

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS FRANCISCO BELTRÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL
ANÁLISE E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

ALEXANDRE RIBEIRO ARAUJO

**EFEITOS DA APLICAÇÃO DE ATRAZINA EM TRÊS SOLOS
REPRESENTATIVOS DO SUDOESTE DO PARANÁ**

**FRANCISCO BELTRÃO
2022**

ALEXANDRE RIBEIRO ARAUJO

**EFEITOS DA APLICAÇÃO DE ATRAZINA EM TRÊS SOLOS
REPRESENTATIVOS DO SUDOESTE DO PARANÁ**

**EFFECTS OF ATRAZINE APPLICATION IN THREE REPRESENTATIVE
SOILS IN THE SOUTHWEST OF PARANÁ**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).
Linha de Pesquisa: Análise Ambiental
Orientador: Prof. Dr. Davi Zacarias de Souza
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Michelle Milanez França

FRANCISCO BELTRÃO

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Francisco Beltrão**



ALEXANDRE RIBEIRO ARAUJO

**EFEITOS DA APLICAÇÃO DE ATRAZINA EM TRÊS SOLOS
REPRESENTATIVOS DO SUDOESTE DO PARANÁ**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Engenharia Ambiental: Análise E Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Meio Ambiente.

Data de aprovação: 14 de outubro de 2022.

Prof. Davi Zacarias de Souza, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof^a. Michelle Milanez França, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Carlos Alberto Casali, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Gilberto Abate, Doutorado - Universidade Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 31/10/2022.

https://sistemas2.utfpr.edu.br/dpls/sistema/aluno11/mpCADEDocsAssinar.pcTelaAssinaturaDoc?p_pesscodnr=8285&p_cadedocpescodnr=11940... 1/1

FRANCISCO BELTRÃO

2022

Dedico este trabalho à minha família,
meus pais, esposa e filhos, que tanto
amo, o resultado do esforço realizado ao
longo deste percurso.

AGRADECIMENTOS

Gratidão é algo a ser sempre cultivado. Certamente, estes poucos parágrafos não poderão alcançar todas as pessoas que fizeram e ainda fazem parte da minha formação pessoal e acadêmica, compondo minhas lembranças e gratidão.

Aqui, expressamente, agradeço:

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná, companheira de longa data, por me receber e novamente oferecer excelentes condições de aprendizagem. Reconheço o esforço e sabedoria dos professores, valorosos guerreiros dedicados à sua vocação. Aos colegas de turma, poucos pude conhecer pessoalmente, agradeço pelos incentivos e colaborações.

Aos professores Gilberto Abate, Carlos Alberto Casali, Eder da Costa Santos, Eduardo Henrique Bender Pacola, Tereza Rachel Mafioleti, ao engenheiro agrônomo Portelinha, aos amigos Fábio Henrique Lanzarin e Anaís Andreia Neis de Oliveira, aos jovens pesquisadores Sabrina Korb e Caio Zacarias. Aos laboratórios Labsolos UTFPR-PB e LabAna UTFPR-FB, especialmente aos laboratoristas, João e Ronaldo, pelas muitas contribuições, aos funcionários da UTFPR, a minha gratidão.

À minha coorientadora, Prof. Dr^a. Michelle Milanez França, pelas muitas contribuições e um agradecimento muito, mas muito especial ao meu orientador, Prof. Dr. Davi Zacarias de Souza, pelo incentivo, paciência, sabedoria e conhecimento compartilhado, pelas horas de dedicação, guiando-me nesta trajetória e conquista.

Sou grato à minha família, meus pais por todo o investimento e dedicação, à minha amada esposa e filhos preciosos, que me impulsionam a continuar sonhando e buscando algo melhor para todos nós. Agradeço a Deus, fonte inesgotável de amor e sabedoria, meu criador e sustentador, razão pela qual vivo todos os dias.

Enfim, todos que contribuíram na realização desta conquista, muito obrigado!!!

*Não se deve ir atrás de objetivos
fáceis,
é preciso buscar
o que só pode ser alcançado
por meio dos maiores esforços.
(Albert Einstein)*

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Sequência cronológica hipotética de evolução do perfil do solo.....	20
Figura 02 - Mapa simplificado de solos do estado do Paraná.....	22
Figura 03 - Municípios da mesorregião sudoeste paranaense.....	23
Figura 04 - Percentual comercializado de agrotóxicos segundo sua classificação, em 2015, nos 27 municípios da 8ª Regional de Saúde do Paraná.....	26
Figura 05 - Estrutura molecular da atrazina.....	28
Figura 06 - Alguns subprodutos resultantes da degradação da atrazina.....	29
Figura 07 - Ciclo de destinação de herbicidas após sua aplicação no solo.....	30
Figura 08 - Mapa indicando o local de coleta das amostras de solos: Latossolo, Nitossolo e Neossolo.....	34
Figura 09 - Fotografias de lavouras de soja e trigo para grãos, culturas típicas de verão e inverno no local das coletas das amostras de solo.....	36
Figura 10 - Fotos das coletas de amostra de solos indeformadas, utilizando-se anéis metálicos, em áreas rurais no município de Marmeleiro, Sudoeste do Paraná, no primeiro semestre do ano de 2021.....	37
Figura 11 - Preparação das amostras de solos para ensaios físicos, químicos e biológicos realizados no laboratório de solos da UTFPR-FB.....	37
Figura 12 - (a) Amostras de solos para o ensaio de densidade; (b) amostras de solo para o ensaio de umidade natural e higroscópica realizados no laboratório de solos da UTFPR-FB.....	38
Figura 13 - Ilustração da respiração basal do solo.....	39
Figura 14 - Ensaios para determinação da respiração basal do solo (RBS).....	40
Figura 15 - Cromatógrafo a Líquido <i>Thermo Scientific Ultimate 3000</i>	41
Figura 16 - Amostras de solos armazenadas e organizadas simetricamente, após dopagem com solução de AT.....	43
Figura 17 - Amostras acondicionadas em frascos de vidro após extração.....	44
Figura 18 - Curva exponencial de decaimento genérico.....	46
Figura 19 - Cromatograma padrão de AT a 5 mg L ⁻¹ obtido no LC	52
Figura 20 - Curva padrão obtida após as injeções de AT padrão nas concentrações de 0,25; 0,50; 1,25; 2,50; 5,00 mg L ⁻¹ no LC.....	52
Figura 21 - Valores residuais de AT nos solos na [C1] = 2,50 mg AT / kg Solo.....	55
Figura 22 - Valores residuais de AT nos solos na [C2] = 5,00 mg AT / kg Solo.....	56

Figura 23 - Percentuais de AT nos solos na C1 = 2,50 mg AT / kg Solo.....	57
Figura 24 - Percentuais de AT nos solos na C2 = 5,00 mg AT / kg Solo.....	57
Figura 25 - Percentuais de degradação AT em Latossolo.....	58
Figura 26 - Percentuais de degradação AT em Nitossolo.....	59
Figura 27 - Percentuais de degradação AT em Neossolo.....	59
Figura 28 - Gráfico da Equação Diferencial Ordinária (EDO) e Regressão Exponencial (RE), equações e R^2 nas concentrações C1= 2,5 mg AT / kg Solo e C2 = 5,0 mg AT / kg Solo em Latossolo.....	61
Figura 29 - Gráfico da Equação Diferencial Ordinária (EDO) e Regressão Exponencial (RE), equações e R^2 nas concentrações C1= 2,5 mg AT / kg Solo e C2 = 5,0 mg AT / kg Solo em Nitossolo.....	61
Figura 30 - Gráfico da Equação Diferencial Ordinária (EDO) e Regressão Exponencial (RE), equações e R^2 nas concentrações C1= 2,5 mg AT / kg Solo e C2 = 5,0 mg AT / kg Solo em Neossolo.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Propriedades físico-químicas da atrazina.....	29
Tabela 02 - Parâmetros referentes a valores de umidade e densidade dos solos....	47
Tabela 03 - Parâmetros referentes ao laudo de análise granulométrica dos solos...	48
Tabela 04 - Parâmetros referentes aos valores de RBS das amostras de solos.....	49
Tabela 05 - Atributos químicos das amostras de solos.....	50
Tabela 06 - Parâmetros referentes a testes de recuperação e branco nas amostras de solo analisadas utilizando-se AT comercial ULTIMATO SC.....	53
Tabela 07 - Parâmetros referentes a valores médios da degradação de AT.....	54
Tabela 08 - Parâmetros referentes a constante de decaimento λ	62
Tabela 09 - Parâmetros referentes a meia-vida da atrazina nos solos estudados	63

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ADAPAR	Agência de Defesa Agropecuária do Paraná
EDO	Equação Diferencial Ordinária
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuária
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IPARDES	Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social
ITCG	Instituto de Terras, Cartografia e Geociências
LabAna	Laboratório de análises
LC	Cromatógrafo a Líquido
MO	Matéria Orgânica
NBR	Norma Brasileira
pH	Potencial hidrogeniônico
PIB	Produto Interno Bruto
RBS	Respiração Basal do Solo
RE	Regressão Exponencial
SEAB	Secretaria da Agricultura e do Abastecimento do Estado do Paraná
SIAGRO	Sistema de Monitoramento do Comércio e Uso de Agrotóxicos no Paraná
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

ACN	Acetonitrila
AT	Atrazina
g	Gramma
kg	Quilograma
m	Metro
cm	Centímetro
mm	Milímetro
L	Litro
mL	Mililitro
µL	Microlitro
R ²	Coefficiente de determinação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	OBJETIVOS.....	18
2.1	Objetivo geral.....	18
2.2	Objetivos específicos.....	18
3	JUSTIFICATIVA.....	19
4	REVISÃO DA LITERATURA.....	20
4.1	Solos do Paraná.....	20
4.2	Cultivos agrícolas no Sudoeste do Paraná.....	24
4.3	Agrotóxicos mais utilizados no Sudoeste do Paraná.....	25
4.3.1	Ingredientes ativos mais utilizados no Sudoeste do Paraná.....	27
4.3.2	Características da atrazina (AT).....	27
4.4	Utilização de atrazina nos solos do Sudoeste do Paraná.....	30
4.5	Técnicas analíticas para determinação da atrazina.....	32
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
5.1	Coleta e preparo das amostras de solos.....	34
5.2	Caracterização das áreas de coleta.....	35
5.2.1	Clima.....	35
5.2.2	Geologia e Pedologia.....	35
5.2.3	Manejo.....	36
5.2.4	Pontos de coleta.....	36
5.2.5	Preparação das amostras em laboratório.....	37
5.3	Análises Físicas.....	38
5.3.1	Densidade, umidade natural e higroscópica.....	38
5.3.2	Granulometria.....	39
5.4	Análises Químicas.....	39
5.4.1	Respiração basal do solo (RBS).....	39
5.4.2	Micronutrientes.....	41
5.5	Determinações por cromatografia a líquido (LC).....	41
5.6	Equações Diferenciais Ordinárias (EDO's) na estimativa da meia-vida da atrazina em solos.....	45
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
6.1	Análises Físicas.....	47

6.2	Análises Químicas.....	49
6.3	Cinética da degradação de atrazina no solo.....	51
6.4	Delineamento e análises comparativas.....	55
6.5	Estimativa da meia-vida da atrazina em solos	60
7	CONCLUSÕES.....	65
8	PERSPECTIVAS FUTURAS E CONSIDERAÇÕES FINAIS	66
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67
	ANEXOS.....	75

RESUMO

A utilização contínua de agroquímicos pode ocasionar danos ambientais irreparáveis e também impactos em seres vivos. O campo de observação e estudo desta pesquisa está concentrado na avaliação da taxa de permanência e possíveis impactos ambientais gerados pelo agroquímico atrazina, comumente aplicado em lavouras de milho da região Sudoeste do Paraná – Brasil. Para isto foram investigados três tipos de solos mais representativos da região: Latossolo Vermelho, Nitossolo Vermelho e Neossolo Litólico. Atributos físicos, químicos e biológicos de amostras destes solos foram determinados por meio de ensaios em laboratórios. Próximos a áreas de plantio, Latossolo e Nitossolo, demonstraram-se mais densos e menos úmidos, enquanto o Neossolo, menos impactado antropicamente, menos denso e mais úmido. Índices de respiração basal do solo apontaram para Latossolo igual a $0,95 \pm 0,43$ mg. C-CO₂ kg⁻¹hora⁻¹, Nitossolo igual a $0,69 \pm 0,21$ mg. C-CO₂ kg⁻¹hora⁻¹ e Neossolo igual a $0,71 \pm 0,32$ mg. C-CO₂ kg⁻¹hora⁻¹. As medições das concentrações de atrazina nas amostras de solos foram realizadas por cromatografia a líquido, indicando variabilidade quanto a permanência da atrazina nos três tipos de solos estudados. No período de 60 dias, o índice de degradação foi menor em Latossolo, com 23,39%; intermediário em Nitossolo, com 55,02%; e maior em Neossolo, com 66,73% degradado em relação a massa inicial adicionada as amostras, portanto solos mais argilosos, Latossolo e Nitossolo, apresentaram menores índices de degradação, enquanto o Neossolo com maior acidez, com pH de 4,90, apresentou maior índice de degradação. Quanto a estimativa de meia-vida da atrazina nos solos estudados, os valores calculados foram 146 a 194 dias em Latossolo, 43 a 52 dias em Nitossolo e 33 a 42 dias em Neossolo.

Palavras-chave: contaminação ambiental; lavouras; agrotóxicos; seres vivos.

ABSTRACT

The continuous use of agrochemicals can cause irreparable environmental damage, and also impacts on living beings. The field of observation and study of this research is focused on the evaluation of the permanence rate and possible environmental impacts generated by the agrochemical atrazine, commonly applied in corn crops in the Southwest region of Paraná - Brazil. Samples from three types of soils most representative of the region were investigated: Red Latosol, Red Nitosol and Litholic Neosol. Physical, chemical and biological attributes of the samples were determined in laboratory tests. Close to planting areas, Latosol and Nitosol were denser and less humid, while the Neosol, which was less anthropogenically impacted, was less dense and more humid. Basal soil respiration indices pointed to Latosol equal to 0.95 ± 0.43 mg. C-CO₂ kg⁻¹hour⁻¹, Nitosol equal to 0.69 ± 0.21 mg. C-CO₂ kg⁻¹hour⁻¹ and Neosol equal to 0.71 ± 0.32 mg. C-CO₂ kg⁻¹hour⁻¹. Measurements of atrazine concentrations in soil samples were performed by liquid chromatography, indicating variability regarding the permanence of atrazine in the three types of soils studied. In the period of 60 days, the degradation rate was lower in Latosol, 23.39% degraded; intermediate in Nitosol, 55.02% degraded; and higher in Neosol, 66.73% degraded in relation to the initial mass added to the samples, therefore, soils with more clayey textures, Latosol and Nitosol, showed lower degradation rates, while Neosol with greater acidity (pH = 4.90) showed a higher rate of degradation. As for the half-life estimate of atrazine in the studied soils, the calculated values were 146 to 194 days in Oxisol, 43 to 52 days in Nitosol and 33 to 42 days in Neosol.

Keywords: environmental contamination; crops; pesticides; living beings.

1 INTRODUÇÃO

O interesse pela pesquisa em relação as temáticas voltadas ao meio ambiente cresceram nas últimas décadas. Como exemplos de impactos ambientais estudados atualmente pode-se destacar o efeito estufa em relação a atmosfera, identificação crescente de contaminantes emergentes em recursos hídricos (MACHADO, 2016) e a crescente utilização de agrotóxicos em lavouras, possivelmente afetando o solo.

A temática que envolve o solo como recurso e sua utilização, conciliando um manejo ecologicamente adequado para o agricultor, agricultura, recursos naturais e saúde pública é desafiadora (AQUINO, 2021). Faz-se necessário estabelecer um equilíbrio entre produção agrícola e preservação do meio ambiente.

Portanto o solo mesmo sendo um recurso natural de fundamental importância, sendo parte responsável pela produção de suprimentos de seres vivos, relacionadas à alimentação e energia, está sendo continuamente impactado (GOMES, 2019), muito em função de seu potencial de reter produtos, elementos químicos, ao longo dos anos. Estes produtos quando aplicados, dependendo do seu nível de toxicidade e permanência, podem ocasionar danos irreparáveis ao meio ambiente e por consequência aos seres vivos (PEREIRA *et al.*, 2019).

Segundo dados publicados pelo IBAMA (2021), das cinco moléculas mais comercializadas no Brasil em 2020, três pertencem à classe dos herbicidas, uma à classe dos fungicidas e uma à classe dos inseticidas. Seguindo o seguinte *ranking* em comercialização: Glifosato, 2,4-D, Mancozebe, Atrazina e Acefato.

