



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU EM  
CIÊNCIAS AMBIENTAIS

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO PICLORAM EM  
UMA BACIA HIDROGRÁFICA NO SUDOESTE DA BAHIA

Rayssa Gomes Monteiro

Itapetinga/BA

Março, 2022

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU EM  
CIÊNCIAS AMBIENTAIS

Avaliação do Comportamento do Picloram em uma Bacia  
Hidrográfica no Sudoeste da Bahia

Autora: Rayssa Gomes Monteiro

Coorientador: José Wildes Barbosa Santos

**"Dissertação apresentada, como parte das exigências para obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS, no Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - Área de concentração: Meio Ambiente e Desenvolvimento"**

Itapetinga/BA

Março, 2022

551.483 Monteiro, Rayssa Gomes.

M779a Avaliação do comportamento do picloram em uma bacia hidrográfica no Sudoeste da Bahia / Rayssa Gomes Monteiro. – Itapetinga-BA: Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2022.  
68fl.

Dissertação apresentada, como parte das exigências para obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS, no Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Área de concentração: Meio Ambiente e Desenvolvimento. Sob a orientação do Prof. D. Sc. José Wildes Barbosa Santos.

1. Bacia hidrográfica – Picloram - Herbicida – Contaminação. 2. Rio Catolé Grande – Bacia hidrográfica – Solo e água - Contaminação. 3. Herbicida – Picloram – Avaliação ambiental - Cromatografia. I. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Ciências Ambientais. II. Santos, José Wildes Barbosa. III. Título.

CDD(21): 551.483

Catálogo na fonte:

Cláudia Aparecida de Souza – CRB/5-1014  
Bibliotecária – UESB – Campus de Itapetinga-BA

Índice Sistemático para Desdobramento por Assunto:

1. Bacia hidrográfica do Rio Catolé Grande
2. Rio Catolé Grande - Itapetinga-BA
3. Picloram – Herbicida – Contaminação - Bacia hidrográfica

RAYSSA GOMES MONTEIRO

"AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO PICLORAM EM UMA BACIA  
HIDROGRÁFICA NO SUDOESTE DA BAHIA"

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, *Campus* de Itapetinga, BA. Área de Concentração: Meio Ambiente e Desenvolvimento.

Aprovada em: 25/03/2022

**BANCA EXAMINADORA**



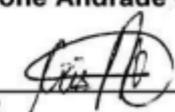
---

**Prof. Dr. José Wildes Barbosa dos Santos (Orientador/UESB)**



---

**Prof.ª Dr.ª Simone Andrade Gualberto (UESB)**



---

**Prof.ª Dr.ª Crislene Viana da Silva (UESB)**

## AGRADECIMENTOS

À Deus, por me sustentar e não me permitir desistir mesmo com todas as adversidades.

À minha mãe Maria José, por fazer dos meus projetos o seus, por compreender minhas ausências em alguns momentos, por me apoiar e vibrar com cada vitória alcançada.

Ao meu pai, Gilson (*in memoriam*) por ter sido exemplo em minha vida e por ter me orientando sempre a seguir o caminho incessante da busca ao conhecimento. Pai, te dedico essa vitória!

Ao meu irmão Rickson, pelo apoio, auxílio durante a trajetória.

Aos meus tios, tias, primos e primas por acreditarem em meu potencial.

As minhas amigas Najla, Dai e Renatinha, pelo companheirismo durante o período de mestrado que compartilhamos à república.

À Lorena e Janiny, amigas que o PPGCA me proporcionou, por me motivarem a cada momento de desânimo.

À Marcinha, pelo companheirismo desde sempre, pela amizade e pela paciência, por me acompanhar na coleta de dados e por compartilhar comigo suas experiências acadêmicas e analíticas.

A Ana, pela disponibilidade, por me socorrer nos momentos de aflição durante as análises cromatográficas e pelos ensinamentos acerca da Cromatografia.

Ao professor José Wildes, pela orientação, conselhos e compreensão durante esta jornada, por me fazer acreditar e conseguir.

Aos professores Simone Gualberto, José Wildes e Crislene Viana, pela participação e valiosas sugestões nas bancas de qualificação e defesa.

À Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia pelo espaço e estrutura concedidos para a realização dessa pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro concedido para realização desta pesquisa.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	vii
LISTA DE TABELAS .....	viii
RESUMO .....	ix
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1 HIPÓTESE .....	4
2. OBJETIVOS.....	4
2.1 Objetivo Geral .....	4
2.2 Objetivos Específicos .....	4
3. REVISÃO DE LITERATURA .....	5
3.1 Bacias Hidrográficas.....	5
3.2 Uso de Pesticidas no Brasil .....	6
3.3 Herbicidas .....	8
3.4 Picloram.....	10
3.5 Problemas Ambientais Causados por Herbicidas .....	12
3.6 Contaminação de Solo e Água por Picloram.....	16
3.7 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).....	18
4.METODOLOGIA.....	19
4.1 Caracterização da Área de Estudo .....	19
4.2 Métodos e técnicas.....	20
4.2.1 Coleta e preparo das amostras de solo e água .....	21
4.2.2 Análise de pH das Amostras de Solo e Água .....	21
4.2.3 Determinação do Ponto Isolétrico do Picloram.....	22

4.2.4 Método de Extração.....	22
4.2.5 Otimização das condições cromatográficas.....	23
4.2.6 Validação do Método.....	24
4.2.6.1 Linearidade .....	24
4.2.6.2 Seletividade.....	24
4.2.7 Aplicação do Método em Amostras Reais .....	24
4.2.8 Análises Estatísticas .....	25
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	26
5.1 Estudo da área e pH das amostras .....	26
5.2 Curva Isoelétrica do Picloram .....	32
5.3 Condições cromatográficas otimizadas para análise de picloram por HPLC-DAD.....	33
5.4 Validação.....	34
5.4.1 Linearidade .....	34
5.4.2 Seletividade .....	35
5.5 Picloram em amostras de solo e água.....	36
5.6 Análise de Componentes Principais .....	41
6. CONCLUSÕES .....	43
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	44

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular do Picloram.....	10
Figura 2: Localização da bacia hidrográfica do rio Catolé Grande.....	19
Figura 3: Mapa dos Tipos de Solo da Bacia Hidrográfica do Rio Catolé Grande.....	20
Figura 4: Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência com Detector de Arranjo de Diodos (CLAE-DAD).....	25
Figura 5: Mapa de pontos de coleta, uso e ocupação do solo e tipo de solo da bacia hidrográfica do rio Catolé Grande.....	27
Figura 6: Curva Isoelétrica do Picloram.....	32
Figura 7: Cromatograma da picloram na concentração de 1000 µg/L com tempo de retenção = 6,12 minutos, utilizando como fase móvel (A) 95% de água acidificada com ácido fosfórico 0,1M e (B) 5% de acetonitrila.....	34
Figura 8: Representação gráfica de curva analítica para picloram.....	34
Figura 9: (A) Cromatograma de amostra de solo contendo solução padrão de picloram, 100 µg/L; (B) Cromatograma de uma amostra de solo isenta de picloram (branco).....	35
Figura 10: (A) Cromatograma de amostra de água contendo solução padrão de picloram, 100 µg/L; (B) Cromatograma de uma amostra de água isenta de picloram (branco).....	35
Figura 11: (A) Espacialização da intensidade do picloram em amostras de solo na profundidade de 10 cm; (B) Espacialização da intensidade do picloram em amostras de solo de 20 cm; (C) Espacialização da intensidade do picloram em amostras de solo na profundidade de 30 cm.....	39
Figura 12: Cromatograma da amostra de água, referente ao ponto 1 que foi identificado o picloram.....	41
Figura 13: Gráfico de Estatística Multivariada - Análise de Componentes Principais (PCA).....	42

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Uso e Ocupação do Solo na Bacia Hidrográfica do Rio Catolé Grande.....	27
Tabela 2. Resultados das análises de pH em H <sub>2</sub> O destilada e em CaCl <sub>2</sub> das amostras de solo da bacia hidrográfica do rio Catolé Grande.....	29
Tabela 3. Resultados das análises de pH das amostras de água, da bacia hidrográfica do rio Catolé Grande.....	31
Tabela 4. Resultados das concentrações de picloram obtidas nas amostras de solo, na bacia hidrográfica do rio Catolé Grande.....	36
Tabela 5. Variância e autovalores dos Componentes Principais (PC).....	43

## RESUMO

Com o crescimento da população e conseqüentemente, a rápida evolução dos setores agropecuários, o uso de agrotóxicos tem sido cada vez mais frequente para se alcançar produções elevadas. Principalmente, o uso de herbicidas para o combate de ervas daninhas em atividades agrícolas, para a produção de alimentos e para o manejo de pastagens. Dentre os principais problemas envolvendo agroquímicos, os seus principais efeitos a saúde e ao meio ambiente, e a escassez de informações sobre alguns compostos são preocupantes. Dessa forma, considerando a escassez de estudos sobre o picloram na bacia hidrográfica do rio Catolé Grande, este estudo objetivou avaliar o comportamento do herbicida picloram (ácido 4-amino 3,5,6 triclora-2-piridinacarboxílico) em solo e água desta bacia hidrográfica, para melhor compreender os processos de poluição e contaminação no meio ambiente. As amostras de solo e água foram coletadas em pontos, que foram definidos a partir de dados secundários de uso e tipo de solo predominante na bacia hidrográfica do rio Catolé Grande. A identificação e determinação das concentrações de picloram nas amostras foi realizada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector de Arranjo de Diodos (CLAE-DAD), foi realizada a avaliação da linearidade e seletividade, parâmetros da validação do método. Após a otimização das condições cromatográficas e construção da curva de calibração, foi possível identificar o picloram e obter resultados das concentrações nas amostras de solo e de água. As amostras de solo avaliadas, apresentam pH superior ao  $pK_a$  do picloram, o que afirma que o herbicida será prontamente dissociado e sua capacidade de retenção no solo será menor. Através dos resultados foi possível observar que o picloram foi encontrado em maiores concentrações nas amostras de solo, no ponto de coleta 1 em três profundidades diferentes, sendo elas 10, 20 e 30 cm. Constatou-se ainda que, no ponto de coleta 1, o tipo de solo da área, Latossolo Amarelo Distrófico, influência diretamente na adsorção do picloram devido à presença de argilominerais, como a caulinita. Nas amostras de solo dos pontos 2 e 3, também se constatou a presença de picloram. Em análise às amostras de águas dos três pontos, o picloram foi detectado apenas no ponto 1, constatando a sua característica de solubilidade. Foi realizada curva de titulação do picloram para definição do ponto isoelétrico da molécula. Através da Análise de Componentes Principal (PCA), ferramenta da estatística multivariada, realizou a correlação das variáveis de pH, profundidade, concentração de picloram e da influência do tipo de solo da bacia hidrográfica. A realização deste estudo representou um marco importante na avaliação ambiental da área da bacia hidrográfica do rio Catolé Grande. Portanto, espera-se que esta pesquisa forneça subsídios para uma melhor gestão desses recursos e seja possível viabilizar medidas mitigadoras através dos resultados encontrados neste estudo.

**Palavras-chave:** herbicida; picloram; contaminação; bacia hidrográfica.

## ABSTRACT

With population growth and, consequently, the rapid evolution of agricultural sectors, the use of pesticides has been increasingly frequent to achieve high yields. Mainly, the use of herbicides to combat weeds in agricultural activities, for food production and for pasture management. Among the main problems involving agrochemicals, their main effects on health and the environment, and the lack of information on some compounds are worrisome. Thus, considering the scarcity of studies on picloram in the Catolé Grande river basin, this study aimed to evaluate the behavior of the herbicide picloram (4-amino 3,5,6 trichloro-2-pyridinecarboxylic acid) in soil and water in this basin. watershed, to better understand the processes of pollution and contamination in the environment. Soil and water samples were collected at points, which were defined from secondary data of use and predominant soil type in the Catolé Grande river basin. The identification and determination of concentrations of picloram in the samples was performed by High Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detector (HPLC-DAD), the linearity and selectivity were evaluated, parameters of the method validation. After optimizing the chromatographic conditions and constructing the calibration curve, it was possible to identify picloram and obtain concentration results in the soil and water samples. The soil samples evaluated have a pH higher than the pKa of picloram, which states that the herbicide will be readily dissociated and its retention capacity in the soil will be lower. Through the results it was possible to observe that picloram was found in higher concentrations in soil samples, at collection point 1 at three different depths, being 10, 20 and 30 cm. It was also found that, at collection point 1, the type of soil in the area, Dystrophic Yellow Latosol, directly influences the adsorption of picloram due to the presence of clay minerals, such as kaolinite. In soil samples from points 2 and 3, the presence of picloram was also observed. In analyzing the water samples from the three points, picloram was detected only at point 1, noting its solubility characteristic. Picloram titration curve was performed to define the isoelectric point of the molecule. Through the Main Component Analysis (PCA), a multivariate statistical tool, the correlation of the variables of pH, depth, picloram concentration and the influence of the soil type of the watershed was performed. The realization of this study represented an important milestone in the environmental assessment of the Catolé Grande river basin area. Therefore, it is expected that this research will provide subsidies for a better management of these resources and it will be possible to make mitigating measures possible through the results found in this study.

**Keywords:** herbicide; picloram; contamination; hydrographic basin.

## 1. INTRODUÇÃO

Os avanços tecnológicos aumentaram de maneira exponencial, permitindo com que setores como a agropecuária evoluíssem rapidamente, esta evolução está relacionada à utilização de agrotóxicos. No Brasil, aproximadamente 42% do volume utilizado desses compostos pertencem à classe dos herbicidas (SINDAG, 2013). Dessa forma, o uso de herbicidas para controle de pragas em atividades agrícolas, para a produção de alimentos e para o manejo de pastagens é crescente (COLTRO,2015).

A pecuária é um dos setores mais importantes do agronegócio brasileiro e se desenvolve principalmente em sistema extensivo de pastejo (FILHO, 2014). Grande parte das áreas de pastagens apresentam algum estágio de degradação, favorecendo o aparecimento de inúmeras espécies de plantas daninhas. Para combater essas plantas utilizam-se métodos químicos (BRAGA, 2013).

Os herbicidas são aplicados em grande quantidade, em áreas bastante extensas e, geralmente, possuem elevada persistência permanecendo no ambiente por muito tempo sem sofrer alteração. A aplicação incorreta e excessiva de pesticidas pode causar desequilíbrios ambientais com efeitos agudos e crônicos nos organismos vivos e na biota do solo. A magnitude dos efeitos depende da toxicidade da substância, da dose, do tipo de contato e do organismo (CHIARELLO,2017).

Após a aplicação dos herbicidas, os recursos hídricos, sejam superficiais ou subterrâneos, tornam-se destino principal desses pesticidas. Solo e água atuam interativamente e qualquer ação que cause efeito adverso em um destes elementos afetará o outro. O processo natural que governa a velocidade e o transporte de pesticidas no ambiente pode ser agrupado nas seguintes categorias: lixiviação, volatilização, degradação, adsorção e absorção pelas plantas. A absorção pela planta é geralmente o menor componente. A perda por volatilização ocorre a partir das partículas do solo, da planta e da umidade do solo. Os pesticidas podem ser degradados no solo por processos microbiológicos ou químicos, produzindo metabólitos e compostos mais simples, como amônia e dióxido de carbono. A adsorção rege os mecanismos de biodisponibilidade e movimentação

dos pesticidas nos solos e está diretamente relacionada com a degradação e lixiviação de um poluente (RIBEIRO et al., 2007).

Sob o ponto de vista dos danos gerados pela produção convencional, existe uma contrapartida a esse sistema, uma prática de agricultura mais sustentável que apresenta menores impactos ambientais, conhecida como, Sistemas Agroflorestais (SAF's), os sistemas agroflorestais são considerados alternativas do uso da terra e incluem na maioria dos casos vantagens que, em geral, superam suas desvantagens, no que se refere aos principais componentes da sustentabilidade, ou seja, o econômico, o social e o ambiental, proporcionando a troca de nutrientes através da rotação de cultura, culminando num solo com maior quantidade de nutrientes. (MORÁS et al., 2021). Os SAF's se baseiam em um processo de ciclo fechado, onde o próprio sistema tem a capacidade de realizar o seu manejo de disponibilidade de nutrientes no solo, controle de pragas, uso adequado da energia solar e proteção dos recursos naturais sem uso de herbicidas e demais insumos agrícolas industrializados (EMBRAPA, 2017).

Os herbicidas são tóxicos quando utilizados em concentrações superiores aos valores máximos permitidos, em elevadas concentrações podem ser cancerígenos, mutagênicos, teratogênicos e mimetizadores de hormônios (SOARES,2017). Dentre os herbicidas mais utilizados no Brasil, está o picloram, um dos principais herbicidas empregado para o combate de plantas daninhas em pastagens (BRASIL, 2013).

O picloram (ácido 4-amino 3,5,6 triclora-2-piridinacarboxílico), tem como característica a baixa sorção nos coloides do solo (FRANCESCHI et al., 2015). A sorção refere-se à ação da absorção e adsorção ocorrendo simultaneamente. Como tal, é o efeito de gases ou líquidos a ser incorporados num material de um estado diferente e aderente à superfície de uma outra molécula. A sorção do picloram no solo pode variar em razão do tipo e conteúdo de argila e do teor de matéria orgânica. Desse modo, a sorção do picloram será menor em solos com menor teor de matéria orgânica e menor presença de argilominerais (BELO et al., 2011). Além da baixa sorção, o picloram dispõe de alta solubilidade em água e elevado potencial de lixiviação. Apresenta como principal problema a possibilidade de contaminação de organismos, ocasionada por sua lixiviação para camadas mais profundas no perfil do solo, podendo atingir cursos de águas (FRANCESCHI et al., 2015). O Picloram tem persistência moderadamente alta no ambiente com meia vida estimada em 20 a 300 dias, com média de 90 dias (CERDEIRA et al., 2002).

A presença de elementos potencialmente tóxicos nos cursos d'água e no solo é responsável por efeitos adversos sobre o meio ambiente, repercutindo na economia e na saúde pública. Além disso, a presença nos mananciais pode trazer dificuldades para o tratamento da

água em virtude da eventual necessidade de tecnologias mais complexas do que as normalmente usadas para potabilizá-la (NETO; SARCINELLI, 2019).

Pesquisadores têm voltado o seu interesse para avaliar a presença de resíduos de herbicidas em bacias hidrográficas através da lixiviação em diferentes profundidades e os possíveis danos causados por estes produtos. É uma preocupação no que tange a escassez de informações sobre o comportamento e a presença de alguns compostos no meio ambiente. Atualmente, nota-se que o foco de estudos está voltado para o herbicida glifosato, contribuindo para o esquecimento do herbicida picloram. No entanto, é de extrema importância que sejam desenvolvidas pesquisas voltadas para o comportamento dessa molécula em bacias hidrográficas considerando diferentes tipos de solo, para identificar a existência do contaminante (composto) e compreender os processos de poluição e contaminação.

A bacia hidrográfica do rio Catolé Grande é uma área de elevada importância econômica, política e social, é um dos principais afluentes da bacia do rio Pardo situada no estado da Bahia, com área de drenagem abrangendo sete municípios. Nesta bacia, desenvolvem-se atividades agrícolas e pecuárias, além de possuírem elevada demanda pelas indústrias, agroindústrias, turismo e lazer. Os recursos hídricos desta bacia hidrográfica são utilizados para abastecimento e saneamento de quase 400 mil habitantes.

Devido a pecuária intensiva na região, grande área da paisagem natural da bacia do rio Catolé Grande foi substituída por pastagens, que recobrem aproximadamente 75% das terras dos municípios que compõem a bacia hidrográfica (LIMA; PINTO, 2011). Somando a esse fator, a utilização de herbicidas para controle de ervas daninhas nesta bacia hidrográfica é elevada devido a necessidade de manejo na extensa área ocupada por pastagem.

Embora existam estudos, que avaliaram a lixiviação e adsorção do picloram, desenvolvidos conforme Franceschi et al. (2015), Cerdeira et al. (2012) e Celis et al. (2002). Estudos recentes sobre a avaliação do comportamento desse herbicida em bacias hidrográficas considerando diferentes tipos de solo, no Brasil ainda são escassos.

Dessa forma, estudos precisam ser realizados para melhor entender a dinâmica do herbicida picloram. Este entendimento é adquirido através da realização de análises com propósito de determinar possíveis concentrações do picloram em compartimentos ambientais, considerando a água e o solo, para avaliar o comportamento do picloram nestes meios. A Cromatografia Líquida de Alta Eficiências (CLAE), tornou-se uma das técnicas analíticas mais utilizadas em laboratórios científicos por sua vasta aplicação na separação, quantificação e identificação de herbicidas. Estas análises são de fundamental importância para verificar a

qualidade ambiental da bacia hidrográfica e compreender o comportamento de um composto molecular neste meio.

### 1.1 Hipótese

I. O uso e o tipo de solo atuam como fator determinante no comportamento do herbicida picloram no solo e na água de uma bacia hidrográfica.

