVEIRA JÚNIOR, R.S.; CONSTANTIN, J. Potencial de carryover de herbicidas com atividade residual usados em manejo outonal. In: CONSTANTIN, J.; OLIVEIRA JÚNIOR, R.S.; OLIVEIRA NETO, A.M. (Ed.). **Buva: Fundamentos e recomendações para manejo**. Curitiba: Omnipax, 2013, cap.08, p.91-104.
- ALVES, J. C.; SOUZA, A. P.; PÔRTO, M. L. A.; FONTES, R. L. F.; ARRUDA, J.; MARQUES, L. F. Potential of sunflower, castor bean, common buckwheat and vetiver as lead phytoaccumulators. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 20, n. 3, p. 243-249, 2016.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Agrotóxicos**. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/monografias/>>. Acesso em: 03 mar. 2016.
- AUGUSTO, L. G. da S. et al. **Agrotóxicos, trabalho e saúde: vulnerabilidade e resistência no contexto da modernização agrícola no baixo Jaguaribe/CE**. Fortaleza: Edições UFC, 2011, 612p.
- AUGUSTO, L.G.S. **Uso dos agrotóxicos no semi-árido brasileiro**. É veneno ou é remédio? Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, 2003. p. 59-73.
- BELO, A. F.; SANTOS, E. A.; SANTOS, J. B.; FERREIRA, L.R.; SILVA, A.A.; CECON, P.R.; SILVA, L.L. Fitorremediação de solo adubado com composto orgânico e contaminado com trifloxysulfuron-sodium. **Planta Daninha**, v. 25, n. 2, p. 251-258, 2007.
- BELO, A.F.; COELHO, A.T.C.P.; FERREIRA, L.R.; SILVA, A.A.; SANTOS, J.B. Potencial de espécies vegetais na remediação de solo contaminado com sulfentrazone. **Planta Daninha**, v. 29, n. 4, p. 821-828, 2011.
- BRAIBANTE, M.E.F.; ZAPPE, J.A. A química dos agrotóxicos. **Química Nova na Escola**, v. 34, n. 1, p. 10-15, 2012.
- CARVALHO, L.B. **Herbicidas**. Lages, Editado pelo autor, 2013. 62p.
- COSTA, M.A.G.; Costa, E.V. **Poluição ambiental: Herança para gerações futuras**. Santa Maria: Orium, 2004. 256p.
- COUTINHO, P. W. R. CADORIN, D. A.; NORETO, L.M.; GONÇALVES JUNIOR, A. C. Alternativas de remediação e descontaminação de solos: biorremediação e fitorremediação. **Nucleus**, v.12, n.1, p.59-68, 2015.
- DUKE, S.O. Overview of herbicide mechanisms of action. **Environmental Health Perspectives**, v. 87, p.263-271, 1990.

EPA.Environmental Protection Agency, 2005. **R.E.D. Facts Ametryn**. Disponível em:<http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/factsheets/ametryn_fact.pdf> Acesso em 06 mar.2016.

GONÇALVES JÚNIOR, A.C. Descontaminação e monitoramento de águas e solos na região amazônica utilizando materiais adsorventes alternativos, visando a remoção de metais pesados tóxicos e pesticidas. **Revista Inclusão Social**, v. 6 n. 2, p.105-113, 2013.

HABERHAUER, G. et al. Response of sorption processes of MCPA to the amount and origin of organic matter in a long-term field experiment. **European Journal of Soil Science**, v. 52, p. 279-286, 2001.

IBAMA.Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, 2010. **Produtos Agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: Uma abordagem ambiental**. Disponível em:<http://www.ibama.gov.br/phocadownload/Qualidade_Ambiental/boletim%20de%20comercializacao_2000_2012.pdf> Acesso: 02 mar.2016.

LAMBERT, L.F.M.; SOARES, R. P. S.; CRISTINO, S. Fitorremediação como solução para recuperação de solos contaminados pelo petróleo. In: VII Congresso norte nordeste de pesquisa e inovação,2012, Tocantins. **Anais...Tocantins: IFAC**, 2012. p. 31 - 36.

LANNER, A. J. **MEIO AMBIENTE DE TRABALHO: TRABALHO RURAL**. 2012. 96 f. Monografia (Especialização) - Curso de Direito Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

LIU, Y. et al. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1-3, p. 462–468, 2010.

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

MARIANI, C. M.; HENKES, J. A. Agricultura orgânica x agricultura convencional soluções para minimizar o uso de insumos industrializados. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, v. 3, n. 2, p.315-338, 2015.

MARIANO, D.C.;OKUMURA, R.S. Aspectos agronômicos, uso pelo homem e mecanismos da fitorremediação: uma revisão. **Revista em Agronegócios e Meio Ambiente**, v.5, p. 85-101, 2012.

MARIOT, L.; WEBER, O.L.S.; SPADOTTO, C.A.; DORES, E.F.G.C. Uso do índice lix na previsão de lixiviação dos pesticidas metolaclo, endossulfam, clorpirifós, carbendazim e diuron. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 19, n. 11, p. 57-64, 2009.

MARQUES, H. G.; SOUZA, F. C. R.; OLIVEIRA, A. M.; MARTINS, D. F. F. Fitorremediação da água de rejeito de dessalinizadores utilizados no oeste potiguar por *Pistia statiotes*. **Blucher chemistry proceeding**, v.3, n.1, p.774-783, 2015.

MORO, B. P. **Um estudo sobre a utilização de agrotóxicos e seus riscos na produção do fumo no município de Jacinto Machado/SC.** 2008. 44 f. Monografia (Especialização) - Curso de Gestão de Recursos Naturais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2008.

MOURA, M.A.M.; FRANCO, D.A.S.; MATALLO, M.B. Impacto de herbicidas sobre os recursos hídricos, **Revista Tecnologia & Inovação Agropecuária**, v. 9, n. 17, p.142-151, 2008.

NALON, L. **Potencial do eucalipto na fitorremediação de um solo contaminado por chumbo.** 2008. 128 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Jaboticabal, 2008.

OLIVEIRA JR., R. S.; REGINATO, B. R. Comportamento de herbicidas no ambiente. In: FREITAS, F. C. L.; KARAM, D.; OLIVEIRA, O. F., PROCOPIO, S. O. SIMPÓSIO SOBRE MANEJO DE PLANTAS DANINHAS NO SEMI-ÁRIDO, I, 2007, Mossoró, **Anais ...**, Mossoró: 2007. p. 159-182.

OLIVEIRA, M. F. & BRINGHENTI, A. M. **Comportamento dos herbicidas no ambiente.** IN: OLIVEIRA JUNIOR, R. S. et al. *Biologia e manejo de plantas daninhas*. Curitiba: Omnipax, 2011.

OLIVEIRA Jr, R. S. Conceitos importantes no estudo do comportamento de herbicidas no solo. **Boletim Informativo–Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, n. 2, p.9-12. 2002.

PELAEZ, V.; TERRA, F.H.B; SILVA, L.R.. A regulamentação dos agrotóxicos no Brasil: entre o poder de mercado e a defesa da saúde e do meio ambiente. **Revista de economia**, v.36, n.1, p.27-46, 2010.

PERES, F.; MOREIRA, J.C.; DUBOIS, G.S. **Agrotóxicos, saúde e ambiente: uma introdução ao tema.** É veneno ou remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente. Rio de Janeiro: Editora Fiocruz, 2003. p. 21-41

PIRES, F. R.; PROCÓPIO, S. O.; SANTOS, J. B. Avaliação da fitorremediação de tebuthiuron utilizando *Crotalaria juncea* como planta indicadora. **Revista Ciências Agrônômicas**, v. 39, p. 245-250, 2008.

PIRES, F.R.; SOUZA, C.M.; SILVA, A.A.; PROCÓPIO, S.O.; FERREIRA, L.R. Fitorremediação de solos contaminados com herbicidas. **Planta Daninha**, v. 21, n.2, p. 335-341, 2003.

QUEIROZ, M. E. C.; LANÇAS, F. M. HRGC Study of sorption and desorption of atrazine, ametryn and metolachlor on Brazilian soils. **Journal of Brazilian Chemical Society**, SãoPaulo, v. 8, n. 1, p. 1-6, 1997.

PROCÓPIO, S. O.; DA SILVA, A.A.; VARGAS, L.; FERREIRA, F.A. **Manejo de plantas daninhas na cultura da cana-deaçúcar.** Viçosa: Editora UFV, 2003. 150 p.

PROCÓPIO, S.O.; PIRES, R.F.; SANTOS, J.B.; SILVA, A.A. **Fitorremediação de Solos com Resíduos de Herbicidas.** – Aracaju : Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2009. 32p.

RIBAS, P. P.; MATSUMURA, A. T. S. A química dos agrotóxicos: impacto sobre a saúde e meio ambiente. **Revista Liberato**, v. 10, n. 14, p. 149-158, 2009.

RIBEIRO, D.H.B.; VIEIRA, E. **Avaliação do potencial de impacto dos agrotóxicos no meio ambiente**. 2010. Disponível em:
<http://www.infobibos.com/Artigos/2010_2/agrotoxicos/index.htm>. Acesso em: 03 mar.2016.

ROCHA, P.R.R.; FARIA, A.T.; BORGES, L.G.F.C.; SILVA, L.O.C.; SILVA, A.A.; FERREIRA, E.A. Sorção e dessorção do diuron em quatro latossolos brasileiros. **Planta daninha**, v. 31, n. 1, p. 231-238, 2013.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**. 5. ed. Londrina: Grafmarke, 2005. 591 p

ROSSI C.V.S.; ALVES, P.L.C.A.; MARQUES JÚNIOR, J. Mobilidade do sulfentrazone em Latossolo Vermelho e em Chernossolo. **Planta Daninha**, v. 23, p. 701-710, 2005.

SINDIVEG – Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal. **Importações de Defensivos Agrícolas têm aumento no primeiro semestre de 2016**. Disponível em:<<http://sindiveg.org.br/category/sindiveg-news-02/edicao-15-agosto-2016/>>. Acesso em: 07 fev. 2016.

SILVA, A.A.; SILVA, J. F. **Tópico em manejo de plantas daninhas**. Viçosa: UFV, 2007. 367 p.

SILVA, A. A.; FERREIRA, F.A.; FERREIRA, L.R.; Herbicidas: classificação e mecanismo de ação. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. (Org.). **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa: UFV, 2007. p. 83-148

SILVA L, O, C. et al. Sorção e dessorção do ametryn em latossolos brasileiros. **Planta Daninha**, v. 30, n. 3, p. 633-640, 2012.

SOUTO, K.M.; JACQUESI, R.J.S.; AVILAI, L.A.; MACHADO, S.L.O.; ZANELLA, R.; REFATTI, J.P. Biodegradação dos herbicidas imazetapir e imazapique em solo rizosférico de seis espécies vegetais. **Ciência Rural**, v.43, n.10, p.1790-1796, 2013.

SONDHIA S.; KHARE RR. Soil adsorption studies of a rice herbicide, cyhalofop-butyl, in two texturally different soils of India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.186, n.10, p. 69-76, 2014.

TORTORA, G.J.; FUNKE, B.R.; CASE, CL. **Microbiologia**. 10. ed., Porto Alegre: Artmed, 2010.