Embora proibida em muitos países, como União Europeia, a atrazina faz-se amplamente utilizada em propriedades agrícolas do Sudoeste do Paraná, pois é recomendada e comprovadamente eficaz no controle de plantas daninhas e pragas que afetam espécies de folhas largas anuais, principalmente as culturas da cana-de-açúcar e milho (ADAPAR, 2020).

Os estudos desta dissertação foram realizados na região Sudoeste do Paraná, Sul do Brasil, local caracterizado pela rotação de culturas e propriedades de base familiar, tendo como objetivo investigar a acumulação, degradação, tempo de permanência e meia-vida (Dt50) de moléculas do agente ativo atrazina, nos três tipos de solos mais representativos da região Sudoeste do Paraná: Latossolo, Nitossolo e Neossolo, comumente cobertos por lavouras temporárias de soja, milho e trigo.

Amostras de solos foram coletadas, preparadas e dopadas com herbicida atrazina, sistematicamente utilizado em lavouras de milho na região. Após 60 dias de incubação foram realizadas as extrações e aferição mediante cromatografia líquida dos níveis de acumulação, degradação e tempo de permanência da molécula do herbicida atrazina nas amostras de solo.

Utilizando-se de modelagens matemáticas também foi possível estimar a meia-vida da molécula de atrazina nas amostras estudadas. Cada molécula que se degrade a uma taxa temporal proporcional que lhe é particular, onde o tempo em que sua identificação seja a metade da quantidade inicial é denominado 'meia-vida' (GARCIA *et al.*, 2011).

O estudo aponta possíveis impactos ambientais gerados por agroquímicos, que possuem como agente ativo atrazina, em solos da região Sudoeste do Paraná. Possibilitando risco de contaminação ambiental em recursos atmosféricos, hídricos e solo; bem como um risco potencial à saúde pública da região.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Quantificar a taxa de acumulação, degradação e tempo de permanência de moléculas de atrazina, nos três tipos de solos mais representativos do Sudoeste do Paraná: Latossolo, Nitossolo e Neossolo.

2.2 Objetivos específicos

- Mapear sítios e coletar amostras dos três tipos de solos mais representativos do Sudoeste do Paraná: Latossolo, Nitossolo e Neossolo.
- Determinar atributos físicos, químicos e biológicos dos solos coletados.
- Avaliar, por meio de modelagem matemática, a persistência de degradação de moléculas de atrazina nos diferentes solos.

3 JUSTIFICATIVA

Os solos, em função de suas propriedades físicas, químicas e biológicas possuem grande capacidade, ao longo dos anos, de trocar e/ou reter certas quantidades de produtos, dentre estes agroquímicos, utilizados em lavouras.

A utilização contínua e em larga escala de agroquímicos em lavouras poderá ocasionar impactos profundos em recursos ambientais fundamentais para humanidade como: solo, água e atmosfera. Segundo dados do Sistema de Monitoramento do Comércio e Uso de Agrotóxicos no Paraná (SIAGRO, 2017), que é gerenciado pela Agência de Defesa Agropecuária do Paraná (ADAPAR), observou-se que a produção de *commodities* como soja, milho e trigo tem sido responsável pelo consumo exorbitante de agrotóxicos na Mesorregião Sudoeste do estado do Paraná (GABOARDI *et al.*, 2019).

Portanto, surge a hipótese de que os solos desta região estejam impactados em seus atributos pela utilização excessiva de agroquímicos. Pretende-se por meio dessa pesquisa fornecer subsídios quanto ao comportamento desses três tipos de solos da região Sudoeste do Paraná, Latossolo, Nitossolo e Neossolo, devido a aplicação de agroquímicos, que possuem como agente ativo atrazina, em lavouras principalmente de milho nesta região.

Contudo, tais solos, quando corretamente estudados, avaliados e tratados, poderão manter taxas adequadas em relação a seus atributos físicos, químicos (nutrientes) e biológicos, impactando positivamente sua fertilidade e produtividade, favorecendo o equilíbrio entre esferas ambientais, econômicas e até mesmo sociais.

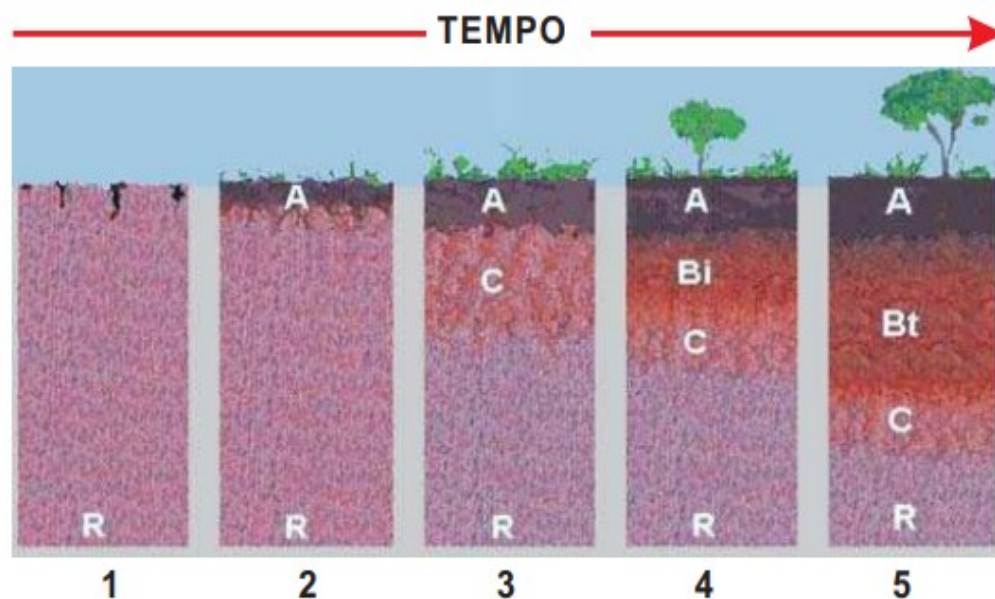
4 REVISÃO DA LITERATURA

4.1 Solos do Paraná

Os solos são originados da interação do material parental, clima, seres vivos, topografia e tempo. Os processos de desenvolvimento (perdas, transformação, adição e translocação) dão origem a solos, pedogeneticamente diferenciados, apresentando horizontes com particularidades distintas de textura, estrutura, presença de material orgânico e grau de alteração (CHAVES; GUERRA, 2006).

Dessa forma, a massa inicial de rocha alterada homogênea passou a adquirir propriedades e características variáveis em profundidade (diferenciação vertical), tais como: cor, porosidade, conteúdo de matéria orgânica, formando os horizontes do perfil do solo (LIMA, 2007), conforme apresentado na Figura 01.

Figura 01 - Sequência cronológica hipotética de evolução do perfil do solo



Fonte: LIMA (2007)

Demonstra-se na Figura 01 uma sequência cronológica hipotética de evolução na formação do perfil do solo ao longo de uma linha de tempo, verificada no eixo horizontal por meio de numerais. No eixo vertical nota-se letras que representam os horizontes e camadas de constituição. Onde R representa a rocha não intemperizada, C representa a rocha intemperizada, B representa o horizonte mineral com máxima

expressão de cor e estrutura e A representa o horizonte mineral mais rico em matéria orgânica e atividade biológica, normalmente coberto por resíduos orgânicos.

A atual expansão industrial agrícola, marcada pela derrubada de vegetações nativas e substituição delas por grandes culturas, vem sendo considerada como um dos principais causadores de degradação dos solos. Percebe-se impactos negativos, tais como a erosão e contaminação dos solos, do ar e das águas, sobretudo através de técnicas convencionais utilizadas nas monoculturas, a inserção de plantas transgênicas e o uso cada vez maior de insumos agrícolas (GOMES, 2019).

A densidade do solo é uma característica intimamente atrelada à identificação dos níveis de compactação, pois um solo compactado apresenta redução no tamanho dos poros, aumentando a densidade e conseqüentemente a resistência à penetração, reduzindo a infiltração de água no solo, acarretando o aumento do escoamento superficial e o processo erosivo (RAMOS *et al.*, 2014).

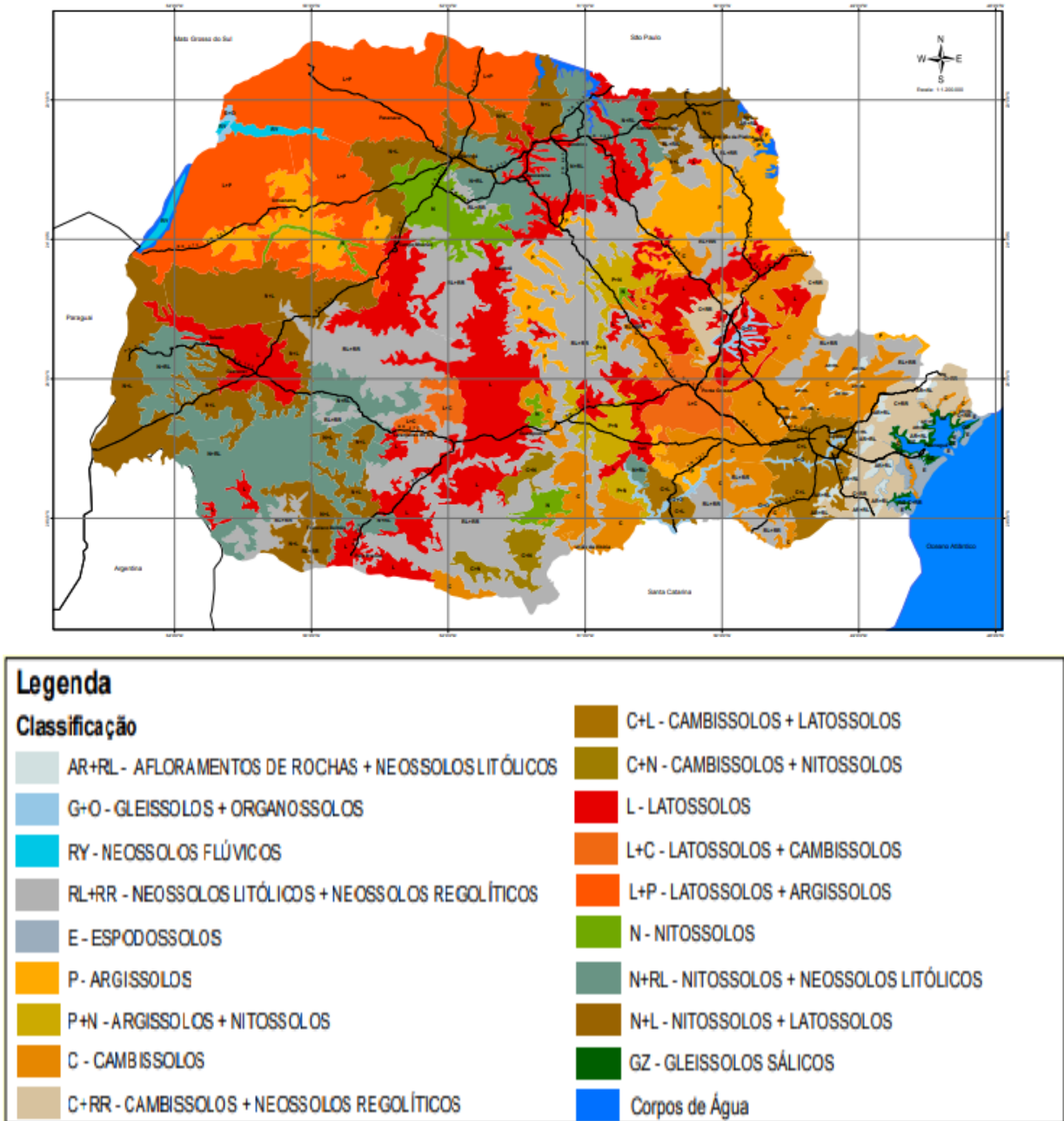
A umidade é um fator de grande impacto na taxa de degradação de compostos nos solos. Estudos demonstram que os sistemas de manejo com utilização de palhada sobre o solo influenciam significativamente na temperatura e umidade do solo. A cobertura vegetal, considerada uma prática conservacionista, proporciona inúmeros benefícios ao solo, dentre os quais pode-se citar, a menor ocorrência de plantas daninhas, redução da perda de água do solo, contribuindo para a manutenção da umidade, incrementos na matéria orgânica do solo, que por sua vez beneficia os microrganismos do solo (VIEIRA *et al.*, 2020).

Sabe-se que a matéria orgânica do solo apresenta influência reconhecida no comportamento dos solos, nos aspectos físicos, químicos e biológicos. Seus teores e características, resultado das taxas de produção, alteração e decomposição de resíduos orgânicos, são dependentes de uma série de fatores, como temperatura, aeração, pH e disponibilidade de água e nutrientes, muitos deles condicionados pelo uso e manejo dos solos (NASCIMENTO *et al.*, 2010).

No Sistema Brasileiro de Classificação de Solos da EMBRAPA (SANTOS *et al.*, 2018), os solos são agrupados em categorias segundo propriedades em comum e recebem denominações próprias e condizentes com o estágio atual do conhecimento científico (LIMA *et al.*, 2012). Caracteriza treze classes de solos encontradas no Brasil, dentre as quais oito possuem ocorrência no Estado do Paraná, são eles: Latossolos, Neossolos, Argissolos, Nitossolos, Cambissolos, Gleissolos, Espodossolos e Organossolos.

Observa-se na Figura 02 o mapa simplificado de solos do estado do Paraná, nota-se que oito são os tipos de solos mais comuns, sendo: Latossolos, Neossolos, Argissolos, Nitossolos, Cambissolos, Gleissolos, Espodosolos e Organossolos.

Figura 02 – Mapa simplificado de solos do estado do Paraná

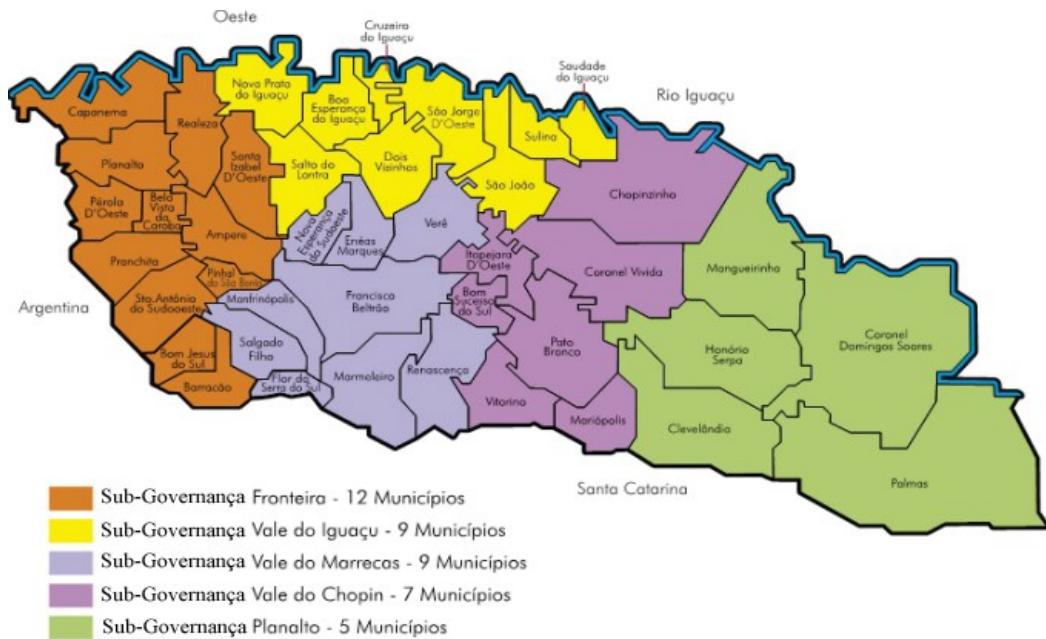


Fonte: Departamento de Solos e Engenharia Agrícola - UFPR (2012)

O plano de desenvolvimento regional integrado (PDRI) de 2013, elaborado pela agência de desenvolvimento regional do sudoeste do Paraná, prevê cinco sub-governanças para mesorregião sudoeste paranaense que atualmente é composta por

42 municípios (Lei Estadual nº 15.825/08) (RAMME, 2022), conforme demonstrado na Figura 03.