II. As características dos minerais de argila que propiciam a sorção do herbicida nos coloides do solo e sua elevada mobilidade em água, são agentes influenciadores do comportamento do picloram nas amostras avaliadas.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Avaliar o comportamento do herbicida picloram (ácido 4-amino 3,5,6 tricloro-2-piridinacarboxílico) em solo e água da bacia hidrográfica do rio Catolé Grande.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Determinar os pontos de coleta das amostras;
- Identificar a presença de picloram nas amostras de solo e água da bacia hidrográfica do rio Catolé Grande;
- Validar o método utilizado, por meio da determinação de parâmetros analíticos apropriados, para assegurar a confiabilidade de resultados encontrados;
- Quantificar as concentrações de picloram nas amostras de solo e água da bacia hidrográfica do rio Catolé Grande;
- Avaliar a relação entre o uso e tipo de solo e a persistência do herbicida na área;

### 3. REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 Bacias Hidrográficas

A água, dentre os recursos naturais da Terra, é indubitavelmente o mais necessário e utilizado pelo homem, sua importância não reside apenas no fato de ser um componente essencial a vida, mas também nas variadas formas de utilização de suas potencialidades, como por exemplo, a geração de energia elétrica, irrigação e abastecimento humano. A disputa pela água está atrelada à dinâmica econômica, ou seja, na utilização dos recursos hídricos para a realização de atividades agrícolas e industriais. Esta situação evidencia a necessidade de promover a gestão integrada dos recursos hídricos, em que a bacia hidrográfica se constitui a unidade de planejamento, uma vez que esta é a superfície onde ocorrem às alterações mais nocivas aos recursos hídricos (LEITE, 2010).

Uma bacia hidrográfica é composta por um conjunto de superfícies vertentes e uma rede de drenagem formada por cursos de água que confluem até resultar em um leito único no seu exutório (TUCCI, 1997).

Segundo Wollmann (2015), bacia hidrográfica é uma área da superfície terrestre que drena água, sedimentos e materiais dissolvidos em uma saída comum, num determinado ponto de um canal fluvial. O limite de uma bacia hidrográfica é conhecido como divisor de drenagem ou divisor de águas.

Hipólito & Vaz (2013), afirmam que o comportamento hidrológico de uma bacia hidrográfica é determinado pelas características climáticas da região e pelas características fisiográficas da bacia, que são responsáveis respectivamente pela precipitação e pela evaporação da região. As características fisiográficas são medidas a partir das características geométricas da bacia hidrográfica, como o tamanho, a forma, o relevo, o declive, a orientação e a rede fluvial de drenagem, além das características físicas da bacia - o tipo e o uso dos solos, no qual se incluem o tipo de cobertura vegetal e ocupação humana.

No Brasil, a Lei N° 9.433 de 1997 tem entre os fundamentos da Política Nacional de Recursos Hídricos a bacia hidrográfica como unidade territorial para gestão desses recursos. Neste contexto, as bacias hidrográficas têm sido adotadas como unidades físicas de

reconhecimento, caracterização e avaliação, a fim de facilitar a abordagem sobre os recursos hídricos.

Um instrumento fundamental para o gerenciamento de bacias hidrográficas é o conhecimento dos indicadores de sustentabilidade, descrevendo-se a dinâmica dos problemas ambientais existentes na área de interesse (KEMERICH,2013). Considera-se que o comportamento de uma bacia hidrográfica ao longo do tempo ocorre por dois fatores, sendo eles, de ordem natural, responsáveis pela pré-disposição do meio à degradação ambiental, e antrópicos, onde as atividades humanas interferem de forma direta ou indireta no funcionamento da bacia.

O decréscimo da qualidade do conjunto água-solo que compreende uma bacia hidrográfica, ocorre mediante a ação antrópica devido ao uso e ocupação do solo desordenado. Alguns fatores como águas residuais não tratadas, uso excessivo de fertilizantes e pesticidas aceleram esse decréscimo (PNUMA, 2004).

Lopes et al. (2015) enfatizam que o uso de solo é o principal elemento a ser considerado no planejamento de uma bacia hidrográfica. Dentre as atividades econômicas que compreende o uso e ocupação do solo, um significativo percentual das áreas das bacias hidrográficas é constituído por espaço rural, pois as atividades agropecuárias são aquelas que ocupam maiores extensões de espaço geográfico. A ocupação e uso do solo pelas atividades agropecuárias alteram sensivelmente os processos biológicos, físicos e químicos das bacias hidrográficas (MERTEN,2002). Os impactos gerados por essas atividades são de natureza tipicamente difusa. Nessas atividades, a vegetação nativa geralmente é substituída por pastagem ou outra cultura. Além disso, as atividades agropecuárias realizadas no Brasil são dependentes de agroquímicos, e demandam estudos do impacto desses produtos no ambiente.

### 3.2 Uso de Pesticidas no Brasil

Pesticidas, defensivos agrícolas, defensivos químicos, agrotóxicos, praguicidas são algumas das inúmeras denominações relacionadas a um grupo de substâncias químicas utilizadas em todo o mundo, em sistemas agrícolas desde a Revolução Verde, para fornecer proteção essencial contra pragas ou ervas daninhas, manter rendimentos elevados e garantir a segurança alimentar (ZHANG et al., 2015).

Destaca-se que o Brasil é, desde 2008, o maior consumidor mundial de agrotóxicos (CARNEIRO et al., 2015). Segundo Chiarello et al. (2017), nos últimos 5 anos, uma média de 300 mil toneladas de agrotóxicos foram comercializadas. No entanto, o conceito de defensivos agrícolas, difunde a ideia de que seu uso aumenta a produtividade das lavouras e de pastagens

(BARBOZA, 2018). No Brasil os agrotóxicos estão definidos pela Lei Federal nº 7.802, de 11/07/89, regulamentada pelo decreto nº 4.074, de 04 de janeiro de 2002. De acordo com o artigo 2º, da Lei Nº 7.802/1989, são agrotóxicos:

- a) os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos;
- b) substâncias e produtos, empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento; II - componentes: os princípios ativos, os produtos técnicos, suas matérias-primas, os ingredientes inertes e aditivos usados na fabricação de agrotóxicos e afins.

A cerca da temática, convém lembrar que a classificação dos agrotóxicos, leva-se em consideração sua ação ou finalidade de uso, a ser definida pelo organismo-alvo. Assim sendo, algumas das classes de uso são: (a) inseticidas: quando controlam insetos, larvas e formigas; (b) fungicidas: quando controlam fungos; (c) herbicidas: quando controlam plantas; (d) acaricidas: quando controlam ácaros; (e) rodenticidas: quando controlam roedores; (f) nematicidas: quando controlam nematoides; e (g) molusquicidas: quando combatem moluscos, a exemplo do caramujo da esquistossomose (FERREIRA,2014).

Apesar dos benefícios trazidos pelos agrotóxicos em termos de produtividade agrícola e, conseqüentemente, em termos econômicos, já não é novidade que esses produtos são perigosos para a saúde humana e o para o meio ambiente. Duas particularidades, entretanto, devem ser acentuadas quando se examinam os efeitos adversos desses produtos: os efeitos inter-relacionados a persistência dos resíduos no ambiente e nos alimentos e os danos para a saúde, os quais são geralmente insidiosos e aparecem depois de um longo tempo (AMARO,2007).

Fantke et al. (2012) quantificaram os impactos na saúde causados pela exposição a pesticidas em 24 países europeus e concluiu que 2,6 horas de vida são perdidas por pessoa devido à exposição a pesticidas. Além disso, nos ecossistemas os pesticidas podem mover-se para fora do local aplicado e contaminar as águas superficiais e subterrâneas (ZANGH et al., 2015).

Crescentes estudos (HAYES et.al 2010; BRODY et.al 2014; GIULIVO et.al 2016) têm se dedicado em investigar a associação entre problemas de saúde (cânceres dos sistemas reprodutivos, nascimentos prematuros, alterações hormonais, queda na fertilidade) e a exposição em baixas doses de substâncias reconhecidas como interferentes endócrinos, essas substâncias agem no organismo de forma a alterar as funções e interações hormonais, e não possuem um limiar seguro de exposição. Os pesticidas *endosulfan*, *metolacoloro*, *profenofós*, *tebutiuron* e *prometrina*, possuem as características citadas acima e apresentam elevada toxicidade. Devido à alta eficácia, eles são aplicados em culturas para as quais não são recomendados. Buscando ainda maior eficiência, os produtos são aplicados em doses maiores que as recomendadas pelo fabricante, as quais são determinadas baseadas em estudos ecotoxicológicos (DELLAMATRICE; MONTEIRO, 2014). O registro, comercialização, fiscalização disposição final de embalagens, são regulamentados na Lei 7.802/89 (Brasil, 1989).

O uso desses produtos só é permitido com o receituário agrônomo, o qual é feito por engenheiro agrônomo, que especifica quais produtos podem ser utilizados para cada cultura, dose, frequência e modo de aplicação. Tais leis não são sempre respeitadas devendo haver maior fiscalização na venda desses produtos (DELLAMATRICE; MONTEIRO, 2014).

De acordo com a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura-FAO (2019), foram utilizadas 377.176 toneladas de princípios ativos de agrotóxicos no ano de 2016 no Brasil. Deste total, 234.384 toneladas foram de herbicidas, 60.607 toneladas de inseticidas e 59124 toneladas de fungicidas. De um modo geral, o maior consumo desses agentes é no meio rural, sendo os herbicidas os mais utilizados, geralmente a toxicidade deste grupo de substâncias é inferior à dos inseticidas (BARBOZA, 2018).

### 3.3 Herbicidas

Herbicidas, denominam-se como a classe de agrotóxicos mais utilizada a nível mundial. São responsáveis, também, por controlar as populações de ervas daninhas, as quais colaboram para o surgimento de um ambiente propício a pragas, auxiliando no aumento da produção quando aplicado de forma adequada e respeitando a dose recomendada (SYNGENTA, 2016). O desenvolvimento, produção e uso dos herbicidas envolvem preocupações desde sua formulação química até a bioquímica, afetando os seres humanos, plantas, animais e o meio ambiente como um todo (ELROY; MARTINS, 2013).

Os herbicidas possuem uma ampla gama de classificações. Podem ser classificados quanto à seletividade (seletivos ou não); quanto à translocação (sistêmica ou de contato); quanto à época de aplicação (pré-plantio, pré-emergência ou pós-emergência) e, por último, quanto ao

seu mecanismo de ação (OLIVEIRA JR., 2011). Herbicidas são bastante diversos em seus modos de ação e especificidade. Uma família de herbicidas é um grupo baseado em sua estrutura química (SENSEMAN, 2007).

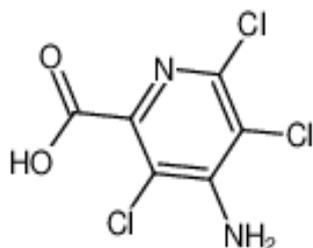
Os herbicidas podem ser aplicados de diferentes maneiras. A aplicação do herbicida em pré-plantio é realizada antecedendo a sementeira. O pré-plantio incorporado, que se aplica o herbicida antes da sementeira, porém, deve ser incorporado superficialmente ao solo com a utilização de grades. Esta prática reduz as perdas de parte de alguns herbicidas por volatilização e/ou fotodegradação, somando-se a isso a possibilidade de aplicação em solo seco, podendo-se aguardar a umidade ideal do solo para se fazer a sementeira. As principais vantagens desse tipo de aplicação são: o herbicida estará disponibilizado no perfil superficial do solo, local onde se encontram as sementes de plantas daninhas com potencial para germinar; a operação de incorporação elimina as plantas daninhas emergidas; os produtos usados não são facilmente lixiviados, devido a sua baixa solubilidade e não requer chuva para ativação ou movimentação do produto no perfil do solo até as sementes (EMBRAPA, 2006).

Os herbicidas pré-emergentes são produtos usados para controlar ervas daninhas, aplicado antes da emergência das mesmas sobre o solo (SENSEMAN, 2007). Já a aplicação em pós-emergência é aquela realizada após a emergência de plantas daninhas e antes que essas interfiram no desenvolvimento da cultura, devido à competição. A possibilidade de ocorrer prejuízo devido à competição é maior nesse tipo de tratamento do que nos anteriores. A atenção para o estágio de desenvolvimento de plantas daninhas e da cultura é fundamental para o sucesso da aplicação, pois alguns herbicidas são muito exigentes quanto à esse fator (EMBRAPA, 2006).

Após a aplicação, os herbicidas podem alcançar córregos, rios e lagos, ou lixiviar através do solo contaminando águas sub superfícies. Além disso, estes compostos são muitas vezes persistentes e podem acumular-se no corpo humano, através da cadeia alimentar. Embora muitos deles tenham sido proibidos ou restritos ao uso em muitos países devido fatores como a sua toxicidade e persistência no meio ambiente, muitos herbicidas ainda são frequentemente aplicados para controle plantas daninhas (REKHA et al.,2006). Tendo em vista a característica de toxicidade, segundo a ANVISA (2011) os herbicidas podem ser divididos em classes que variam de I a IV: produtos extremamente tóxicos (Classe I), como o picloram e a maioria dos organoclorados; produtos altamente tóxicos (Classe II), como a cianazina; produtos moderadamente tóxicos (Classe III), como o nicosulfuron; e produtos pouco tóxicos (Classe IV), como o glifosato. Considerando a elevada toxicidade do picloram, desperta-se uma maior preocupação quando comparado com outros herbicidas. Além da sua toxicidade, o picloram

apresenta elevada persistência no solo, o que pode afetar negativamente culturas sucessoras às pastagens e aumentar o risco de contaminação ambiental (D'ANTONINO et al.,2012).

### 3.4 Picloram



#### **Fórmula Molecular:**



Figura 1: Estrutura molecular do Picloram (Fonte: Molbase, 2019).

O ácido 4-amino-3,5,6-tricloropiridino-2-carboxílico, denominado picloram, é um produto químico orgânico sintético pertencente à família da piridina, é também classificado como derivado clorado de ácido picolínico (BROWN,2015). Além disso, é o membro mais persistente desta família de herbicidas e sua meia-vida nos solos pode variar entre um mês e três anos dependendo da taxa de aplicação, tipo de solo, temperatura ou umidade (BANDZUCHOVÁ,2013).

O herbicida picloram configura-se como um composto hidrofílico (polar). De acordo com Oliveira & Brighenti (2011), com relação a afinidade do herbicida pela fase polar, a solubilidade (S) é a propriedade que indica a quantidade máxima da molécula que se dissolve em água pura a uma determinada temperatura. No entanto, quanto maior a quantidade de grupos hidrofílicos presentes no herbicida (mais polar), maior será sua afinidade pela água, logo, maior sua solubilidade. Estudos realizados por Guenu & Hennion (1996) baseou-se em investigação de técnicas on-line para a determinação de pesticidas polares, dentre eles o picloram.

O picloram apresenta uma solubilidade de 430 mg/l em água a 25° C, uma baixa pressão de vapor ( $6,16 \pm 10 \text{ \AA} 7 \text{ mmHg}$  a 35 C) e decompõe-se abaixo da temperatura do ponto de fusão, em 218-219° C. É menos solúvel em solventes não polares, como benzeno ou éter (DUMANCAS, 2014).

Caracteriza-se como um herbicida sistemático, ou seja, é absorvido através das folhas para em seguida entrar na circulação da seiva das ervas daninhas e assim, ser transportado e estagnar o crescimento da planta. Este herbicida é amplamente utilizado para controlar ervas daninhas de folhas largas como milho, trigo, pastagem, pinus, sorgo e cana de açúcar. É um ácido fraco ( $\text{pKa} = 2,3$ ). Devido ao seu caráter aniônico e altamente solúvel em água, o picloram induz baixa sorção nas partículas do solo, apresentando o coeficiente de partição na matéria

orgânica  $K_{oc} = 3-53$  mL/g, este coeficiente estima a tendência de partição do herbicida da fase líquida para a matéria orgânica do solo. Herbicidas com alto valor de  $K_{oc}$  podem ficar retidos na matéria orgânica do solo e torná-lo indisponível para absorção pelas plantas. No entanto, sua principal via de dissipação é a lixiviação (TANG et al., 2018).

Neste contexto, o picloram é adsorvido quimicamente no solo, em partículas de argilominerais e matéria orgânica. Se o solo apresenta baixa quantidade de argila ou matéria orgânica, o herbicida é facilmente lixiviado para águas superficiais e subterrâneas (SANTOS; MASINI, 2007). Isso ocorre devido a ligação das moléculas dos herbicidas com a superfície da matéria orgânica e dos argilominerais, podendo ser formada por pontes de hidrogênio, responsáveis pela interação dipolo-dipolo (SANTO, 2019). A matéria orgânica no solo aumenta a quantidade de sítios passíveis de protonar e deprotonar, contribuindo para a formação de cargas na superfície coloidal, que por sua vez afeta o comportamento eletroquímico do solo, como o ponto de carga zero e ponto isoelétrico, conforme o conteúdo de MO (NEVES, 2018).

Segundo Assis (2011), o picloram apresenta uma meia-vida média de 90 dias no campo, variando entre 20 e 300 dias, e depende do clima e condições microbiológicas. No entanto, de acordo com a Environmental Protection Agency – EPA (1995), em solos bem drenados, ou seja, solos que infiltram e redistribuem água de forma mais uniforme em seu perfil conferindo maior aeração, o picloram apresenta meia-vida variando entre 167 e 153 dias. Por outro lado, em solos menos aerados é ligeiramente degradado e mantém cerca de 90% da concentração original um ano após a aplicação.

A meia-vida do picloram depende da sua taxa de degradação. Como principal via de degradação dos herbicidas no solo, destaca-se a ação microbiana (PASSOS, 2018). O picloram dispõe de uma decomposição microbiana relativamente lenta. A degradação microbiológica pode ser rápida, quando o solo se encontrar sob condições que favorecem a atividade microbiana, como temperaturas altas, níveis de pH favoráveis e umidade, aeração e fertilidade adequada do solo. O picloram também pode ser degradado pela luz solar, quando é diretamente exposta na água ou na superfície das plantas ou do solo, sendo o  $CO_2$  seu principal produto de degradação (BANDZUCHOVÁ, 2013).

Conforme o ponto de vista agrônômico, o uso do herbicida picloram em pastagens traz benefícios imediatos, tais como: alta eficiência de controle das plantas daninhas, ação rápida e efeitos prolongados. Diante da perspectiva ambiental, há uma preocupação em relação à segurança e saúde do homem e ao meio ambiente, pois, a utilização do herbicida pode proporcionar a ocorrência de diversos problemas ambientais.

### 3.5 Problemas Ambientais Causados por Herbicidas

O modelo atual de desenvolvimento exerce uma pressão cada vez maior ao meio ambiente. A agricultura é uma das inúmeras fontes possíveis de contaminação de uma bacia hidrográfica e o seu impacto no ambiente é notado pela perda da biodiversidade e contaminação do solo e água. Essa atividade impulsiona para que a dependência do processo produtivo brasileiro esteja norteadada ao uso de agrotóxicos (ABRASCO, 2015).

Os herbicidas encontram-se entre os grupos de agrotóxicos mais utilizados, este grupo destaca-se em face a sua ampla aplicação. Segundo pesquisas realizadas pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), foi observado que apenas 12 % do ingrediente ativo atinge a planta, ao passo que 73 % atingem o solo e 15 % evapora, ou seja, há uma perda de 88 % do total aplicado (FAN et al., 2018).

Os resíduos de herbicidas acumulados no ambiente podem provocar efeitos ecológicos indesejáveis, como a alteração da dinâmica biológica natural, interferindo nos organismos vivos terrestres e aquáticos, alterando sua morfologia e função dentro do ecossistema, além de interferir negativamente na saúde humana (SPADOTTO et al., 2010).

Diversos pesquisadores têm se esforçado para desenvolverem estudos acerca dos herbicidas no meio ambiente. Desde a presença em águas superficiais e subterrâneas e solos, aos possíveis problemas ambientais que estes herbicidas causam ao meio.

Brito et al. (2012), avaliaram o risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por 14 herbicidas no alto da Sub-bacia do Rio Poxim. A análise foi realizada mediante critérios da Environmental Protection Agency (EPA), índice de GUS e método de GOSS. Foi observado que vários princípios ativos sofrem risco de lixiviação, demonstrando a importância do monitoramento do rio para controle tanto da qualidade da água como da frequência e volume de herbicidas aplicados na região. As amostras de água foram analisadas em laboratório, onde se constatou a presença de Diuron e Ametrina, acima dos padrões internacionais para água destinada ao consumo humano no Rio Poxim-Mirim. Dessa forma, a qualidade da água na Sub-bacia do Rio Poxim está sendo influenciada pelo uso de herbicidas na região. Ocorreu um aumento das concentrações dos herbicidas na água superficial, durante o período chuvoso, provocado possivelmente pelo escoamento superficial.