TREVAN, J.W. The error of determination of toxicity. **Proceedings of the Royal Society**, v. 101, n.712, p. 483-514, 1927.

VASCONCELLOS, M. C.; PAGLIUSO, D.; SOTOMAIOR, V.S. Fitorremediação: Uma proposta de descontaminação do solo. **Estudos de Biologia: Ambiente e Diversidade**, v.34, n.83, p.261-267, 2012.

VAZ, P. A. B. **O direito Ambiental e os Agrotóxicos: responsabilidade civil, penal e administrativa**. Porto Alegre: Livraria do Advogado, 2006.

VEIGA, M. M.; SILVA, D. M.; VEIGA, L. B. E.; FARIA, M. V. C. Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil. **Caderno de Saúde Pública**, v.22, n.11, p. 2391- 2399, 2006.

WANG, C. et al. Determination of triazine herbicides in environmental samples by dispersive microextraction coupled with high performance liquid chromatography. **J. Chromatogr. Sci**, v. 49, p. 689–694, 2011

**5. CAPÍTULO I - SORÇÃO E DESSORÇÃO DO AMETRYN EM DIFERENTES
TIPOS DE SOLOS**

CAPÍTULO I – SORÇÃO E DESSORÇÃO DO AMETRYN EM DIFERENTES TIPOS DE SOLOS

RESUMO

O conhecimento dos fatores relacionados à dinâmica de herbicidas no ambiente é de fundamental importância para prever o comportamento de herbicidas em solos com diferentes atributos e para seleção de dosagens adequadas, bem como para evitar efeitos prejudiciais ao ambiente e às culturas subsequentes. O experimento foi realizado para avaliar a sorção e dessorção do ametryn em sete solos com diferentes atributos. O tempo de equilíbrio foi determinado através do método “*Batch Equilibrium*”. Para o ensaio de sorção foram adicionadas 10 mL de soluções com diferentes concentrações (0,5; 1; 2; 4; 8; 16; 24 e 32 mg L⁻¹) de ametryn em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹. 10 mL destas soluções foram adicionadas a amostras de 2,00 g de cada solo, permanecendo sob agitação rotatória por 4 horas. Após centrifugação e filtração, a concentração do ametryn no sobrenadante foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência. A dessorção foi avaliada utilizando os tubos que continham 16 mg L⁻¹ antes do ensaio de sorção. Os resultados mostraram que a sorção e a dessorção do ametryn depende dos atributos físico-químicos do solo. A sorção foi maior em solos com alto teor matéria orgânica e alta capacidade de troca iônica, enquanto que a dessorção foi inversamente proporcional à sorção.

Palavras-chave: *Carryover*. Ambiente. Herbicida.

ABSTRACT

Knowledge of the factors related to the dynamics of herbicides in the environment is of fundamental importance to predict the behavior of herbicides in soils with different attributes and to select suitable dosages, as well as to avoid harmful effects on the environment and subsequent crops. The experiment was carried out to evaluate the sorption and desorption of ametryn in seven soils with different attributes. The equilibrium time was determined by the Batch Equilibrium method. For the sorption test, solutions with different concentrations (0,5; 1; 2; 4; 8; 16; 24 and 32 mg L⁻¹) of ametryn in 0.01 mol L⁻¹ CaCl₂ were prepared. 10 mL of these solutions were added to samples of 2.00 g of each soil, remaining under rotary agitation for 12 hours. After centrifugation and filtration, the concentration of ametryn in the supernatant was determined by high performance liquid chromatography. Desorption was assessed using tubes containing 16 mg L⁻¹ prior to the sorption test. The results showed that the sorption and the desorption of the ametryn depends on the physical-chemical attributes of the soil. Sorption was higher in soils with high organic matter and high ion exchange capacity, while desorption was inversely proportional to sorption.

Keywords: *Carryover*. Environment. Herbicide.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional mundial nas últimas décadas foi acompanhado, consequentemente, pelo aumento na produção de alimentos, bem como da utilização de produtos sintéticos para controle de pragas, doenças e plantas daninhas nos cultivos agrícolas. Dentre estes produtos utilizados na agricultura no Brasil, os herbicidas têm sido os mais utilizados na agricultura, sendo responsáveis por aproximadamente 69% do total de agroquímicos comercializados no país (SINDAG, 2016). Isto é justificado pelo manejo químico ser considerado o mais econômico, eficiente e prático para o controle de plantas daninhas (RONCHI et al., 2016).

O crescimento do uso de herbicidas tem sido acompanhado também pelo aumento nos casos de contaminação ambiental pelo uso abusivo ou incorreto destes produtos (CCANCCAPA et al., 2016). Isto muitas as vezes ocorre devido à falta de conhecimento das interações dos herbicidas com os componentes do solo. Na maioria das vezes, a recomendação de herbicidas no Brasil somente leva em consideração a seletividade dos herbicidas à cultura e à espécie infestante, desconsiderando o seu comportamento no ambiente (ANDRADE, et al. 2010).

Informações sobre o comportamento de determinado herbicida no solo podem ser obtidas por meio de estudos sobre os processos de retenção, transporte e transformação (TAHIR et al., 2016). O processo de retenção tem sido considerado um dos mais importantes por ser imprevisível para prever a movimentação do herbicida no solo e sua taxa de degradação (DORETTO et al., 2014). A estimativa da retenção dos herbicidas no solo são realizadas com a avaliação da sorção e dessorção de cada molécula em solos com diferentes atributos, sendo influenciada pelas características físico-químicas do herbicida, do solo, as condições edafoclimáticas e práticas culturais do local de cultivo.

O ametryn é um herbicida pertencente ao grupo químico das triazinas, amplamente utilizado em pré e pós emergência no controle das plantas daninhas, tanto de folhas estreitas quanto as de folhas largas associadas à cultura da cana-de-açúcar, abacaxi, algodão, banana, café, citros, mandioca, milho e uva (WANG, et al., 2011). Trata-se de um herbicida ionizável, com caráter básico ($pK_a = 4,1$) e solubilidade em água de 200 mg L^{-1} , características que fazem a sorção e dessorção do ametryn em solos foram determinadas por outros pesquisadores e descritas como influenciadas pelo pH e teor de matéria orgânica do solo (ANDRADE et al., 2010; SILVA et al., 2012).

Informações sobre os processos envolvidos na sorção e dessorção de herbicidas de diferentes tipos de solos podem contribuir para melhorar a eficiência no controle das plantas daninhas e reduzir a contaminação ambiental. Este trabalho foi realizado para avaliar a influência dos atributos dos solos na sorção e dessorção do herbicida ametryn.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado em laboratório, com o uso de sete amostras de solos coletados à profundidade de 0 a 20 cm em diferentes locais próximos a cultivo de cana-de-açúcar, porém sem histórico de aplicação de ametryn (Tabela 1).

Tabela 1 – Atributos físico-químicas dos solos utilizados para avaliação da sorção do ametryn.

SOLOS	Legenda	pH	CTC	M.O	Areia	Silte	Argila
		(H ₂ O)	cmol _c dm ⁻³	dag kg ⁻¹	-----%	-----	-----
Gleissolo	Gl	3,9	15,92	2,04	50	28	22
Argissolo Vermelho	AV	4,2	12,63	1,94	49	8	43
Latossolo Vermelho Amarelo	LVA	5,0	9,09	1,31	63	11	26
Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico	LVDA	4,3	5,03	1,12	77,6	2,4	20
Espodossolo Cárbico Duripânico	ECD	5,1	6,16	1,12	72	14	14
Espodossolo Ferrihumilúvico	EF	4,5	9,39	0,94	85,2	2,3	12,4
Latossolo Amarelo Distrófico Típico	LADT	3,6	3,75	0,44	67,7	0,6	31,7

Análises realizadas no Laboratório de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas da Universidade Federal Rural do Semiárido – UFERSA, de acordo com a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária-EMBRAPA (1997).pH: Potencial hidrogeniônico; CTC: Capacidade de troca catiônica; M.O: Matéria-orgânica.

O tempo de equilíbrio para os processos de sorção e dessorção do ametryn nos solos foi determinado pelo método de *batch equilibrium* de acordo com o proposto pela OECD (2000). Para o ensaio de equilíbrio de sorção foi preparada uma solução 10 mg L⁻¹, obtida a partir de uma solução-estoque de 1.000 mg L⁻¹, preparada em solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹. Em seguida 10,0 mL desta solução foram adicionados em tubos que continham 2,00 g de solo. Estes foram colocados sob agitação constante em 8 tempos diferentes (0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 12; 16; 24 horas) em temperatura ambiente. Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 3500 rpm por sete minutos. Parte do sobrenadante foi filtrado em filtro Milipore com membrana PTFE de 0,22 µm, para posterior análise por cromatografia líquida de ultra eficiência (CLUE)

Para avaliar a sorção do ametryn nos solos, foram preparadas soluções de trabalho a partir da solução-estoque nas concentrações de 0,5; 1; 2; 4; 8; 16; 24 e 32 mg L⁻¹ do herbicida em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹. A partir destas soluções foram adicionados 10,0 mL em tubos de polipropileno contendo 2,00 g de solo. Em seguida, esses tubos foram colocados sob agitação à temperatura ambiente, durante 4 horas anteriormente determinada. Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 3500 rpm por sete minutos. O sobrenadante foi retirado e filtrado em filtro Milipore de 0,22 µm, para posterior análise cromatográfica.

Os ensaios de dessorção foram realizados a partir da adição de 10 mL da solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ isenta de herbicida nos tubos que continham 16,0 mg L⁻¹ antes do ensaio de sorção de ametryn. Posteriormente, os tubos foram submetidos a agitação constante. O experimento foi repetido por três vezes em tempos diferentes 12, 24 e 36 horas. Em cada tempo o sobrenadante era centrifugado e filtrado com filtros de 0,22 µm diretamente em *vials* de 1,5 mL e posteriormente foram submetidos a análise em CLUE.

A determinação quantitativa do ametryn foi feita em um sistema de cromatografia líquida de ultra eficiência acoplado a um espectrômetro de massa (modelo nexera X2 SPD-M30A). As condições cromatográficas para a análise foram fase móvel composta por água e acetonitrila na proporção de 30:70 (v/v), com fluxo de 0,3 mL min⁻¹, volume de injeção de 3 µL e comprimento de onda de 254 nm. O tempo de retenção do ametryn nessas condições foi de aproximadamente um minuto. A quantificação foi realizada pelo método de calibração externa. A identificação, pelo tempo de retenção, foi feita mediante comparação com o padrão analítico do ametryn.