Figura 03 - Municípios da mesorregião sudoeste paranaense



Fonte: RAMME (2022)

Dentre os tipos de solos encontrados na região Sudoeste do Paraná, cinco são mais comuns, são eles: Latossolos (L), Nitossolos + Neossolos Litólicos (N + RL), Nitossolos + Latossolo (N + L), Neossolos Litólicos + Neossolos Regolíticos (RL + RR) e Cambissolos (C). Contudo, dentre estes, os Latossolos (L), Nitossolos (N) e Neossolos (R) representam a maior extensão em área dentre os solos que compõe a região Sudoeste do Paraná.

Latossolos são solos velhos e com horizontes profundos, caracterizam-se por apresentarem considerado intemperismo em relação à rocha de origem. Não são muito produtivos, mas com correções químicas e nutricionais podem vir a tornar-se muito produtivos. Representam a maior classe de solo do estado do Paraná, encontrados em aproximadamente em 30% da área do estado, considerado inclusive um símbolo do Paraná (LIMA *et al.*, 2012).

Nitossolos caracterizam-se pela percepção de um horizonte B. Comumente argilosos e com um brilho característico. São solos produtivos, contudo se não forem adequadamente utilizados apresentam possibilidade de erosão. São encontrados em aproximadamente em 15% da área do estado do Paraná (LIMA *et al.*, 2012).

Neossolos são solos jovens em início de formação, apresentando um único horizonte sobre a rocha de formação. Pelo fato de serem rasos e pedregosos não possuem atributos indicados para culturas. São encontrados em aproximadamente em 20% da área do estado do Paraná (LIMA *et al.*, 2012).

Quanto a textura e granulometria os Latossolos e Nitossolos comumente são solos mais argilosos, enquanto que os Neossolos, ainda em formação, apresentam maiores teores de areia (LEPSCH, 2016).

4.2 Cultivos agrícolas no Sudoeste do Paraná

De acordo com a secretaria da agricultura e do abastecimento do estado do Paraná (SEAB, 2020), estudos apontam que o agronegócio é responsável por 33,9% do Produto Interno Bruto (PIB) do Paraná, valor que, em 2017, chegou a R\$ 142,2 bilhões. Os estudos foram feitos pelo Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social (IPARDES, 2017), órgão vinculado à Secretaria de Estado do Planejamento e Projetos Estruturantes. Entre os principais produtos agrícolas paranaenses estão: soja, milho e trigo.

Mais especificamente em relação ao Sudoeste do Paraná e as culturas agrícolas na região, observa-se pouca diversificação, seguindo a mesma tendência do estado do Paraná, concentrando-se principalmente em soja, milho e trigo. Outras culturas como fumo e aveia também são identificadas, contudo em menor escala.

De acordo com instituto paranaense de desenvolvimento econômico e social (IPARDES, 2017), os percentuais da área colhida em hectares nas lavouras temporárias no Sudoeste do Paraná no período entre 2010 e 2015, demonstram que soja, milho e trigo representam aproximadamente 95% do total cultivado.

A produção de soja no mundo foi de 362.947 milhões de toneladas, o Brasil é o maior produtor mundial do grão, com uma produção de 135.409 milhões de tonelada EMBRAPA (2021). Soja é hoje a maior fonte direta de renda na agricultura brasileira de grãos. Cultivada em todas as regiões do Brasil, embora com predominância nas Regiões Sul e Centro-Oeste, que respondem por aproximadamente 90% da produção. Foi graças à modernização da lavoura e à capacidade competitiva que, o grão de soja se tornou o principal produto do agronegócio brasileiro e o item de maior importância da pauta de exportações do Brasil. Dados da EMBRAPA (2021) a exportação de soja em grão foi de 74,1 milhões de toneladas, correspondendo a U\$ 28,561 bilhões.

O trigo é uma gramínea de origem oriental pertencente à família *Poaceae*. Cultivada em todo o planeta, pertence as três classes de cereais mais produzidos, juntamente com milho e arroz. Sua importância econômica é inquestionável, pois o trigo e seus derivados, como por exemplo sua farinha, estão presentes na dieta alimentar de uma grande parte da população mundial. Nutricionalmente caracteriza-se como fonte riquíssima de carboidratos, vitaminas e sais minerais essenciais como: potássio, magnésio e fósforo.

Atualmente o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de trigo, influenciado principalmente pela excelente adaptação do cereal às condições climáticas e agrônômicas do país. Estudos da EMBRAPA (2021) apontam como regiões indicadas para o cultivo de trigo no Brasil o Centro-oeste, Sudeste e Sul, sendo que os estados do Rio Grande do Sul e Paraná, são destaques nesta produção, tanto em área como volume de produção. A rentabilidade na triticultura chegou a 34% na safra 2020/21, segundo a Companhia Nacional de Abastecimento, CONAB (2021).

O milho, gramínea pertencente à família *Poaceae*, é a cultura mais produzida em todo planeta e a segunda maior no Brasil. Tal fato justifica-se pela sua eficiência produtiva, diversidade de aplicação nas próprias propriedades rurais e pela tradição de cultivo e consumo desse cereal (EMBRAPA, 2021).

A importância econômica do milho e seus derivados é notada pela diversidade de sua utilização, desde alimentação animal, sendo destaque neste aspecto, mas também na alimentação humana, caracterizando-se como uma excelente alternativa econômica e nutritiva para população de baixa renda. O cereal também tem sido fonte para inovações biotecnológicas.

4.3 Agrotóxicos mais utilizados no Sudoeste do Paraná

De acordo com o Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002, que regulamenta a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, são definidos como agrotóxicos e afins:

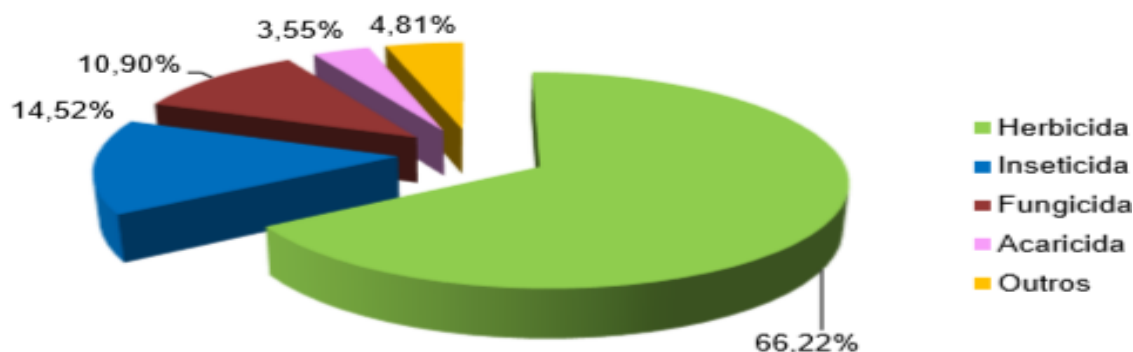
Produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento (BRASIL, 2002, p. 01).

Segundo (GABOARDI, 2019) fundamentada em dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, no Brasil em 2014, o percentual comercializado de agrotóxicos por sua classificação de uso foi o seguinte: 58% foram herbicidas, 10,6% fungicidas, 12,3% inseticidas, 1% acaricidas e 18,1% de outros produtos. Estes dados indicam alto consumo de agroquímicos, em especial os herbicidas no país.

A ADAPAR (2017), órgão responsável pela avaliação documental e a eficiência agrônômica para a autorização de comércio e uso de agrotóxicos nas lavouras do Paraná, informa que o Paraná ocupa a terceira posição entre os estados que mais comercializam agrotóxicos no país (com 14%), ficando atrás somente do estado de Mato Grosso (20%) e de São Paulo (15%). No ano de 2020, conforme dados do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, IBAMA (2021), o estado do Paraná comercializou 71.025 toneladas de agrotóxicos.

Segundo IPARDES (2017) as culturas de soja, milho e trigo, prevalecem fortemente em relação a todas as demais, na região Sudoeste do Paraná. Como consequência o consumo de agroquímicos, principalmente os eficientes no combate as pragas mais comuns nestas culturas, também é mais elevado quando comparado a outras regiões do Paraná e Brasil. Os herbicidas representam 66,22% segundo ADAPAR (2017), conforme pode-se observar na Figura 04.

Figura 04 - Percentual comercializado de agrotóxicos segundo sua classificação, em 2015, nos 27 municípios da 8ª Regional de Saúde do estado do Paraná



Fonte: ADAPAR (2017)

Segundo (GABOARDI, 2021) resultados demonstraram que, a partir da lógica de priorização da agricultura de caráter capitalista, os agrotóxicos têm sido utilizados

no território brasileiro em todas as escalas. No período compreendido entre 2009 e 2019, houve um crescimento de 103% no volume comercializado no país, o qual é destinado, principalmente, para as culturas de soja, milho e cana-de-açúcar, e o Brasil figura no cenário internacional, juntamente com Estados Unidos e China, como um dos países que mais consomem agrotóxicos no mundo.

O estado comercializa aproximadamente cem mil toneladas de agrotóxicos por ano, principalmente para as culturas de soja, milho e trigo. Além disso, entre os mais comercializados, estão aqueles classificados como potencialmente cancerígenos para os seres humanos. Na escala dos nanoterritórios, ou seja, nas dez Unidades de Produção e Vida Familiares (UPVFs) investigadas, foi identificado contaminação nas amostras de água potável por: glifosato (62,5%), 2,4-D (44,4%) e atrazina (41,6%), segundo (GABOARDI, 2021).

4.3.1 Ingredientes ativos mais utilizados no Sudoeste do Paraná

Segundo dados do Sistema de Monitoramento do Comércio e Uso de Agrotóxicos no Paraná (SIAGRO, 2017), que é gerenciado pela ADAPAR, observou-se que a região de Francisco Beltrão, Sudoeste do Paraná, vem comercializando em média 400 toneladas de agrotóxicos nos últimos anos.

Em relação ao percentual de cultivo por cultura, ADAPAR (2017) aponta que soja, milho e trigo se destacam significativamente em relação às demais, correspondendo respectivamente a 53,21%, 17,37% e 9,01% das áreas cultivadas na região. Dessa forma, as três culturas somadas representam 79,59% do cultivo no Sudoeste do Paraná.

No que se refere aos ingredientes ativos mais comuns entre as culturas de soja, milho e trigo, ADAPAR (2017) aponta que herbicidas e fungicidas são os mais comumente utilizados, correspondendo a 64,37% e 15,52% respectivamente. Dentre estes, glifosato e atrazina destacam-se na utilização, correspondendo a mais de 35% entre todos os ingredientes ativos mais utilizados nas lavouras da região Sudoeste do Paraná. O glifosato no cultivo da soja e trigo; e atrazina no cultivo do milho.

4.3.2 Características da atrazina (AT)

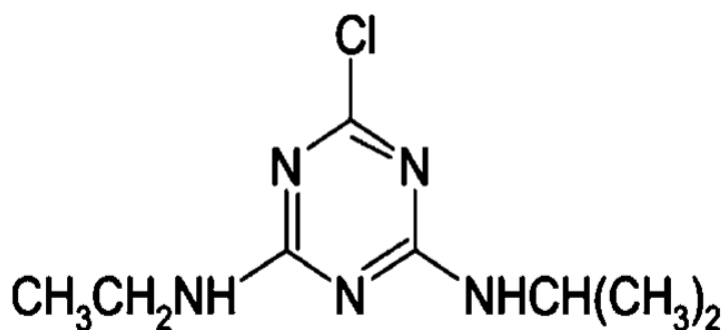
A atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina), com massa molar 215,68 g mol⁻¹, é um herbicida pertencente à família das s-triazinas, intensamente

utilizado no Brasil e no mundo para o controle de ervas daninhas, gramíneas e na agricultura em culturas de milho, cana-de-açúcar e reflorestamentos).

A AT é principal representante do grupo das s-triazinas. Os herbicidas da família das s-triazinas se subdividem em três grupos: clorotriazinas, metiltiotriazinas e metoxitriazinas. Sua fórmula química bruta é representada por $C_8H_{14}ClN_5$, esta molécula possui um anel aromático simétrico constituído por três átomos de carbono e três átomos de nitrogênio em posições alternadas. A presença deste átomo de cloro permite-lhe a inclusão no grupo das clorotriazinas (BIRADAR; RAYBURN, 1995) (MATIAS *et al.*, 2021).

A difícil degradação da molécula da AT, faz deste herbicida um contaminante de preocupação ambiental em muitos países (CANEVAROLI *et al.*, 2021). Classifica-se este herbicida como um potencial agente tóxico, agindo como um desregulador hormonal, torna-se potencialmente cancerígeno para seres humanos (BIRADAR; RAYBURN, 1995). A fórmula estrutural molecular do agente ativo AT está representada na Figura 05.

Figura 05 - Estrutura molecular da atrazina



Em relação as propriedades físico-químicas da AT como um composto polar e fracamente básico conforme demonstrado na Tabela 01. Quanto a sua aplicabilidade, a AT é um herbicida de ação seletiva para ser usado em pré e pós-emergência, no controle de plantas daninhas que infestam as culturas de milho, cana-de-açúcar e sorgo. Na cultura de milho, nos cultivos de híbridos duplos comerciais e nos sistemas de plantio convencional e plantio direto (ULTIMATO, 2019).

Tabela 01 - Propriedades físico-químicas da atrazina

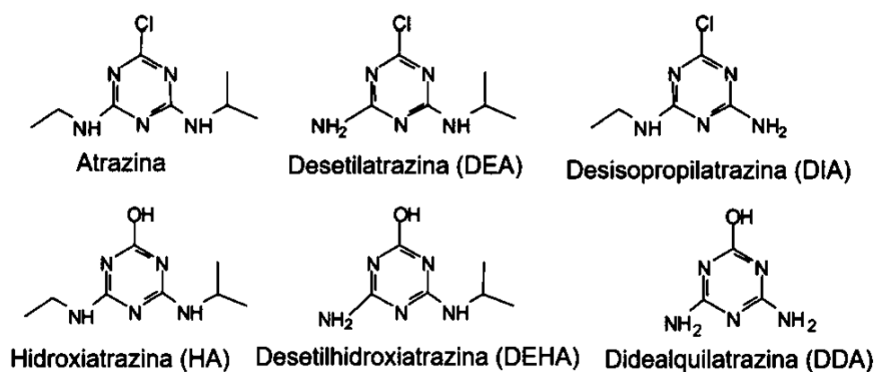
Nome Comum	P.F. (°C)	Solubilidade (H ₂ O) a 20-25°C (mg L ⁻¹)	Pressão de vapor a 20°C (mPa)	pK _a 21°C	Densidade (g cm ⁻³)
atrazina	175-177	33	0,04	1,7	1,187

Fonte: JAVARONI *et al.* (1999)

Segundo ADAPAR (2020), considera-se a AT um ingrediente ativo muito perigoso. Tendo classificação toxicológica 4 e classificação de periculosidade ambiental II (IBAMA, 2021). Quanto ao seu potencial de persistência ao meio ambiente, características do produto fazem com que este fator seja variável, podendo ser mais ou menos persistente no ambiente (MATIAS *et al.*, 2021).

Segundo (KARAM, 2007), a degradação de um herbicida é resultante da quebra da molécula em compostos menores, eventualmente CO₂ e água. Os produtos secundários podem apresentar características físico-químicas distintas dos produtos principais, inclusive demonstrando maior fitotoxicidade para as culturas.

As formas de transformação da AT podem ocorrer por meio da degradação biológica (ação de microrganismos) e química (fotodegradação e hidrólise). Pela difícil biodegradação, há necessidade de utilização de Processos Oxidativos Avançados mais eficientes para degradação da AT (TEIXEIRA; JARDIM, 2007). Estudos demonstraram a formação de uma série de subprodutos em sua degradação contudo, os mais comumente encontrados no ambiente são: desetilatrazina, desisopropilatrazina, didealquilatrazina, desetilhidroxiatrazina e hidroxiatrazina suas estruturas químicas estão apresentadas na Figura 06, (DIAS *et al.*, 2018).