Chiarello et al. (2017), avaliaram a possível contaminação por herbicidas, acaricidas, inseticidas e fungicidas na água e sedimentos, e relacionaram esta contaminação com uso e ocupação do solo, particularmente ligados a atividades agrícolas na bacia hidrográfica de Lageado Tacongava, Rio Grande do Sul. A quantificação foi realizada por HPLC (Cromatografia Líquida de alta eficiência) com MS (Detector de Massas). Setenta compostos foram analisados

simultaneamente. Foram encontrados na água traços de nove compostos e em sedimentos encontraram concentrações de cinco compostos, com concentração variando entre 0,1 e 39,6 ug L-1 e em sedimento, entre 3,3 e 12,1 ug L-1, demonstrando que existe uma contaminação local. Além disso, indica que pode estar havendo descarte indiscriminado destes produtos. O acúmulo no ambiente em níveis entre solo e águas pode ser relacionado com a persistência dos mesmos

Moreira et al. (2012) coletaram água superficial, subterrânea e de precipitações, no Estado do Paraná, e avaliaram a presença de 16 produtos fitossanitários. Dentre eles, o herbicida atrazine foi quantificado em concentração de 75,43 µg/L; 9,33 µg/L e 18,96 µg/L, em água de chuva, rio e subterrânea, respectivamente. Os resultados apontam para a deterioração da água potável que, em algumas amostras, encontrou-se resíduos de pesticidas em concentrações superiores às recomendadas pela Legislação da União Europeia. Alguns impactos sobre a biota (anfíbios) que foram detectados podem estar associados a exposição a esses produtos. A elevada incidência de malformação já observada em espécies de sapos pode ser ainda mais elevada, fato este que pode ser confirmado com análises complementares.

Castro et al. (2015), examinaram os efeitos tóxicos do Glifosato em espécies de plantas aquáticas coletados na Lagoa Jansen (São Luís, MA, Brasil). Foi observado que altas concentrações deste herbicida causaram um efeito letal significativo. Além disso, foram observadas mudanças nos pesos seco e úmido, no número e comprimento das folhas e no teor de clorofila. Os resultados indicaram que altas concentrações desse herbicida podem comprometer a flora estuarina, trazendo sérios problemas ambientais.

Júnior & Franco (2014), avaliaram o comportamento ambiental do herbicida sulfetrazone e do inseticida fipronil em solo e água, em uma área com cana-de-açúcar em Dourados, MS. As amostras de solo para a quantificação dos resíduos dos agrotóxicos e do teor de água foram coletadas nas profundidades de 0-10, 10-30, 30-50, 50-70 e 70-100 cm. Houve uma rápida dissipação de ambos os agrotóxicos na superfície do solo em 15 dias após aplicação e suas lixiviações não foram além de 30 cm de profundidade. Notou-se que a rápida dissipação de agrotóxicos no campo pode ser um processo importante a ser considerado na avaliação do comportamento ambiental de agrotóxicos no Brasil.

Ao avaliar as diversas pesquisas que se referem aos problemas ambientais causados por herbicidas, nota-se que os processos de transporte entre compartimentos ambientais, como a lixiviação e o escoamento superficial favorece a contaminação de águas superficiais através do transporte do produto adsorvido às partículas do solo erodido ou dissolvido em água (SPADOTTO et al.,2004).

Rios e córregos que cruzam áreas agrícolas são alvos constantes de impactos ambientais causados pela contaminação por herbicidas. A presença destes produtos na água pode obedecer a um modelo sazonal que depende do tempo de aplicação e do mecanismo de transporte. (BAPTISTA et al., 2003). Uma vez que, o carreamento de partículas contendo herbicidas é a maior causa de contaminação de córregos e rios. Os cursos d'água quando contaminados pelo uso desses produtos, não afetam somente a área atingida, e sim, toda a bacia hidrográfica (VICTORINO, 2007).

Os corpos d'água sofrem todos os impactos das atividades antropogênicas ao longo da bacia, da qual recebem materiais, sedimento e poluentes, refletindo o uso e ocupação do solo nas áreas vizinhas. Os fatores determinantes para a contaminação do solo e água por herbicidas resumem-se no modo de utilização, nas características ambientais e nas propriedades físico-químicas do princípio ativo (ZORATTO, 2014).

Dessa forma, nota-se que os problemas ambientais provocados pela contaminação por pesticidas, está relacionada diretamente às propriedades físico-químicas desses compostos haja vista que, quanto maior a hidrossolubilidade maior também a facilidade de transporte até os rios e águas superficiais e subterrâneas. Após entrar no ambiente aquático e dependendo das características físico-químicas, os resíduos de herbicidas podem se ligar ao material particulado em suspensão ou se depositar nos sedimentos de fundo e de superfície ou ser absorvido por organismos aquáticos para serem acumulados (DELLAMATRICE; MONTEIRO, 2014).

Herbicidas orgânicos hidrofóbicos possuem baixa solubilidade e tendem mais a escapar da fase aquosa aderindo às substâncias lipofílicas presentes no sistema aquático e eventualmente indo depositar-se no sedimento de fundo. Uma vez no sedimento, o herbicida pode ser liberado para a água, alterado quimicamente ou degradado por microrganismos (DELLAMATRICE; MONTEIRO, 2014).

Pelo fato de ser um receptáculo de rejeitos das atividades antrópicas, o solo é alvo de contaminação por distintos herbicidas (BOLAN et al., 2014). A contaminação do solo pode provocar alterações nas populações de organismos não-alvo, principalmente sobre microrganismos que degradam a matéria orgânica presente no solo (FAN et al., 2018).

Com o objetivo de conhecer mais sobre os impactos dos herbicidas sobre o solo, cientistas alemães avaliaram mais de 700 publicações e verificaram que determinados herbicidas, aplicados em dose recomendada, não causam efeitos crônicos negativos, já em casos que excedem a dose recomendada resultam em vários efeitos negativos (BAUDDH & SINGH, 2012). Entretanto, os efeitos negativos dos herbicidas nos demais processos do solo depende das características dos compostos, taxa de acumulação, degradação e frequência de aplicações (ALVES, 2016).

Alguns herbicidas possuem maior potencial de contaminação devido a sua elevada toxicidade e alto período de atividade residual ao solo. Diante disso, os herbicidas possivelmente mais tóxicos requerem mais atenção. Segundo a EMBRAPA alguns dos herbicidas mais utilizados em pastagens no Brasil são os seguintes: 2,4-D, Paraquat, Glifosato e Picloram.

O herbicida 2,4-D foi o primeiro a ser introduzido no mercado para o controle de ervas daninhas de folha larga na década de 1940. Apresenta características toxicológicas e é detectado frequentemente em águas superficiais e subterrâneas. Além disso, o uso do herbicida 2,4-D, provoca alterações mesmo utilizado em doses residuais e alterações significativas em doses recomendadas pelo fabricante (campo). Logo, o uso indiscriminado e por longo período do 2,4-D pode ocasionar sérios problemas ambientais e na saúde dos seres humanos (MOSCARDI, 2018).

O Paraquat é um herbicida altamente tóxico, muito usado no Brasil em várias culturas. Este agroquímico apresenta fórmula molecular  $C_{12}H_{14}N_2$ , com nomenclatura química de 1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium. O Paraquat, pode causar intoxicações fatais em humanos e animais. Estudos epidemiológicos têm ligado periodicamente fatores ambientais com maior risco de incidência de doenças, incluindo a vida rural com exposição a produtos químicos agrícolas. O Paraquat possui substâncias tóxicas que contribuem para a morte dos neurônios por meio da indução do estresse oxidativo (MARTINS,2013).

O glifosato tem fórmula molecular  $C_3H_8NO_5P$ . Em plantas, o glifosato apresenta toxicidade. Em ambientes aquáticos, a toxicidade do glifosato é acentuada com o aumento da temperatura e do pH. Os peixes e os invertebrados aquáticos são os mais sensíveis a este herbicida. Em alguns estudos, onde vários herbicidas foram avaliados quanto a sua ação sobre microrganismos, observou-se que o glifosato apresenta a segunda maior toxicidade para bactérias e fungos, apresentando, ainda, efeitos adversos em alguns invertebrados do solo. Quanto aos aspectos toxicológicos, o glifosato é irritante dérmico e ocular, podendo causar danos hepáticos e renais quando ingerido em doses elevadas (JÚNIOR et al.,2002).

Através do sistema de classificação de toxicidade aguda, a Agência Americana de Proteção Ambiental (EPA), classifica o glifosato como virtualmente não tóxico e não irritante (WILLIAMS et al., 2000). Todavia, estudos recentes têm levantado dúvidas acerca da segurança do glifosato ao nível da saúde, principalmente quando se tem em conta os seus efeitos crônicos. Ainda que vários trabalhos concluam que não há evidência robusta de citotoxicidade, genotoxicidade, carcinogenicidade ou toxicidade reprodutiva do glifosato, a controvérsia é grande. Uma das principais dificuldades destas conclusões reside no facto de se basearem em dados antigos e/ou não publicados (MESNAGE et al., 2015).

O picloram, herbicida para o qual este estudo tem voltado sua atenção e que algumas características já foram citadas anteriormente. Este herbicida também pode ser usado em combinação com 2,4-D, para controlar plantas daninhas de folhas largas e espécies lenhosas. O picloram pode persistir de forma ativa em o solo e também pode ser liberado das raízes das plantas para o solo. Segundo Dumancas (2014), estudos da substância em animais mostraram a rápida absorção do produto químico através do trato gastrointestinal e a eliminação rápida do composto em urina. Em geral, estudos com picloram em humanos e animais mostram que é rapidamente eliminado como um composto original. Estudos em animais do composto também indicou que é moderadamente tóxico em altas doses e pode ser absorvido pelo organismo por inalação e ingestão.

Diante do exposto, é notório que a contaminação por herbicidas afeta toda a bacia hidrográfica e sua toxicidade interfere negativamente na saúde dos seres vivos. Em relação aos demais herbicidas registrados no Brasil, o picloram se destaca por apresentar alto período de atividade residual ao solo intensificando o risco de contaminação ambiental (FRANCO et al., 2014).

### 3.6 Contaminação de Solo e Água por Picloram

A produção de alimentos depende do solo e água, bens indispensáveis à sobrevivência da vida no planeta Terra. A preocupação com a degradação, contaminação e poluição do solo e dos cursos d'água vem crescendo nas últimas décadas. Os termos contaminação e poluição apresentam diferentes significados. Um ambiente é considerado contaminado por algum elemento, quando houver aumento de suas concentrações em relação às concentrações naturais, enquanto, que um ambiente é considerado poluído quando as concentrações de um determinado elemento se encontram em níveis que afetam os componentes bióticos do ecossistema, comprometendo sua funcionalidade e sustentabilidade (STEFFEN et al., 2011)

O solo e águas superficiais e subterrâneas, podem ser contaminados e, posteriormente, poluídas por íons ou compostos de natureza orgânica ou inorgânica oriundos da deposição de substâncias e/ou compostos alóctones ao ambiente. A contaminação do meio físico por picloram ocorre em virtude da aplicação indiscriminada, descarte de rejeitos e de embalagens do herbicida inadequadamente e da sua utilização contínua (SILVA et al., 2012).

O picloram é classificado como um herbicida com alto potencial de lixiviação. Dessa forma, propicia um maior risco de contaminação do lençol freático e todo o conjunto que compreende uma bacia hidrográfica (FRANCO et al., 2014).

A presença de picloram em ambientes aquáticos, proporciona uma predisposição do herbicida à bioacumular-se nesses ambientes. Além disso, a filtragem natural realizada pelas

zonas ripárias não é capaz de reter a contaminação de cursos d'água por escoamento superficial do picloram, devido à baixa adsorção ao solo e à pequena retenção na matéria orgânica (D'ANTONINO et al., 2009). De acordo Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos para a água, o nível máximo admitido de picloram é  $0,5\text{mg.L}^{-1}$  (EPA, 1991). Segundo a União Européia o nível máximo de concentração de um agrotóxico individual permitido na água de consumo humano não deve exceder  $0,1\ \mu\text{g. L}^{-1}$  (UNIÃO EUROPEIA, 1998). Em 2021, após seis anos em revisão, de acordo com Brasil (2021), em 04 de maio de 2021, a PORTARIA GM/MS Nº 888/2021, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Nesta portaria, o picloram foi incluído na tabela de padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde. O valor máximo permitido de picloram na água para consumo, de acordo com esta portaria é de  $60\ \mu. \text{L}^{-1}$ .

Em solos, o picloram é fisicamente adsorvido em partículas de argila e matéria orgânica. Se porventura o solo é escasso em argila ou em matéria orgânica, sua contaminação poderá ocorrer em duas vertentes: poderá ser facilmente escoado superficialmente ou lixiviado para águas subterrâneas (D'ANTONINO et al., 2009).

O risco ambiental de contaminação por picloram é determinado pela sua toxicidade à vida selvagem, sua mobilidade, sua persistência no ambiente, condições climáticas, frequência e taxa de aplicação. Devido as essas características, o picloram é um potencial contaminante do solo e de sistemas aquáticos, a não observação dessas características podem causar desastrosos casos de contaminação. Os estudos que visam identificar a contaminação por picloram são embasados em análises químicas utilizando métodos analíticos sensíveis e seletivos. Os métodos cromatográficos (ASSIS, 2009) são os métodos mais utilizados para detecção e quantificação de picloram de no solo e em água.

Pesquisas para identificar contaminação por resíduos de picloram e o seu comportamento em solos e em águas superficiais e subterrâneas, tem aumentado substancialmente.

Donald et al. (2007), avaliaram a ocorrência de 17 herbicidas ácidos, dentre eles o picloram, 8 herbicidas neutros e 13 inseticidas em 15 comunidades rurais nas Grandes Planícies do Canadá. Estas comunidades foram selecionadas porque a água de abastecimento é originada de represas, recebem água de degelo da neve que percorre áreas de cultivo de grão. O período escolhido para coletar as amostras foi a primavera, quando são aplicados os pesticidas. As amostras de água com herbicidas ácidos foram realizadas por Cromatografia Gasosa com Espectômetro de Massas (CG-MS), com derivatização em alguns casos. Os herbicidas do grupo das neutros foram pré-concentrados em cartuchos SPE OASIS HLB® e analisados por

Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas (HPLC-MS-MS). Foram detectados 27 herbicidas, 2 inseticidas e 2 produtos de degradação em águas de represa com concentrações de até 457 ng/L e na água de consumo foram detectados 21 herbicidas em 28 amostras de água de consumo, porém em níveis abaixo dos estabelecidos como seguros. O picloram foi detectado em concentrações > 100 ng/l, A eficácia do tratamento de água para a retirada dos pesticidas variou muito, entre 14-86% e os autores consideraram que a definição da eficiência dos tratamentos e a contaminação por pesticidas é complexa e requer mais estudos.

Silva (2016), estudou a interação do herbicida picloram em amostras de solo do semiárido baiano, para propiciar um melhor entendimento das interações e fenômenos de deslocamento do herbicida no solo e possível contaminação de águas superficiais e subterrâneas. Foi possível observar, uma maior capacidade de adsorção ( $K_f$ ) para o solo com mais alto teor de argila, horizonte AB (43 %). Isso implica que ao ser aplicado em solos cujos pHs estejam acima do  $pK_a$  do picloram, uma menor fração do pesticida seria retida e em consequência teríamos maior mobilidade do pesticida no meio podendo, por lixiviação, contaminar águas naturais subterrâneas como rios, lagos e lençóis freáticos próximos à aplicação do herbicida.

Assis et al. (2011), avaliaram o potencial de lixiviação do picloram em colunas com um Argissolo Vermelho-Amarelo submetidas a diferentes volumes de chuva. Para isso, foram avaliados 30 tratamentos (um solo associado a três intensidades de chuva e dez profundidades). Em algumas amostras de solo, semeou-se em potes plásticos nas respectivas profundidades a espécie indicadora *Cucumis sativus*. Concluiu-se que o picloram apresentou sua lixiviação diretamente dependente do volume de chuva aplicado. O herbicida atingiu regiões mais profundas no solo cuja intensidade de chuva foi maior. Houve boa concordância entre os resultados obtidos pelo bioensaio e o método cromatográfico. Onde foi possível visualizar intoxicação nas plantas pôde-se também detectar e quantificar o herbicida estudado. Dessa forma neste estudo o picloram é considerado um importante contaminante ambiental, devido a sua lixiviação apresenta grande potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas.

### 3.7 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

A Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) tornou-se uma das técnicas analíticas mais utilizadas em laboratórios científicos por sua vasta aplicação na separação, quantificação e identificação de compostos.

A CLAE tem o mecanismo de separação determinado de acordo com a escolha da fase estacionária. Existem dois principais mecanismos de separação: fase normal, a qual os analitos dividem-se entre uma fase estacionária polar e uma fase móvel de baixa polaridade e a fase

reversa, onde as polaridades são invertidas, com a fase estacionária sendo menos polar que a fase móvel. Dessa forma, quando a fase estacionária é usada apropriadamente pode separar os componentes de acordo com a natureza hidrofílica e hidrofóbica, massa molecular ou carga (FORNSTEDT et al., 2016; GIKA et al., 2016; WANG et al., 2016)

## 4.METODOLOGIA

### 4.1 Caracterização da Área de Estudo

A bacia hidrográfica do rio Catolé Grande é sub-bacia do rio Pardo, pertencente a região hidrográfica do Atlântico Leste. O rio Catolé localiza-se no nordeste brasileiro, na região sudoeste do estado da Bahia cuja nascente está situada na região do Planalto da Conquista. A bacia do Catolé está inserida entre os meridianos 299594 e 3795604 m e paralelos 8300891 e 8379536 m na projeção UTM zona 24 S. A bacia do Catolé Grande possui área de drenagem de 3127,77 km<sup>2</sup> distribuída entre os municípios de Barra do Choça (19,34%), Caatiba (18,58%), Itambé (19,40%), Itapetinga (9,51%), Nova Canaã (5,62%), Planalto (13,32%) e Vitória da conquista (14,23%), conforme a Figura 2.

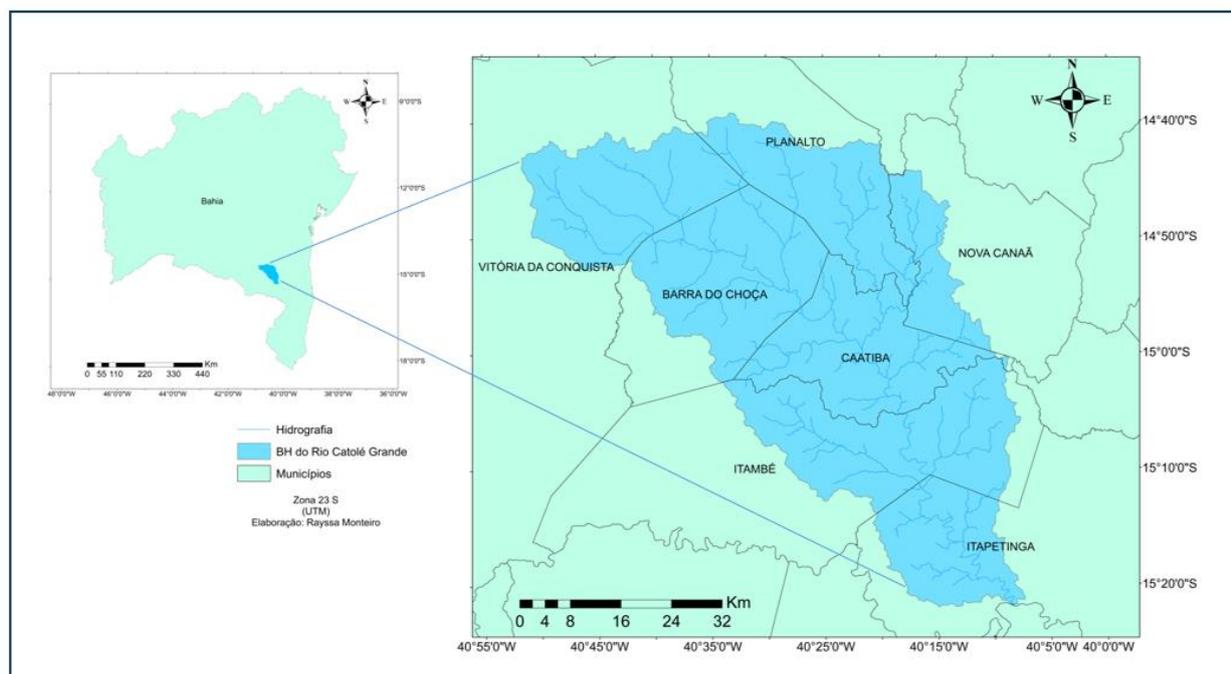


Figura 2: Localização da bacia hidrográfica do rio Catolé Grande. Fonte: IBGE(2017) e Autor(2020).

A bacia hidrográfica do rio Catolé Grande é marcada pela ocorrência de quatro tipos de solos, Latossolo Amarelo Distrófico, Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico, Argissolo Vermelho-Amarelo Eutrófico e uma baixa ocorrência de Chernossolo Argilúvico, conforme apresentado na Figura 3.