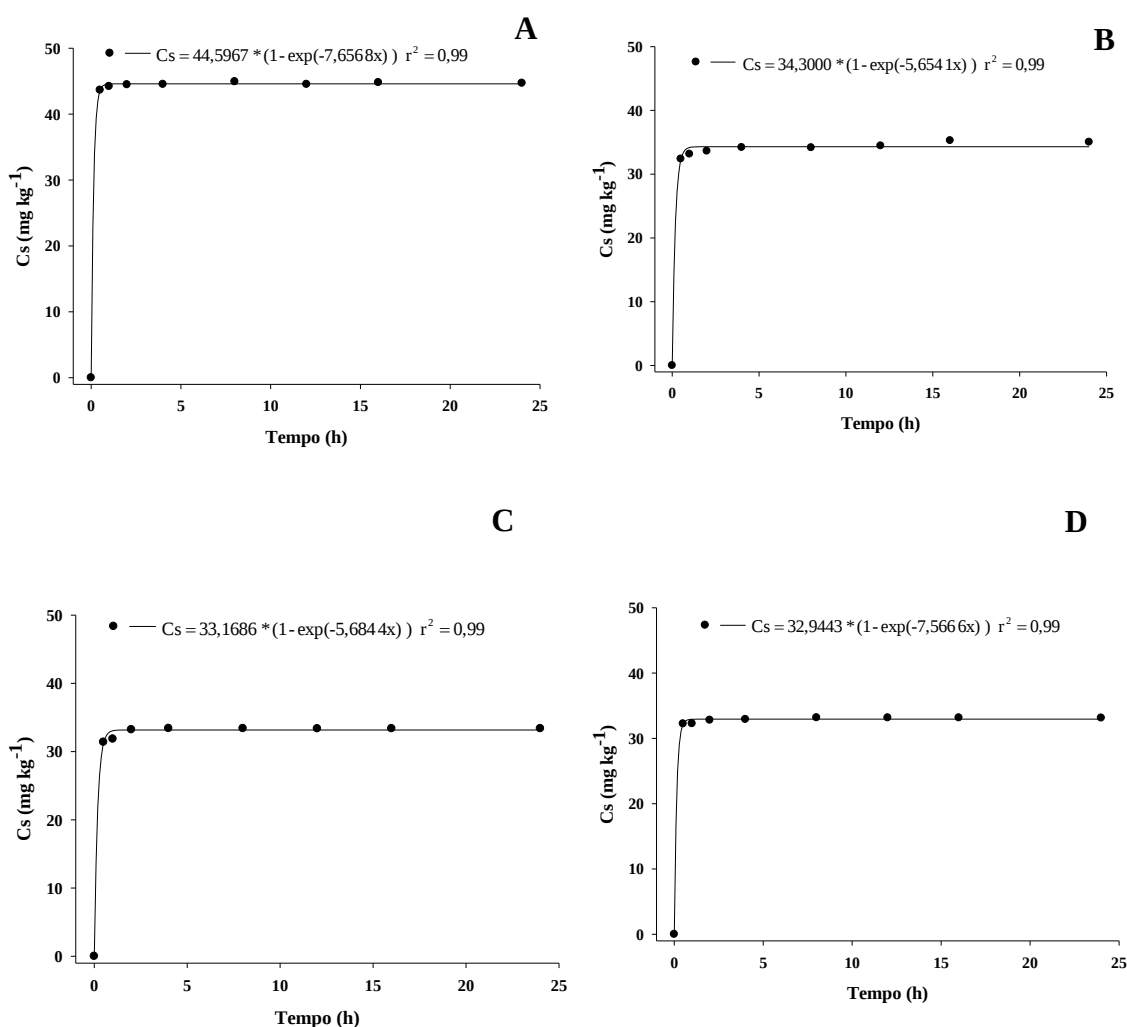
Em seguida, calculou-se a quantidade de herbicida sorvido ao solo (Cs) em mg kg⁻¹, por diferença entre a quantidade de solução-padrão inicialmente adicionada ao solo (Cp) em mg L⁻¹ e a quantidade encontrada na solução de equilíbrio (Ce) em mg L⁻¹. De posse dos valores de Ce e de Cs, ajustou-se equação de Freundlich ($C_s = K_f C_e^{1/n}$) para obtenção dos coeficientes de sorção, em que Kf e 1/n são constantes empíricas que representam a capacidade e intensidade de sorção, respectivamente. O cálculo da quantidade do ametryn dessorvido foi realizado pela diferença entre a concentração do herbicida no solo, antes das etapas de dessorção e a concentração na solução analisada após cada intervalo avaliado. Posteriormente, calculou-se a percentagem total de dessorção para cada intervalo de tempo (12, 24 e 36 horas).

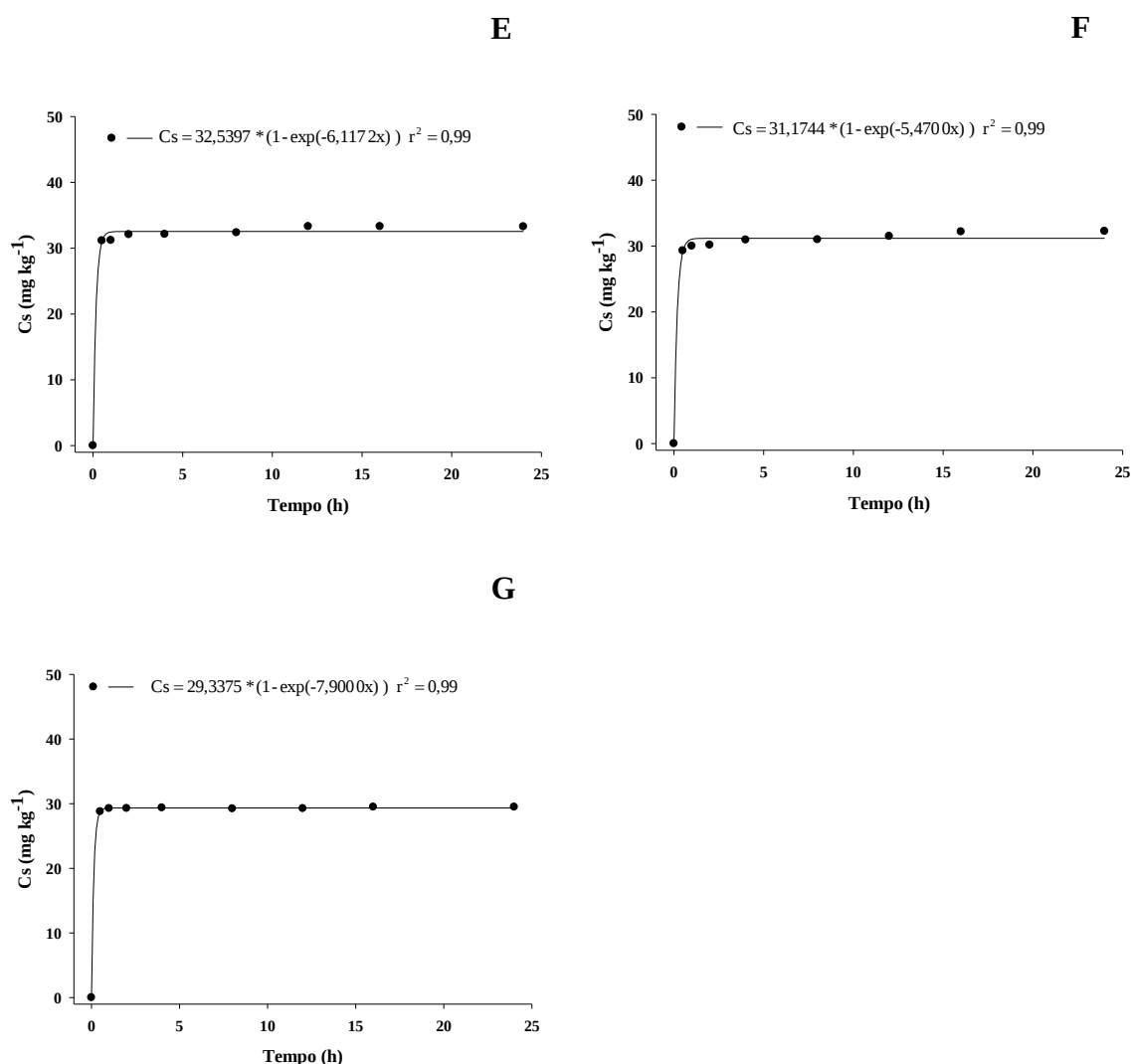
As análises foram realizadas com três repetições e em triplicata. A correlação de Pearson foi realizada entre as características físico-químicas dos solos avaliados e a constante Kf, pelo teste t a 1 e 5% de significância.

3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

O tempo necessário para atingir o equilíbrio de sorção do ametryn foi de meia hora para os sete solos (Figura 1). A partir desse tempo não houve mais variação da concentração do herbicida na solução sobrenadante. Entretanto, os solos foram mantidos por 4 horas para garantir que este equilíbrio tinha sido estabelecido.

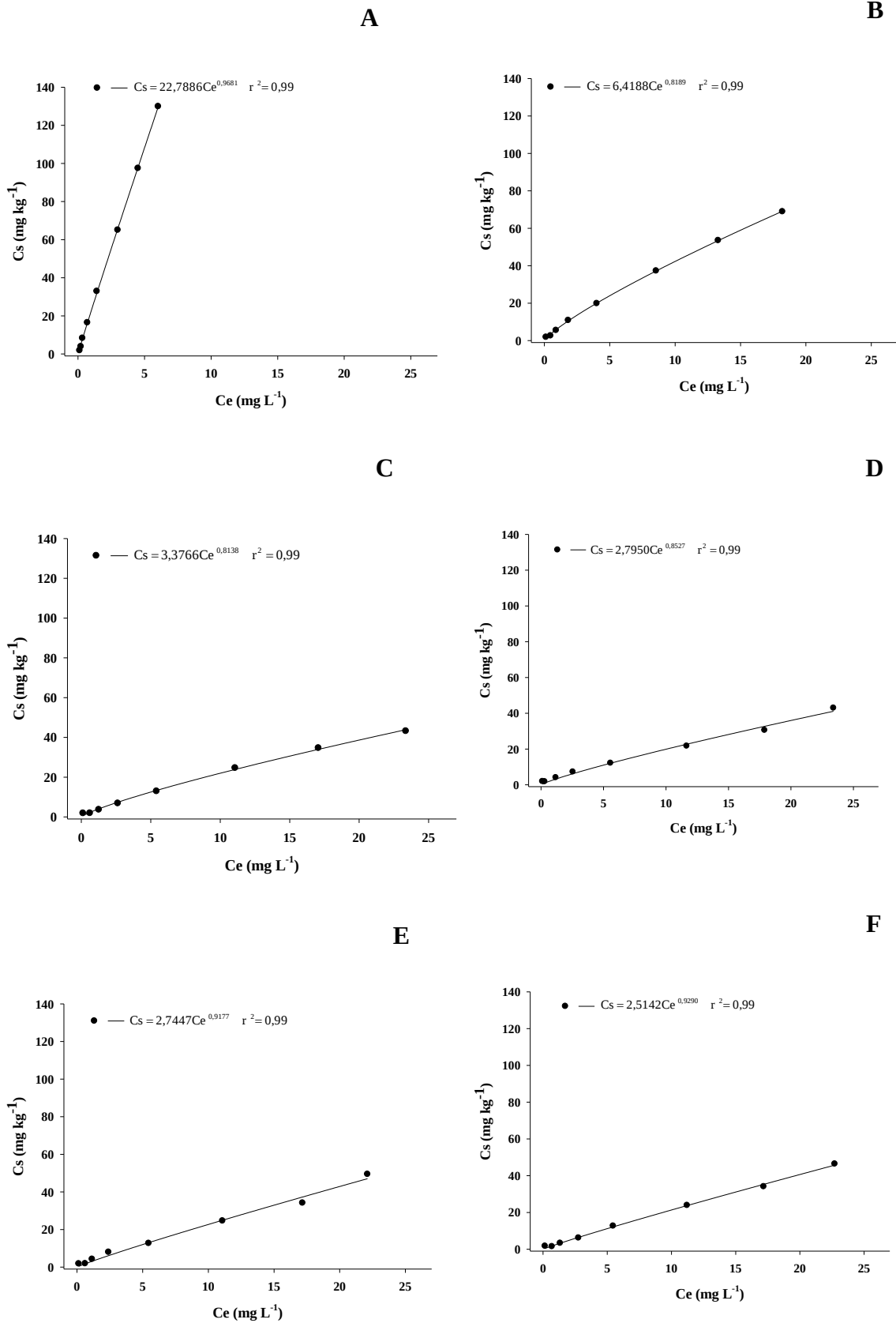
Figura 1 - Estimativas das curvas de cinética de sorção em função do tempo de agitação para o herbicida ametryn em diferentes solos: Gl (A), AV (B), LVA (C), LVDA (D), ECD (E), EF (F) e LADT (G).