Figura 06 - Alguns subprodutos resultantes da degradação da atrazina

Fonte: Adaptado DIAS *et al.* (2018)

4.4 Utilização de atrazina nos solos do Sudoeste do Paraná

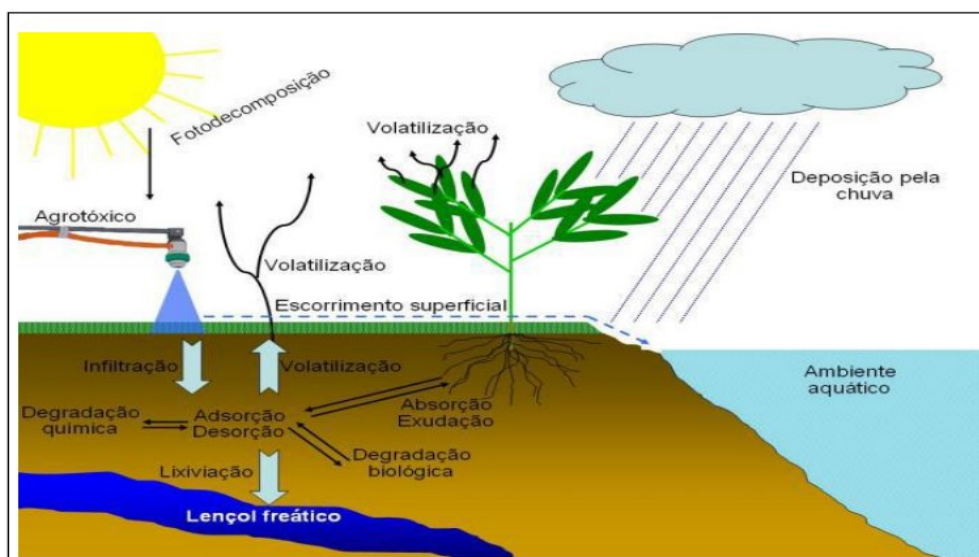
Segundo dados publicados pelo IBAMA (2021), das cinco moléculas mais comercializadas no Brasil em 2020, três pertencem à classe dos herbicidas, uma à classe dos fungicidas e uma à classe dos inseticidas. Seguindo o seguinte *ranking* em comercialização: Glifosato, 2,4-D, Mancozebe, Atrazina e Acefato.

Dentre os agrotóxicos mais utilizados no Brasil, os dois principais, sendo glifosato e 2,4-D, estão em processo de reavaliação toxicológica desde 2006, já o dicloreto de paraquate e acefato, que constavam na lista dos dez mais vendidos, tiveram apenas restrições de uso, mesmo banidos na União Europeia. No entanto o herbicida atrazina, mesmo proibido na União Europeia desde 2004, segue sendo amplamente utilizado em lavouras brasileiras (HESS, 2018).

Seguindo a tendência nacional, a AT também é amplamente utilizada em propriedades agrícolas do Sudoeste do Paraná, pois é recomendada e comprovadamente eficaz no controle de plantas daninhas e pragas que afetam espécies de folhas largas anuais, principalmente as culturas da cana-de-açúcar e milho (ADAPAR, 2020).

O destino de herbicidas após sua aplicação no solo, incluindo a AT é definido por três processos básicos: transformação, retenção e transporte, que ocorrem de forma simultânea e dinâmica, conforme Figura 07.

Figura 07 - Ciclo de destinação de herbicidas após sua aplicação no solo



Fonte: STEFFEN *et al.* (2011)

Diversos estudos envolvendo persistência, mobilidade e constantes de adsorção da AT, bem como a biorremediação de solos vêm sendo realizados no Brasil (EPA, 2006; ROSA; FRACETO; MOSCHINI-CARLOS, 2012).

Há diversos estudos buscando estimar o tempo de meia-vida (período necessário para que 50% das moléculas sejam dissipadas) da AT em amostras de solos. NAKAGAWA *et al.* (1995) apontou aproximadamente 60 dias, EMBRAPA (1996) aponta variando de 1,5 mês a 5 anos, pesquisas da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, 2022; LEWIS, 2016) apontam meia-vida da AT em solo sendo 66 dias em laboratório e 29 dias em campo.

Dentre os componentes do solo, um importante sítio de sorção para herbicidas apolares, dentre estes a AT, considera-se a matéria orgânica, constituída essencialmente por substâncias húmicas (EMBRAPA, 2018; CORREIA, 2018).

Segundo ALBAUGH AGRO BRASIL LTDA (2020), indústria produtora do herbicida ULTIMATO SC, composto recomendado no controle de pragas em culturas de milho, a AT apresenta mobilidade alta a leve no solo.

Os níveis de degradação, e conseqüentemente persistência, de pesticidas no meio ambiente estão diretamente relacionados ao período de permanência nas diversas matrizes e compartimentos ambientais. São considerados resíduos de pesticidas qualquer substância resultante de sua aplicação, incluindo metabólitos e a própria molécula (OLIVEIRA JR; REGITANO, 2009).

Ciclos de degradação de moléculas, reposição de nutrientes e manutenção da fertilidade do solo, são muito afetados pelos níveis de atividade microbiana no solo. A respiração basal do solo (RBS) é um indicador sensível e revela rapidamente alterações nas condições ambientais que porventura afetem a atividade microbiana, onde bactérias e fungos são os principais responsáveis pela maior parte da liberação de CO₂ via degradação da matéria orgânica. Fatores como: umidade, temperatura e aeração dos solos, também influenciam estes níveis de atividade microbiana (SILVA; AZEVEDO; DE-POLLI, 2017).

Segundo (GABOARDI, 2019) informações fornecidas pelo Sistema de Monitoramento do Comércio e Uso de Agrotóxicos no Paraná (SIAGRO, 2017), que é gerenciado pela ADAPAR, apontam que devido elevada produção de *commodities* como soja, milho e trigo percebe-se o elevado consumo de agrotóxicos nos municípios que compõem a região Sudoeste do estado do Paraná.

Características do solo como textura, estrutura, porosidade, temperatura, umidade, potencial hidrogeniônico (pH), carbono orgânico, RBS, concentrações de areia, argila e silte, associadas às condições ambientais e climáticas e características, como o tempo de meia-vida, da molécula, influenciam significativamente no tempo de degradação do agroquímico aplicado. As formas de manejo da cultura, tecnologia de aplicação dos herbicidas e presença ou ausência de plantas também são fatores que definem o comportamento de herbicidas no solo (CHRISTOFFOLETI *et al.*, 2008).

Vários fatores impactam a permanência dos agrotóxicos no meio ambiente, sendo que a estrutura química e propriedades dos compostos; características físicas, químicas e biológicas das próprias matrizes ambientais, são fatores que determinam a maior ou menor permanência de um agrotóxico, especialmente no solo (PAPINI; ANDREA; LUCHINI, 2014).

Dentro da perspectiva ambiental, a utilização correta do agrotóxico deveria, tão somente, apresentar disponibilidade e persistência suficiente para garantir sua proposta, a eficácia agrônômica de combate as pragas (LAVORENTI *et al.*, 2003).

No entanto, os índices de degradação e permanência da AT nos solos, especialmente na região Sudoeste do Paraná, bem como suas consequências, ainda necessitam de significativa investigação. Por este motivo, o monitoramento dos recursos ambientais: solo, água e ar, nas áreas onde ocorrem aplicações deste herbicida é de fundamental importância para se determinar suas concentrações no ambiente e possíveis impactos na saúde humana, flora e fauna das regiões afetadas.

Segundo (GABOARDI *et al.*, 2019) a problemática social e ambiental que envolve a utilização indiscriminada de agrotóxicos vem sendo alvo de preocupação de diversos cientistas, trabalhadores rurais e instituições vinculadas ao meio ambiente e à saúde humana.

Portanto conhecer e analisar esses dados é algo fundamental para se debater propostas quanto ao posicionamento do Brasil em relação ao uso de agrotóxicos. Nesse sentido, o uso de técnicas analíticas para determinação de atrazina e de outros contaminantes em matrizes ambientais é de grande relevância no cenário atual.

4.5 Técnicas analíticas para determinação da atrazina

Avanços em processos de medições químicas com maior qualidade, comparabilidade, rastreabilidade e confiabilidade, está sendo cada vez mais necessário e exigido. Técnicas de separação, tais como cromatografia a gás,

cromatografia a líquido e eletroforese capilar, vêm se destacando na química analítica pela capacidade de realizarem análises qualitativas e quantitativas em amostras ambientais, farmacêuticas, biológicas e em alimentos (RIBANI, 2004; SILVA, ABATE, 2014).

Dentre as muitas técnicas mais utilizadas para extração de agrotóxicos em amostras de solos pode-se destacar: i) extração por soxhlet; ii) extração por agitação mecânica e iii) extração por ultrassom. Estas técnicas são simples e econômicas contudo, podem ser demoradas e consumir grandes quantidades de solventes. Outras opções de técnicas utilizadas são: i) extração por solvente acelerada; ii) extração por fluido supercrítico com CO₂; iii) extração assistida por micro-ondas, entre outras. Estas técnicas são mais rápidas e consomem menos solventes contudo apresentam custo relativamente mais elevado (AMADORI, 2011).

Há crescente interesse pela comunidade científica em propor outras técnicas analíticas que ofereçam simplicidade e custos acessíveis com bons resultados. Para detecção dos níveis de triazinas num determinado meio utilizam-se diversas técnicas, destacando-se as cromatográficas (POZZEBON, 2003; ABBAS, ELBASHIR, ABOUL-ENEIN, 2015; MARTINS *et al.*, 2018).

Buscando-se avaliar a degradação da AT é necessário primeiramente compreender sua distribuição pelo ecossistema, que ocorre por meio de alguns processos como: volatilização, lixiviação, escoamento superficial, reações químicas e à sua moderada persistência no ambiente (BINTEIN & DEVILLERS, 1996).

Portanto, apesar de serem mais trabalhosas e custosas quando comparadas a outras possibilidades, as técnicas cromatográficas são amplamente utilizadas, pelo fato de proporcionarem a obtenção de resultados com elevada exatidão e precisão, o que atende aos objetivos do presente estudo.

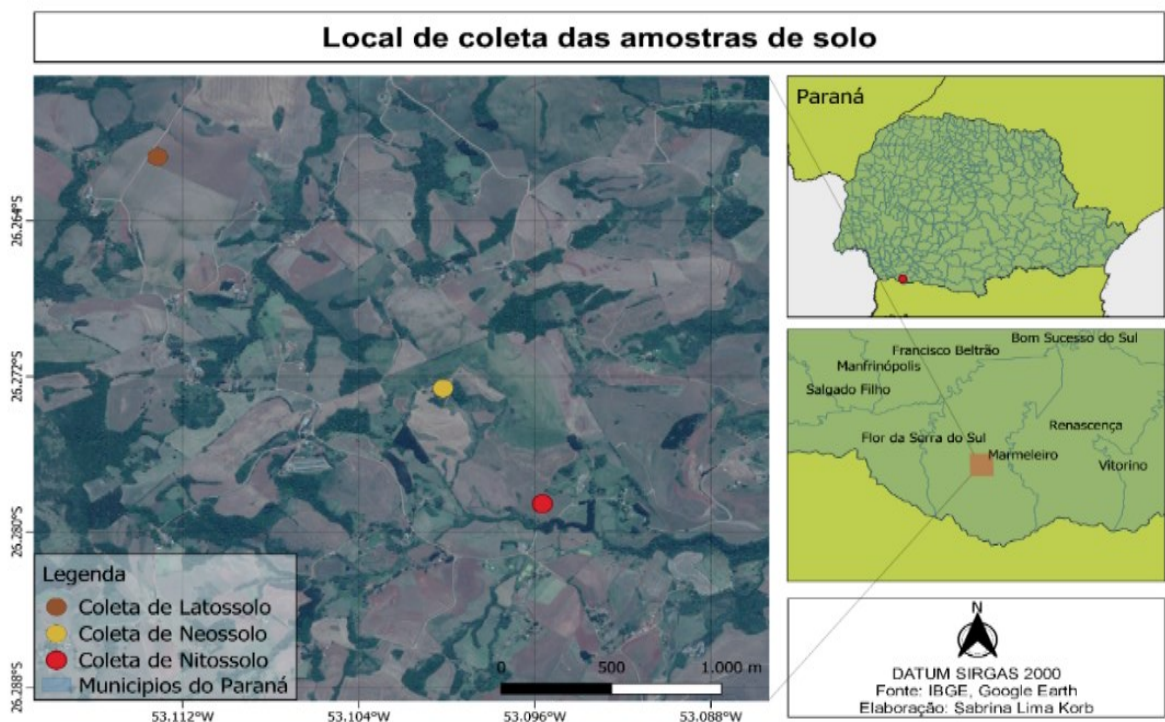
5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Coleta e preparo das amostras de solos

As amostras de solos foram coletadas em área rural da região Sudoeste do Paraná, no ano de 2021. Os três tipos de solos selecionados para estudo (Latossolo Vermelho, Nitossolo Vermelho e Neossolo Litólico) representam conjuntamente a maior cobertura geográfica da região Sudoeste do Paraná, de acordo com o mapeamento de solos do estado (EMBRAPA, 2008). Os pontos determinados para coleta foram definidos por serem bem característicos em relação aos solos pesquisados e também por estarem em regiões de, ou próximas a cultivos.

Determinou-se três locais distintos para coleta das amostras dos respectivos solos, conforme demonstrado na Figura 08, numa mesma fazenda, área rural próxima ao município de Marmeleiro (UTM Latitude S 7091876.24 m Longitude E 290880.87 m Zona 22J), localizado aproximadamente 500 km de Curitiba, capital do estado do Paraná. Municípios limítrofes a Marmeleiro são: Francisco Beltrão, Renascença, Flor da Serra do Sul e Campo Erê, este último, pertencente ao estado de Santa Catarina.

Figura 08 - Mapa indicando o local de coleta das amostras de solos: Latossolo, Nitossolo e Neossolo



Elaboração: Sabrina Lima Korb (2021)

A razão das amostras terem sido coletadas em uma mesma fazenda, tem por objetivo garantir o tratamento igualitário e travamento do manejo, para os três tipos de solos coletados e estudados. As práticas e formas de manejos adotadas têm grande influência nas características e níveis de conservação dos solos.

5.2 Caracterização das áreas de coleta

5.2.1 Clima

A caracterização climática do local onde foram realizadas as coletas das amostras de solo, segundo o sistema de classificação climática de Köpen, aponta para uma faixa de transição entre as categorias Cfa (clima temperado úmido com Verão quente) e Cfb (clima temperado úmido com Verão temperado), pertencentes ao Subtipo Cf (clima temperado úmido sem estação seca) abrangido pelo Tipo C: Clima oceânico (clima das regiões oceânicas e marítimas e das áreas costeiras ocidentais dos continentes).

A região possui estações anuais bem definidas. A temperatura média anual entre os valores de 18,1 e 19 °C. A média das temperaturas mínimas absolutas anuais entre os valores de 6,1 e 7 °C e a média das temperaturas máximas absolutas anuais entre os valores 31,1 e 32 °C. Pelo sistema de classificação climática Thornthwaite a localidade pertence ao tipo B2rB'a' e pelo sistema Camargo pertence a classe ST-PU, indicando que a área de estudo pertence a um dos locais mais úmidos do estado do Paraná, com precipitação anual média de 1.800 mm/ano (LANZARIN, 2020).

5.2.2 Geologia e Pedologia

De acordo com o Instituto de Terras, Cartografia e Geociências – ITCG, o local onde foram realizadas as coletas das amostras de solo possui tipicamente formações fitogeográficas aluviais e terras baixas com vegetação natural formada predominantemente por floresta ombrófila mista (ITCG, 2009). Os tipos mais comuns de solos encontrados na região são: Latossolos, Nitossolos e Neossolos (ITCG, 2008).

De acordo com a MINEROPAR (LANZARIN *et al.*, 2020) a área em estudo é abrangida por rochas do Éon Mesozoico. Pertence a formação Serra Geral e pelo subgrupo São Bento. A característica geológica desta região é o derrame e sills de basalto e “andesitos” ocorrido no período Jurássico-Cretáceo Inferior à aproximadamente entre 175 e 200 milhões de anos atrás.

5.2.3 Manejo

O manejo característico da região onde ocorreu a coleta das amostras dos solos apresenta a soja e milho, como cultura típica de verão e o trigo e aveia, como culturas típicas de inverno, conforme Figura 09. Em relação aos tipos de solos na área de coletas encontram-se nos topos, Neossolos cobertos por floresta nativa; nas encostas e baixadas, Nitossolos e Latossolos comumente cobertos por lavoura.

Figura 09 - Fotografias de lavouras de soja e trigo para grãos, culturas típicas de verão e inverno no local das coletas das amostras de solo



Fonte: Fábio Henrique Lanzarin (2020) e autoria própria (2021)

5.2.4 Pontos de coleta

Quanto a definição dos pontos de coleta das amostras de solos, nos sítios de amostragem, buscou-se diversidade entre locais com plantio, palhada e vegetação nativa; bem como áreas planas, com menor declividade e facilidade para coleta.

Para cada tipo de solo, a coleta das amostras ocorreu em triplicata, ou seja, em pontos distintos e bem distanciados. Com auxílio de uma enxada, realizou-se a limpeza superficial dos pontos definidos de coleta antes da mesma ocorrer.