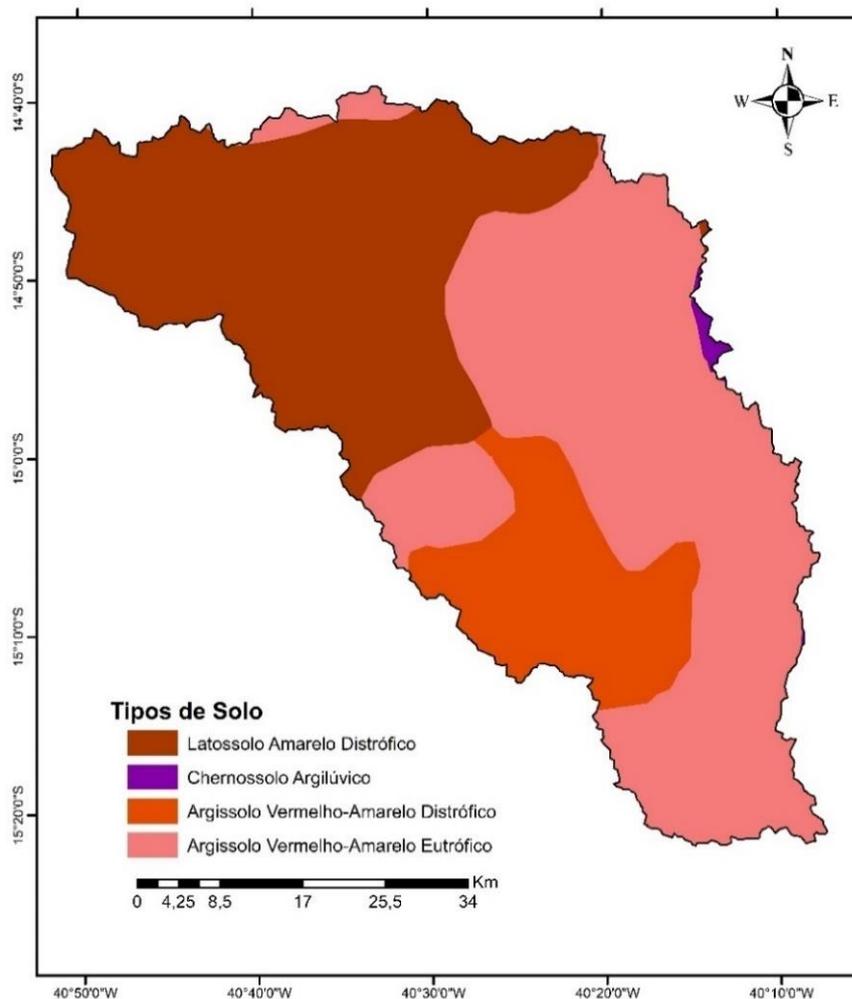


Figura 3: Mapa dos Tipos de Solo da Bacia Hidrográfica do Rio Catolé Grande  
Fonte: CPRM (2003) e Autor (2020).

#### 4.2 Métodos e técnicas

Foram elaborados mapas temáticos contendo informações da localização dos pontos de coletas, tipo de solo e limites municipais através das Bases Cartográficas do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), na escala de 1:250.000 e da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) escala 1:100.000, trabalhadas em Sistema de Informação Geográfica, ArcGis, versão 10.4 da ESRI (Environmental Systems Research Institute).

#### 4.2.1 Coleta e preparo das amostras de solo e água

Para definição dos pontos de coleta, foram utilizados dados secundários de uso e ocupação e tipos de solo, considerando para a coleta a partir desses dados, as áreas de pastagens e os três tipos de solo predominante na bacia hidrográfica do rio Catolé Grande, o Latossolo Amarelo Distrófico, Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico e Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico. Além disso, foi considerado as condições de acessibilidade ao local. A limpeza e preparo dos recipientes e materiais utilizados para coleta e preservação das amostras de solo e água, ocorreu conforme metodologia descrita pela CETESB (2011).

As amostras de água que foram coletadas em cada ponto do rio principal da bacia hidrográfica, rio Catolé Grande, foram do tipo simples, em triplicata, coletadas na calha central do rio, na profundidade de 30 cm.

As amostras de solo foram coletadas em três diferentes profundidades e em triplicata, a primeira amostra foi coletada em uma profundidade de 10 cm, a segunda em profundidade de 20 cm e a terceira em profundidade de 30 cm da superfície. O método de coleta das amostras de solo foi definido em profundidade, seguindo as orientações do Manual de Procedimentos de Coleta de Amostras para Análise da Qualidade Ambiental, Capítulo 5, Amostragem de Solos para Análise de Agrotóxicos - EMBRAPA (2006), para estabelecer maior grau de confiança as análises.

As coletas de água e solo foram realizadas em áreas determinadas através de estudo e mapeamento do uso e ocupação do solo. Segundo a metodologia da EMBRAPA (2006), as amostras de solo foram acondicionadas em sacos plásticos de 1 kg e as amostras de águas foram acondicionadas em vidros âmbar de 1 litro, as amostras de solo e água foram transportadas em seus recipientes, em uma caixa de isopor para garantir a integridade da amostra. Em seguida, foram destinadas ao Laboratório de Análises de Água e Solo – LAAS, da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, armazenadas em ambiente refrigerado, BOD a temperatura de 4°C. A análise foi realizada, após 7 dias da data da coleta. O solo foi peneirado (2mm) e seco a temperatura ambiente para as análises.

#### 4.2.2 Análise de pH das Amostras de Solo e Água

A leitura do pH da água foi realizado em triplicata, através da submersão do pHmetro nas amostras de água. Para determinação do pH do solo conforme metodologia de Matos (2012), utilizou-se água destilada (H<sub>2</sub>O), método considerado mais comum e foi realizado também a leitura em cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>), método recomendando em casos de solos salinos ou salinizados com a adição de fertilizantes, águas salinas ou contendo material orgânico. O

procedimento teve início com a pesagem de 10g de amostra de solo, em copos descartáveis numerados. As amostras, em triplicata, foram direcionadas a análise para leituras de pH do solo em solução com água e de pH em solução com cloreto de cálcio. Desta forma, para a leitura de pH com água, nos copos descartáveis que continham 10 g de solo, foram adicionados 25 ml de água destilada respectivamente em cada um. E para leitura do pH em  $\text{CaCl}_2$ , foi inserido 25 ml de cloreto de cálcio respectivamente em cada um. As amostras foram então agitadas e homogeneizadas suavemente e em seguida estabeleceu-se repouso de 5 minutos para a estabilização do pH e sua posterior leitura. Para a obtenção dos valores de pH a leitura foi realizada utilizando um pHmetro digital Digimed, modelo DM-22.

#### 4.2.3 Determinação do Ponto Isoelétrico do Picloram

A determinação do Ponto Isoelétrico (pHPCZ) do picloram, com objetivo principal de identificar o pH no qual a carga total superficial é zero. Para o ajuste de pH, possibilitando que o analito alcance o pH de 1,0 foi utilizada a solução de ácido sulfúrico 50%. A concentração do analito foi de 0,4 mg/ml. Após ajustar as condições iniciou-se a titulação, com titulante NaOH de concentração igual a 0,1M, seguindo o padrão de titulação para construção da curva isoelétrica. O solvente para a concentração do analito consistiu em água com adição de 2mL de ácido para potencializar a solubilização, a titulação foi realizada utilizando balão volumétrico de 10 mL e bureta de 40 ml, até alcançar o pH de equilíbrio, pH em que a substância está totalmente ionizada, para determinação gráfica do pHPCZ.

#### 4.2.4 Método de Extração

Para detectar a presença de picloram nas amostras de solo e água, foi realizado o método de extração das amostras. O método de extração é de suma importância para os procedimentos cromatográficos, antecedendo a cromatografia, este método tem o objetivo de purificar o analito em estudo. Durante análise de herbicidas em amostras de água e solo, destaca-se que é necessária extração do analito na amostra para posterior injeção da alíquota no aparelho Cromatográfico.

A extração das amostras de solos foi realizada segundo metodologia de Assis et al. (2011), com modificações. A maioria dos procedimentos de extração do herbicida em amostras de solo, se baseiam em reações ácido-base, onde o composto, inicialmente ligado a espécies iônicas do solo, passa, então, a interagir com os íons da solução. Dessa forma, nos processos de extração são utilizadas, basicamente, soluções de bases fortes, sais de bases fortes, bases fracas, ou ácidos fracos.

Foram realizados testes de extração nas amostras e em seguida a quantificação dos extratos por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). O método consistiu em pesar 2,00 gramas de solo seco, previamente homogeneizado, em frascos de tampa rosqueável com 50,0 mL de capacidade; adicionando a seguir 20,0 mL da solução extratora de KCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Os frascos contendo essa mistura foram agitados em agitador vertical por 1 hora, logo em seguida foram transferidos para tubos Falcon e realizou-se centrifugação por 6 minutos a 3000 rpm. Do sobrenadante da amostra centrifugada contida no tubo Falcon foi retirada uma alíquota de 1,5 mL utilizando uma seringa, a alíquota foi filtrada em um filtro de membrana de 0,45 µm e acondicionada em microtubos de 2 ml para posterior análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) com detector de arranjo de diodos (DAD).

A concentração e a purificação das amostras de água foram realizadas de acordo com a metodologia de Chiarello et al. (2017), por Extração em Fase Sólida (SPE) com cartuchos Supelclean<sup>TM</sup>-ENVI -18 SPE, 1g e 20 µm de porosidade, como adsorvente e sistema à vácuo Supelco Visiprep. As amostras de água referentes aos três pontos de coleta, foram extraídas pelo mesmo procedimento a seguir. Os cartuchos foram condicionados utilizando acetoneitrila (2 mL), metanol (2 mL) e água ultrapura (2 mL). Foram inseridos 200 mL de amostra de água. O cartucho foi lavado com água ultrapura (3 mL) e secado durante 20 min com fluxo de ar. Os analitos referentes a amostra de água foram eluidos com metanol (1 mL), acetoneitrila (1 mL) e água ultrapura (1 mL) com fluxo de 10ml/min, resultando em três frações para cada amostra de água extraída. Após a extração as amostras fracionadas eluidas em metanol, acetoneitrila e água ultrapura foram encaminhadas para análise. Em seguida, foi submetido à Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) com detector de arranjo de diodos (DAD).

#### 4.2.5 Otimização das condições cromatográficas

As análises cromatográficas das amostras de solo e água foram realizadas utilizando-se cromatógrafo líquido de alta eficiência (Shimadzu®, São Paulo, Brasil), equipado com detector de arranjo de diodos. As condições de separação cromatográfica foram obtidas empregando uma coluna C18 (250 mm x 4,6 mm, tamanho da partícula 5 µm) (Inertsil® ODS-3, Japão) operando em um vazão de 1,0 mL/min. A fase móvel (A) consistiu em água acidificada com 0,1% de ácido fosfórico e a fase (B) composta por acetoneitrila, na proporção 95:05 (v/v). O método de eluição consistiu em sistema isocrático com 5% de (B) e 95% de (A) por um período de 10 min. O volume de injeção foi de 20 µL para cada amostra e a temperatura da coluna foi ajustada para 35°C. Uma faixa de comprimento de onda (190 - 420 nm) foi usada para adquirir espectros UV para o picloram. O picloram foi detectado a 224 nm. O Software LC Solutions foi usado para a

integração e processamento dos cromatogramas, no computador modelo Dell Vostro 220s. A identificação do sinal do picloram foi feita por comparação do tempo de retenção. A solução estoque do herbicida foi preparada a partir do padrão de Picloram (ácido 4-amino-3,5,6-tricloropiridina-2-carboxílico; 98,2%) obtido da Sigma-Aldrich, Alemanha, na concentração de 1 ppm em metanol e as soluções de trabalho preparadas a partir desta.

#### 4.2.6 Validação do Método

A validação do método foi realizada segundo a metodologia proposta pela Resolução da Diretoria Colegiada - RDC N° 166, DE 24 DE JULHO DE 2017 ° descritas pela ANVISA (2017). Os parâmetros de validação do método avaliados neste estudo foram, a linearidade e seletividade.

##### 4.2.6.1 Linearidade

A linearidade foi determinada por meio da construção de uma curva analítica, relacionando as concentrações obtidas do padrão analítico em metanol (1000, 750, 500, 250, 100, 50, 10 e 1 µg/L), com a área obtida para cada concentração do padrão. A linearidade foi avaliada a partir da equação da reta de regressão estimada pelo método dos mínimos quadrados e por meio do coeficiente de correlação ( $r$ ).

##### 4.2.6.2 Seletividade

A seletividade do método analítico deve ser demonstrada por meio da sua capacidade de identificar ou quantificar o analito de interesse, inequivocamente, na presença de componentes que podem estar presentes na amostra, como impurezas, diluentes e componentes da matriz. Para avaliar a seletividade do método cromatográfico foram analisadas amostras de solo e água isentas de picloram, buscando observar a presença de picos na região do tempo de retenção do analito de interesse. Em seguida, foram fortificadas amostras de solo e água com a solução padrão de maior concentração (1000 µg/L), a fim de demonstrar que o pico observado no tempo de retenção do analito de interesse possui apenas o componente, ou seja, é realmente o analito procurado.

#### 4.2.7 Aplicação do Método em Amostras Reais

Após as etapas de extração das amostras e validação do método, que deram subsídio para realizar as análises cromatográficas, o método cromatográfico foi aplicado às amostras de solo e água coletadas nos pontos 1, 2 e 3 da bacia hidrográfica do rio Catolé Grande e submetidas ao método de extração descrito anteriormente, o método cromatográfico possibilitou identificar a presença do herbicida e quantificar as concentrações existentes nas amostras. As amostras de solo coletadas nos pontos 1, 2 e 3, nas profundidades de 10, 20 e 30 cm, em triplicata, submetidas ao método de extração, resultaram em 27 amostras de solo injetadas para leitura no cromatógrafo.

As amostras de água coletadas nos pontos 1, 2 e 3, em triplicata, submetidas ao método de extração que proporcionou a eluição separadamente em metanol, acetonitrila e água ultrapura, resultaram em 27 amostras de água injetadas para leitura no cromatógrafo.

Foi injetado 20  $\mu$ l de cada amostra no sistema de CLAE, composto pelo Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência com Detector de Arranjo de Diodos (CLAE-DAD), conforme Figura 4.

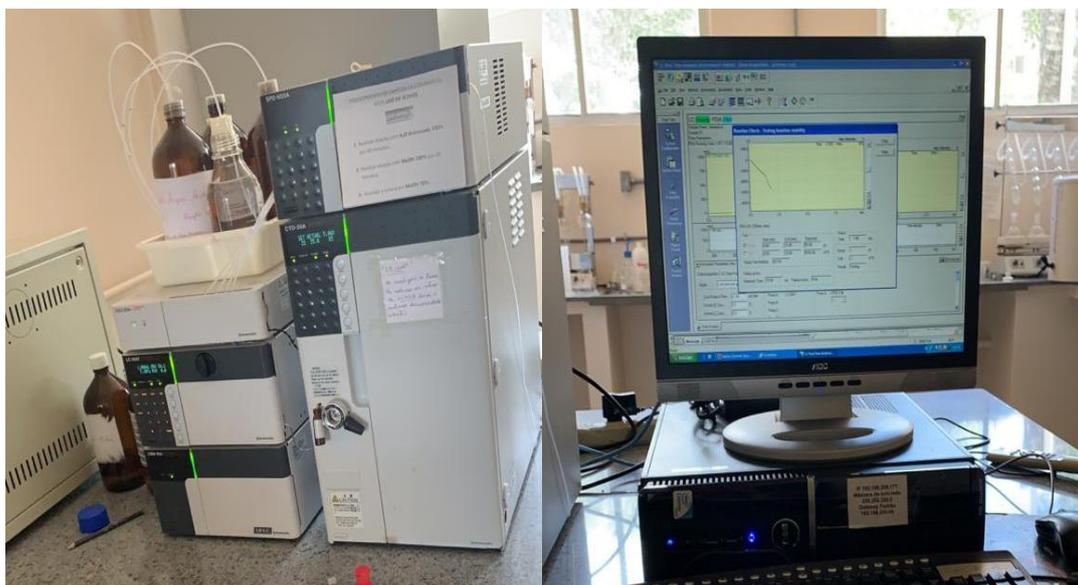


Figura 4: Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência com Detector de Arranjo de Diodos (CLAE-DAD). Fonte: Autora, (2021).

Os sistemas de CLAE são constituídos principalmente por um reservatório de solvente, bomba, injetor, coluna e detector. Os solventes (fase móvel) são bombeados através do sistema transportando a amostra e a injetando na coluna preenchida com os materiais adsorventes (fase estacionária). Os constituintes da amostra injetada migram através da coluna em diferentes velocidades e diferentes tempos, permitindo sua separação e detecção na saída usando um detector (HAGHIGHI et al., 2018; ESTEKI et al., 2019).

#### 4.2.8 Análises Estatísticas

Os cromatogramas foram construídos através do software Microcal Origin (2018). Para o tratamento de dados, obtidos através da amostragem do solo da bacia hidrográfica, empregou-se a Análise de Componentes Principais (PCA), técnica multivariada, que tem por finalidade básica a redução de dados a partir de combinações lineares das variáveis originais. Através da PCA, constrói-se um novo sistema de eixos para representar as amostras, no qual a natureza multivariada dos dados pode ser visualizada em poucas dimensões. Isso é feito através do cálculo de componentes principais obtidos efetuando-se combinações lineares de variáveis originais.

Além disso, é capaz de separar a informação importante da redundante e aleatória (SOEIRO, 2017).

Os dados foram agrupados conforme as variáveis de pH em água destilada, pH em CaCl<sub>2</sub>, concentrações de picloram e profundidade de coleta das amostras. Em seguida, os dados foram padronizados, tendo em vista a influência das diferenças de escalas entre as variáveis. Assim, a padronização garante que os dados sejam expressos em unidades comparáveis (LATTIN; CARROLL; GREEN, 2011).

A padronização dos dados ocorreu através da utilização da linguagem de programação Python, mediante o *framework Scikit-learn*, utilizado para algoritmos de *Machine Learning* e a plataforma Google Colaboratory para leitura dos dados. O Google Colaboratory (Google Colab), é um serviço de nuvem gratuito, online, livre de instalação, hospedado pelo Google para incentivar a pesquisa de Aprendizado de Máquina e Inteligência Artificial. A plataforma permite que o usuário crie programas escritos em Python diretamente do navegador, sem nenhuma configuração prévia ou instalação de bibliotecas (SILVA, 2020).

Após a padronização dos dados, os mesmos, foram organizados no *Microsoft Excel* e em seguida foi utilizado o software PAST®, versão 2.16 (HAMMER; HARPER; RYAN, 2001), para realizar a Análise de Componentes Principais (PCA).

## 5.RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Estudo da área e pH das amostras

A bacia hidrográfica do rio Catolé Grande, compreende uma área de drenagem de 3128 Km<sup>2</sup>, nota-se que, como apresenta a Figura 5, o Argissolo Vermelho-Amarelo Eutrófico é denominado o tipo de solo predominante, seguido por Latossolo Vermelho Distrófico, Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico e uma área pouco significativa ocupada por Chernossolo Argiluvico.

Através da Figura 5 e tabela 1, observa-se o Uso e Ocupação do Solo na bacia hidrográfica do rio Catolé Grande, nota-se que as áreas de pastagens predominam nesta bacia hidrográfica, perfazendo 64,4% do total da área. Além disso, é possível comparar a área reservada para mata

com a área de pastagem. O fato da quantidade de mata nativa ser menor que a usada pela área de pastagem, reflete a falta de preservação e, por consequência, a vulnerabilidade ambiental da região, indicando que a suscetibilidade à contaminação dos recursos hídricos. Outro aspecto importante a ser pontuado é de que, ao norte da bacia hidrográfica do rio Catolé Grande, existe uma proporção maior de área ocupada por agricultura.

De acordo com Lourençato (2010), a remoção da mata ciliar e o manejo inadequado do solo e das culturas, inclusive em áreas aptas para o uso agropecuário, potencializam o transporte de herbicidas do solo para os corpos de água em decorrência do escoamento superficial gerado pela ação da precipitação ou das técnicas de irrigação do cultivo.