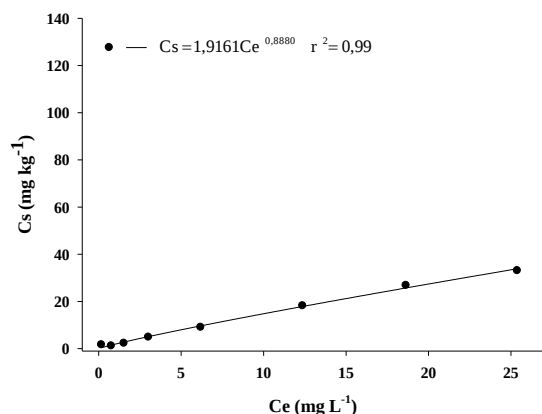


As estimativas das isotermas de Freundlich normalizadas da sorção de ametryn nos sete solos avaliados encontram-se na Figura 2. O modelo escolhido teve bom ajuste aos dados, com coeficientes de determinação das equações de 0,99. O parâmetro ajustado $1/n$ apresentou valores menores que 1, variando entre 0,8138 e 0,9681, o que caracteriza isotermas do tipo L, as quais possuem inclinação não linear e côncava em relação à abscissa, havendo diminuição da disponibilidade dos sítios de sorção quando a concentração da solução aumenta (FALONE & VIEIRA, 2004). Os resultados encontrados estão de acordo com os de outros estudos, que demonstraram a adequação da equação de Freundlich para descrever a sorção do ametryn nos solos (ANDRADE et al., 2010; SILVA et al., 2012).

Figura 2 - Estimativa das isotermas de sorção do ametryn em: Gl (A), AV (B), LVA (C), LVDA (D), ECD (E), EF (F) e LADT (G), em função da concentração em equilíbrio (C_e).



G



O Kf variou de 1,9161 a 22,7886 (Tabela 2). O menor valor de Kf foi encontrado para o LADT e pode ser explicado pelo baixo valor da matéria orgânica deste solo. Em geral, quanto mais alto o teor de matéria orgânica, maior será a sorção do herbicida e, com isso, menor o potencial de lixiviação (SILVA et al., 2012).

Tabela 2 - Estimativas dos coeficientes de sorção (Kf e 1/n) e coeficientes de determinação (R^2) das isotermas de sorção do ametryn em diferentes solos.

Solo	Coeficientes		
	Kf	1/n	R ²
GI	22,7886	0,9681	0,99
AV	6,4188	0,8189	0,99
LVA	3,3766	0,8138	0,99
LVDA	2,7950	0,8527	0,99
Es	2,7447	0,9177	0,99
EF	2,5142	0,9290	0,99
LADT	1,9161	0,880	0,99

O GI foi o solo com maior valor de Kf, devido maior valor de CTC e alto teor de matéria orgânica, favorecendo assim o processo de sorção (Tabela 2). O ametryn, por ter característica de herbicida base fraca e valor de pKa de 4,1, pode ter sua sorção influenciada pelo pH do solo (ANDRADE et al., 2010), sendo que, em solos com valores de pH maior que o pKa, existirá tendência do herbicida se encontrar no solo na forma aniônica, o que reduz sua sorção com os colóides do solo (ASSIS et al., 2011).

A correlação foi significativa entre o Kf e a capacidade de troca catiônica (CTC) e o teor de matéria orgânica (M.O), os solos com maiores coeficientes de sorção apresentam valores elevados de matéria orgânica. O pH e a areia se correlacionaram de forma negativa com o Kf, o que implica dizer que quanto menor o pH e a quantidade de areia do solo, maior será a sorção do ametryn aos solos.

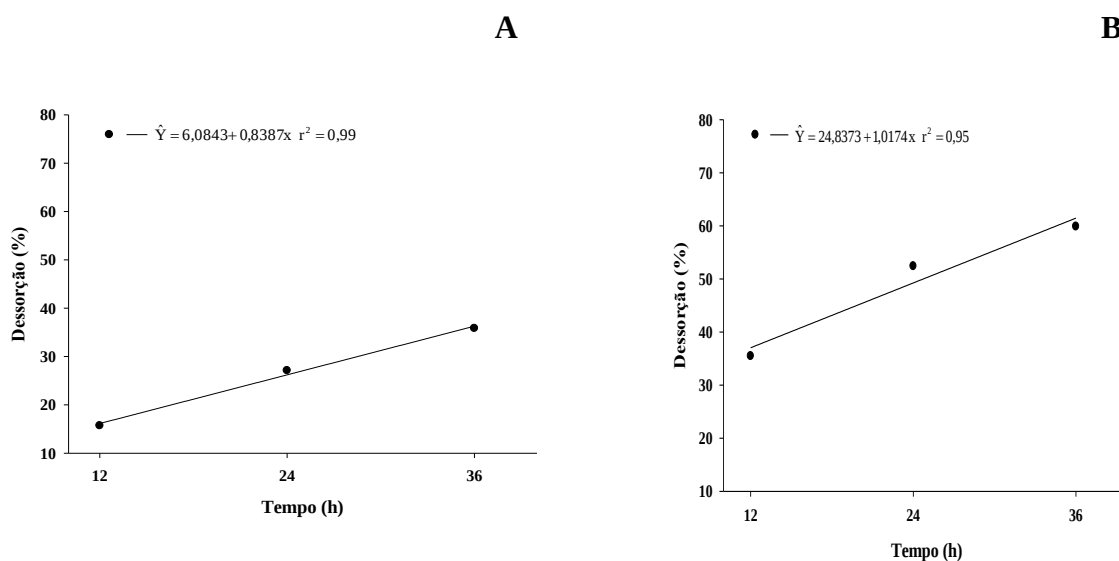
Tabela 3 - Correlações entre os atributos do solo e os valores de Kf.

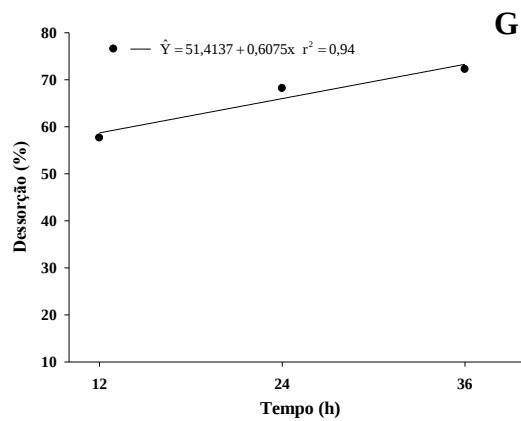
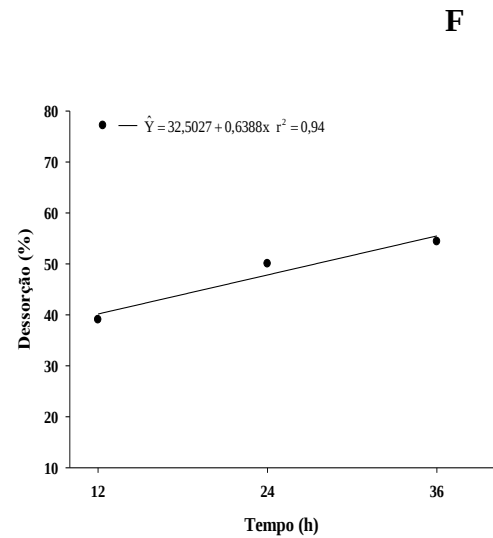
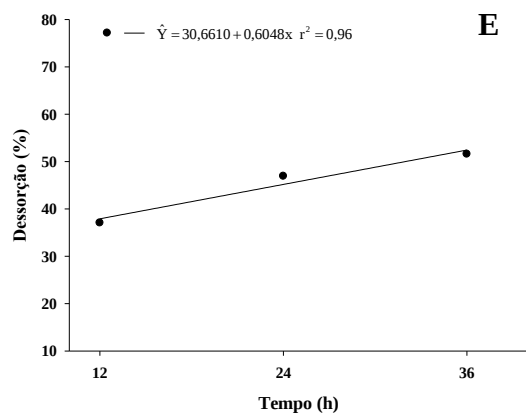
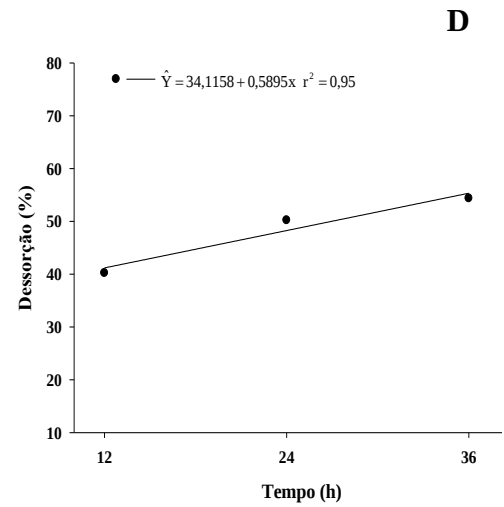
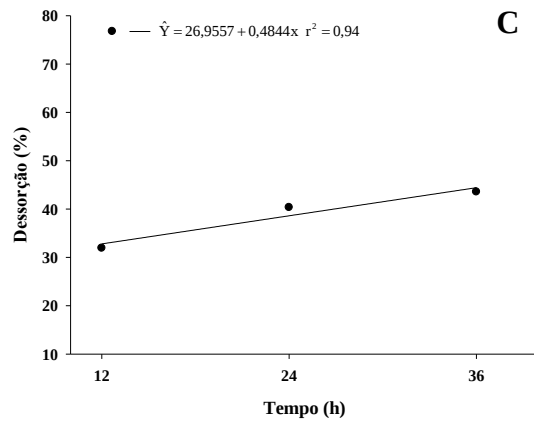
Características do solo	pH	CTC	M.O	Areia	Silte	Argila
Kf	-0,3682	0,8179*	0,7364*	-0,6416	0,4716	0,0488

*Significativo a 1 e 5% de probabilidade pelo teste t.

O percentual total de ametryn dessorvido, comporta-se de maneira contrária ao coeficiente de sorção (Kf), como verificado, os solos que apresentaram o maior número de moléculas retornando para a solução do solo, foram aqueles que tiveram os menores valores de Kf (Figura 3). A dessorção é uma característica importante no estudo da dinâmica de herbicidas no solo, pois este processo governa a volta das moléculas do herbicida anteriormente sorvidas para a solução do solo, tornando-as disponíveis.