Para análises químicas, com auxílio de um trado, retirou-se amostras deformadas com massa de 2 kg, numa profundidade de 20 cm em cada ponto determinado, procedimento fundamentado na recomendação da classificação de solo (EMBRAPA, 2018). Após coletadas, armazenou-se individualmente cada amostra em um saco plástico devidamente identificado de acordo com seu ponto e local específico.

Para análises físicas, como determinação de umidade e densidade das amostras de solo, utilizando-se anéis volumétricos metálicos com dimensões correspondentes a 4 cm de altura e 6 cm de diâmetro, coletou-se seis amostras de solo indeformadas, em pontos equidistantes um metro entre si.

Três amostras a 5 cm e três amostras a 10 cm de profundidade, respectivamente, conforme observa-se na Figura 10.

Figura 10 - Fotos das coletas de amostra de solos indeformadas, utilizando-se anéis metálicos, em áreas rurais no município de Marmeleiro, Sudoeste do Paraná, no primeiro semestre do ano de 2021



Fonte: Autoria própria (2021)

5.2.5 Preparação das amostras em laboratório

Em laboratório todas as amostras coletadas foram devidamente preparadas e tratadas para suas respectivas análises físicas, químicas e biológicas conforme representado na Figura 11.

Figura 11 - Preparação das amostras de solos para ensaios físicos, químicos e biológicos realizados no laboratório de solos da UTFPR-FB



Fonte: Autoria própria (2021)

Os ensaios físicos, químicos e biológicos para caracterização dos solos foram realizados no laboratório de solos da UTFPR-FB e seguiram as recomendações de acordo com o “Manual de métodos de análise de solo” da EMBRAPA (2017). Dentre os ensaios realizados destacam-se: densidade, umidade, granulometria, RBS, micronutrientes, matéria orgânica e pH.

5.3 Análises Físicas

5.3.1 Densidade, umidade natural e higroscópica

Os ensaios de densidade e umidade, tanto natural como higroscópica, foram realizados conforme o disposto na norma NBR 6457/2016 – ABNT. Valores de densidade e umidade dos solos foram determinadas mediante a pesagem das amostras em três momentos: amostras naturais, secas a 105°C e posteriormente ao equilíbrio higroscópico, conforme procedimento demonstrado na Figura 12.

Figura 12 – (a) Amostras de solos para o ensaio de densidade; (b) amostras de solo para o ensaio de umidade natural e higroscópica realizados no laboratório de solos da UTFPR-FB



Fonte: Autoria própria (2021)

As medidas obtidas referentes a umidade e densidade foram determinadas conforme os cálculos descritos nas Equações 1 e 2.

- Cálculo da umidade natural e higroscópica através da Equação (1):

$$H\% = \frac{(P_{\text{capsula mais solo úmido}} - P_{\text{capsula mais solo seco}})}{(P_{\text{capsula mais solo seco}} - P_{\text{capsula}}) \times 100} \quad (1)$$

Onde, H% corresponde a umidade

- Cálculo da densidade das amostras com a seguinte Equação (2):

$$\text{Densidade} \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \frac{P_{\text{amostra seca a } 105^\circ C}}{\text{Volume do anel}} \quad (2)$$

- Cálculo do volume do anel Equação (3):

$$\text{Volume do anel} = \pi \times r^2 \times h \quad (3)$$

Onde, r - raio do anel; h – altura do anel; $\pi = 3,1415$

5.3.2 Granulometria

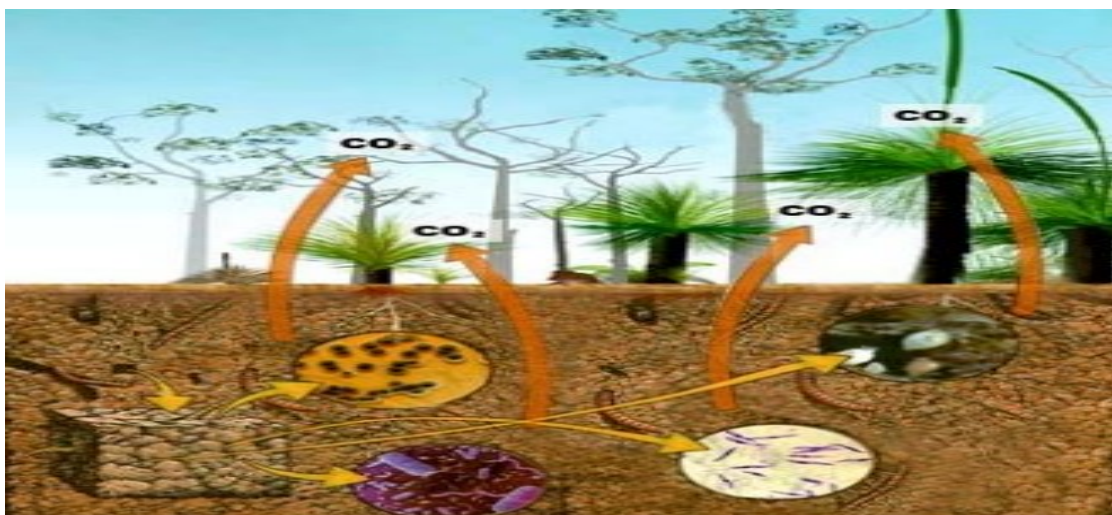
A análise granulométrica, também chamada análise de textura, é um tipo de análise física que determina a textura do solo resultante da proporção relativa entre os diferentes grupos de partículas primárias (areia, silte e argila) existentes em uma massa de solo, de acordo com seus diâmetros. A determinação desses parâmetros seguiu a metodologia descrita por TEDESCO *et al.* (1995), seguindo a recomendação da Rede Oficial de Laboratórios de Análise de Solo do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (ROLAS-RS/SC).

5.4 Análises Químicas

5.4.1 Respiração Basal do Solo (RBS)

Para determinação do valor de RBS foi adotada a metodologia do Comunicado Técnico 99, da EMBRAPA, (SILVA; AZEVEDO; DE-POLLI; 2017) onde, RBS é definida como a soma total de todas as funções metabólicas nas quais o CO_2 é produzido, conforme ilustrado na Figura 13.

Figura 13 - Ilustração da Respiração Basal do Solo



Fonte: EMBRAPA - Comunicado Técnico 99

As amostras de solo coletadas foram devidamente preparadas e peneiradas em malha 2 mm. Na sequência transferiu-se 50 gramas de solo para potes plásticos translúcidos, na presença de 10,0 ml de uma solução de NaOH (hidróxido de sódio) 0,988 mol L⁻¹ para a captura do CO₂ (dióxido de carbono) liberado pela atividade metabólica no solo. Os recipientes foram hermeticamente fechados e as amostras permaneceram incubadas por sete dias.

Após período de incubação, as amostras foram abertas e adicionou-se 2,0 mL de cloreto de bário (BaCl₂) a 10% (m/v) para completa precipitação do BaCO₃. Em seguida, adicionou-se fenolftaleína 1,0% e realizou-se a titulação sob agitação magnética com uma solução padronizada de ácido clorídrico (HCl) na concentração de 0,4861 mol L⁻¹. Algumas etapas deste procedimento estão demonstradas por meio na Figura 14.

Figura 14 - Ensaio para determinação da respiração basal do solo (RBS)



Fonte: Autoria própria (2021)

O cálculo da respiração basal do solo foi realizado baseando-se na seguinte equação (4):

$$\text{RBS (mg de C- CO}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ solo hora}^{-1}) = (((V_b - V_a) \cdot \text{mol L}^{-1} \cdot 6.1000) / \text{ms}) / t \quad (4)$$

Onde, RBS é carbono oriundo da respiração basal do solo; V_b (mL) é o volume de ácido clorídrico gasto na titulação da solução controle (prova de branco); V_a (mL) é o volume gasto na titulação da amostra; mol L⁻¹ é a molaridade exata do HCl; ms (g) é a massa de solo seco e t é o tempo de incubação da amostra em horas.

5.4.2 Micronutrientes

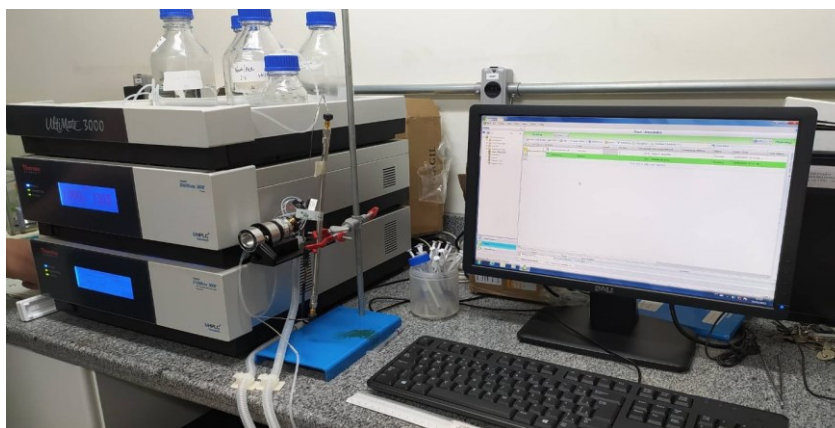
Para a determinação dos níveis de micronutrientes dos três tipos de solos coletados nesta pesquisa, foram encaminhadas amostras para análise no Laboratório de análise de solos (Labsolos) da UTFPR, campus Pato Branco (PB). Após realização das análises, foram fornecidos laudos individuais para cada tipo de solo investigado.

As análises de solo foram realizadas seguindo a metodologia de análise descrita por Pavan *et al.* (1992) no manual de análise química de solo e controle de qualidade. Para extração dos cátions trocáveis Ca, Al, e Mg, utiliza-se KCl 1,0 mol L⁻¹, na proporção solo/extrator de 1:10; para determinação de pH e H+Al, utiliza-se CaCl₂ H₂O como extrator químico, na proporção solo/extrator de 1:2,5 e solução tampão TSM pH 7,5. Para determinações de K e P e dos micronutrientes, o extrator químico utilizado é o Mehlich I, que consiste de uma solução duplo ácida H₂SO₄/HCl, na proporção solo/extrator de 1:10. Para determinação de matéria orgânica utilizou-se o método de oxidação química via úmida via Walkley-black.

5.5 Determinações por cromatografia a líquido (LC)

Para determinação das concentrações de AT aplicou-se a técnica analítica por cromatografia a líquido com sistema de detecção na região do ultravioleta, utilizando-se um equipamento denominado Cromatógrafo a Líquido (LC), da marca *Thermo Scientific - Modelo Ultimate 3000*, equipado com sistema de detecção na região do ultravioleta (LC-UV), equipamento pertencente e instalado no laboratório de análises (LabAna) da UTFPR-FB, conforme observado na Figura 15.

Figura 15 - Cromatógrafo a Líquido *Thermo Scientific Ultimate 3000*



Fonte: Autoria própria (2022)

Para a determinação da curva analítica padrão da AT foram preparadas soluções a partir de um padrão AT da marca *Chem Service*, 98,9% de pureza, lote 421-55A. Diluiu-se 0,100 g da AT padrão em acetonitrila (CH_3CN , massa molar $41,05 \text{ g mol}^{-1}$) grau UV/HPLC (Lote 84456) adquirida junto a Dinâmica Química Contemporânea Ltda. e avolumado em balão volumétrico de 100 mL, obtendo-se uma solução mãe na concentração de 1.000 mg L^{-1} .

A partir desta solução mãe, foram realizadas diluições sucessivas obtendo-se outras cinco soluções nas concentrações: 0,25; 0,50; 1,25; 2,50; 5,00 mg L^{-1} . Estas soluções foram sequencialmente injetadas no LC para elaboração da curva analítica padrão, o volume injetado no CLAE foi $20 \mu\text{L}$ da solução extraída por amostra. As corridas ocorreram durante 18 minutos, utilizando-se como fase móvel uma mistura com variação de 40 a 70% de ACN e o restante de água pura, com fluxo constante de $1,0 \text{ mL.min}^{-1}$ e comprimento de onda 224 nm.

Para os demais testes e procedimentos envolvendo a investigação da taxa de acumulação, degradação e tempo de permanência do agente ativo AT, nos três tipos de solos contemplados neste estudo, utilizou-se uma solução de AT comercial, comumente aplicada em lavouras de milho na região Sudoeste do Paraná. O herbicida AT comercial utilizado foi ULTIMATO SC, Registrado no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA sob nº 00602, titular do registro: Albaugh Agro Brasil Ltda. A composição especificada é: 2 - cloro - 4 (etilamino) - 6 (isopropilamino) - s - triazina (AT): 500 g/L (50,0% m/v) e outros ingredientes: 584 g/L (58,4% m/v).

Preparou-se duas soluções, em concentrações distintas, do herbicida AT comercial ULTIMATO SC. Por diluição em água ultrapura (MilliQ) deionizada, obteve-se uma solução (inicial) de AT na concentração de 1.000 mg L^{-1} ; a partir dela realizou-se nova diluição obtendo-se outra solução (final) de AT, na concentração de $50,0 \text{ mg L}^{-1}$. Esta solução (final) foi a utilizada no procedimento de dopagem das amostras de solos estudados.

Para validação metodológica foram realizados testes de branco e recuperação. As amostras foram devidamente tratadas, pesadas e depositadas em tubos do tipo falcon de 15 mL. Para cada unidade testada, em triplicata, foi depositado 5,0 g de solo e injetados $500 \mu\text{L}$ da solução de AT na concentração de $50,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Prosseguindo-se o estudo foram injetadas, em triplicata, duas dosagens distintas da solução 50 mg L^{-1} de AT em cada unidade de solo (5,0 g) investigada, uma [C1] com volume de $250 \mu\text{L}$ e outra [C2] com volume de $500 \mu\text{L}$. Por cálculos

estequiométricos obteve-se a relação de massa de AT adicionada em cada unidade amostral de solo dopada, onde [C1] e [C2] correspondem a massa inicial de 2,50 e 5,00 mg [AT]. kg⁻¹ [SOLO], respectivamente.

Após dopagem com AT, as amostras permaneceram incubadas em tubos cônicos do tipo falcon, dispostos simetricamente em uma grade metálica de armazenamento, a temperatura ambiente e sistema aberto, para posterior extração, conforme observa-se na Figura 16.

Figura 16 - Amostras de solos armazenadas e organizadas simetricamente, após dopagem com solução de AT



Fonte: Autoria própria (2022)

Finalizado o período de incubação determinado foram iniciadas as extrações, que ocorreram no primeiro semestre de 2022, segundo planejamento e cronograma de 1, 7, 15, 30 e 60 dias após a dopagem das amostras de solo com AT. Todos os materiais, vidrarias e utensílios necessários para realização dos procedimentos laboratoriais foram corretamente preparados, higienizados e ambientados.

Para o procedimento de extrações utilizou-se como solvente acetonitrila (CH₃CN, massa molar 41,05 g mol⁻¹) grau UV/HPLC (Lote 84456) adquirida junto a Dinâmica Química Contemporânea Ltda. Foi adicionado um volume de 5,0 mL em duas etapas, totalizando o volume de 10,0 mL de ACN por unidade de extração.

Para completa homogeneização da mistura, cada unidade de extração foi submetida a um período de agitação por 3 minutos, utilizando-se um agitador de soluções em tubos, do modelo Vórtex AP59 Phoenix. Em seguida a mistura foi submetida ao processo de centrifugação a 4.000 rpm por 10 minutos, utilizando-se uma centrífuga de bancada, da marca Daiki, modelo DT4500. Após centrifugação, a

mistura permaneceu em repouso por aproximadamente 5 minutos para decantação, buscando-se coletar o máximo de volume da fração líquida por extração.

As extrações das frações líquidas foram realizadas utilizando-se uma pipeta graduada 5 mL, transferindo-se os volumes das amostras dos tubos falcon para frascos de vidro novos, devidamente esterilizados, identificados e lacrados, conforme demonstra-se na Figura 17. As amostras extraídas permaneceram acondicionadas nestes frascos de vidro, refrigerados numa temperatura média de 5°C, aguardando a análise cromatográfica.

Figura 17 - Amostras acondicionadas em frascos de vidro após extração



Fonte: Autoria própria (2022)

Antes de serem injetados no LC, os extratos foram filtrados, utilizando-se um filtro de seringa PVDF (fluoreto de polivinilideno) hidrofóbico de 0,22 μm x 25 mm (membranas em PVDF hidrofóbico possuem alta compatibilidade química e resistência térmica), com objetivo de reter possíveis impurezas presentes nas soluções extraídas.