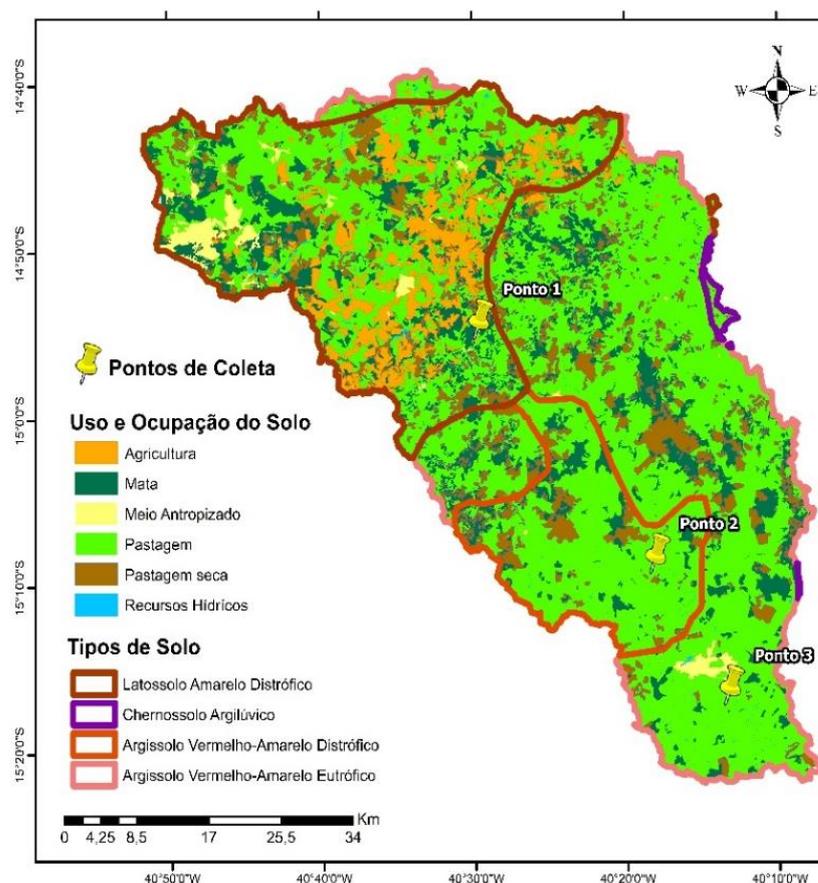


Figura 5: Mapa de pontos de coleta, uso e ocupação do solo e tipo de solo da bacia hidrográfica do rio Catolé Grande. Fonte: CPRM, (2003); Sales e Autora, (2020).

Tabela 1. Uso e Ocupação do Solo na Bacia Hidrográfica do Rio Catolé Grande

Cobertura vegetal	(%)
Pastagem (seca+verde)	64,4
Mata	15,4
Meio antropizado	13,9
Agricultura	6,0

Fonte: (Sales, 2020)

Os três pontos de coletas, definidos considerando o uso e ocupação e o tipo de solo da bacia hidrográfica em estudo, foram apresentados no mapa acima, definidos através da avaliação sistemática da área e sobreposição da base de dados, que resultaram na elaboração da Figura 5.

O ponto 1, localizado nas proximidades da barragem do Catolé, corrobora a uma área de pastagem no município de Barra do Choça, município este, com significativa representatividade agrícola na bacia hidrográfica do rio Catolé Grande, este ponto de coleta apresenta tipo de solo contemplado pelo Latossolo Amarelo Distrófico. Os Latossolos Amarelos (LA) das regiões tropicais do Brasil, constitui a faixa sedimentar. São solos bastante uniformes em termos de cor, textura e estrutura; são profundos e muito profundos, bem drenados, com predominância de textura argilosa e muito argilosa, possuem baixos teores de matéria orgânica e elevada capacidade de adsorção (especificamente do fosfato), devido principalmente aos altos teores de óxidos de Fe e Al na composição mineralógica desses solos (OLIVEIRA et al., 2009). Caracterizam-se por apresentar uma grande homogeneidade de características ao longo do perfil, uma mineralogia da fração argila predominantemente caulinítica ou caulinítica-oxídica. Diferenciam-se entre si principalmente pela coloração e teores de óxidos de ferro, no caso do Latossolo Amarelo, sua cor é definida pelo mineral goethita (IBGE, 2015).

Segundo estudos realizados por Ferreira e Fernandes (1999), as propriedades físicas dos Latossolos Amarelos, são influenciadas pelos constituintes mineralógicos, como a caulinita, argilomineral (1:1), que possuem cargas dependentes do pH e gibbsita. Os Latossolos com presença de caulinita, apresentam maior densidade do solo, menor estabilidade de agregados em água, menor macroporosidade e menor permeabilidade. A permeabilidade dos Latossolos aumenta com o teor de argila.

Esses solos também apresentam propriedades de alguma forma indesejáveis, baixa reserva de nutrientes, baixa capacidade de troca catiônica, alta capacidade de adsorção aniônica (especificamente fosfato) e alto valor de pHPCZ (pH no valor de Ponto de Carga Zero). A maioria destas propriedades está ligada direta ou indiretamente ao desenvolvimento e ao balanço de cargas elétricas na superfície das partículas que compõem seus sistemas coloidais (Oliveira et al., 2011).

O Latossolo Amarelo Distrófico, é caracterizado por apresentar minerais em estágio muito avançado de intemperismo e baixa saturação por bases. Apresentam, baixos teores de silte e argila. Esse tipo de solo é formado a partir de sedimentos terciários areno-argiloso pré-intemperizados (SALVIANO et al., 2017).

O ponto 2, localizado no município de Itambé, em uma fazenda que apresentava extensa área de pastagem, às margens do rio principal da bacia hidrográfica do rio Catolé Grande. O Tipo

de solo do ponto de coleta 2, como mostra a Figura 5, é o Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico. Segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (2021), estes solos apresentam principalmente a textura média/argilosa, podendo apresentar em menor frequência a textura média/média e média/muito argilosa. Os Argissolos Vermelho-Amarelo são solos também desenvolvidos do Grupo Barreiras de rochas cristalinas ou sob influência destas, apresentam reação fortemente ácida e argilas de atividade baixa. A Embrapa (2006) define estes solos como apresentando horizonte de acumulação de argila, B textural (Bt), com cores vermelho-amareladas devido a presença da mistura dos óxidos de ferro hematita e goethita.

Apresentam também baixa a muito baixa fertilidade natural, apresentam baixa saturação por bases, indicando baixa a média fertilidade natural.

O ponto 3, situado no município de Itapetinga, em área de pastagem de uma fazenda, no curso do rio principal ao sul da bacia hidrográfica do Catolé Grande. O tipo de solo neste ponto, denomina-se Argissolo Vermelho-Amarelo Eutrófico. Este solo apresenta características semelhantes ao discorrido acima, referente ao ponto 2. O que difere, é o fato de ser eutrófico, ou seja, apresenta maior saturação por bases, indicando maior fertilidade.

A tabela 2 abaixo, apresenta os resultados referente às análises de pH das amostras de solo, realizadas em água destilada e em CaCl<sub>2</sub>. Os valores de pH do solo determinados em Cloreto de Cálcio, geralmente apresentam valores com 0,6 unidades, mais baixos que aqueles medidos em água (SANTOS et. al, 2017).

Tabela 2. Resultados das análises de pH em H<sub>2</sub>O destilada e em CaCl<sub>2</sub> das amostras de solo da bacia hidrográfica do rio Catolé Grande

Profundidade de 10 cm							
Ponto	Tipo de Solo	pH em H <sub>2</sub> O destilada	Desvio Padrão pH (H <sub>2</sub> O)	T(C°)	pH em CaCl <sub>2</sub>	Desvio Padrão pH (CaCl <sub>2</sub> )	T(C°)
1	LAd	4,99	0,146	23,13	3,93	0,068	31,62
2	AVAd	6,43	0,098	24	6,09	0,0961	31,8
3	AVAe	6,69	0,041	22,93	6,25	0,123	31,97
Profundidade de 20 cm							
Ponto	Tipo de Solo	pH em H <sub>2</sub> O destilada	Desvio Padrão pH (H <sub>2</sub> O)	T(C°)	pH em CaCl <sub>2</sub>	Desvio Padrão pH (CaCl <sub>2</sub> )	T(C°)
1	LAd	4,87	0,0656	23,17	3,79	0,0404	31,47
2	AVAd	6,64	0,263	23,6	6,48	0,127	31,69
3	AVAe	6,76	0,050	22,37	6,49	0,055	31,67

Profundidade de 30 cm							
Ponto	Tipo de Solo	pH em H <sub>2</sub> O destilada	Desvio Padrão pH (H <sub>2</sub> O)	T(C°)	pH em CaCl <sub>2</sub>	Desvio Padrão pH (CaCl <sub>2</sub> )	T(C°)
1	LAd	4,76	0,124	23,6	3,8	0,01	31,5
2	AVAd	7,43	0,195	23,43	6,74	0,122	31,83
3	AVAe	6,85	0,0416	22,3	6,60	0,025	31,47

Fonte: (Autora, 2021).

O pH do solo é classificado como ácido, neutro ou alcalino, variando em uma escala de 1 a 14, sendo pH 7, solo neutro, abaixo deste valor, solos ácidos ( $\text{pH} < 5,5$ ) e acima, solos alcalinos ( $\text{pH} > 7,0$ ). A faixa ideal para um solo adequado para o desenvolvimento e produtividade de culturas varia de 5,5 a 6,3, dependendo da espécie. Entretanto, a partir do pH 5,5 o solo não apresenta mais alumínio tóxico devido à sua precipitação na forma de óxido de alumínio. Tomé Jr (1997), afirma que os valores de pH em  $\text{CaCl}_2 \leq 4,3$ , são classificados como solos ácidos e os valores de pH em  $\text{CaCl}_2$  entre 6,1 à 7,0 são classificados como solos de acidez muito baixa.

De acordo aos valores de pH das amostras de solo analisadas, o ponto 1, contemplado por Latossolo Amarelo Distrófico, demonstrou características de pH em água destilada, variando entre 4,99; 4,87 e 4,76 o que caracterizou os menores valores de pH encontrados, resultando em um solo de acidez elevada, nas três diferentes profundidades estudadas. Neste solo, nota-se que o pH decaiu conforme o aumento da profundidade.

Os solos ácidos se caracterizam pela presença de alumínio que influencia na adsorção de moléculas ao solo. Nestes solos, ocorrem a fixação do fósforo (P) pelo ferro (Fe) e pelo alumínio (Al) formando compostos insolúveis. Além disso, nessas condições os teores de Ca, Mg e K são baixos. Acarretando também em uma baixa Capacidade de Troca Catiônica (CTC), que conseqüentemente ocasiona numa alta lixiviação de cátions (perda para camadas mais profundas dos solos), bem como uma baixa porcentagem de saturação por bases (V%) e uma alta saturação por alumínio (m%) (ROCHA et al., 2014).

O ponto 2, contemplado por Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico, apresentou pH em água destilada variando entre 6,43; 6,64 e 7,43, caracterizando como um solo de acidez muito baixa, nas profundidades de 10 e 20 cm, e na profundidade de 30 cm caracteriza-se como solo neutro, respectivamente. O ponto 3, abrangido por Argissolo Vermelho-Amarelo Eutrófico, apresentou pH em água destilada caracterizado como acidez fraca, nas três profundidades diferentes. Para os valores de pH em  $\text{CaCl}_2$ , o ponto 1, caracteriza-se como solo de acidez

elevada e nos pontos 2 e 3, o solo é classificado como de acidez muito baixa. A diferença entre os valores de pH determinado em água e CaCl<sub>2</sub> se dá pelo fato de que a mineralização da matéria orgânica é muito grande e muitas vezes em decorrência do aumento dos sais solúveis que influenciam a força iônica da solução mascara o resultado real das análises. A matéria orgânica influencia no poder tampão do solo, em virtude de sua alta mineralização, assim diferindo nos valores de pH determinado por água e CaCl<sub>2</sub>.

Segundo Farias et. al (2016), os solos com maiores valores de pH, dispõe geralmente de um maior potencial de lixiviação, isso ocorre devido, à menor sorção pelas argilas presente nos solos, como a caulinita, que é dependente de pH. Essa característica abordada por Farias et al (2016) explica o comportamento das amostras de Argissolo Vermelho-Amarelo coletadas no ponto 2 e do ponto 3, em que o pH aumentou conforme a profundidade. Como o picloram (pK<sub>a</sub> = 2,3) apresenta caráter ácido, em maiores valores de pH (maiores que o pK<sub>a</sub>) esse herbicida fica predominantemente com carga negativa, havendo assim repulsão entre o herbicida e o solo (baixa sorção) (D'ANTONINO et. al, 2009). Nas amostras de Latossolo Amarelo coletadas no ponto 1, também foi possível constatar a lixiviação do picloram, porém em menores concentrações quando comparadas aos pontos 2 e 3, pois o Latossolo Amarelo apresenta caulinita em sua composição. Dessa forma, como as amostras de solo avaliadas, apresentam pH superior ao pK<sub>a</sub> do picloram, o herbicida será prontamente dissociado e sua capacidade de retenção no solo será menor (SOUZA, et al, 2014).

Tabela 3. Resultados das análises de pH das amostras de água, da bacia hidrográfica do rio Catolé Grande

<b>Amostras de água</b>	<b>Tipo de Solo</b>	<b>pH</b>	<b>Desvio Padrão (pH)</b>	<b>Temp. (C°)</b>
<b>Ponto 1</b>	LAd	6,44	0,015	24,67
<b>Ponto 2</b>	AVAd	7,18	0,04	28,33
<b>Ponto 3</b>	AVAe	6,63	0,101	28,67

Fonte: (Autora, 2021).

A tabela 3, expõe os valores de pH das amostras coletadas no curso d'água, nos pontos estudados. Observa-se que, a faixa de pH apresentou pequena variação (6,44 -7,18). Em concordância com pesquisas realizadas por Chiarello et al. (2017), os valores do produto da constante de dissociação ácida (pK<sub>a</sub>) têm efeito sobre a solubilidade do composto, e de acordo com o pH das amostras, é possível prever a forma predominante (ionizável ou molecular). Dessa forma, o picloram apresentará características de maior solubilidade nas amostras de água avaliadas. Além disso, o pH apresentou valores dentro dos padrões de qualidade para corpos d'água recomendados pela Resolução Conama 357/05, que é de 6 a 9.

A elevação da temperatura e a influência do pH nos herbicidas podem afetar tanto a sua solubilidade em água, quanto a volatilidade destes compostos. Ressalta-se que, devido a elevada quantidade de grupos hidrofílicos presentes no picloram, ele se configura como polar e consequentemente, apresenta maior afinidade pela água, logo, maior sua solubilidade neste meio.

## 5.2 Curva Isoelétrica do Picloram

Após a construção da curva de titulação foi possível obter o ponto isoelétrico do picloram, ponto em que a molécula se encontra eletricamente neutra e é justamente onde ocorre o ponto de inflexão (mudança da curva de concavidade positiva para a negativa e vice versa) como na curva isoelétrica apresentada na Figura 6, abaixo.

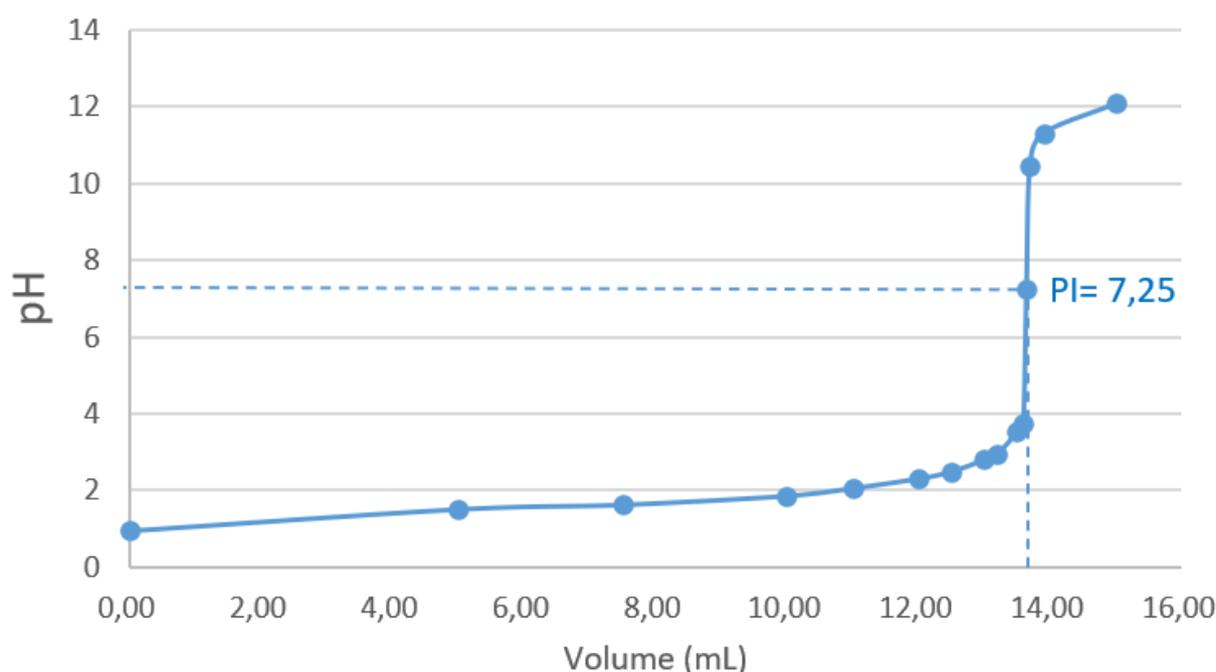


Figura 6: Curva Isoelétrica do Picloram. Fonte: (Autor, 2021).

O ponto isoelétrico é um atributo muito citado em Química Coloidal, e que na Química do Solo muitas vezes se confunde com o PCZ. Para Parks & Bruyn (1962), ponto isoelétrico (PIE) é o valor de pH no qual o somatório dos produtos das valências dos cátions por suas respectivas atividades na solução do solo é igual ao somatório dos produtos das valências dos ânions pelas respectivas atividades, sendo o ponto que corresponde à condição de solubilidade mínima de um sólido em equilíbrio com a solução.

El-Swaify & Sayegh (1975) definiram o ponto isoelétrico como o valor de pH no qual as adsorções de  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{Cl}^-$  (íons utilizados em experimento com um oxissolo e um inceptissolo) foram iguais. Segundo Hendershot & Lavkulich (1978), o ponto isoelétrico do

sólido, representado por  $PIE(S)$ , é o pH no qual a carga líquida nas superfícies com cargas dependentes de pH é zero.

Pyman et al. (1979) chamam de PIES o ponto isoelétrico do sólido, ou seja, o valor de pH em que ocorre adsorção igual de  $H^+$  e  $OH^-$ . Denomina-se como o valor de pH onde uma molécula, neste caso, o picloram apresenta carga elétrica líquida igual a zero. O ponto isoelétrico é o pH no qual há equilíbrio entre as cargas negativas e positivas dos grupamentos iônicos da molécula. De acordo aos resultados obtidos através da titulação do picloram, o ponto isoelétrico é próximo a 7, próximo do pH neutro, este ponto indica o pH onde o composto está totalmente ionizado, influenciando na interação com os componentes do solo e na lixiviação.

Além de ser um fator determinante na lixiviação do composto, o ponto isoelétrico também influencia na solubilidade da molécula, destaca-se a presença das cargas elétricas ao longo da molécula. A existência de uma carga positiva ou negativa determina a interação do picloram com o meio aquoso, além de estabelecer um estado de repulsão entre as próprias moléculas do composto, aumentando a interação com o solvente (solução do solo ou água) e, conseqüentemente, favorecendo a solubilidade. No ponto isoelétrico existe um equilíbrio entre o número de cargas positivas e negativas, o que gera uma situação em que as forças de repulsão entre as moléculas e as forças de interação com o solvente são mínimas. Assim, as moléculas de picloram vão formando aglomerados que, cada vez maiores, tendem a precipitar.

De acordo Brito et al (2020) o processo de lixiviação da molécula depende do pH do meio, pois este determina o número e natureza das cargas na superfície do suporte, geralmente obtendo-se valores máximos de adsorção em valores próximos ao ponto isoelétrico da molécula. Isto ocorre devido ao fato de que, no valor de pH correspondente ao ponto isoelétrico da molécula, a repulsão eletrostática entre as moléculas do composto é minimizada. Além disso, a variação da temperatura durante o processo, também terá influência na eficiência, uma vez que, com o aumento da temperatura, existe a possibilidade de aumentar o número de ligações hidrofóbicas.

### 5.3 Condições cromatográficas otimizadas para análise de picloram por HPLC-DAD

O melhor sistema de eluição foi o isocrático (água acidificada com ácido fosfórico 0,1M/acetoneitrila 95:5) com uma vazão de 1 mL/min e com o tempo de análise de 10 minutos, ressalta-se que o tempo de retenção do herbicida é de 6,12 min. Nesta composição, os picos apresentaram-se mais simétricos, com boa resolução e seletividade. Uma vez que a separação cromatográfica do picloram foi satisfatória para o analito em estudo, os comprimentos de onda

foram testados, e assim, escolhido o comprimento de maior absorbância (224 nm). A Figura 7 apresenta o espectro de absorção do picloram e seu tempo de retenção (TR).

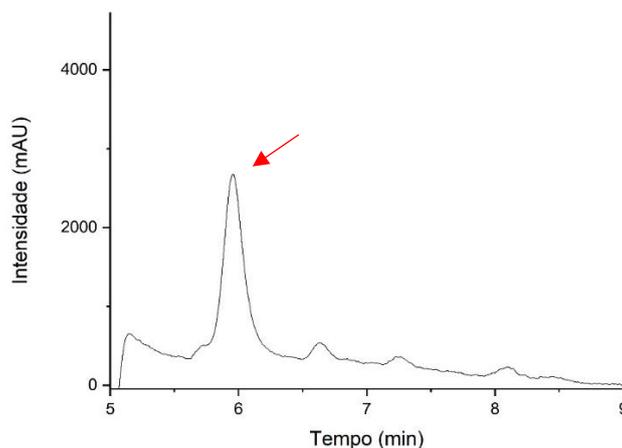


Figura 7: Cromatograma do picloram na concentração de 1000  $\mu\text{g/L}$  com tempo de retenção = 6,12 minutos, utilizando como fase móvel (A) 95% de água acidificada com ácido fosfórico 0,1M e (B) 5% de acetonitrila. Fonte: (Autora, 2021).