Figura 3 - Porcentagem de dessorção, ao longo do tempo, do ametryn nos solos: GI (A), AV (B), LVA (C), LVDA (D), ECD (E), EF (F) e LADT (G).





O GL foi o solo com menor valor de dessorção, apresentando após 36 horas um valor correspondente a 35,8%. Este baixo índice de dessorção é justificada pelo alto teor de matéria

orgânica e pela alta capacidade de troca iônica deste solo. Resultado semelhante foi observado por Vivian et al. (2007), que estudando a sorção e dessorção do ametryn em seis solos brasileiros, concluiu que a matéria orgânica e a fração argila são atributos determinantes.

O maior grau de dessorção foi do solo LADT, acumulando depois de 36 horas um total de 72,2% de todo o herbicida anteriormente sorvido. Esta tendência dessorativa é resultado não só do baixo valor de K_f apresentado para este solo, mas também, do tipo de interação intermolecular que ocorre entre os sítios adsorventes do solo com as moléculas do herbicida (VIVIAN et al., 2007; ANDRADE et al., 2010).

A fixação das moléculas deste herbicida em solos com estes atributos, dificultam o seu retorno para a solução do solo, a ocorrência deste fenômeno, permite que o mesmo seja mais persistente, podendo causar injúrias as culturas subsequentes, ocasionando o fenômeno *carryover* (MANCUSO et al., 2010). Já os solos que apresentam altos percentuais de dessorção permite que o herbicida sofra lixiviação, elevando o risco de contaminação ambiental, principalmente pela poluição de águas superficiais e subterrâneas (MARTINI et al., 2012)

3.CONCLUSÃO

A sorção e a dessorção do ametryn é influenciada pelos atributos físico-químicos do solo. A sorção foi maior em solos com alto teor matéria orgânica e alta capacidade de troca iônica, enquanto que a dessorção foi inversamente proporcional à sorção.

4.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSIS, E.C.; SILVA, A.A.; BARBOSA, L.C.; QUEIROZ, M.E.L.R.; D'ANTONINO, L.; CRUZ, L.S. Sorption and desorption of picloram in soils under pastures in Brazil. **Planta daninha**, v. 29, n. 4, p. 893-899, 2011.

ANDRADE, S.R.B.; SILVA, A.A.; QUEIROS, M.E.L.R.; LIMA, C.F.; D'ANTONINO, L. Sorção e dessorção do ametryn em argissolo vermelho-amarelo e latossolo vermelho-amarelo com diferentes valores de pH. **Planta Daninha**, v. 28, n. 1, p. 177-184, 2010.

CCANCCAPA, A.; MASIÁ, A.; ORTEGA, N.A.; PICÓ, Y.; BARCELÓ, D. Pesticides in the ebro river basin: Occurrence and risk assessment. **Environmental Pollution**, v. 211, p. 414-424, 2016

DORETTO KM.; PERUCHI LM.; RATH S. Sorption and desorption of sulfadimethoxine, sulfaquinoxaline and sulfamethazine antimicrobials in Brazilian soils. **Science of the Total Environment**, v.406, n.14, p. 476-477, 2014.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). **Manual de métodos de análise de solos**. 2.ed. Rio de Janeiro: Embrapa, 1997. 212p.

FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 849-854, 2004.

MANCUSO, M.; NEGRISOLI, E.; PERIM, L. Efeito residual de herbicidas no solo (“Carryover”). **Revista Brasileira de Herbicidas**, v.10, p.151-164, 2011.

MARTINI, L. F. D.; CALDAS, S. S.; BOLZAN, C. M.; BUNDT, A. D. C.; PRIMEL, E. G.; AVILA, L. A. Risco de contaminação das águas de superfície e subterrâneas por agrotóxicos recomendados para a cultura do arroz irrigado. **Cienc. Rural**, v. 42, n. 10, p. 1715-1721, 2012

OECD – Organization for Economic Co-operation and Development. **Guidelines for testing of chemicals: adsorption-desorption using a batch equilibrium method**, 106. OECD, Paris, France, 2000. 44p.

RONCHI, C.P.; SERRANO, L.A.L.; SILVA, A.A.; GUIMARÃES, O.R. Manejo de plantas daninhas na cultura do tomateiro. **Planta daninha**, v. 28, n. 1, p. 215-228, 2010.

SILVA, L.O.C.; SILVA, A.A.; D’ANTONINO, L.; QUEIROZ, M.E.L.R.; LIMA, C.F.; FREITAS, F.C.L. Sorção e dessorção do ametryn em Latossolos brasileiros. **Planta daninha**, v. 30, n. 3, p. 633-640, 2012.

SINDAG – **Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola**.

Disponível em: http://www.sindag.com.br/conexao/anteriores/conexao_n22.pdf, acessado em 03 de maio de 2016.

TAHIR, M.; HASSAN, A.U.; MAQBOOL, S.; BARBER, B.; KOSKINEN, W.C.; PENG, X.; MULLA, D.J. Sorption and Leaching Potential of Isoproturon and Atrazine in Low Organic Carbon Soil of Pakistan Under a Wheat-Maize Rotation. **Pedosphere**, v. 26, n.5, p. 687-698, 2016.

VIVIAN, R.; GUIMARÃES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; SILVA, A. A.; REIS, M. R.; SANTOS, J. B. Adsorção e dessorção de trifloxysulfuron-sodium e ametryn em solos brasileiros. **Planta daninha**, v. 25, n. 1, p.97-109, 2007.

WANG, C.; JI, S.; WU, Q. Determination of triazine herbicides in environmental samples by dispersive microextraction coupled with high performance liquid chromatography. **Journal of Chromatographic Science**, v. 49, p. 689–694, 2011.

**6.CAPÍTULO II - SELEÇÃO DE ESPÉCIES VEGETAIS PARA
REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM AMETRYN**

CAPÍTULO II - SELEÇÃO DE ESPÉCIES VEGETAIS PARA REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM AMETRYN

RESUMO

Herbicidas com longo período residual no solo podem causar uma série de impactos negativos ao ambiente, como a contaminação de lençóis freáticos e intoxicações nos cultivos sucessivos. O uso de plantas pode auxiliar no processo de remediação dos solos contaminados, sendo que a tolerância ao herbicida é fator essencial para a espécie utilizada. Dois experimentos foram realizados para avaliar a tolerância de diferentes espécies ao ametryn, visando sua utilização em programas de fitorremediação de solos contaminados por este herbicida. No primeiro experimento foi analisado a tolerância de vinte e sete espécies a metade da dose recomendada do herbicida ($1.000 \text{ g i.a ha}^{-1}$). No segundo experimento, as selecionadas foram submetidas a três doses diferentes (0, 1000 e 2000 g i.a ha^{-1}) do herbicida. O ametryn causou a morte de quinze espécies vegetais testadas. Menores níveis de fitotoxicidade foram constatadas para *Cajanus cajan*, *Brachiaria decumbens* e *Canavalia ensioformis*, sendo estas espécies selecionadas para o segundo experimento. *C. cajan* e *B. decumbens* toleraram o ametryn, independente da dose utilizada, enquanto que a *Canavalia ensioformis*, foi tolerante somente até a dose de 1000 g i. a. ha^{-1} . Estas três espécies têm potencial para uso em programas de fitorremediação de solos contaminados com o ametryn.

Palavras-chaves: Persistência. Fitorremediação. Carryover. Contaminação ambiental.

ABSTRACT

Herbicides with a long residual period in the soil can cause a series of negative impacts to the environment, such as groundwater contamination and poisoning in successive crops. The use of plants can aid in the remediation process of contaminated soils, and tolerance to the herbicide is an essential factor for the species used. Two experiments were made to evaluate the tolerance of different species to ametryn, to use in phytoremediation programs of soil contaminated by this herbicide. In the first experiment a tolerance of twenty seven species was analyzed at half the recommended dose of the herbicide ($1.000 \text{ g i.a ha}^{-1}$). In the second experiment, the selected ones were submitted to three different doses (0, 1000 e 2000 g i.a ha^{-1}) of the herbicide. The ametryn caused the death of fifteen tested plant species. Lower levels of phytotoxicity were observed for *Cajanus cajan*, *Brachiaria decumbens* and *Canavalia ensioformis*, being these species selected for the second experiment. *C. cajan* and *B. decumbens* tolerated ametryn, regardless of the dose used, whereas *Canavalia ensioformis* was tolerant only up to the dose of 1000 (g i. a. ha^{-1}). These three species have potential for use in phytoremediation programs of soils contaminated with ametryn.

Keywords: Persistence. Phytoremediation. Carryover. Environmental contamination.

1.INTRODUÇÃO

A presença de plantas daninhas nos cultivos agrícolas pode interferir no processo produtivo por competir pelos recursos de crescimento ou pela liberação de substâncias alelopáticas, podendo ainda atuar como hospedeiras de pragas, doenças e interferir nas práticas de colheita (ALVINO et al., 2011). Desta maneira, faz-se necessário o controle destas plantas para minimizar as perdas na produção, sendo que um dos métodos de controle mais utilizado tem sido a aplicação de herbicidas (HANSON et al., 2017). A utilização destes é uma importante ferramenta para a obtenção de alta produtividade nas áreas de cultivo, principalmente de grandes áreas, sendo uma prática bastante difundida em todo o Brasil (INOUE et al., 2011).

Entretanto o uso excessivo e incorreto dos herbicidas pode ocasionar inúmeros problemas, como a contaminação de recursos hídricos e do solo (MOURA et al., 2008). Além destes problemas, alguns herbicidas, que possuem longo período residual no solo, podem causar intoxicações em culturas subsequentes, dando origem ao fenômeno conhecido como *carryover* (ALONSO et al., 2013). Este fenômeno tem sido responsável pela redução de produtividade em diversas culturas agrícolas, como feijão verde, soja, cebola e cenoura (LENCHNER et al., 2011; RIDDLE et al., 2012; ROBINSON et al., 2017).

Um dos herbicidas responsáveis por promover o *carryover* é o ametryn (2-etilamino-4-isopropilamino-6-metiltio-1, 3, 5- Triazina), que pertence ao grupo químico das triazinas amplamente utilizado em pré e pós-emergência para o controle de plantas daninhas nos cultivos de cana-de-açúcar, banana, café e citros (CHEN et al., 2015). Apresenta massa molecular de 227,3; ponto de fusão entre 84 – 85°C; solubilidade em água de 200 mg L⁻¹; pka: 4,1; kow: 427 e Koc médio de 300 mg g⁻¹ de solo (SILVA et al., 2007). Segundo a Agência de Proteção Ambiental (EPA) é classificado na classe de toxicidade III, sendo medianamente tóxico para os mamíferos e o ambiente (CHEN, et al., 2015), seus resíduos quando presentes no solo apresentam um grande potencial de lixiviação, contaminando o solo e os corpos hídricos (JACOMINI et al., 2009).