O volume injetado no LC por amostra foi 20 μL da solução extraída, para detecção e quantificação do herbicida AT em estudo. A análise cromatográfica ocorreu no modo gradiente utilizando como fase móvel uma mistura de acetonitrila e água pura, com vazão constante de 1,0 mL min^{-1} e comprimento de onda 224 nm.

O tempo total das corridas foram 18 minutos, com uma variação no gradiente das fases móveis ao longo do tempo, em quatro etapas. Sendo esta variação de gradiente a seguinte: de 0 a 7 minutos, 40% de ACN e 60% de água; de 7 a 10 minutos, 70% de ACN e 30% de água; de 10 a 13 minutos, 70% de ACN e 30% de água; e de 13 a 15 minutos, 40% de ACN e 60% de água novamente.

Contudo o pico de detecção ocorreu sempre próximo aos 7 minutos, no modo de eluição isocrático, com composição de fase móvel 40% ACN e 60% água pura. A sequência da eluição, no modo gradiente, ocorreu tendo por objetivo a limpeza das colunas cromatográficas do equipamento.

A cinética de degradação, para a determinação direta da concentração de AT presente em cada ensaio e ao longo do experimento, foi calculada com base nos resultados fornecidos pelo *Thermo Scientific software Chromeleon (CDS)*, software instalado no próprio sistema cromatográfico, que correspondem às áreas ajustadas a curva padrão previamente determinada.

5.6 Equações Diferenciais Ordinárias (EDO's) na estimativa da meia-vida da atrazina em solos

Equações Diferenciais Ordinárias (EDO's) são amplamente utilizadas nas ciências naturais em função de sua variedade de aplicações, em especial em modelos matemáticos de fenômenos físicos, químicos, biológicos, entre outros que envolvem funções e suas taxas de variações (ZILL, 2003; BRONSON & COSTA, 2008). Para a determinação dos índices de degradação (decaimento) da quantidade de AT em solo ao longo de um período de tempo, aplicou-se a modelagem matemática, onde a razão de decaimento da AT é expressa pela seguinte equação diferencial ordinária (05).

$$\frac{dQ}{dt} = -\lambda \cdot Q(t) \quad (05)$$

Assim, sendo está uma equação diferencial ordinária separável, isola-se as variáveis de decaimento da AT e tempo conforme a equação (06):

$$\frac{dQ}{Q} = -\lambda dt \quad (06)$$

Integrando de forma indefinida equação (06) em ambos os lados, obtém-se a equação (07):

$$\int \frac{dQ}{Q} = -\int \lambda dt$$

$$\ln Q = -\lambda t + k' \quad (07)$$

Aplicando exponencial nos dois lados da equação (07), obtém-se a equação (08):

$$Q = C \cdot e^{-\lambda t} \quad (08)$$

Sendo Q_0 a quantidade inicial de AT aplicada, obtém-se a equação (09):

$$Q(t) = Q_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (09)$$

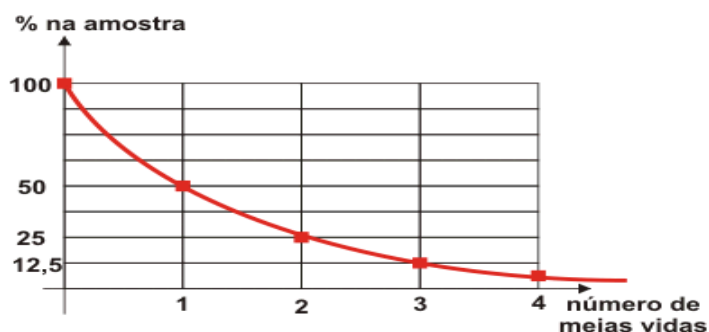
Uma linearização da equação (09) é possível de ser obtida com a aplicação do logaritmo natural, resultando na equação (10):

$$\ln Q(t) = \ln Q_0 - \lambda t \quad (10)$$

Onde Q corresponde a quantidade de atrazina no instante “ t ” avaliado, Q_0 corresponde a quantidade inicial de atrazina aplicada na dopagem das amostras de solos, λ corresponde a constante de degradação e t corresponde ao tempo decorrido.

A constante de degradação (λ) está diretamente relacionada a “meia-vida” (Dt_{50}) da molécula, tempo necessário para degradação de metade (50%) das moléculas iniciais, neste estudo relacionado a molécula de AT. A Figura 18 representa uma curva exponencial de decaimento.

Figura 18 - Curva exponencial de decaimento genérico



Fonte: ALFA CONNECTION (2020)

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Análises Físicas

Na Tabela 02 observa-se os resultados dos valores médios de densidade, umidade natural, representada por conteúdo gravimétrico de água e umidade higroscópica obtidos das amostras de solos analisadas.

Tabela 02 - Parâmetros referentes aos valores de umidade e densidade dos solos

η = número de amostras	Umidade Natural		Umidade Higroscópica		Densidade	
	%		%		gcm^{-3}	
	(0-5 cm)	(5-10 cm)	(0-5 cm)	(5-10 cm)	(0-5 cm)	(5-10 cm)
	$\eta = 9$	$\eta = 9$	$\eta = 9$	$\eta = 9$	$\eta = 9$	$\eta = 9$
SOLOS						
LATOSSOLO	$31,87 \pm 2,31$	$31,69 \pm 1,75$	$0,66 \pm 0,10$	$0,80 \pm 0,56$	$0,96 \pm 0,10$	$0,96 \pm 0,15$
NITOSSOLO	$26,17 \pm 2,07$	$30,11 \pm 2,75$	$2,58 \pm 0,13$	$2,55 \pm 0,18$	$1,15 \pm 0,12$	$1,18 \pm 0,11$
NEOSSOLO	$38,49 \pm 5,99$	$33,71 \pm 5,44$	$2,66 \pm 0,69$	$1,85 \pm 0,44$	$0,76 \pm 0,28$	$0,79 \pm 0,22$

Fonte: Aatoria própria (2022)

Os resultados obtidos apontam para valores de densidade semelhantes entre o Latossolo e Nitossolo, sendo $0,96 \pm 0,15 \text{ g.cm}^{-3}$ e $1,18 \pm 0,11 \text{ g.cm}^{-3}$, respectivamente, enquanto o Neossolo sendo $0,79 \pm 0,22 \text{ g.cm}^{-3}$, mostra-se diferenciado. Mais próximos a áreas de plantio, Latossolo e Nitossolo, demonstraram-se mais densos e menos úmidos, enquanto o Neossolo, menos impactado antropicamente, demonstrou-se menos denso e mais úmido.

Os valores de densidade nas duas profundidades estudadas são semelhantes para todas as amostras, sendo: Latossolo $0,96 \pm 0,10 \text{ g.cm}^{-3}$ e $0,96 \pm 0,15 \text{ g.cm}^{-3}$; Nitossolo $1,15 \pm 0,12 \text{ g.cm}^{-3}$ e $1,18 \pm 0,11 \text{ g.cm}^{-3}$; e Neossolo $0,76 \pm 0,28 \text{ g.cm}^{-3}$ e $0,79 \pm 0,22 \text{ g.cm}^{-3}$. Muito provavelmente pela não compactação das amostras solo, podendo ser reflexo do manejo adotado na área.

Quanto avaliação dos valores de umidade natural estudadas, o Neossolo $38,49 \pm 5,99 \%$, apresentou valor superior quando comparado ao Latossolo $31,87 \pm 2,31 \%$ e Nitossolo $26,17 \pm 2,07 \%$. Possivelmente pela diferenciação de matéria orgânica, comumente superior em Neossolos.

Resultados semelhantes foram observados por outros autores, segundo (BARROS *et al.*, 2017) o solo sob mata nativa diferiu dos demais, possivelmente pelo teor de matéria orgânica no solo, uma vez que a mata nativa proporciona uma ciclagem contínua de folhas e ramos que ao serem decompostos geram matéria orgânica ao solo.

A granulometria do solo representa a distribuição das partículas de diferentes naturezas em classes de tamanho, determinando suas porcentagens. Tal avaliação contribui em projetos como: manejo de irrigação, recuperação de áreas degradadas e obras de engenharia (COELHO, 2017; BARBOZA, 2020), observa-se na Tabela 03 os percentuais das frações granulométricas contidas nas amostras de solos estudadas.

Tabela 03: Parâmetros referentes ao laudo de análise granulométrica dos solos

SOLOS	LATOSSOLO	NITOSSOLO	NEOSSOLO
Determinação (%)			
Areia	17,50	17,50	28,75
Silte	18,75	17,50	26,25
Argila	63,75	65,00	45,00

Fonte: Autoria própria (2022)

Adsorção de AT no solo possui relação direta com suas propriedades físicas, químicas, biológicas e mineralógicas. Como exemplos destas propriedades destaque-se: tipo de solo, quantidade de argila e matéria orgânica, superfície, estrutura, granulometria, pH, temperatura, umidade e concentração salina (GUIMARÃES, 1987).

Para as frações de areia, silte e argila não foram observadas diferenças significativas entre as amostras de Latossolo e Nitossolo, sendo ambos mais argilosos, com frações de argila correspondendo a 63,75% e 65% respectivamente. O Neossolo, ainda que predominante argiloso, apresentou o menor índice de argila, com fração correspondendo a 45%.

Os níveis de areia e silte foram semelhantes nos três tipos de solos investigados, em Nitossolo apresentaram inclusive mesmo percentual, sendo 17,50%.

6.2 Análises Químicas

Os valores de RBS, onde mediu-se a somatória das atividades metabólicas em forma de CO₂ nas amostras de solos (Latossolo, Nitossolo e Neossolo) analisadas, estão demonstrados na Tabela 04.

Tabela 04 - Parâmetros referentes aos valores de RBS das amostras de solos

ANÁLISE	LATOSSOLO	NITOSSOLO	NEOSSOLO
η = número de mostras		η = 9	
RBS (mg. C-CO ₂ kg ⁻¹ hora ⁻¹)	0,95 ± 0,43	0,69 ± 0,21	0,71 ± 0,32

Fonte: Aatoria própria (2022)

A RBS está diretamente relacionada com a ação microbiana nos solos, onde bactérias e fungos são os principais responsáveis pela maior parte da liberação de CO₂ via degradação da matéria orgânica. Os fatores que mais afetam a atividade microbiana, como por exemplo umidade e temperatura, são também, os que mais influem na degradação de agroquímicos (Wolf & Martin, 1975).

Os resultados obtidos para RBS apontam semelhança entre amostras de Neossolo e Nitossolo, enquanto Latossolo apresentou-se diferenciado dos demais, sendo Latossolo igual a 0,95 ± 0,43 mg. C-CO₂ kg⁻¹hora⁻¹, Nitossolo igual a 0,69 ± 0,21 mg. C-CO₂ kg⁻¹hora⁻¹ e Neossolo igual a 0,71 ± 0,32 mg. C-CO₂ kg⁻¹hora⁻¹. As coletas de Nitossolo e Neossolo ocorreram em sítios de amostragem próximos, o que pode apontar semelhança da atividade microbiana nos solos desta região.

A agricultura vem se modernizando e buscando soluções para o aumento da produtividade. Portanto, há uma importância na adubação adequada, tanto de macronutrientes quanto de micronutrientes, nas principais culturas agrícolas, pois eles impactam no processo de absorção e translocação vegetal (PRAUCHNER, 2020).

Laudos fornecidos pelo laboratório de análise de solos da UTFPR-PB, referente amostras de Latossolo, Nitossolo e Neossolo coletados para esta pesquisa, demonstraram as seguintes quantidades referentes análise de micronutrientes: matéria orgânica (MO), fósforo (P), potássio (K), cobre (Cu), ferro (Fe), zinco (Zn), manganês (Mn), potencial hidrogeniônico (pH), índice de correção de acidez (SPM),

íon alumínio (Al^{3+}), acidez potencial ($H+Al$), cálcio (Ca), manganês (Mn), soma de bases trocáveis (SB), saturação por bases (V (%)), saturação por Al (Sat Al (%)), demonstrados na Tabela 05.

Tabela 05 - Atributos químicos das amostras de solos

ANÁLISE	LATOSSOLO		NITOSSOLO		NEOSSOLO	
MO g dm ⁻³	52,27	Alto	38,87	Médio	57,63	Alto
P mg dm ⁻³	37,40	Alto	5,19	Médio	6,34	Alto
K cmol dm ⁻³	0,61	Alto	0,35	Alto	0,33	Alto
Cu mg dm ⁻³	5,25	Alto	11,37	Alto	3,30	Alto
Fe mg dm ⁻³	21,57	Médio	83,99	Alto	51,91	Alto
Zn mg dm ⁻³	12,76	Alto	8,34	Alto	12,40	Alto
Mn mg dm ⁻³	296,22	Alto	363,95	Alto	360,62	Alto
pH CaCl ₂	6,30	Alto	5,60	Médio	4,90	Médio
Índice SMP	6,70	Alto	6,30	Médio	5,60	Médio
Al ³⁺ cmol dm ⁻³	0,00	Não detectado	0,00	Não detectado	0,05	Baixo
H+Al cmol dm ⁻³	2,70	Médio	3,97	Médio	7,13	Alto
Ca cmol dm ⁻³	7,20	Alto	8,00	Alto	6,70	Alto
Mg cmol dm ⁻³	4,70	Alto	5,90	Alto	2,40	Alto
SB cmol dm ⁻³	12,51	Alto	14,25	Alto	9,43	Alto
V (%)	82,25	Alto	78,21	Alto	56,94	Médio
Sat. Al (%)	0,00	Não detectado	0,00	Não detectado	0,53	Baixo

Fonte: Autoria própria (2022)

O pH do solo, é uma determinação da concentração de íons H⁺ na solução do solo e tem influência direta em relação ao fluxo e disponibilidade de nutrientes. A faixa ideal de pH para as plantas é entre 6 a 7, pois nela os nutrientes se encontram mais acessíveis.

Os resultados apresentados para amostras estudadas de Latossolo, Nitossolo e Neossolo na Tabela 05 em relação ao pH CaCl₂ demonstraram diferenças, sendo: Latossolo igual a 6,30 (alto), Nitossolo igual a 5,60 (médio) e Neossolo igual a 4,90 (médio). Os três tipos de solos demonstraram relativa acidez, porém o Neossolo demonstrou-se mais ácido.

Comparando os valores obtidos e apresentados na Tabela 05 nota-se uma diferenciação em relação aos níveis de fósforo (P), nas amostras analisadas, sendo Latossolo 37,40 mg.dm⁻³; Neossolo 6,34 mg.dm⁻³; Nitossolo 5,19 mg.dm⁻³. Nota-se que os níveis de P nas amostras de Latossolo é significativamente superior quando comparado ao Neossolo e Nitossolo.

Segundo (GOMES, 2004) Latossolos Vermelhos com caráter férrico, apresentam um diferencial de fertilidade quando comparada a outros solos. Mesmo sendo solos bem desenvolvidos, possuem uma maior riqueza, principalmente de P total e micronutrientes, herdada do material de origem basáltico. Esta característica também pode estar relacionada ao fato de ser um solo de lavoura que recebe adubação constante.

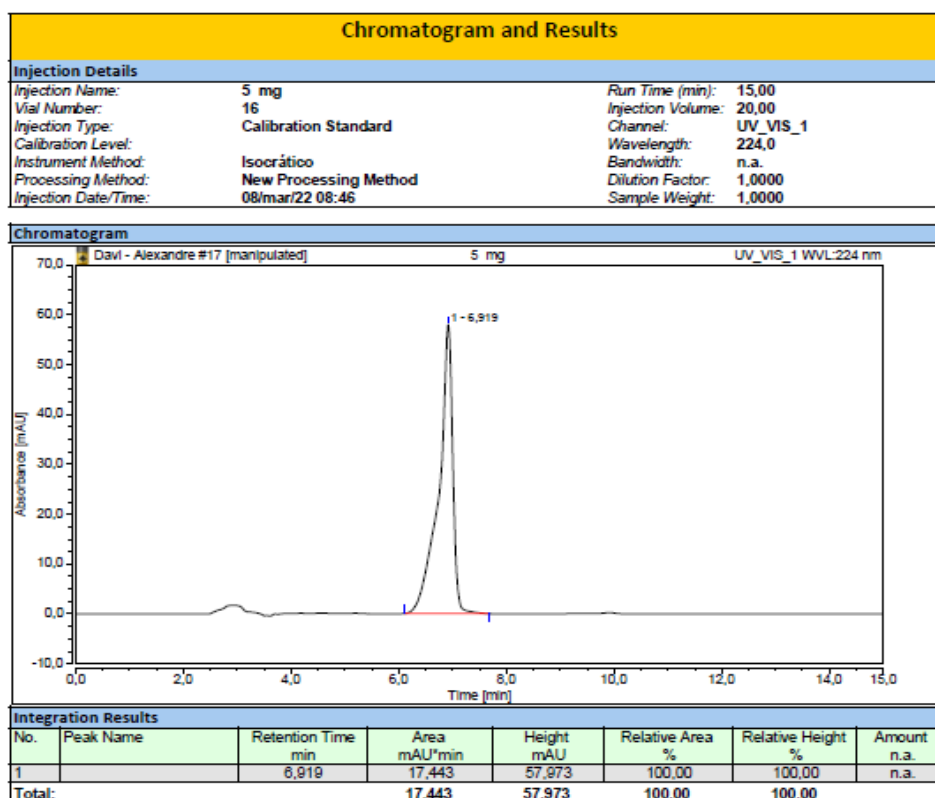
A matéria orgânica (MO) é um dos atributos do solo mais sensível às transformações desencadeadas pelos sistemas de manejo. Observou-se na Tabela 05, semelhança nos estoques de MO entre as amostras analisadas, sendo Latossolo igual a 52,27 g dm⁻³ (alto), Nitossolo igual a 38,87 g dm⁻³ (médio) e Neossolo igual a 57,63 g dm⁻³ (alto). Os três tipos de solos demonstraram estoques de MO, porém o Neossolo demonstrou-se mais estocado.