## 5.4 Validação

### 5.4.1 Linearidade

A curva analítica obtida a partir de injeções de soluções padrões em concentrações de 1000  $\mu\text{g/L}$ , 750  $\mu\text{g/L}$ , 500  $\mu\text{g/L}$ , 250  $\mu\text{g/L}$ , 100  $\mu\text{g/L}$ , 50  $\mu\text{g/L}$ , 10  $\mu\text{g/L}$  e 1  $\mu\text{g/L}$  demonstra que há uma relação linear satisfatória conforme mostra a análise visual e coeficiente de determinação próximo a 1 ( $R^2 = 0,9925$ ), como pode ser observado na Figura 8.

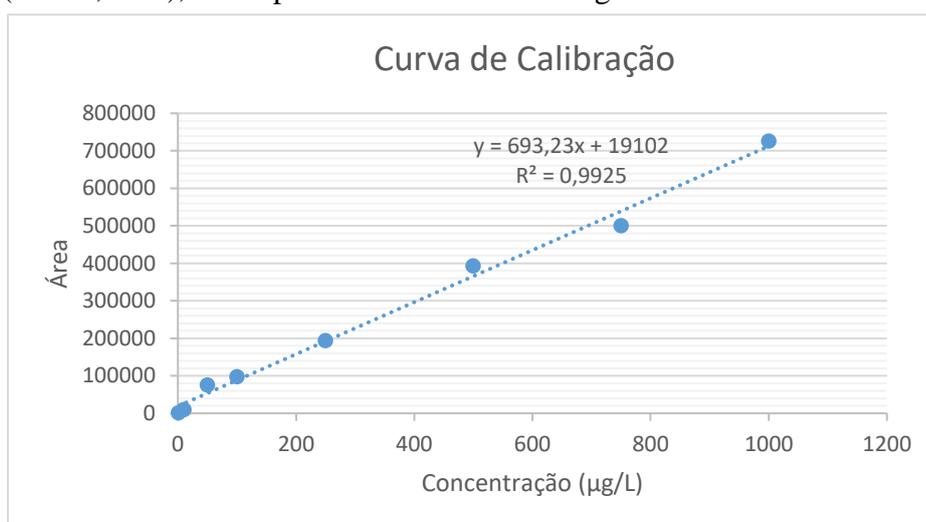


Figura 8: Representação gráfica de curva analítica para picloram. Fonte: (Autora, 2021).

### 5.4.2 Seletividade

A Figura 9 (A), mostra cromatograma obtido com a análise de uma amostra de solo fortificada com a solução padrão de picloram na concentração de 1000  $\mu\text{g/L}$  e a Figura 9 (B) apresenta um cromatograma obtido através da análise de uma amostra de solo isenta de picloram (branco). A Figura 10 (A), mostra cromatograma obtido com a análise de uma amostra de água fortificada com a solução padrão de picloram na concentração de 1000  $\mu\text{g/L}$  e a Figura 10 (B) mostra o cromatograma obtido através da análise de uma amostra de água isenta de picloram (branco). A injeção da solução padrão contendo picloram 1000  $\mu\text{g/L}$ , demonstrou que não há nenhuma interferência de ânions. Como pode ser visualizado, não houve a presença de picos cromatográficos no mesmo tempo de retenção do analito estudado.

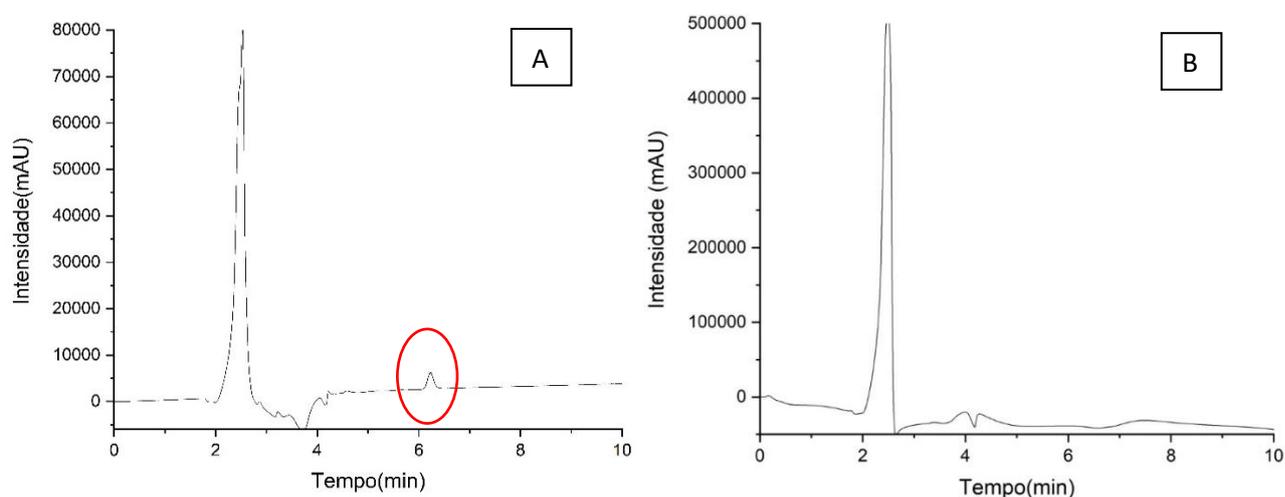


Figura 9: (A) Cromatograma de amostra de solo contendo solução padrão de picloram, 1000 $\mu\text{g/L}$ ; (B) Cromatograma de uma amostra de solo isenta de picloram (branco).

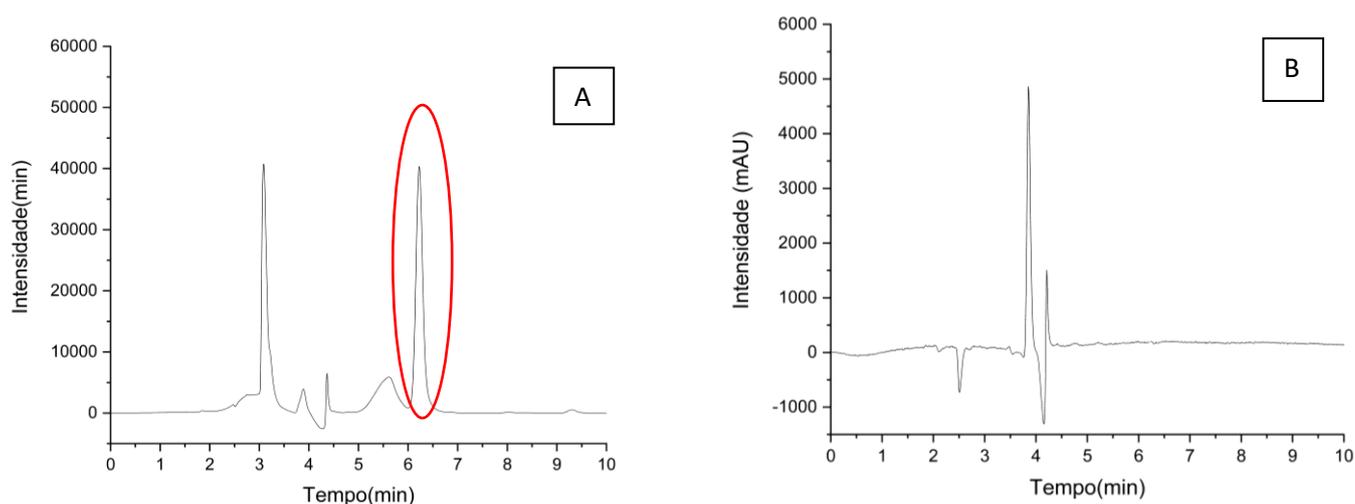


Figura 10: (A) Cromatograma de amostra de água contendo solução padrão de picloram, 1000 $\mu\text{g/L}$ ; (B) Cromatograma de uma amostra de água isenta de picloram (branco).

### 5.5 Picloram em amostras de solo e água

Em análises cromatográficas realizadas nas amostras de solo e água, foi observada em algumas amostras a presença de resíduos do herbicida picloram, nos locais de coleta como apresenta a Tabela 4 e Figura 11, abaixo.

Tabela 4. Resultados das concentrações de picloram obtidas nas amostras de solo, na bacia hidrográfica do rio Catolé Grande

<b>Concentração de picloram nas amostras de solo (mg/L)</b>			
<b>Ponto</b>	<b>Profundidade (10cm)</b>	<b>Profundidade (20cm)</b>	<b>Profundidade (30cm)</b>
1	0,967	0,913	0,044
2	0,025	0,144	0,459
3	0,018	Não identificado	Não identificado

Fonte: (Autora, 2021).

As maiores concentrações foram referentes ao ponto de coleta 1, no qual o picloram foi identificado em três profundidades diferentes, sendo elas 10, 20 e 30 cm. Ressalta-se ainda que, no ponto de coleta 1, o tipo de solo da área, Latossolo Amarelo Distrófico, influência diretamente na adsorção do picloram. De acordo Costa et al. (2020), esses solos são formados por minerais menos resistentes e possuem alta intemperização, são profundos, geralmente com acidez elevada e baixa fertilidade natural. Há nestes solos, predominância de textura argilosa e muito argilosa, predominando minerais de argilas, com características de silicatos de alumínio no estado cristalino pertencentes ao grupo dos filossilicatos.

Os minerais de argila, são essencialmente silicatos de alumínio hidratados com Mg ou Fe, substituindo total ou parcialmente o Al, podem apresentar elementos alcalinos ou alcalino-ferrosos na sua constituição. Os óxidos de Fe e Al são produto da insolubilização destes elementos e se apresentam como oxidróxidos, principalmente na forma cristalina (OLIVEIRA et al., 2011).

Os principais minerais da fração argila são os silicatados, que apresentam o elemento silício (Si) na sua composição e pertencem ao grupo da caulinita: são os minerais chamados de (1:1). A caulinita, presente nos Latossolos Amarelos, é o principal e virtualmente o único mineral silicatado em quantidades expressivas. A área superficial efetiva para trocas deste mineral fica restrita às suas faces exteriores. A formação de cargas nos minerais (1:1) ocorre devido à substituição isomórfica ou a cargas dependentes de pH, que se desenvolvem nas bordas quebradas dos minerais, podendo ser negativas ou positivas (FONTES et al., 2001).

Ressalta-se ainda que o pH é um fator de relevância nesta dinâmica, tendo em vista que em solos ácidos, como o Latossolo Amarelo coletado no ponto 1, existe elevadas concentrações de íons  $H^+$ , esses íons migram da solução do solo para a superfície dos sólidos. Os íons  $H^+$ , ligam-

se covalentemente aos grupos funcionais orgânicos e inorgânicos, integrando a estrutura da fase sólida do solo, configurando carga positiva ao solo. A CTC nesses solos é menor. Geralmente as cargas negativas repelem as moléculas dos herbicidas ácidos, como o caso do picloram (FERRERIA et al., 2005).

De acordo com Ronquim (2010), em solos ácidos, quanto menor a CTC, maior a lixiviação. As cargas positivas do solo são exclusivamente dependentes do pH e ocorrem em maior quantidade quando o pH da solução do solo é baixo (alta concentração do  $H^+$ ). Se o pH do solo estiver abaixo do seu Ponto de Carga Zero (PCZ), ele apresentará maior número de cargas positivas, caso contrário apresentará mais cargas negativas. Em um solo com predominância de caulinita, como no Latossolo Amarelo, se o pH for maior que 4,6 haverá maior número de cargas negativas.

Segundo estudos realizados por Oliveira et al. (2011), verificou-se que a caulinita, presente nos Latossolos Amarelos, apresenta baixa superfície específica e capacidade de troca catiônica (CTC), sendo considerada, portanto, argila de baixa atividade. Dessa forma, a característica dos argilominerais presentes nesse tipo de solo como relatado em literatura, foram responsáveis por promover a adsorção do pesticida nas partículas de solo. Observa-se na tabela 4, acima, a variação das concentrações 0,967; 0,913 e 0,044 mg/L, que ocorreram em função da profundidade, respectivamente.

Evidencia-se que este herbicida lixiviou, percorrendo 30 centímetros do perfil do solo. Embora, a maior concentração (0,967mg/L) foi encontrada na menor profundidade (10 cm), tal fato não restringiu a lixiviação do mesmo, observa-se que a lixiviação no ponto 1 se deu apresentando concentrações decrescentes em relação à profundidade do solo, assim como os valores de pH que também reduziram conforme a profundidade. Ainda no ponto 1, identificou-se e quantificou-se o picloram na amostra de água avaliada, em triplicata, na profundidade de 30 cm.

No ponto 2, como mostra a tabela 4, as amostras de solo analisadas nas profundidades de 10, 20 e 30 cm, apresentaram as seguintes concentrações 0,025; 0,144 e 0,459 mg/L, respectivamente. Observa-se que as concentrações nas profundidades de 10 e 20 cm, são inferiores às identificadas no ponto 1 e que na profundidade de 30 centímetros, observou-se concentração superior ao valor encontrado no ponto 1, em 30 cm de profundidade. Devido ao fato de que o tipo de solo desta área é o Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico e segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (2021), estes solos apresentam principalmente a textura média/argilosa, podendo apresentar muito baixa fertilidade natural, com reação fortemente ácida e argilas de atividade baixa, a tendência de ocorrer uma sorção seria

menor. Logo, nestes solos, um contaminante tem maior facilidade de lixiviação, não se adsorvendo facilmente nas partículas do solo. Isso explica os maiores valores de concentrações encontradas em maior profundidade, quando comparado com o ponto 1.

Além dessas características, o Latossolo Amarelo distrófico coletado no ponto 1 é mais ácido que o Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico coletado no ponto 2, ou seja os valores de pH do solo do ponto 1 são menores que o do ponto 2. Porém, as concentrações de picloram do ponto 1, diminuíram assim como o pH das amostras de solo, tornando-o um solo mais ácido e menos contaminado conforme o aumento da profundidade. No ponto 2, o pH interferiu de maneira diferente, as concentrações de picloram no ponto 2, aumentaram conforme o aumento da profundidade e do pH, obtendo pH acima do considerado neutro (7) na profundidade de 30 cm, na qual também foi possível obter maior concentração de picloram encontrada neste ponto. As cargas positivas do pH ácido no ponto 1, atraem as moléculas dos herbicidas ácidos, como o caso do picloram. Portanto o pH influenciou na concentração de picloram nos solos dos pontos 1 e 2, apresentando em maiores valores de pH referente a cada ponto uma maior concentração do herbicida. A elevação do pH nestes pontos, promoveu uma maior adsorção do composto.

Como exposto na tabela 4, nas amostras de solo analisadas no ponto 3, em três diferentes profundidades, apenas foi possível identificar resíduos de picloram na profundidade de 10 cm. Nesta menor profundidade quantificou 0,018 mg/L de resíduos de picloram, a menor concentração encontrada neste estudo, quando comparada às outras amostras de solo.

Nas profundidades de 20 e 30 cm, não foi possível identificar resíduos de picloram nas amostras de solo. Embora o tipo de solo desta área seja o Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico, segundo Correia e Langenbach et al. (2006), possivelmente existe um alto teor de areia no Argissolo Vermelho-Amarelo Eutrófico estudado, representando menor potencial de adsorção do pesticida. Experimentos similares em outros solos podem fornecer resultados muito distintos, demandando pesquisas específicas.

Os herbicidas são compostos biologicamente ativos em que sua persistência no solo pode afetar a viabilidade da microbiota, estimulando ou inibindo seu crescimento. Essas alterações certamente, comprometem processos de ciclagem de materiais no ambiente edáfico e o crescimento de vegetais. Quando no solo, entram em contato íntimo com os organismos edáficos, com os quais interagem de forma direta ou indireta (NASCIMENTO, 2013). Desse modo, a Figura 11, abaixo, apresenta os mapas da espacialização da intensidade do pico cromatográfico do picloram na bacia hidrográfica do rio Catolé Grande, encontrados nas amostras de solo analisadas, em diferentes profundidades.

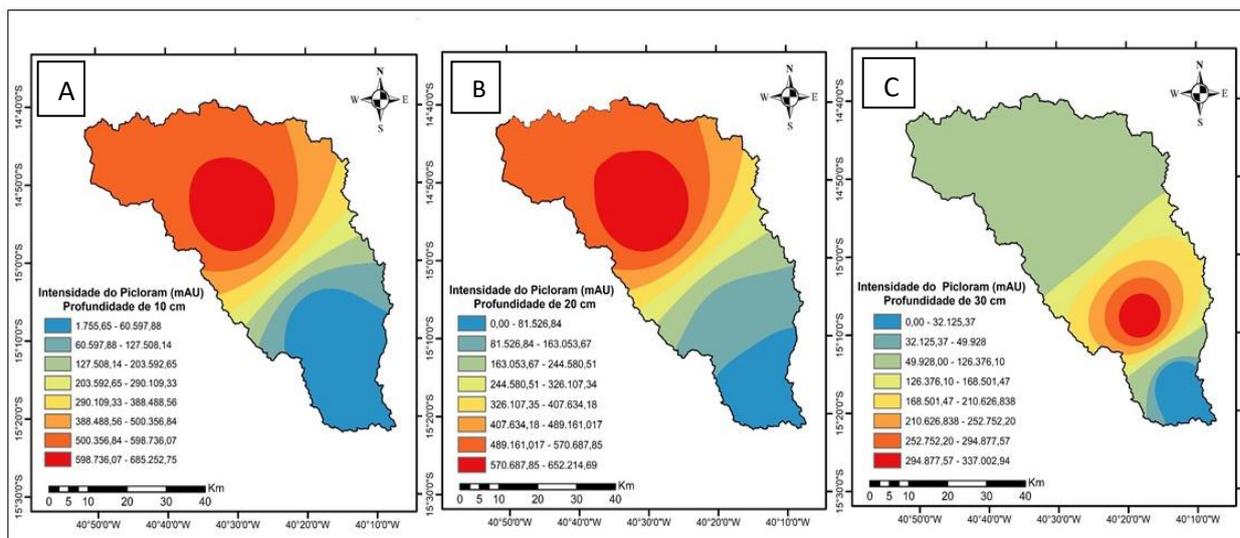


Figura 11: (A) Espacialização da intensidade do picloram em amostras de solo na profundidade de 10 cm; (B) Espacialização da intensidade do picloram em amostras de solo de 20 cm; (C) Espacialização da intensidade do picloram em amostras de solo na profundidade de 30 cm. Fonte: (Autora, 2021).

Em observação a Figura 11 (A) acima, compreende-se que os resíduos de picloram se fazem presentes na profundidade de 10 cm, com maior intensidade quando comparado aos mapas referentes às profundidades de 20 e 30 cm, essa característica se dá devido aos diferentes tipos de solos da bacia hidrográfica.

Nota-se que, ao norte da bacia hidrográfica, a região em vermelho e laranja, indicador de maior intensidade de resíduos de picloram no solo, apresentam intensidade dos picos de picloram detectado em amostra referente ao ponto 1, variando entre 500356,84 e 598736,07 mAU, onde o solo predominante é o Latossolo Amarelo distrófico. Na região ao sul da bacia hidrográfica em estudo, nota-se a intensidade de picos decrescer, partindo da área abrangida pela cor amarela e se estendendo até a área abrangida pela cor azul, com menor intensidade variando entre 1755,65 e 60597,88 mAU, ressalta-se que nessa área predomina-se o Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico e distrófico.

O mapa exposto na Figura 11 (B) acima, além de apresentar valores de intensidade intermediários, quando comparados às profundidades de 10 e 30 cm, em área na região sul da bacia hidrográfica representada pela cor azul, observa-se baixa intensidade de resíduos de picloram com intervalo de 0 a 81526,84 mAU. Na área representada graficamente pela cor vermelha, ao norte da bacia hidrográfica, foi possível observar maior intensidade do pico de picloram, que variou entre 570687,85 e 652214,69 mAU.

O mapa apresentado na Figura 11 (C) acima, retratou comportamento divergente quando comparado aos mapas referentes às profundidades de 10 e 20 cm. A representação gráfica pela cor verde neste mapa, foi ressaltada na região norte da bacia hidrográfica, abrangendo maior área em relação aos mapas 11 (A) e 11 (B). O intervalo de maior intensidade que varia entre 294877,57 e 337002,94 mAU representado pela cor vermelha no mapa 11 (C), está localizado na região sul da bacia hidrográfica, caracterizando um maior potencial de lixiviação nesta área que é abrangida por Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico e eutrófico. A maior lixiviação do picloram neste solo, em comparação à observada no Latossolo Vermelho Amarelo (pH 4,77), pode ser creditada à menor sorção do herbicida aos colóides do solo Argissolo Vermelho-Amarelo, devido à menor força de atração entre moléculas do herbicida e as cargas do solo.