Uma alternativa para diminuir os problemas, ocasionados por esses compostos no ambiente, é o emprego de tecnologias que visem sua remoção, promovendo sua descontaminação e o desenvolvimento sustentável (GRILLO et al., 2011). Dentre as tecnologias emergentes, de baixa custo e ambientalmente correta, destaca-se a fitorremediação, que consiste na utilização de plantas com o intuito de remediar o solo e/ou água contaminados por compostos orgânicos e inorgânicos. No entanto, para se identificar espécies remediadoras

é necessário realizar uma seleção baseada na tolerância destas ao contaminante e posteriormente, comprovar se elas efetivamente diminuem a concentração destes ou apenas o toleram (PIRES et al.,2006).

Com base no exposto, o presente trabalho teve como objetivo selecionar espécies vegetais tolerantes com potencial de uso em programas de remediação de solo contaminado com ametryn.

2.MATERIAL E MÉTODOS

Dois experimentos foram realizados em casa de vegetação pertencente a Universidade Federal Rural do Semiárido – UFERSA, localizada no município de Mossoró/RN. O primeiro consistiu na seleção das espécies vegetais tolerantes, e o segundo na avaliação da tolerância máxima das espécies selecionadas. O delineamento experimental dos experimentos foi o inteiramente casualizado, com três repetições.

2.1 Seleção de espécies tolerantes ao ametryn

Os tratamentos foram arranjos em esquema fatorial 2x27, com o primeiro fator correspondente a aplicação ou não do ametryn em pré-emergência e o segundo pelas espécies vegetais avaliadas: *Cajanus cajan*, *Leucaena leucocephala*, *Vicia villosa*, *Crotalaria juncea*, *Brachiaria decumbens*, *Canavalia ensiformis*, *Crotalaria ochroleuca*, *Fagopyrum tataricum*, *Mimosa caesalpiniaefolia*, *Arachis pintoii*, *Crambe abyssinica*, *Vicia sativa*, *Brachiaria ruziziensis*, *Lupinus albus*, *Crotalaria spectabilis*, *Brachiaria brizantha*, *Pennisetum glaucum*, *Crotalaria breviflora*, *Glycine max*, *Calopogonium mucunoides*, *Zea mays*, *Mucuna pruriens*, *Vigna unguiculata*, *Phaseolus vulgaris*, *Sesamum indicum*, *Gossypium hirsutum* e *Helianthus annuus*.

As espécies foram cultivadas em vasos plásticos com capacidade volumétrica de 6 dm³, contendo solo sem histórico de aplicação de herbicidas (Tabela 1) e adubado com 37,5, 8,83 e 37,5 g m³ de N, P₂O₅ e K₂O, respectivamente. Após o preenchimento dos vasos com o solo, foi realizada a semeadura das espécies e aplicada a dose de 1000 g i.a.ha⁻¹, correspondente a 50% da dose comercial recomendada. A aplicação foi realizada com o auxílio de pulverizador costal pressurizado com gás carbônico (CO₂), composto de barra com duas pontas de pulverização em leque 110.03, espaçadas de 0,50 m, com volume de aplicação de 200 L ha⁻¹.

Tabela 1 - Caracterização granulométrica e físico-química do solo utilizado no experimento.

Análise Granulométrica (dag kg ⁻¹)											
Areia		Silte		Argila		Classificação Textural					
0,57		0,10		0,33		Franco argilo-arenoso					
Análise Química											
pH	Na ⁺	P	K ⁺	Ca ⁺	Mg ²⁺	Al ⁺³	SB	t	m	V	M.O
(H ₂ O)	mg dm ⁻³			Cmolc. dm ⁻³						%	dag kg ⁻¹
7,20	49,3	2,2	434,6	11,30	2,10	0,00	14,73	14,73	0	100	0,81

Análises realizadas no Laboratório de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas da Universidade Federal Rural do Semiárido – UFERSA, de acordo com a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária-EMBRAPA (1997). SB: soma de bases; t: capacidade de troca catiônica; V: saturação por bases; M.O: Matéria orgânica.

A tolerância das espécies ao herbicida ametryn foi verificada por meio da visualização da intoxicação das plantas nas partes aéreas, atribuindo-lhe valores que variavam de 0 a 100% de acordo com os sintomas visualizados, onde 0 era ausência de qualquer sintoma observado e 100% caracterizava a morte da espécie (SBCPD, 1995). As avaliações foram feitas aos 14, 28 e 35 dias após a emergência das plantas.

Aos 35 dias após a emergência as plantas foram colhidas e submetidas a determinação da altura, área foliar e matéria seca. A área foliar foi determinada de acordo com o método proposto por Souza et al (2012). Já para a determinação da matéria seca das espécies, foi colhido todo o material vegetal, separando raiz e parte aérea e posteriormente foram submetidos a desidratação em estufa de circulação forçada de ar a 70 ± 2°C, até atingir a massa constante seca. As medidas foram dadas através do peso seco de cada parte em uma balança de precisão (ASSIS et al., 2010).

2.2 Tolerância máxima das espécies selecionadas ao ametryn

A partir dos resultados obtidos no primeiro experimento, as espécies selecionadas para avaliação da capacidade remediadora foram *Cajanus cajan*, *Canavalia ensiformis* e *Brachiaria decumbens*. Esta etapa experimental foi realizada com delineamento inteiramente casualizado, com 3 repetições e os tratamentos foram arranjos em esquema fatorial 3x3, com o primeiro fator correspondente as espécies selecionadas e o segundo as doses do herbicida (0, 1000 e 2000 g i.a.ha⁻¹).

As espécies selecionadas foram semeadas em vasos plásticos contendo solo sem histórico de aplicação de herbicida com capacidade volumétrica de 6,5 dm³ e após a semeadura das espécies, o ametryn foi aplicado doses correspondentes aos tratamentos. As espécies foram cultivadas durante 50 dias e as avaliações de fitotoxicidade foram realizadas aos 14, 28, 35 e

50 dias após a emergência. Ao término das avaliações de fitotoxicidade, foi determinada a altura das plantas, área foliar realizada de acordo com a metodologia proposta por Souza et al (2012) e matéria seca da parte aérea conforme o método descrito por Assis et al (2010).

Todos os dados obtidos no experimento foram submetidos à análise de variância pelo teste F e as médias, quando significativas, comparadas pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade de erro.

3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Seleção de espécies tolerantes aos herbicidas

As espécies vegetais apresentaram diferentes níveis de tolerância ao ametryn, sendo que aos 14 dias após a emergência o herbicida já havia causado a morte de *Crotalaria juncea*, *Crotalaria ochroleuca*, *Fagopyrum tataricum*, *Mimosa caesalpiniaefolia*, *Crotalaria spectabilis*, *Pennisetum glaucum*, *Calopogonium mucunoides*, *Mucuna pruriens*, *Vigna unguiculata*, *Phaseolus vulgaris*, *Sesamum indicum* e *Gossypium hirsutum* (Tabela 2). As elevadas notas de intoxicação foram decorrentes dos sintomas apresentados, evidenciando a ação do herbicida ametryn sobre as espécies, através de danos ao processo fotossintético por meio da inibição do fluxo de elétrons no fotossistema II (POWLES e YU, 2010).

Tabela 2 - Médias de fitointoxicações promovida pela metade da dose comercial de ametryn nas espécies vegetais após 14, 28 e 35 dias de emergência.

Espécies	14 dias	28 dias	35 dias
<i>Cajanus cajan</i>	40,0b	46,6b	46,6c
<i>Leucaena leucocephala</i>	70,0a	100,0a	100,0a
<i>Vicia villosa</i> Roth	36,7b	63,3b	70,0b
<i>Crotalaria juncea</i>	100,0a	100,0a	100,0a
<i>Brachiaria decumbens</i>	0,0c	3,3c	15,0c
<i>Canavalia ensiformis</i>	40,0b	43,3b	46,6c
<i>Crotalaria ochroleuca</i>	100,0a	100,0a	100,0a
<i>Fagopyrum tataricum</i>	100,0a	100,0a	100,0a
<i>Mimosa caesalpiniaefolia</i>	100,0a	100,0a	100,0a
<i>Arachis pintoi</i>	36,6b	66,6b	100,0a
<i>Crambe abyssinica</i>	71,6a	80,0b	80,0a
<i>Vicia sativa</i>	50,0b	100,0a	80,0a
<i>Brachiaria ruziziensis</i>	46,6b	50,0b	70,0b
<i>Lupinus albus</i>	0,00c	0,00c	86,6a
<i>Crotalaria spectabilis</i>	100,0a	100,0a	100,0a

<i>Brachiaria brizantha</i>	66,6a	66,6b	66,6b
<i>Pennisetum glaucum</i>	100,0a	100,0a	100,0a
<i>Crotalaria breviflora</i>	73,3a	73,3b	73,3b
<i>Glycine max</i>	33,3b	66,6b	100,0a
<i>Calopogonium mucunoides</i>	100,0a	100,0	100,0a
<i>Zea mays</i>	41,6b	68,3b	71,5b
<i>Mucuna pruriens</i>	100,0a	100,0a	100,0a
<i>Vigna unguiculata</i>	100,0a	100,0a	100,0a
<i>Phaseolus vulgaris</i>	100,0a	100,0a	100,0a
<i>Helianthus annuus</i>	73,3a	75,0b	75,0b
<i>Sesamum indicum</i>	100,0a	100,0a	100,0a
<i>Gossypium hirsutum</i>	100,0a	100,0a	100,0a
CV (%)	44,32	45,37	33,84

*Médias seguidas de mesma letra minúscula nas espécies não apresentam diferença estatística de acordo com o teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade de erro. CV: Coeficiente de variação.

As espécies *Cajanus cajan*, *Vicia villosa*, *Canavalia ensiformis*, *Arachis pintoi*, *Brachiaria ruziziensis* e *Glycine max* apresentaram sintomas de intoxicação aos 14 dias após a aplicação, caracterizado por cloroses internerval e nas bordas das folhas que progrediam para necrose (Tabela 1). As notas de intoxicação dessas espécies não diferiram estatisticamente. As espécies *Brachiaria decumbens* e *Lupinus albus* não tinham sintomas de intoxicação na primeira avaliação. Todavia, nas avaliações realizadas aos 28 e 35 dias foram constatados fitotoxicidade do herbicida nestas espécies, sendo que os menores valores que ocorreram na avaliação final foram para *Cajanus cajan*, *Brachiaria decumbens* e *Canavalia ensiformis*, estatisticamente iguais.

A matéria seca da parte aérea (MSPA) das plantas que sobreviveram a aplicação do herbicida foi reduzida pela ação do ametryn, com exceção da espécie *Canavalia ensiformis* (Tabela 3). A redução MSPA variou de 20 até 80% para *Vicia villosa* e *Crotalaria breviflora*, respectivamente, não diferindo estatisticamente

A matéria seca da raiz (MSR) das plantas também foi afetada pelo herbicida, com redução de 95% das espécies *Vicia villosa* e *Vicia sativa* (Tabela 3). As espécies que exibiram os maiores valores de MSR foram *Zea mays* e *Brachiaria decumbens*. O valor de MSR da *Brachiaria decumbens* pode está diretamente relacionado com a sua sobrevivência ao herbicida, visto que a qualidade do sistema radicular influencia diretamente na sobrevivência das espécies e qualquer tipo de desequilíbrio neste tecido pode reduzir catastroficamente a sobrevivência das espécies (LIMA et al., 2008).