6.3 Cinética da degradação de atrazina no solo

Conhecendo-se valores quantitativos, como massa residual de AT nas amostras de solos ao longo de uma linha de tempo em que permaneceram incubados, possibilitou-se melhor compreensão do comportamento em relação a acumulação, degradação e tempo de permanência das moléculas deste agente ativo, nos três tipos de solos investigados.

Para avaliação da cinética da degradação da AT nas três amostras de solos estudados, utilizou-se da técnica analítica por cromatografia a líquido (LC). Por meio da Figura 19 é possível observar um exemplo de cromatograma obtido nas seguintes condições: concentração do padrão AT injetado 5,00 mg L⁻¹, comprimento de onda 224 nm, volume injetado 20 µL, modo de eluição isocrático até o pico de detecção com composição de fase móvel 40% ACN e 60% água pura.

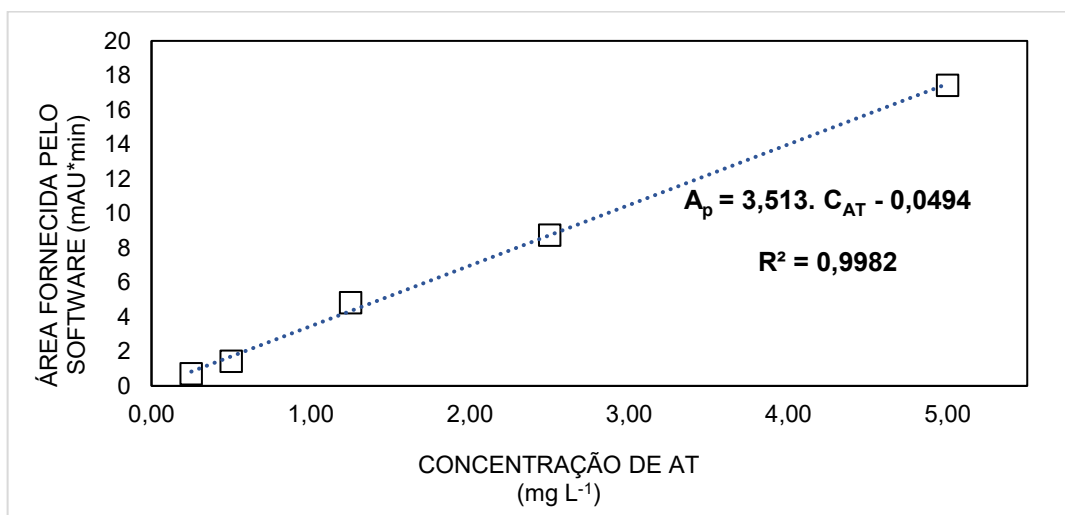
Figura 19 – Cromatograma padrão de AT a 5 mg L⁻¹ obtido no LC



Fonte: Autoria própria (2022)

Após obtenção e análise dos resultados fornecidos pelo sistema cromatográfico elaborou-se o gráfico da curva padrão para o estudo proposto, conforme demonstrado na Figura 20.

Figura 20 - Curva padrão obtida após as injeções de AT padrão nas concentrações de 0,25; 0,50; 1,25; 2,50; 5,00 mg L⁻¹ no LC



Fonte: Autoria própria (2022)

A equação da curva padrão (11) obtida foi:

$$A_p = 3,513 \cdot C_{AT} - 0,0494 \quad (11)$$

Onde, A_p corresponde a área de pico da curva fornecida pelo *software* após detecção da AT padrão e C_{AT} corresponde a concentração de AT padrão injetada.

Os parâmetros referentes a curva analítica dos ensaios das soluções de AT padrão nos apontaram os seguintes valores para os limites de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ), sendo $0,31 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,94 \text{ mg L}^{-1}$ respectivamente. Os cálculos do LOD e LOQ foram realizados seguindo orientações do *International Conference on Harmonisation* (ICH, 2022).

Os resultados da prova de branco indicaram que antes do experimento todas as amostras de solos estavam isentas de resíduos de AT, enquanto que os testes de recuperação apresentaram taxas de recuperação acima de 95%, nos três tipos de solos analisados, índices considerados satisfatórios. Estes resultados estão demonstrados na Tabela 06.

Tabela 06 - Parâmetros referentes a testes de recuperação e branco nas amostras de solo analisadas utilizando AT comercial ULTIMATO SC

AT + ACN (AT 500 µL + ACN 10 ml)				
	AT + ACN	LATOSSOLO	NEOSSOLO	NITOSSOLO
Taxa recuperação (%)	95,6	106,7	98,8	96,2
Branco	Não detectado	Não detectado	Não detectado	Não detectado

Fonte: Autoria própria (2022)

Após validação dos testes de branco e recuperação, as amostras de solos submeteram-se a dopagem com AT, aplicando-se dois volumes distintos [V1] e [V2] correspondendo a 250 µL e 500 µL respectivamente, ambos na concentração de 50 mg L^{-1} da solução preparada com AT comercial, em cada unidade amostral estudada, em triplicata, para avaliação dos níveis de degradação.

Utilizando-se cálculos estequiométricos foi possível calcular a massa de AT adicionada em cada unidade amostral de solo dopada. Chegando-se a seguinte correlação, onde [C1] e [C2] correspondem a massa inicial de 2,50 mg [AT]. kg⁻¹ [SOLO] e 5,00 mg [AT]. kg⁻¹ [SOLO], respectivamente.

Os valores residuais médios em massa de AT nas amostras de solos estudados (Latossolo, Nitossolo e Neossolo), comparativamente para as duas concentrações iniciais aplicadas, sendo [C1] igual a 2,5 mg [AT]. kg⁻¹ [SOLO] e [C2] igual 5,00 mg [AT]. kg⁻¹ [SOLO], ao longo da linha do tempo proposta 1, 7, 15, 30 e 60 dias para realização deste experimento estão demonstrados na Tabela 07.

Tabela 07 - Parâmetros referentes a valores médios da degradação de AT

		LATOSSOLO	NITOSSOLO	NEOSSOLO
Massa residual de AT		mg [AT]. kg ⁻¹ [SOLO]		
TEMPO				
01 DIA	Média 1D C1	2,58 ± 0,08	2,62 ± 0,06	2,36 ± 0,04
	Média 1D C2	4,81 ± 0,04	4,58 ± 0,04	4,23 ± 0,12
07 DIAS	Média 7D C1	2,63 ± 0,05	2,20 ± 0,01	1,97 ± 0,01
	Média 7D C2	4,83 ± 0,01	4,17 ± 0,02	4,11 ± 0,01
15 DIAS	Média 15D C1	2,40 ± 0,02	1,92 ± 0,06	1,78 ± 0,05
	Média 15D C2	4,96 ± 0,30	3,62 ± 0,00	3,19 ± 0,05
30 DIAS	Média 30D C1	2,29 ± 0,06	1,58 ± 0,01	1,30 ± 0,01
	Média 30D C2	4,16 ± 0,08	2,97 ± 0,02	2,51 ± 0,01
60 DIAS	Média 60D C1	1,94 ± 0,03	1,19 ± 0,00	0,80 ± 0,02
	Média 60D C2	3,83 ± 0,01	2,25 ± 0,01	1,66 ± 0,01

Fonte: Autoria própria (2022)

Informações fornecidas pela Tabela 07, auxiliam na avaliação comparativa da degradação de AT nas amostras de solos estudadas, sabendo-se que a massa inicial adicionada na dopagem das amostras na [C2] foi de 5,00 mg [AT]. kg⁻¹ [SOLO]. Após 60 dias de incubação, ainda foram detectadas, em Latossolo, massa de 3,83 ± 0,01

mg [AT]. kg⁻¹ [SOLO]; em Nitossolo, massa de $2,25 \pm 0,01$ mg [AT]. kg⁻¹ [SOLO]; e em Neossolo, massa de $1,66 \pm 0,01$ mg [AT]. kg⁻¹ [SOLO].

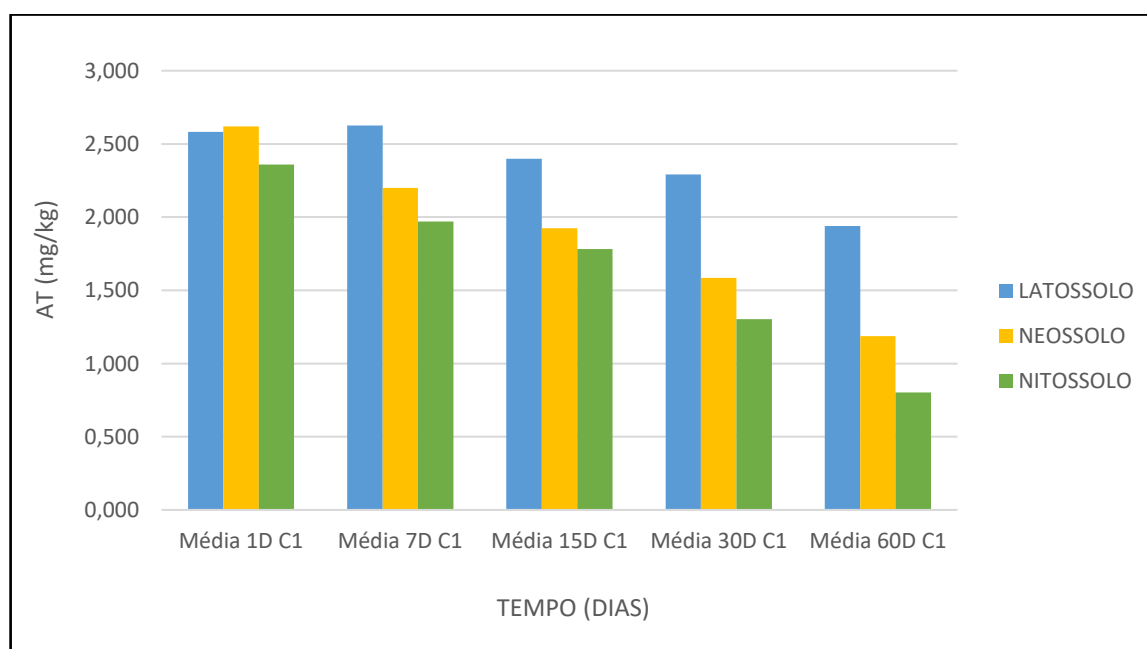
Nota-se que dados quantitativos relativos à degradação da AT, tiveram um comportamento diversificado nos três solos após 60 dias, observando-se massa residual na [C1] de $1,94 \pm 0,03$ mg [AT]. kg⁻¹ [SOLO] em Latossolo, valor maior que o dobro da massa residual $0,80 \pm 0,02$ mg [AT]. kg⁻¹ [SOLO] encontrada em Neossolo.

Estudo realizado por (PEIXOTO, 2000) apontam resultados semelhantes quanto a menores índices de degradação da AT em Latossolo, afirmando que a quantidade de resíduos extraídos após 63 dias de incubação, foi praticamente 57,6% da radioatividade aplicada no Latossolo.

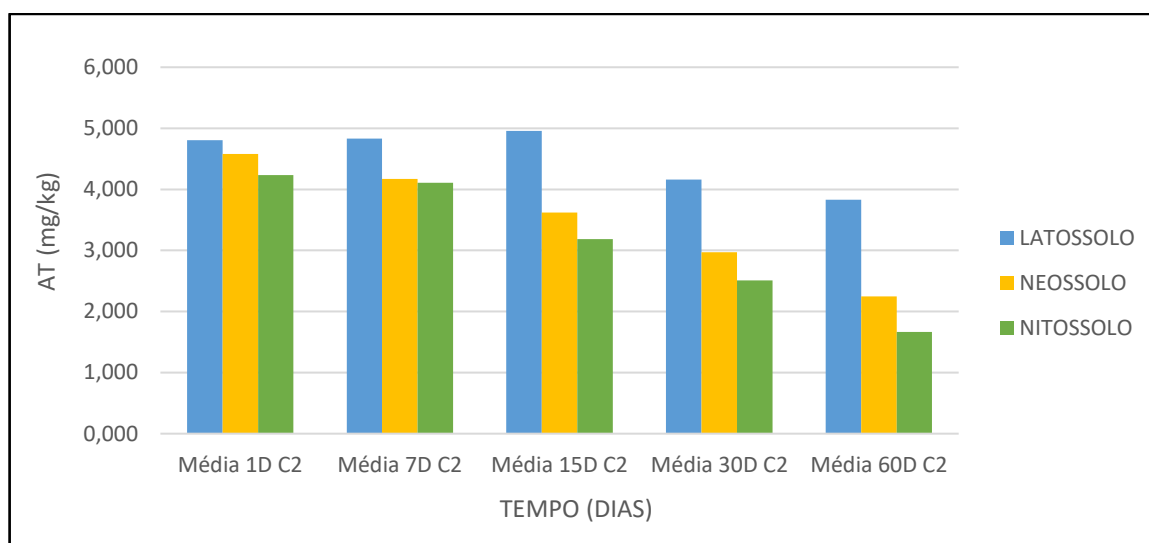
6.4 Delineamento e análises comparativas

As análises comparativas e modelagens matemáticas deste estudo foram realizadas com o auxílio do software Microsoft® Excel® 2019 MSO (Versão 2207). Por meio das Figuras 21 e 22, observa-se através de gráficos os parâmetros médios, em massa (mg/kg), de degradação de AT nas amostras de solo. Permitindo-se comparar valores iniciais e valores residuais médios identificados nas amostras estudadas, nas duas concentrações [C1] e [C2] avaliadas ao longo da linha do tempo.

Figura 21 – Valores residuais de AT nos solos na [C1] = 2,50 mg AT / kg Solo



Fonte: A autoria própria (2022)

Figura 22 – Valores residuais de AT nos solos na [C2] = 5,00 mg AT / kg Solo

Fonte: Autoria própria (2022)

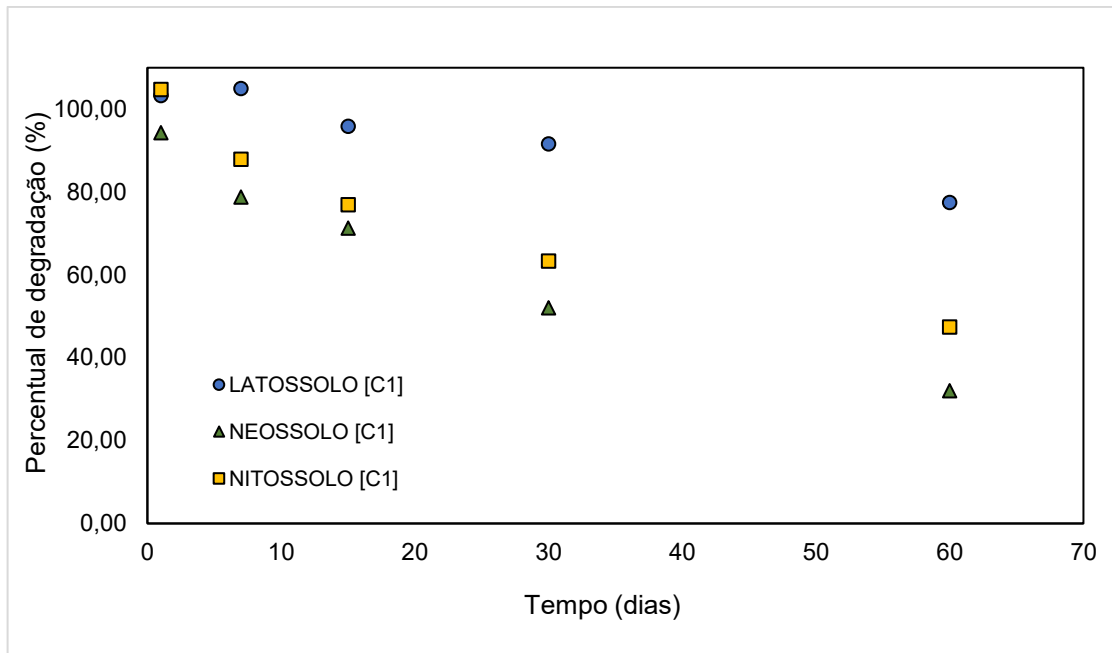
É possível observar uma degradação gradual, regular e linear em ambas as concentrações avaliadas nas amostras de Nitossolo e Neossolo. Sendo os valores iniciais e finais da degradação [C1] e [C2] em Nitossolo iguais a 2,620 e 1,187 mg [AT]. kg⁻¹ [SOLO] e 4,581 e 2,249 mg [AT]. kg⁻¹ [SOLO] em Neossolo iguais a 2,359 e 0,803 mg [AT]. kg⁻¹ [SOLO] e 4,232 e 1,663 mg [AT]. kg⁻¹ [SOLO], respectivamente.