Diante disso, o mapa de especialização da intensidade do pico de picloram nas amostras de solo possibilitou entender melhor o comportamento deste herbicida na área da bacia hidrográfica do rio Catolé Grande e possibilitou melhor visualizar os resultados encontrados nas análises cromatográficas.

Em relação as análises das amostras de água, o único ponto que se identificou resíduos de picloram, foi o ponto 1, como mostra a Figura 11, abaixo. A concentração de picloram encontrada na amostra de água, no ponto 1 correspondeu a 4,37 µg/L, essa concentração encontrada não apresenta risco de acordo com a PORTARIA GM/MS Nº 888/ 2021, que altera o Anexo XX da portaria de Potabilidade da Água e que estabelece um valor máximo permitido de picloram em água para consumo de 60µg/L. Na Figura 11, é possível notar um pequeno pico do herbicida picloram no tempo de retenção de 6,12 minutos, este cromatograma corresponde à amostra de água coletada no ponto 1 e analisada. Segundo Chiarello et al. (2017), esse resultado demonstra que existe uma contaminação local. Além disso, indica que pode estar havendo descarte indiscriminado destes produtos. O acúmulo no ambiente em níveis entre solo e águas pode ser relacionado com a persistência deles.

Ressalta-se preocupação em relação à presença de picloram nesta área, haja vista que, a água da barragem do catolé é destinada exclusivamente para abastecimento de Vitória da Conquista e Barra do Choça. Em estudo realizado por Fernando Neto e Sarcinell (2009), foi destacado que a presença de herbicidas nos mananciais pode trazer dificuldades para o tratamento da água, haja vista serem necessárias tecnologias mais complexas do que aquelas normalmente usadas para a potabilização.

De acordo Rissato et al. (2004), a presença de pesticidas em águas de mananciais também pode estar relacionada às características do solo da bacia hidrográfica, pois as partículas sólidas

de material mineral orgânico (argila, areia e matéria orgânica) são importantes no processo de adsorção dos pesticidas no solo, sendo que o solo mais argiloso possui maior grau de adsorção.

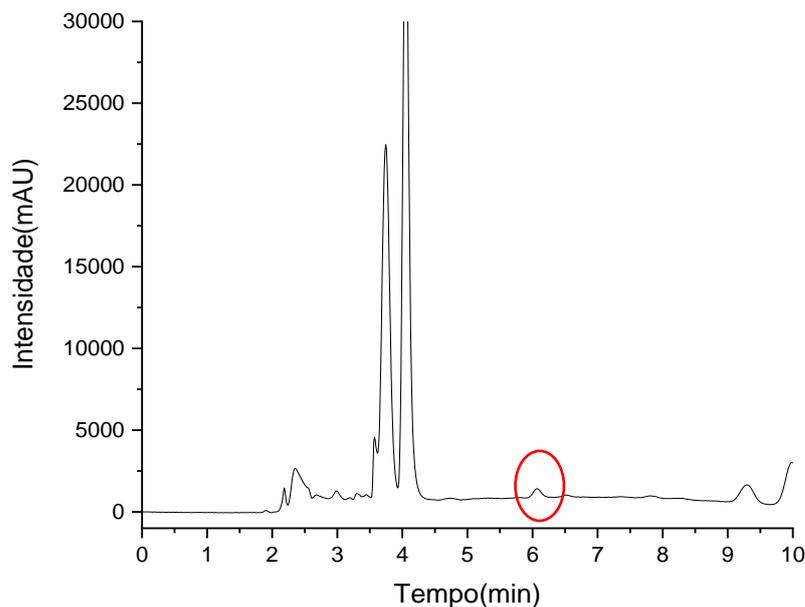


Figura 12: Cromatograma da amostra de água, referente ao ponto 1 que foi identificado o picloram. Fonte: (Autora, 2021).

Nas amostras de água do ponto 2 e 3 analisadas, não foi identificado resíduos de picloram, acredita-se que isso faz alusão ao exposto por Franceschi et al. (2015), que caracteriza a molécula do picloram com elevada solubilidade da molécula em água, e ressalta como principal problema a possibilidade de contaminação de organismos, ocasionada por sua lixiviação para camadas mais profundas no perfil do solo, podendo atingir cursos de águas subterrâneos. No ponto 1, área de (LAd|), devido a característica do solo possibilitar maior adsorção da molécula em suas partículas minerais e com a ação do escoamento superficial, os sedimentos são carregados para o leito do rio, dessa forma, proporciona maior probabilidade de contaminação das águas superficiais.

## 5.6 Análise de Componentes Principais

A Análise de Componentes Principais (PCA) possibilitou correlacionar os resultados das concentrações de picloram obtidas nas amostras de solo, pH em H<sub>2</sub>O destilada, pH em CaCl<sub>2</sub> e a profundidade das amostras de solo e reduzir os dados experimentais a partir de combinações lineares das variáveis originais. O gráfico da PCA, como apresentado na Figura 13, abaixo, proporciona a construção de um novo sistema de eixos para representar as amostras, no qual a natureza multivariada dos dados pode ser visualizada em poucas dimensões. Além disso, é capaz de separar as informações importantes das redundantes e aleatórias (SOEIRO, 2017).

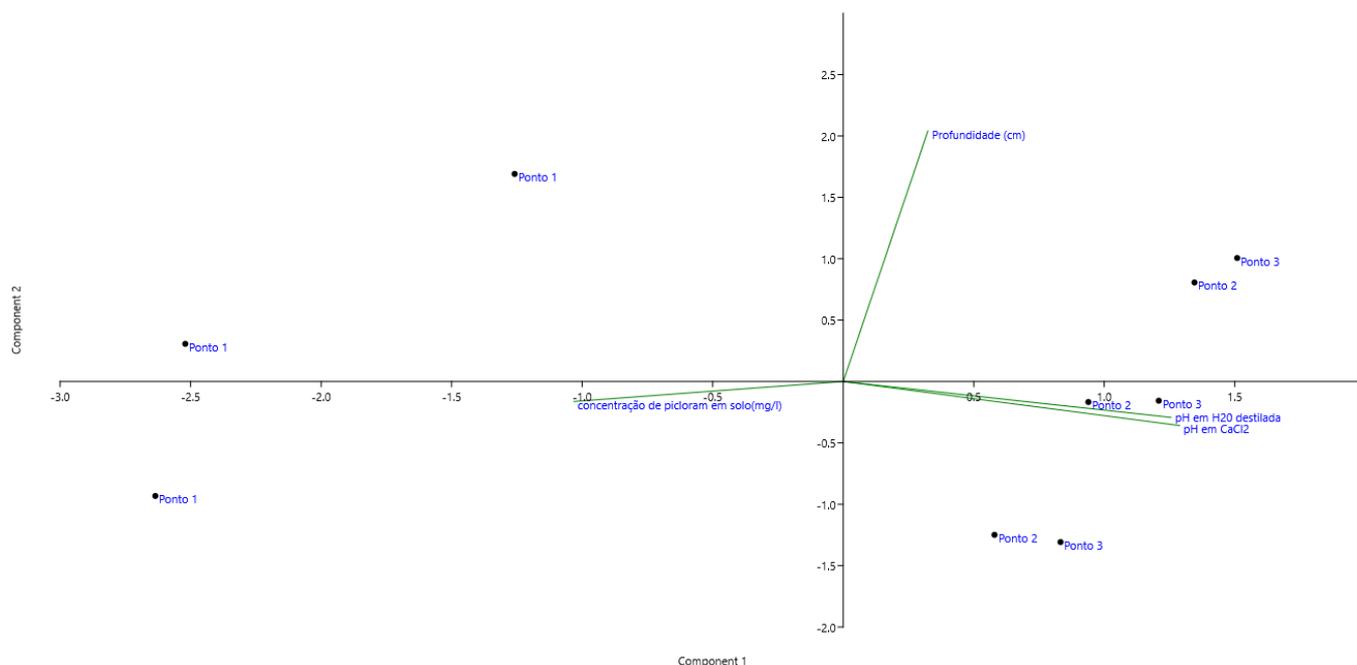


Figura 13: Gráfico de Estatística Multivariada - Análise de Componentes Principais (PCA).

Fonte: (Autora, 2021).

O gráfico da Análise de Componentes Principais (PCA), elaborado através do software PAST®, versão 2.16 (HAMMER; HARPER; RYAN, 2001) possibilitou observar as variáveis estudadas que mais representaram os três grupos de solo, Latossolo Amarelo distrófico (LAd), Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico (PVAd) e Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico (PVAe). As setas apresentadas na Figura 13 demonstram as variáveis e os pontos expostos, representam as amostras em estudo.

A PCA proporcionou observar que os pontos 1, 2 e 3, referentes aos tipos de solos LAd, PVAd e PVAe, se agruparam indicando características diferentes, o LAd se agrupou na área esquerda do gráfico (Figura 13) e o PVAd e PVAe, agrupou-se na área direita do mesmo gráfico. Os grupos observados na PCA podem ser explicados pelo fato das amostras serem provenientes de áreas que dispõem de características semelhantes, sendo o mesmo tipo de solo, com diferença no valor de soma de bases.

Segundo a PCA, as amostras do grupo 1, denominadas no gráfico como ponto 1 (LAd), correspondem a amostras coletadas em áreas de Latossolo Amarelo distrófico com vegetação de pastagem, apresentam maior relação com a variável concentração de picloram quando comparadas com o ponto 2 e 3, isso ocorre devido ao fato da maior concentração do herbicida picloram encontrada neste solo.

As amostras do grupo 2 e 3, denominadas no gráfico como ponto 2 e ponto 3 (PVAd e PV Ae), correspondem a amostras coletadas em áreas de Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico e eutrófico com vegetação de pastagem, ambos apresentam maiores pH em CaCl<sub>2</sub> e pH em H<sub>2</sub>O destilada.

A variável de profundidade apresentou comportamento semelhante e maior representatividade para as amostras de solos coletadas nos pontos 2 e 3, a influência da profundidade apresentada na análise de PCA observada através do gráfico (Figura 13) e da Tabela 5, apresentou a menor variância (0,17373 %) da amostragem devido aos valores de 10 cm, 20 cm e 30 cm serem os mesmo para os pontos 1, 2 e 3. O pH e a concentração de picloram no solo estão correlacionadas negativamente, são variáveis opostas, diante disso, quanto maior o pH, menor a probabilidade de adsorção do picloram no solo.

Tabela 5. Variância e autovalores dos Componentes Principais (PC)

Variáveis	PC	Autovalor	Variância(%)
pH em H <sub>2</sub> O destilada	1	2,79264	62,059
pH em CaCl <sub>2</sub>	2	1,10091	24,465
Concentração de picloram	3	0,59863	13,303
Profundidade	4	0,007819	0,17373

As variáveis que mais representaram os três grupos de solo foram, o pH em H<sub>2</sub>O destilada e o pH em CaCl<sub>2</sub>, apresentando uma porcentagem maior de explicação dos dados 62,059 % e 24,465 %, respectivamente. Os dois primeiros componentes representaram melhor, apresentando variação de aproximadamente 87%. O eixo 1, explica 62% dos dados. Nota-se que o gráfico dispõe de quatro componentes principais, no entanto, dois componentes principais melhor explicam os dados estudados.

## 6. CONCLUSÕES

Os métodos utilizados para extrair, identificar e quantificar o herbicida picloram nas amostras de solo e água na bacia hidrográfica do rio Catolé Grande, apresentaram resultados satisfatórios em avaliação do comportamento do picloram neste meio, podendo ser utilizados para analisar compostos dessa magnitude em outras áreas para estudos de monitoramento ambiental.

Apenas a amostra de água coletada no ponto 1 apresentou contaminação por picloram, visto que neste ponto situa-se a barragem do Catolé Grande, utilizada para abastecimento humano. Ressalta-se ainda que a concentração de picloram encontrada na amostra de água do ponto 1 água não apresenta risco a saúde, de acordo com a portaria de potabilidade da água, legislação vigente. Nos solos ácidos (LAd), foi possível identificar maiores concentrações de picloram, comprovando que o tipo de solo é um fator determinante para a adsorção do herbicida influenciando no comportamento da molécula na bacia hidrográfica.

A realização deste estudo representou um marco importante na avaliação ambiental da área da bacia hidrográfica do rio Catolé Grande, a qual possui intensa atividade agropecuária, relevância econômica e socioambiental. Portanto, considerando esta bacia hidrográfica como unidade de gestão de recursos hídricos, espera-se que esta pesquisa forneça subsídios para uma melhor gestão e que as pesquisas realizadas em águas superficiais e solos com esta finalidade, tenham continuidade para que além de pontuar possíveis contaminações, seja possível viabilizar medidas mitigadoras e preventivas, buscar o equilíbrio ambiental e qualidade de vida da população.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRASCO, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE SAÚDE COLETIVA. **Dossiê ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde.** Rio de Janeiro: EPSJV; São Paulo: Expressão Popular, 624 p. 2015.

ALVES, O. R. et al. Biotecnologias de Remediação de Solos Contaminados com Agroquímicos. **AGRARIAN ACADEMY, Centro Científico Conhecer - v.3, n.05;**, Goiânia, p. 27-50, 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Cartilha sobre agrotóxicos. 2011. Disponível em: <  
<http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/451956/Cartilha+sobre+Agrotóxicos+Série+Trilhas+do+Campo/6304f09d-871f-467b-9c4a-73040c716676> >. Acessado em: 17 set. 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Resolução nº 899, de 29 de maio de 2003. Determina a Publicação do “Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos”. **Diário Oficial da União**, Brasília, 2003.

ANASTASSIADES, M.; LEHOTAY, S. J.; STAJNBAHER, D.; SCHENCK, F. J.; J. AOAC Int. **Journal of AOAC International**. pg. 412, 2003.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRY (AOAC). Peer verified method program: manual on policies and procedures. **Arlington**: AOAC. p.35, 1998.

ASSIS, E.C.; SILVA, A.A.; D’ANTONINO, L.; QUEIROZ, M.E.L.R.; BARBOSA, L.C.; Leaching of picloram in ultisol under different rainfall volumes. **Planta daninha**. vol.29,p.1129-113, 2011.

JUNIOR, A. O. P. et al. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química nova**, p. 589-593, 2002.

ASSIS, E.C.; SILVA, A.A.; BARBOSA, L.C.; QUEIROZ, M.E.L.R.; D’ANTONINO, L.; CRUZ, L.S. Sorção e Dessorção do Picloram em Solos Cultivados com Pastagens no Brasil. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 29, n. 4, p. 893-899, 2011.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. West Conshohocken: American Society for Testing and Materials, 1996. **Annual book of ASTM standards – 1996**. Designation: D 5258 - 92 - Reapproved, 1996.

APHA -American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water ant Wastewater**. 20 ed. 1998.

AWWA; APHA; WPCF. **Standard Methods for the Examination of Water ant Wastewater**. 19th edition, Washington, 1995.

BAPTISTA, D. F., BUSS, D. F., & EGLER, M. Macroinvertebrados como bioindicadores de ecossistemas aquáticos contaminados por agrotóxicos. **É Veneno ou é Remédio**, p. 157-175, 2003.

BARBOZA, H. T. G. et al. Compostos Organofosforados e seu Papel na Agricultura. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica –RJ. **Rev. Virtual Quim**, vol10. p 172-193, 2018.

BAUDDH, K.; SINGH, R. P. Growth, tolerance efficiency and phytoremediation potential of *Ricinus communis* (L.) and *Brassica juncea* (L.) in salinity and drought affected cadmium contaminated soil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, p. 13-22, set. 2012.

BELO, A. F.; COELHO, A.T.C.P; TIRONI, S.P E.A; FERREIRA, E.A; FERREIRA, L.R; SILVA, A.A. Atividade fotossintética de plantas cultivadas em solo contaminado com picloram. **Planta Daninha**, v. 29, p. 885-892, 2011.

BOLAN, N.; KUNHIKRISHNAN, A.; THANGARAJAN, R.; KUMPIENE, J.; PARK, J.; MAKINO, T.; KIRKHAM, B.; SCHECKEL, K. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize? **Journal of Hazardous Materials**. p. 141-166, dez. 2014.

BRAGA, R.R.; COSTA, S.S.D. da; FERREIRA, E.A.; SANTOS, J.B. dos; SILVA, D.V. Atividade microbiana de solos contaminados com picloram e cultivados com *Urochloa brizantha*. **Enciclopédia Biosfera**, Goiânia, v. 9, n. 17, p. 302-314, 2013.

BRASIL, Ministério da saúde. PORTARIA GM/MS Nº 888, 04 de maio de 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**, 2021. Disponível: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562> . Acesso: 1 de junho de 2021.

BRASIL. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - INMETRO. Orientações Sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos. **Diário Oficial da União**, 2003. Acesso em: 24/03/2019.

BRASIL. Resolução CONAMA 344, de 25 de março de 2004. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais

brasileiras, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, n. 87. Seção 1, p. 56-57, 2004.

BRASIL. Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Resolução nº 357/05. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, 2005.

BRASIL. Lei n. 7.802, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências, **Diário Oficial da União**, 1989. Disponível em: < [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/l7802.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l7802.htm)>. Acesso em: 06 maio/2019.

BRITO, F. B.; DE VASCO, A. N.; PEREIRA, A. P. S.; MÉLLO JR., A. V.; NOGUEIRA, J. C.; Herbicidas no alto Rio Poxim, Sergipe e os riscos de contaminação dos recursos hídricos. **Revista Ciência Agronômica**, v. 43, n. 2, p. 390-398, 2012.

BRITO, M. J. P. et al. Síntese de Carvões Ativados a partir de Resíduos da Agroindústria e sua Aplicação na Imobilização De Lipase. **Universidade Estadual Sudoeste da Bahia -UESB**, 2020.

BRODY JG; ASCHENGRAU A; McKELVEY W; RUDEL RA; SWARTZ C; KENNEDY T – Breast Cancer risk and historical exposure to pesticides from wide-area applications assessed with GIS . **Environmental Health Perspectives** v. 112 n.8, 2004.

BROWN, J. L. M.; TRINELLI, M. A.; GAIGNEAUX, E. M.; SANCHEZ, R. M. T.; AFONSO, M.S. New insights on the structure of the picloram–montmorillonite surface complexes. **Journal of Colloid and Interface Science**, p115–122. 2015.

CARNEIRO, F.F., et al. (orgs.) Dossiê Abrasco: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. Rio de Janeiro. Escola Politécnica de Saúde Joaquim Venâncio. **Expressão Popular**. p.624, 2015.

CASTRO, A. J. V.; COLARES, I. G.; FRANCO, T. C. R. S.; CUTRIM, M. V. J.; LUVIZOTTO-SANTOS, R. Using a toxicity test with *Ruppia maritima* (Linnaeus) to assess the effects of Roundup. **Marine Pollution Bulletin**. p. 506-510, 2015.

CELIS, R.; HERMOSIN, M. C.; CORNEJO, L.; CARRIZOSA, M. J.; CORNEJO, J. Clay-herbicide complexes to retard picloram leaching in soil. Intern. **J. Environ. Anal. Chem.**, v. 82, n. 8-9, p. 503-517, 2002.

CETESB- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidas. Organizadores: Carlos Jesus Brandão ... [et al.]. -- São Paulo: **CETESB**; Brasília: ANA, 2011.

CERDEIRA, A.L.; PESSOA, M. C. P. Y.; BONATO, P.S.B.; QUEIROZ, R. H. C.; LANCHOTE, V.L. Resíduos e Lixiviação do Herbicida Picloram em Água, em Área De Cana-De-Açúcar. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v.3, n.1, 2002.

COSTA, R. M. et al. Indicadores físicos de um latossolo amarelo distrófico sob adubação verde. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, v. 11, n. 6, p. 141-149, 2020.

CPRM (2003). **Mapa Geológico da Bahia**. Disponível em: <http://geosgb.cprm.gov.br/geosgb/downloads.html>>. Acesso em: 10 set. de 2019.

CHIARELLO, M. et al. Determinação de Agrotóxicos na Água e Sedimentos por HPLC-HRMS e Sua Relação com o Uso e Ocupação do Solo. **Química Nova**, UCS/RGS, Quim. Nova, Vol. 40, No. 2, 158-165, 2017.

CUNHA, S.B. Geomorfologia fluvial. In: GUERRA, A. J.T. & CUNHA, S.B., organizadores. **Geomorfologia: uma atualização de base e conceitos**. Rio de Janeiro, Bertrand Brasil, 1995. 2a ed. p. 211-252

COLBORN, T.; DUMANOSKI, D.; MYERS, J. P.; **O Futuro Roubado**, L & PM Ed.: Porto Alegre, 1997.

COLTRO, M. L. *et al.* A Influência Do Herbicida Facet® Nos Níveis De Corticosterona Plasmático E Nas Defesas Antioxidantes Hepática De Girinos De Rã Touro (*Lithobates Catesbeianus*). **7º Congresso Brasileiro de Herpetologia**, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2015.

D'ANTONINO, L. *et al.*; Lixiviação do picloram em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo com diferentes valores de pH. **Planta Daninha**, v. 27, n. 3, p. 589-600, 2009.