A matéria seca total (MST) também foi afetada em decorrência das alterações promovidas na MSPA e MSR pela aplicação do herbicida, de modo que a maioria das espécies apresentaram redução da variável como nas espécies *Brachiaria decumbens*, *Brachiaria*

ruziziensis, *Brachiaria brizantha*, *Helianthus annuus* e *Zea mays*, tal redução foi estatisticamente significativa. A redução da biomassa seca das espécies sobre efeito ametryn pode estar diretamente relacionada com a inibição ou redução da fotossíntese ocasionado pelo herbicida (PIRES et al., 2008).

Tabela 3 - Matéria seca da parte aérea (MSPA), massa seca de raiz (MSR) e matéria seca total (MST) de espécies vegetais submetidas à aplicação metade da dose comercial de ametryn e suas respectivas testemunhas.

Espécies	Dose Ametryn (g i.a.ha ⁻¹)					
	0	1000	0	1000	0	1000
	MSPA (g)		MSR (g)		MST (g)	
<i>Cajanus cajan</i>	0,63a	0,24a	0,62a	0,25b	1,25a	0,49a
<i>Vicia villosa Roth</i>	0,05a	0,04a	0,48a	0,02a	0,53a	0,06a
<i>Brachiaria decumbens</i>	0,75a	0,35a	5,60a	2,03b	6,35a	2,38b
<i>Canavalia ensiformis</i>	1,84b	2,90a	1,25a	0,80a	3,09a	3,70a
<i>Crambe abyssinica</i>	1,27a	0,59a	1,40a	0,53a	1,67a	1,12a
<i>Vicia sativa</i>	0,17a	0,33a	0,21a	0,01a	0,38a	0,34a
<i>Brachiaria ruziziensis</i>	1,22a	0,39a	1,33a	0,23b	1,55a	0,62b
<i>Lupinus albus</i>	0,26 a	0,08a	0,25a	0,03a	0,51a	0,11a
<i>Brachiaria brizantha</i>	0,80a	0,20a	1,72a	0,28b	2,52a	0,48b
<i>Crotalaria breviflora</i>	0,21a	0,04a	0,29a	0,32	0,50a	0,36a
<i>Zea mays</i>	2,30a	1,13a	16,76a	2,50b	19,06a	3,63b
<i>Helianthus annuus</i>	1,64a	0,76a	5,03a	0,80b	6,67a	1,56b
CV (%)	26,55		40,39		40,68	

*Médias seguidas de mesma letra minúscula nas colunas não apresentam diferença estatística de acordo com o teste de teste t-Student (LSD) a 5% de probabilidade de erro. CV: Coeficiente de variação.

A altura das plantas avaliadas foi reduzida pela ação do herbicida, com exceção de *Crambe abyssinica* que teve um aumento de 42% (Tabela 4). A redução da altura das plantas variou de 4,9 até 75% para *Brachiaria ruziziensis* e *Helianthus annuus*, respectivamente. A área foliar das espécies submetidas ao ametryn também foi alterada, provocando reduções de 1,5 até 85% para *Crambe abyssinica* e *Cajanus cajan*, respectivamente.

Estudos que envolvem o desenvolvimento das plantas requerem mensuração da área foliar visto que este parâmetro é fundamental para a compreensão da fotossíntese, interceptação de luz e potencial produtivo (ASSIS et al., 2015). Assim sendo, as reduções provocadas pelo herbicida ametryn na área foliar das plantas pode estar relacionada com a capacidade que este tem em interromper a fotossíntese.

Tabela 4 - Altura e área foliar (AF) das espécies vegetais submetidas a aplicação do herbicida ametryn e suas respectivas testemunhas.

Espécies	Dose Ametryn (g i.a. ha ⁻¹)			
	0	1000	0	1000
	Altura (cm)		AF (cm ²)	
<i>Cajanus cajan</i>	17,40a	10,5a	12,93a	1,93a
<i>Vicia villosa</i>	12,73a	9,23a	0,13a	0,04a
<i>Brachiaria decumbens</i>	20,66a	7,31a	20,66a	11,86a
<i>Canavalia ensiformis</i>	18,66a	14,56a	24,50a	21,16 a
<i>Crambe abyssinica</i>	3,3a	5,70a	10,46a	10,30a
<i>Vicia sativa</i>	8,56a	5,33a	0,12a	0,02a
<i>Brachiaria ruziziensis</i>	10,16a	9,66a	18,63a	10,80a
<i>Lupinus albus</i>	7,46a	6,10a	9,23a	3,02a
<i>Brachiaria brizantha</i>	16,90a	5,06b	9,53a	8,70a
<i>Crotalaria breviflora</i>	9,0a	6,50a	3,12a	0,90a
<i>Zea mays</i>	30,06a	20,40a	81,0a	36,13b
<i>Helianthus annuus</i>	35,16a	8,50b	51,33a	19,5b
CV(%)	34,76		55,62	

*Médias seguidas de mesma letra minúscula nas colunas não apresentam diferença estatística de acordo com o teste de teste t-Student (LSD) a 5% de probabilidade de erro. CV: Coeficiente de variação.

3.2 Tolerância máxima das espécies selecionadas ao ametryn

O aumento da dose do ametryn causou maior intoxicação de *Canavalia ensiformis* (Tabela 5). A maior dose do ametryn causou a morte desta logo nos primeiros 14 dias após a emergência, enquanto que a metade da dose comercial causou intoxicação de 38,33%.

Tabela 5 - Médias de fitointoxicação promovida pela metade da dose comercial (1000 g i.a ha⁻¹) e a dose comercial (2000 g i.a ha⁻¹) de ametryn em *Cajanus Cajan*, *Canavalia ensioformis* e *Brachiaria decumbens* aos 14, 28, 35 e 50 dias depois da emergência das espécies.

Espécies	Dose Ametryn (g i.a. ha ⁻¹)							
	1000	2000	1000	2000	1000	2000	1000	2000
	14 dias		28 dias		35 dias		50 dias	
<i>Cajanus cajan</i>	31,66a	38,33b	40,0a	40,0b	26,66a	28,33b	26,66b	26,66b
<i>Canavalia ensiformis</i>	38,33a	100,0a	50,0a	100,0a	38,33a	100,0a	38,33a	100,0a
<i>Brachiaria decumbens</i>	5,0b	6,66c	10,0b	10,0c	10,0b	10,0c	10,0c	10,0c
CV (%)	16,02		18,57		6,42		6,42	

*Médias seguidas de mesma letra minúscula nas colunas não apresentam diferença estatística de acordo com o teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade de erro. CV: Coeficiente de Variação.

Brachiaria decumbens foi a espécie mais tolerante ao herbicida, com intoxicação apenas de 10%, seguido de *Cajanus cajan* (Tabela 5). Esses resultados são bastante importantes, pois em programas de fitorremediação é ideal que as espécies utilizadas apresentem algum interesse agrônomo, e *Brachiaria decumbens* é uma das espécies que apresenta alto potencial de produção forrageira e alta adaptabilidade a solos ácidos e com baixa fertilidade (MONTEIRO et al., 2016). Já *Cajanus cajan* e *Canavalia ensiformis* são adubos verdes, produtoras de elevada biomassa e protetoras da cobertura do solo (POEPLAU & DON, 2015). Além disso, promovem a fixação de nitrogênio por se tratarem de espécies leguminosas.

Os sintomas de plantas submetidas aos herbicidas que interferem no fotossistema II iniciam com cloroses internervais e progridem para uma necrose (MARCHI et al., 2008). Na Figura 1 pode-se ver os sintomas provocados pelo ametryn aos 50 dias após a emergência das espécies, onde pode-se notar que metade da dose recomendada não provocou intoxicações severas, mas já a dose completa foi responsável por promover a morte de *Canavalia ensiformis*.

Figura 1 - Sintomas de fitointoxicações em *Cajanus cajan* (A), *Canavalia ensiformis* (B) e *Brachiaria decumbens* provocados pela aplicação de diferentes doses do herbicida ametryn. Espécies vegetais a esquerda de cada foto corresponde a testemunha seguida das plantas submetidas ao herbicida nas doses de 1000 g i.a ha⁻¹ e 2000 g i.a ha⁻¹ respectivamente.



A altura das plantas e a área foliar de *Cajanus cajan* e *Brachiaria decumbens* não foram alteradas pela aplicação do herbicida, independente da dose (Tabela 6). No entanto, a *Canavalia ensiformis* teve sua área foliar reduzida em 41,6% na dose de 1000 g i.a ha⁻¹. Esta redução pode ser explicada pela queda de folhas provocada pela ação do herbicida, principalmente nos estágios iniciais de desenvolvimento das espécies.

Tabela 6 - Matéria seca da parte aérea (MPSA), altura e área foliar de *Cajanus cajan*, *Canavalia ensiformis* e *Brachiaria decumbens* submetidas a aplicação da metade da dose comercial (1000 g i.a ha⁻¹) e a dose cheia (2000 g i.a ha⁻¹) do herbicida ametryn.

Espécies	Dose Ametryn (g i.a. ha ⁻¹)								
	0	1000	2000	0	1000	2000	0	1000	2000
	MPSA (g)			Altura (cm)			Área foliar (cm ²)		
<i>Cajanus cajan</i>	2,0a	2,23a	2,23a	26,66a	29,00a	25,03a	44,30a	41,87a	38,77a
<i>Canavalia ensiformis</i>	14,43a	10,27b	0,00c	42,80a	44,70a	0,00b	2745,0a	1603,1b	0,00c
<i>Brachiaria decumbens</i>	9,89a	7,59b	3,36c	48,96a	40,90a	36,10a	111,1a	94,47a	67,80a
CV (%)	9,12			12,87			18,15		

*Médias seguidas de mesma letra minúscula nas colunas não apresentam diferença estatística de acordo com o teste de teste t-Student (LSD) a 5% de probabilidade de erro.

Devido à enorme biodiversidade vegetal e ao clima, o Brasil apresenta um grande potencial para realização de pesquisas nesta área e muitos trabalhos vêm sendo realizados com o intuito de identificar espécies remediadoras de poluentes (MARQUES et al., 2011). Em estudo realizado por Braga et al. (2016) estes avaliaram a capacidade de *Brachiaria brizantha* para remediar solos contaminados com picloram em diferentes faixas de pH, os resultados obtidos mostraram que a espécie vegetal foi capaz de remediar solos contaminados com picloram e reduziu a lixiviação do composto. Já no estudo executado por Maladão et al. (2013) foi avaliado o potencial das espécies *Calopogonium mucunoides*, híbrido de sorgo, *Crotalaria breviflora*, *Crotalaria juncea*, *Canavalia ensiformis*, *Dolichos lablab*, *Stizolobium deeringianum* e *Stizolobium aterrimum* para fitorremediação de sulfentrazone. Eles utilizaram cinco doses (0, 200, 400, 800 e 1.600 g.ha⁻¹) e avaliaram a fitotoxicidade do herbicida, a altura de plantas e matéria seca da parte aérea e das raízes das espécies, os resultados mostraram que *D. lablab*, *C. ensiformis* e *C. juncea* foram tolerantes até a dose 400 g.ha⁻¹. Monquero et al (2013) avaliaram a tolerância de *Cajanus cajan*, *Canavalia ensiformis*, *Crotalaria juncea*, *C. breviflora*, *C. spectabilis*, *Mucuna deeringiana*, *Mucuna cinerea*, *Mucuna aterrima*, *Lupinus albus*, *Helianthus annuus*, *Pennisetum glaucum*, *Avena strigosa*, *Raphanus sativus* e *Calopogonium muconoides* a três doses de diclosulam (0, 0,035 e 0,070 kg i.a.ha⁻¹) e a capacidade dessas plantas para diminuir os sintomas de fitotoxicidade em *Helianthus annuus*. As espécies mais tolerantes foram: *C. cajan*, *C. ensiformis*, *M. cinerea* e *M. aterrima* foram

selecionadas como as mais tolerantes e a mais eficiente para remediação do diclosulam foi *C. cajan* por ser capaz de diminuir o efeito fitotóxico do herbicida em culturas sensíveis.