D'ANTONINO, L.; SILVA, A.A.; FERREIRA, L.R.; CECON, P.R.; FRANÇA, A.C.; SILVA, G.R. Lixiviação do picloram em argissolo vermelho-amarelo e latossolo vermelho-amarelo com diferentes valores de pH. UFV- MG, Viçosa. **Planta daninha**, vol.27 no.3, 2009.

DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, R. T. R. Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas. Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, PB, UAEEA/UFCG. v.18, n.12, p.1296–1301, 2014, 15 jul. 2014

DUMANCAS, G. G. Picloram. **Encyclopedia of Toxicology**, Volume 3 pp 948–951, 2014.

ELROY, J.S. Mc; MARTINS, D. Use of Herbicides on Turfgrass. **Revista Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 31, n. 2, p. 455-467, 2013.

EL-SWAIFY, S.A. & SAYEGH, A.H. Charge characteristics of an Oxisol and an Inceptisol from Hawaii. **Sou Sei.**, Baltimore, 120:49-56, 1975.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Mapa de solos do Brasil**. Escala 1:5.000.000. Disponível em: <[http://geoinfo.cnps.embrapa.br/layers/geonode%3Abrasil\\_solos\\_5m\\_20201104](http://geoinfo.cnps.embrapa.br/layers/geonode%3Abrasil_solos_5m_20201104)>. Acesso em: Nov de 2020.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Embrapa Hortaliças Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. DOCUMENTOS 160: **Comportamento dos herbicidas no ambiente**. Julho, 2018.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Sistemas Agroflorestais: experiências e reflexões**. Brasília: Embrapa Meio Ambiente, 2017.

EMBRAPA, EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Manual de Procedimentos de Coleta de Amostras em Áreas Agrícolas para Análise da Qualidade Ambiental: Solo, Água e Sedimentos. **E-book EMBRAPA**. Capítulo 5: Amostragem de solo para análise de agrotóxicos. Jaguariúna, SP, p.55, 2006.

RONQUIM, C. C. Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais. **Embrapa Territorial-Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento (INFOTECA-E)**, 2010.

EMBRAPA, EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Documento N°62**. Passo Fundo, RS. Setembro, 2006. Disponível em:<[http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p\\_do62\\_11.htm](http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p_do62_11.htm)>.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. Brasília : EMBRAPA/ Produção de Informação ; Rio de Janeiro: **Embrapa Solos**, 1999. 412p

EMBRAPA (2006). Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS). SPI, EMBRAPA.

EMBRAPA, EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Agência Embrapa de Informação Tecnológica**. Disponível em: [https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/territorio\\_mata\\_sul\\_pernambucana/arvore/CONT000gt7eon7k02wx7ha087apz2axe8nfr.html](https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/territorio_mata_sul_pernambucana/arvore/CONT000gt7eon7k02wx7ha087apz2axe8nfr.html) . Acesso em: 20/03/2021.

EPA- Environmental Protection Agency, Method 8321b - Solvent-Extractable Nonvolatile Compounds By High-Performance Liquid Chromatography/Thermospray/Mass Spectrometry (Hplc/Ts/Ms) Or Ultraviolet (Uv) Detection. **Revision 2**. February, 2007. Disponível em:<<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/8321b.pdf>>

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Reregistration Eligibility Decision (RED): Picloram.Prevention, pesticides, and toxic substances**, 1995.

- EPA - Environmental Protection Agency, **Drinking Water Advisory: Pesticides**, second ed., Lewis, Chelsea, MN, p. 819, 1991.
- FAN, F. M. *et al.* **Resíduos de agrotóxicos em água e solo de município em região produtora de fumo no Rio Grande do Sul**. SAÚDE coletiva, desenvolvimento e (in) sustentabilidades no rural. p. 89-108. UFRGS: Repositório Digital, 2018.
- FARIA, A. T. *et. al.* Sorção, dessorção, meia-vida e lixiviação do tembotrione em solos com diferentes atributos. **UFV, Viçosa, MG**, 2016.
- FAO - Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura. **The world agricultural production**. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/RP> Acesso em: 07 mai. 2019.
- FARMER, W. J.; AOCHI, Y. Picloram sorption by soils. **Soil Sci. Soc. Amer. Proc.**, v. 38, p. 418-423, 1974.
- FANTKE, P., FRIEDRICH, R., JOLLIET, O. Health impact and damage cost assessment of pesticides in Europe. **Environment International**. v 49. p 9–17, november 2012.
- FERREIRA, M. F. *et al.* Mobilidade de íons em solo ácido com aplicação de Calcário e material vegetal em superfície. Tese de Doutorado. **Instituto Agrônômico**, 2005.
- FERREIRA, M. L. P. C. A Pulverização Aérea de Agrotóxicos no Brasil: Cenário Atual E Desafios. Centro de Ensino Superior de Santa Catarina, Florianópolis/SC, Brasil. 25 jul. 2014.
- FERREIRA, M. M.; FERNANDES, B.; CURTI, N. Influência da mineralogia da fração argila nas propriedades físicas de Latossolos da região sudeste do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 23, n. 3, p. 515-524, 1999.
- FILHO, M.B. **Diagnóstico das pastagens no Brasil** – Belém: Embrapa Amazônia Oriental, 2014. 36 p.
- FIGUEIREDO, S. B. Avaliação Da Qualidade Da Água Da Sub-Bacia Do Rio Cuiabá-Mt Aplicando Análise Multivariada. 2012. **Dissertação de Mestrado - Universidade Federal De Mato Grosso** - Programa De Pós-Graduação Em Recursos Hídricos, Cuiabá, 2012.

FONTES, M.P.F.; CAMARGO, O.A.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Sci Agr**, 58:627646, 2001.

FORNSTEDT, T.; FORSSEN, P.; WESTERLUND, D. System peaks and their impact in liquid chromatography. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 81, p. 42-50, 2016.

FRANCESCHI, Mauricio et al. Comportamento do 2, 4-D+ picloram em Latossolo Vermelho Amarelo. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 16, n. 3, p. 238-245, 2017.

FRANCO, M. H. R. *et al.* Fitorremediação de solos contaminados com picloram por *Urochloa brizantha*. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, vol.44 n°4,2014.

GIULIVO M; ALDA ML; CAPRI E; BARCELÓ D – Human exposure to endocrine disrupting compounds: Their role in reproductive systems, metabolic syndrome and breast cancer. **Environmental Research** v.151 pp. 251-264, 2016.

GUENU, S; HENNION, M.C. Evaluation of new polymeric sorbents with high specific surface areas using an on-line solid-phase extraction-liquid chromatographic system for the trace-level determination of polar pesticides. **Journal of Chromatography A**, v.737,p.15–24.1996.

HAMMER, Ø.; HARPER, D.A.T.; RYAN, P.D. (2001) PAST: paleontological statistics software package for education and data analysis. *Palaeontologia Electronica*, v. 4, n. 1, p. 1-9.

HAGHIGHI, F.; TELEBPOUR, Z.; NEZHAD, A. S. Towards fully integrated liquid chromatography on a chip: Evolution and evaluation. **Trends in Analytical Chemistry**, v.105, p. 302-337, 2018.

HAYES TB; KHOURYA V; NARAYANA A; NAZIRA M; PARKA A; BROWNA T;ADAMEA L; CHANA E; BUCHHOLZB D; STUEVEA T; GALLIPEAUA S – Atrazine induces complete feminization and chemical castration in male African clawed frogs (*Xenopus laevis*) - **Proceedings of the National Academy of Sciences** 107, (10) 4612-4617, 2010.

HIPOLITO, J.R.; VAZ, A.C; Coleção Ensino da Ciência e da Tecnologia, Hidrologia e Recursos Hídricos. **Plano de Ensino**, 2º edição: dezembro. 796 p.ISBN: 978-972-8469-86-3.

IBGE, Coordenação de Recursos Naturais e Estudos Ambientais. Manual técnico de pedologia. -3. ed.-Rio de Janeiro: **IBGE**, 2015.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Portal de Mapas, **IBGE**. 2017. Disponível em: IBGE - <https://portaldemapas.ibge.gov.br/portal.php#mapa218980>. Acesso em: 10 de set de 2019.

JR, R.S.O.; ALONSO, D.G.; KOSKINEN, W. C.; PAPIERNIK, S. K.; Comparative sorption, desorption and leaching potential of aminocyclopyrachlor and picloram, **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, p.1049-1057. 2013.

JR, F.G.A; E, I.B. **Amostragem Geológica Na Pesquisa Mineral**. Universidade Federal Fluminense Departamento de Geologia. Niterói, RJ, Received, 2001.

JÚNIOR, R. P. S.; FRANCO, A.A. Comportamento Ambiental do Sulfentrazone e Fipronil em um Latossolo Argiloso Brasileiro: Experimentação à Campo e Simulação. **Ciênc. Agrotec.** v.38, n.5, p.415-423, 2014.

LATTIN, J.; CARROLL, J. D.; GREEN, P. Análise de dados multivariados. 1º ed. São Paulo: **Cengage Learning**, 2011.

LEITE, M. E.; LEITE, M. R.; CLEMENTE, C. M. S.. O Uso do Solo e o Conflito por Água no Alto Rio Riachão – Norte de Minas Gerais: Uma Análise Auxiliada pelas Geotecnologias. **Rev. Geogr. Acadêmica**, UNIMONTES, p. 46 - 55, 2010.

LIMA, E.M., PINTO; J.E.S. Bacia do rio catolé, Bahia - brasil: bases geoambientais e socioeconômicas para a gestão da água e do solo. **Revista Geográfica de América Central Número Especial**. EGAL, 2011- Costa Rica II Semestre. p. 1-11, 2011.

LOPES, B. O.; BOSÍSIO, D.; MERIQUE, F. G. A.; BIANCHINI, G. M.; MATSUTANE, T. Y. N. et al. Uso e ocupação do solo urbano – Jardim das Rosas – Presidente Prudente/SP. **Colloquium Humanarum**, v. 12, n. Especial, p. 392-398, 2015.

LOURENÇATO, L. F. Potencial de contaminação de águas superficiais por agrotóxicos na microbacia hidrográfica do campestre, Colombo-PR. 2010.

KEMERICH, P. D. da C. et al. AVALIAÇÃO DA SUSTENTABILIDADE AMBIENTAL EM BACIAS HIDROGRÁFICAS MEDIANTE A APLICAÇÃO DO MODELO P-E-R. **Revista. Eletronica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, UFSM, 2013.

NETO, Maria de Lourdes Fernandes; SARCINELLI, Paula de Novaes. Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição ao processo de atualização da legislação brasileira. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 14, n. 1, p. 69-78, 2009.

MARTINS, T. Herbicida Paraquat: conceitos, modo de ação e doenças relacionadas. **Semina: Ciências Biológicas e da Saúde**, Londrina, v. 34, n. 2, p. 175-186, 2013.

MATOS, A. T. Qualidade do Meio Físico Ambiental: Práticas de Laboratório. Viçosa, MG: **Ed.UFV**,2012.

MERTEN, G. H; MINELLA, J. P. Qualidade da água em bacias hidrográficas rurais: um desafio atual para a sobrevivência futura. **Agroecol. e Desenvol. Rur. Sustent.** Porto Alegre, v.3, n.4, out/dez 2002.

MESNAGE, R.; DEFARGE, N; VENDOMOIS, J; SERALINI, G. E. Potential toxic effects of glyphosate and its commercial formulations below regulatory limits. **Food and Chemical Toxicology**, 84, 133-153, 2015.

MOLBASE, Encyclopedia Chemical.  
Plataforma<<http://www.molbase.com/moldata/28548.html#description> > Acesso em:  
29/08/2019.

MORÁS, A. P.; REMPE, C.; BICA, J. B. B.; BERGMANN, P.C.; Proposta de sistema agroflorestal em reserva legal de propriedade leiteira no Vale do Taquari/RS. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, v. 12, n. 1, p. 66-83, 2021.

MOREIRA, J.C. et al. Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso. **Ciência e Saúde Coletiva**, v.17, n.6, p.1557-1568, 2012.

MOSCARDI, A. C.; SOUZA, A. C. Z.; FIGUEIREDO, C. A. Evaluation of 2, 4-d toxicity by means of the histopathology and histochemistry of the midgut and the fat body of *Rhinocricus padbergi* (diplopoda). **Brazilian Applied Science Review**, v. 2, n. 5, p. 1636-1657, 2018.

NASCIMENTO, R. M. Impactos dos agrotóxicos na contaminação ambiental da produção de hortaliças no Baixo Rio Natuba, Pernambuco. 2013.

NEVES, H. C. V. Pontos de carga zero e comportamento de coagulação em solos oxídicos. Brasília: Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, **Universidade de Brasília**, 79 p. Dissertação de Mestrado, 2018.

OLIVEIRA, F. A. et al. Crescimento do milho adubado com nitrogênio e fósforo em um Latossolo Amarelo. **Revista Brasileira de Ciências Ais**, v. 4, n. 3, p. 238-244, 2009.

OLIVEIRA JR., R. S. Introdução ao controle químico. In: OLIVEIRA JR., R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. (Eds.). **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax Editora. Cap. 6, p. 125-140, 2011.

OLIVEIRA, M.F.; BRIGHENTI, A.M. Comportamento de herbicida no ambiente. In: OLIVEIRA JR., R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. (Ed.). **Biologia e Manejo de plantas daninhas**. Curitiba, PR: Omnipax. p.141-192, 2011.

OLIVEIRA, M. F.; BRIGHENTI, A. M. Comportamento dos herbicidas no ambiente. **Embrapa: Milho e Sorgo-Capítulo em livro científico**, 2011.

PASSOS, A. B. R., SOUZA, M. F., SILVA, D. V., SARAIVA, D. T., DA SILVA, A. A., ZANUNCIO, J. C., & GONÇALVES, B. F. S. Persistence of picloram in soil with different vegetation managements. **Environmental Science and Pollution**. p.1–6, 2018.

PARKS, G.A. & BRUYN, P.L. de. The zero point of charge of oxides. **Journal of Physical Chemistry**, Ithaca, 66:1967-1972, 1962.

PNUMA – Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente. Perspectivas do meio ambiente mundial (GEO-3). Passado, presente e futuro. Publicado pela primeira vez no Reino Unido e nos Estados Unidos em 2002. Tradução de Sofia Shellard Neila Barbosa Corrêa. S/I: PNUMA/IBAMA/ UMA. 2004.

PRIMEL, E. G.; ZANELLA, R.; KURZ, M.H.S.; GONÇALVES, F.F.; MACHADO, S. de O.; MARCHEZAN, E. Poluição das Águas por Herbicidas Utilizados No Cultivo do Arroz Irrigado na Região Central do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil: Predição Teórica E Monitoramento. **Química Nova**, Vol. 28, N°4, 605-609, 2005.

PUCRS, 2015. D'ANTONINO, L.; FRANÇA, A.C.; SILVA, A.A.; FERREIRA, L.R.; SILVA, G.R.; Crescimento de Plantas de Café em Solos com Resíduos de Picloram. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 30, n. 1, p. 193-200, 2012. D'ANTONINO, L.; SILVA,

PYMAN, M.A.F.; BOWDEN, J.W. & POSNER, A.M. The movement os titration curves in the presence of specific adsorption. **Aust. J. Soil Rés.**, Victoria, 17: 191-195, 1979

REKHA; NAIK, S. N.; PRASAD, R. Pesticide residue in organic and conventional food-risk analysis. **Journal of Chemical Health and Safety**, 13(6), p. 12–19. 2006.

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

RISSATO, S. R et al. Determinação de pesticidas organoclorados em água de manancial, água potável e solo na região de Bauru (SP). **Química Nova**, 27.5.739-743,2004.

ROCHA, A. F. S.; MARTINS, S. R.; COSTA, R. R. G. F. Acidez do Solo Sob Cultivo de Cana-de-Açúcar do Município de Quirinópolis. v. 15 n. 1. **Anais do Simpósio de Biologia**, 2014.

SALES, N. E. et al. Índice para Determinação do Potencial de Infiltração e Recarga de Água em uma Bacia Hidrográfica Considerando a Qualidade do Solo. **Dissertação de Mestrado, PPGCA**, 2020.

SALVIANO, A. M. et al. Potencialidades e limitações para o uso agrícola de solos arenosos na região semiárida da Bahia. **Magistra**, v. 28, n. 2, p. 137-148, 2017.

SANTO, Espírito et al. Lixiviação de pendimetalina e trifluralina em solo submetidos à simulações de precipitações pluviométricas. **UEMS**, 2019.

SANTOS, N. M. et. al. Caracterização de Solo em Ambiente com Cobertura Vegetal Localizado no Município de Itapetinga, Bahia. **XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos**, 2017.

SANTOS, L. B. O.; MASINI, J. C. Determination of picloram in natural waters employing sequential injection square wave voltammetry using the hanging mercury drop electrode. **Talanta**, v.72, p.1023–1029, 2007.

SILVA, Martony Demes. Aplicação da Ferramenta Google Colaboratory para o Ensino da Linguagem Python. In: **Anais da IV Escola Regional de Engenharia de Software**. SBC, 2020. p. 67-76.

SENSEMAN, S.A. Manual de Herbicidas, 9 ed. **Lawrence: Weed Science Society of America**, p. 217, 2007.

SILVA, L.O.C. *et al.* Ação de Eleusine coracana na remediação de solos contaminados com picloram. **Planta Daninha**, UFV, Viçosa-MG, p. v. 30, n. 3, p. 627-632, 2012.

SILVA, A. J. Estudo da Interação do Herbicida Picloram com Amostras de Solo do Semiárido Baiano. **Anais Seminário de Iniciação Científica**, n. 20, 2016.

SINDAG – Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola. Disponível em: <[http://www.sindag.com.br/conexao/anteriores/conexao\\_n22.pdf](http://www.sindag.com.br/conexao/anteriores/conexao_n22.pdf)> Acesso em 30 de abril de 2019.

SOUSA, L. F. R. et al. Determinação do pH de um Argissolo Vermelho Amarelo distrófico incubado com aplicação de doses crescentes de CaCO<sub>3</sub> por diferentes métodos. **Revista Agroecossistemas**, v. 5, n. 2, p. 58-63, 2014.

SOARES, J. de J.; DENARDIN, Prof. Dr. E. L. G. Avaliação Do Potencial Terapêutico Da *Bougainvillea Glabra* Choisy Frente À Neurotoxicidade Induzida Por Paraquat Em *Drosophila Melanogaster*. **Tese de Doutorado, Uruguaiana**, 2017.

SOEIRO, B. T. Investigação da qualidade de farinhas enriquecidas utilizando Análise por Componentes Principais (PCA). **Food Science and Technology**, v. 30, p. 618-624, 2010.

SYNGENTA. **Herbicidas**. 2016. Disponível em: < <https://www.syngenta.com.br/herbicidas>>. Acesso em: 08 mai. 2019.

SPADOTTO, C. A. et al. Fundamentos e aplicações da modelagem ambiental de agrotóxicos. Campinas: **Embrapa Monitoramento por Satélite**, 2010.

SPADOTTO, C. A. et al. Monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos: princípios e recomendações. Jaguariúna: **Embrapa**, Meio Ambiente, 29 p. 2004.

STEFFEN, G. P. K; STEFFEN, R. B.; ANTONIOLLI, Z. I. Contaminação do solo e da água pelo uso de agrotóxicos. **Tecnológica**, v. 15, n. 1, p. 15-21, 2011.

TANG, G.; WANG, B.; DING, G.; ZHANG, W.; LIANG, Y.; FAN, C.; CAO, Y. Developing ionic liquid forms of picloram with reduced negative effects on the aquatic environment. **Science of The Total Environment** 616-617, p.128–134, 2018.

TOMÉ JR., J. B. Manual para interpretação de análise de solo. Guaíba: Agropecuária, 1997.

TUCCI, C. E. M. 1997. **Hidrologia: ciência e aplicação**. 2.ed. Porto Alegre: ABRH/Editora da UFRGS, 1997.

UNIÃO EUROPEIA . Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. 1998. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/525.htm> . Acesso em: 20 março 2020.

VICTORINO, C. J. A. Planeta água morrendo de sede: uma visão analítica na metodologia do uso e abuso dos recursos hídricos. **EDIPUCRS**, 2007.

ZHANG, M.H., ZEISS, M.R., GENG, S. Agricultural pesticide use and food safety: California's model. **Journal of Integrative Agriculture**. v14, p. 2340–2357, 2015.

ZORATTO, A. C. Redução da concentração de herbicidas em águas por filtração em múltiplas etapas seguida de coluna de carvão ativado de babaçu e obtenção de adsorventes a partir de bagaço de cana e casca de Moringa oleífera. **Tese (doutorado)** -UNICAMP,SP.252p.2014. Disponível em: <<http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/258115>>. Acesso em: 02 jun. 2019.

WILLIAMS, G.M.; KROES, R.; MUNRO, I.C. Safety evaluation and risk assessment of the herbicide Roundup and its active ingredient, glyphosate, for humans. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v.31, p.117-165, 2000.

WOLLMANN, Cássio Arthur. Revisão teórico-conceitual do estudo das enchentes nas linhas de pesquisa da Geografia Física. **Revista Geoaraguaia**, v. 5, n. 1, 2015.