As espécies vegetais podem ser susceptíveis, tolerar ou remediar diferentes herbicidas e uma explicação para esse tipo de comportamento pode estar relacionado diretamente com o metabolismo de cada espécie, nas substâncias secretadas ou em algum fator genético. Assim, as espécies podem apresentar resultados semelhantes ou diferentes para o mesmo contaminante (SOARES, et al., 2013). Essa hipótese corrobora com os resultados obtidos nesta pesquisa e em outras já realizadas, a qual nos mostra a tolerância de *C. cajan* e *C. ensioformis* ao diclosulam e ao sulfentrazone, mas estas podem ser susceptíveis a outros tipos de herbicidas. Por isso, se faz necessário o estudo de seleção de espécies vegetais para os diferentes tipos de herbicida, visto que estas podem se comportarem de forma diferente ou semelhante frente a cada um.

4. CONCLUSÃO

O ametryn causa a morte de *Leucaena leucocephala*, *Crotalaria juncea*, *Crotalaria ochroleuca*, *Fagopyrum tataricum*, *Mimosa caesalpiniaefolia*, *Arachis pintoi*, *Crotalaria spectabilis*, *Pennisetum glaucum*, *Glycine max*, *Calopogonium mucunoides*, *Mucuna pruriens*, *Vigna unguiculata*, *Phaseolus vulgaris*, *Sesamum indicum* e *Gossypium hirsutum*.

Canavalia ensioformis é tolerante até a dose 1000 g i.a ha⁻¹ do ametryn e *Cajanus cajan* e *Brachiaria decumbens* são tolerantes ao ametryn até a dose 2000 g i.a ha⁻¹ e apresentam potencial para inclusão em programa de remediação deste herbicida.

5.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALONSO, D.G.; OLIVEIRA JÚNIOR, R.S.; CONSTANTIN, J. Potencial de carryover de herbicidas com atividade residual usados em manejo outonal. In: CONSTANTIN, J.; OLIVEIRA JÚNIOR, R.S.; OLIVEIRA NETO, A.M. (Ed.). **Buva**: Fundamentos e recomendações para manejo. Curitiba: Omnipax, 2013, cap.08, p.91-104.

ALVINO, C.A.; GRICIO, L.H.; SAMPAIO F.A.; GIROTTO, M.; FELIPE, A.L.S.; JUNIOR, C.E.I.; BUENO, C.E.M.S.; BOSQUÊ, G.G.; LIMA, F.C.C. Interferência e controle de plantas daninhas nas culturas agrícolas. **Revista Científica Eletrônica de Agronomia**, v.8, n.20, p.45-44, 2011.

ASSIS, J.P.; LINHARES, P.C.F.; SOUZA, R.P.; PEREIRA, M.F.S.; ALMEIDA, A.M.B. Estimação da área foliar da “jitirana” (*Merremia aegyptia* (L.) Urban), através de modelos de regressão para Mossoró – RN. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**. v.10, n.4, p. 75 – 81, 2015.

ASSIS, R.L.; PROCÓPIO, S.O.; CARMO, M.L.; PIRES, F.R.; CARNELUTTI FILHO, A.; BRAZ, G.B.P. Fitorremediação de solo contaminado com o herbicida picloram por plantas de capim pé de galinha gigante. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.14, n.11, p.1131–1135, 2010.

BRAGA, R.R.; DOS SANTOS, J.B.; ZANUNCIO, J.C.; BIBIANO, C.S.; FERREIRA, E.A.; OLIVEIRA, M.C.; VALADÃO, D.S.; SERRÃO, J.E. Effect of growing *Brachiria brizantha* on phytoremediation of picloram under different pH environments. **Ecological Engineering**, v.94, p.102-106, 2016.

CHEN, Y.; CHEN, Z.P.; JIN, J.W.; YU, R.Q. Quantitative determination of ametryn in river water using surface-enhanced Raman spectroscopy coupled with an advanced chemometric model. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v.142, n.3, p.166-171, 2015.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA–EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**, 2. ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212 p.

GRILLO, R.; PEREIRA, A.E.S.; MELOA, N.E.F.; PORTO, R.M.; FEITOSA, L.O.; TONELLO, P.S.; DIAS FILHO, N.L.; ROSA, A.H.; LIMA, R.; FRACETO, L.F. Controlled release system for ametryn using polymer microspheres: Preparation, characterization and release kinetics in water. **Journal of Hazardous Materials**, v.186, n.2, p. 1645 – 1651, 2011.

HANSON, B.D.; RONCORONI, J.; HEMBREE, K.J.; MOLINAR, R.; ELMORE, C.L. Weed Control in Orchards and Vineyards. **Encyclopedia of Applied Plant Sciences**, v.3, n. 2, p. 478-484, 2017.

INOUE, M.H.; SANTANA, C.T.C.; OLIVEIRA JR., R.S.; POSSAMAI, A.C.S.; SANTANA, D.C.; ARRUDA, R.A.D.; DALLACORT, R.; SZTOLTZ, C.L. Efeito residual de herbicidas aplicados em pré-emergência em diferentes solos. **Planta Daninha**, v.29, n.2, p.429-435, 2011.

JACOMINI, A.E.; DE CAMARGO, P.B.; AVELAR, W.E.P.; BONATO, P.S. Determination of ametryn in river water, river sediment and bivalve mussels by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v.20, n. 1, p. 108-116, 2009.

LENCHNER, M.; KNAPP, H. Carryover of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) from soil to plant and distribution to the different plant compartments studied in cultures of carrots (*Daucus carota* ssp. *Sativus*), potatoes (*Solanum tuberosum*), and cucumbers (*Cucumis Sativus*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.59, n.20, p.11011- 11018, 2011.

LIMA, J.D.; SILVA, B.M.S.; MORAIS, W.S.; DANTAS, V.A.V.; ALMEIDA, C.C. Efeitos da luminosidade no crescimento de mudas de *Caesalpinia ferrea* Mart. ex Tul. (Leguminosae, Caesalpinoideae). **Acta Botanica**, v. 38, n. 1, p. 5 – 10, 2008.

MARCHI, G.; MARCHI, E. C. S.; GUIMARÃES, T. G. **Herbicidas: mecanismos de ação e uso**. Planaltina: Embrapa Cerrados, 2008. 36 p.

MADALAO, J. C.; CARGNELUTTI, A.; NASCIMENTO, A.F.; CHAGAS, K.; ARAÚJO, R.S.; PROCÓPIO, S.O.; BONOMO, R. Susceptibilidade de espécies de plantas com potencial de fitorremediação do herbicida sulfentrazone. **Revista Ceres**, v. 60, n. 1, p. 111-121, 2013.

MARQUES, M.; AGUIAR, C. R. C.; SILVA, J. J. L.S. Desafios técnicos e barreiras sociais, econômicas e regulatórias na fitorremediação de solos contaminados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.35, n. 1, p. 1-11, 2011.

MOURA, M.A.M.; FRANCO, D.A.S.; MATALLO, M.B. Impacto de herbicidas sobre os recursos hídricos, **Revista Tecnologia & Inovação Agropecuária**, v. 9, n. 17, p.142-151, 2008.

MONTEIRO, L. C.; VERZIGNASSI, J. R.; BARRIOS, S. C. L.; VALLE, C. B.; FERNANDES, C. D.; BENTEO, G. L.; LIBÓRIO, C. B. *Brachiaria decumbens* intraspecific hybrids: characterization and selection for seed production. **Journal of Seed Science**, v. 38, n. 1, p. 62-67, 2016.

MONQUERO, P.A.; Côrrea, M.C.; Barbosa, L.N.; Gutierrez, A.; Orzari, I.; Hirata, A.C.S. Seleção de espécies de adubos verdes visando à fitorremediação de diclosulam. **Planta daninha**, v. 31, n. 1, p. 127-135, 2013.

PIRES, F.R.; PROCÓPIO, S.O.; SOUZA, C. M.; SANTOS, J. B.; SILVA, G.P. Adubos verdes na fitorremediação de solos contaminados com o herbicida tebuthiuron. **Caatinga**, v.19, n.1, p.92-97, 2006.

PIRES, F. R.; SANTOS, J.B.; SOUZA, C.M.; DIAS, R.R. Avaliação da fitorremediação de tebuthiuron utilizando *Crotalaria juncea* como planta indicadora. **Revista Ciência Agronômica**, v. 39, n. 2, p. 245-250, 2008.

POEPLAU, C.; DON, A. Carbon sequestration in agricultural soils via cultivation of cover crops – A meta-analysis. **Agriculture, Ecosystems and Environment-Elsevier**, v. 200, p. 33–41, 2015.

POWLES, S.B.; YU, Q. Evolution in Action: Plants Resistant to Herbicides. **Annual Review of Plant Biology**. v.61, n.1, p.317- 347, 2010.

RIDDLE R.N.; O’SULLIVAN, J.; SWANTON, C.J.; ACKER, R.C. Crop response to carryover of mesotrione residues in the field. **Weed Technology**, v.27, n.1, p. 92–100, 2013.

ROBINSON, D.E. AND MCNAUGHTON, K.E. Saflufenacil carryover injury varies among rotational crops. **Weed Technology**, v.26, n.2, p.177–182, 2012.

SBCPD- Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas. **Procedimentos para instalação, avaliação e análise de experimentos com herbicidas**. Londrina: p.42, 1995.
SILVA, A.A.; SILVA, J. F. **Tópico em manejo de plantas daninhas**. Viçosa: UFV, 2007. 367 p.

SOARES, R.L.; TAKEDA, I. J. M.; BOTARI, J. C. A fitorremediação como instrumento alternativo no saneamento ambiental. In:HEALTH AND ENVIRONMENT WORLD CONGRESS, 11., 2013, Porto. **Anais...** Porto: Copec, 2013.

SOUZA, M. S. D.; ALVES, S. S. V.; DOMBROSKI, J. L. D.; FREITAS, J. D. B. D.; AROUCHA, E. M. M. Comparação de métodos de mensuração de área foliar para a cultura da melancia. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 42, n.2, p. 241-245, 2012.

7. CONCLUSÃO

A sorção e a dessorção do ametryn é influenciada pelos atributos físico-químicos do solo. A sorção foi maior em solos com alto teor matéria orgânica e alta capacidade de troca iônica, enquanto que a dessorção foi inversamente proporcional à sorção.

Canavalia ensiformis, *Cajanus cajan* e *Brachiaria decumbens* são tolerantes ao ametryn e apresentam potencial para inclusão em programa de remediação deste herbicida.