Contudo, este comportamento diverge significativamente nas amostras de LatoSolo, com baixa degradação em ambas as concentrações avaliadas [C1] e [C2] nos 15 primeiros dias, mantendo-se entre 2,583 e 2,398 mg [AT]. kg⁻¹ [SOLO] e 4,808 e 4,959 mg [AT]. kg⁻¹ [SOLO] neste período, acentuando-se somente a partir do 30º dia de incubação, sendo os valores finais de degradação iguais a 1,938 e 3,831 mg [AT]. kg⁻¹ [SOLO].

Ao final dos 60 dias propostos neste estudo percebeu-se que a AT se degradou menos em ambas as concentrações avaliadas [C1] e [C2] quando aplicada no LatoSolo 1,938 e 3,831 mg [AT]. kg⁻¹ [SOLO], de maneira intermediária no Nitossolo 1,187 e 2,249 mg [AT]. kg⁻¹ [SOLO]; e em maiores níveis no Neossolo 0,803 e 1,663 mg [AT]. kg⁻¹ [SOLO], sendo estes os valores finais verificados.

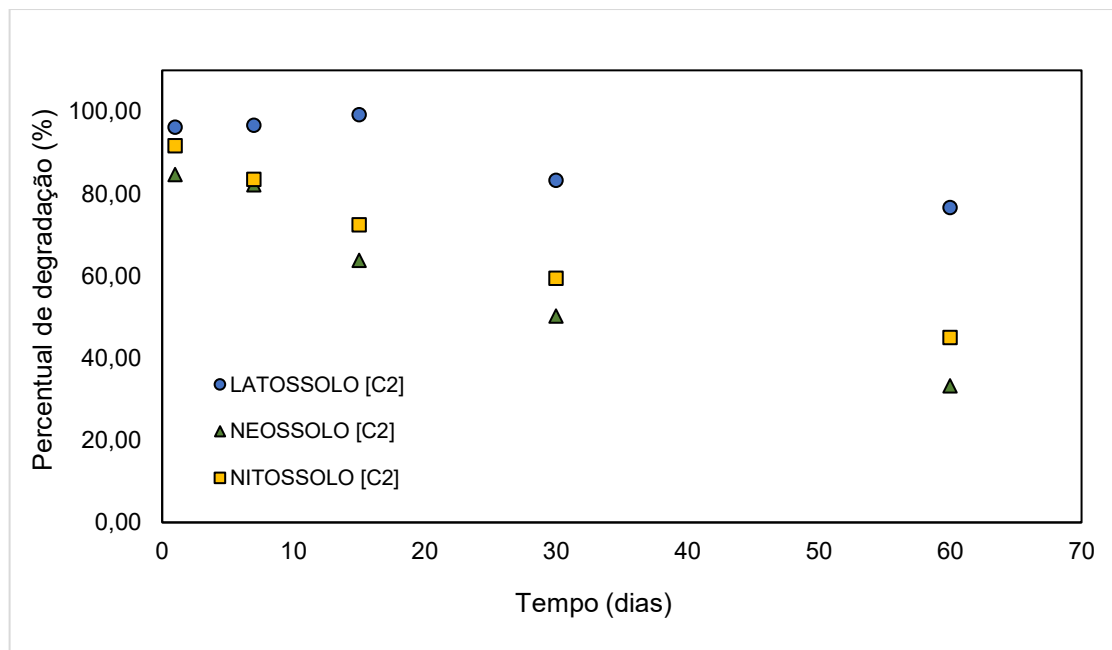
Nas Figuras 23 e 24 observa-se, através de gráficos de dispersão, os parâmetros percentuais médios referentes a taxa de degradação de AT, comparativamente nas amostras de solos estudados, em duas concentrações avaliadas [C1] e [C2] ao longo da linha de tempo, 60 dias propostos neste estudo.

Figura 23 – Percentuais de AT nos solos na C1 = 2,50 mg AT / kg Solo



Fonte: Aatoria própria (2022)

Figura 24 –Percentuais de AT nos solos na C2 = 5,00 mg AT / kg Solo



Fonte: Aatoria própria (2022)

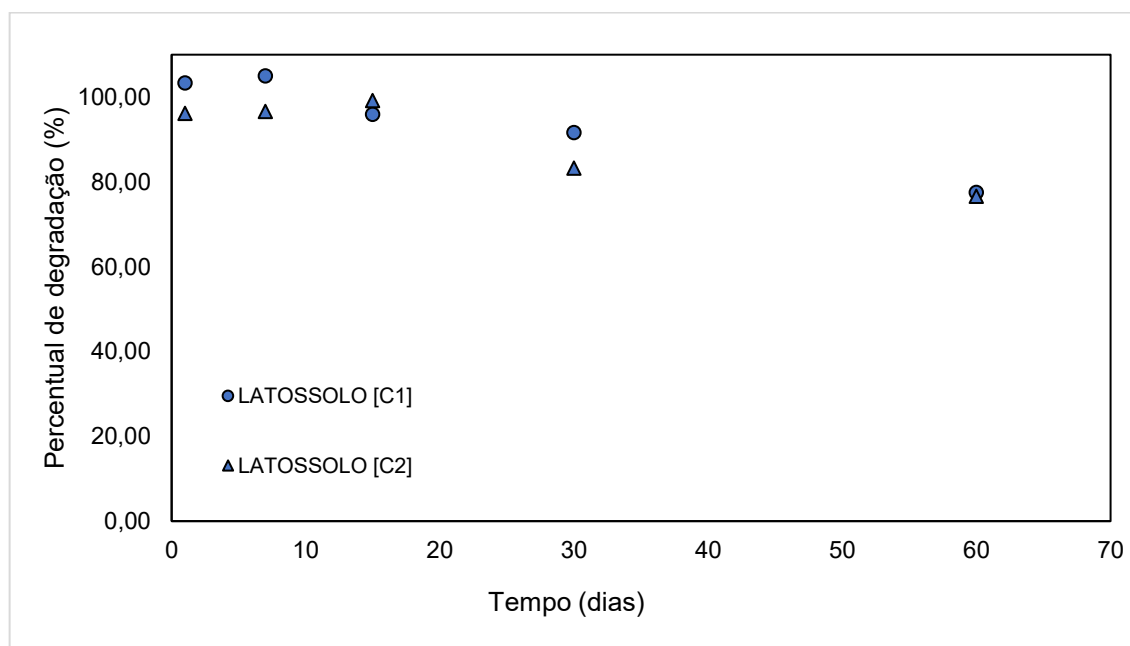
Os percentuais de degradação nos três solos (Latossolo, Nitossolo e Neossolo) e duas concentrações avaliadas apresentaram semelhança nas medições em relação as concentrações, contudo distinção quanto aos tipos de solos.

Em Latossolo as medições para as duas concentrações [C1] e [C2] apontaram percentuais semelhantes em todas as medições realizadas, sendo 77,53% e 76,61% respectivamente os percentuais medidos na última extração (60 dias).

Quanto aos tipos de solos avaliados os resultados apontaram distinção. Na concentração [C2] os valores obtidos foram: 76,61% em Latossolo, 44,98% em Nitossolo e 33,27% em Neossolo na última extração realizada (60 dias). Portanto, os índices em Latossolo foram maiores que o dobro dos medidos em Neossolo.

Nas Figuras 25, 26 e 27 observa-se, através de gráficos, os valores percentuais de degradação de AT de forma individualizada nas amostras de solos, nas duas concentrações estudadas [C1] e [C2] avaliadas ao longo da linha do tempo, correspondente a 60 dias.

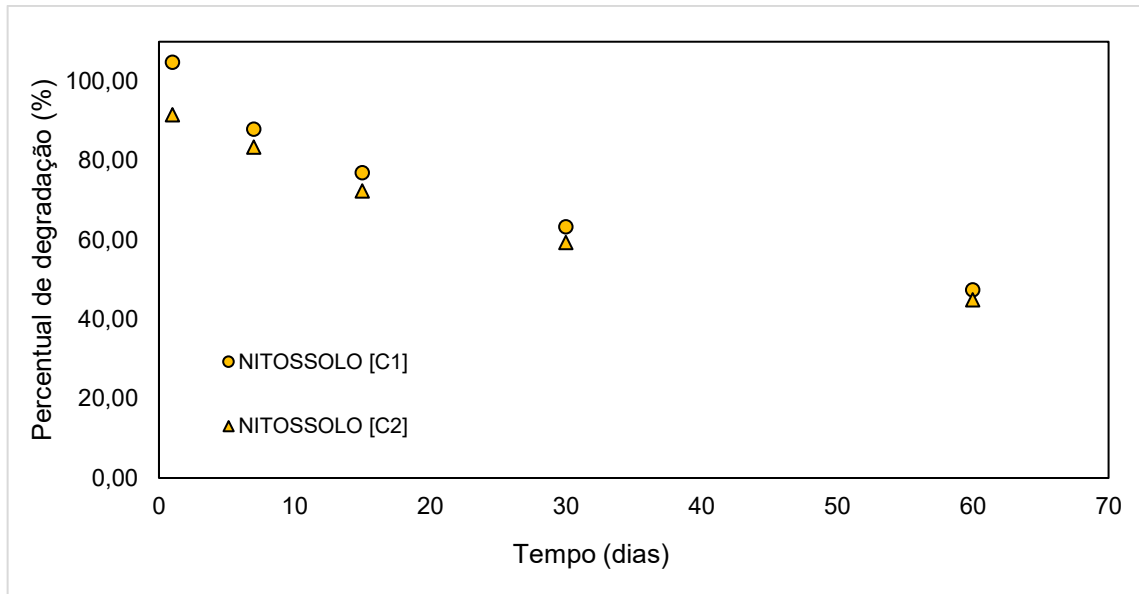
Figura 25 – Percentuais de degradação de AT em Latossolo
(C1 = 2,50 mg AT / kg Solo e C2 = 5,00 mg AT / kg Solo)



Fonte: Autoria própria (2022)

A AT aplicada em Latossolo demonstrou baixos índices de degradação, em ambas as concentrações avaliadas [C1] e [C2], no período estudado (60 dias). Nos 15 primeiros dias, foram realizadas três extrações, sendo constatados índices de degradação inferiores a 5% em todas as extrações. Nas extrações realizadas com 30 e 60 dias os índices médios de AT ainda apontaram valores na ordem de 87,44% e 77,07%, respectivamente.

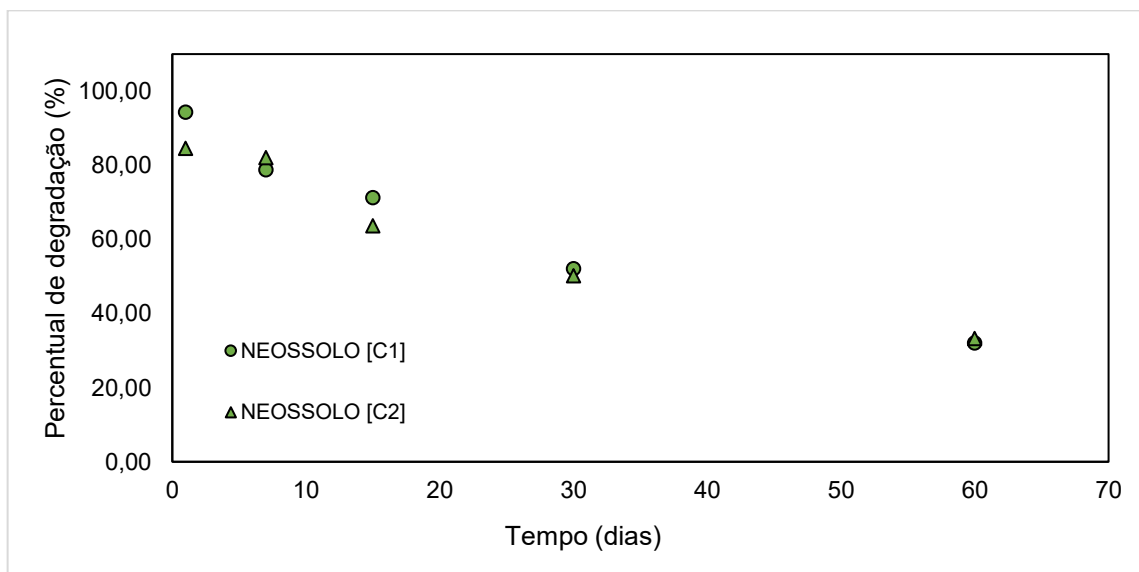
Figura 26 – Percentuais de degradação de AT em Nitossolo
(C1 = 2,50 mg AT / kg Solo e C2 = 5,00 mg AT / kg Solo)



Fonte: Autoria própria (2022)

Para o Nitossolo foram observados índices médios de degradação, em ambas as concentrações investigadas [C1] e [C2], ao longo do período avaliado. A curva de degradação ao longo do tempo comportou-se de forma bem linear e gradativa. As extrações realizadas com 1, 7, 15, 30 e 60 dias apontaram índices médios de AT com valores na ordem de 98,22%; 85,71%; 74,69%; 61,40% e 46,23%, respectivamente.

Figura 27 – Percentuais de degradação de AT em Neossolo
(C1 = 2,50 mg AT / kg Solo e C2 = 5,00 mg AT / kg Solo)



Fonte: Autoria própria (2022)

A avaliação para o Neossolo demonstrou índices médios de degradação, em ambas as concentrações estudadas [C1] e [C2], ao longo do período avaliado. A curva de degradação ao longo do tempo comportou-se de forma bem linear e gradativa. As extrações realizadas com 1, 7, 15, 30 e 60 dias apontaram índices médios de AT com valores na ordem de 89,51%; 80,46%; 67,53%; 51,17% e 32,69%, respectivamente.

A atividade microbiana impacta significativamente a degradação, contudo este fator pode ou não favorecer os índices de degradação. Segundo (NETO, 2018) altos teores de matéria orgânica podem proporcionar uma maior atividade microbiana, o que favorece os níveis de degradação em solos. No entanto de acordo com SILVA (2009), o nível de matéria orgânica pode até desfavorecer a degradação, pois podem alterar as taxas de adsorção do agroquímico ao solo e por consequência a sua disponibilidade a degradação por microrganismos.

Neste estudo as amostras de Latossolo foram as que apresentaram maiores níveis de matéria orgânica, sendo $52,27 \text{ g.dm}^{-3}$ (MO alto), contudo os menores índices de degradação principalmente nos 15 primeiros dias, onde foram realizadas três extrações, sendo constatados índices de degradação inferiores a 5% em todas elas. Nas extrações realizadas com 30 e 60 dias, sendo os níveis de permanência ainda permaneciam acima de 77%, sendo 87,44% e 77,07% respectivamente.

Os valores de degradação nos três tipos de solos (Latossolo, Nitossolo e Neossolo) avaliados ao longo de 60 dias, indicaram persistência em todos eles, especialmente em Latossolo, onde os índices médios de AT apontaram 87,44% e 77,07% de permanência nas extrações realizadas com 30 e 60 dias, respectivamente. Resultados semelhantes aos encontrados por (MARTINAZZO *et al.*; 2011).

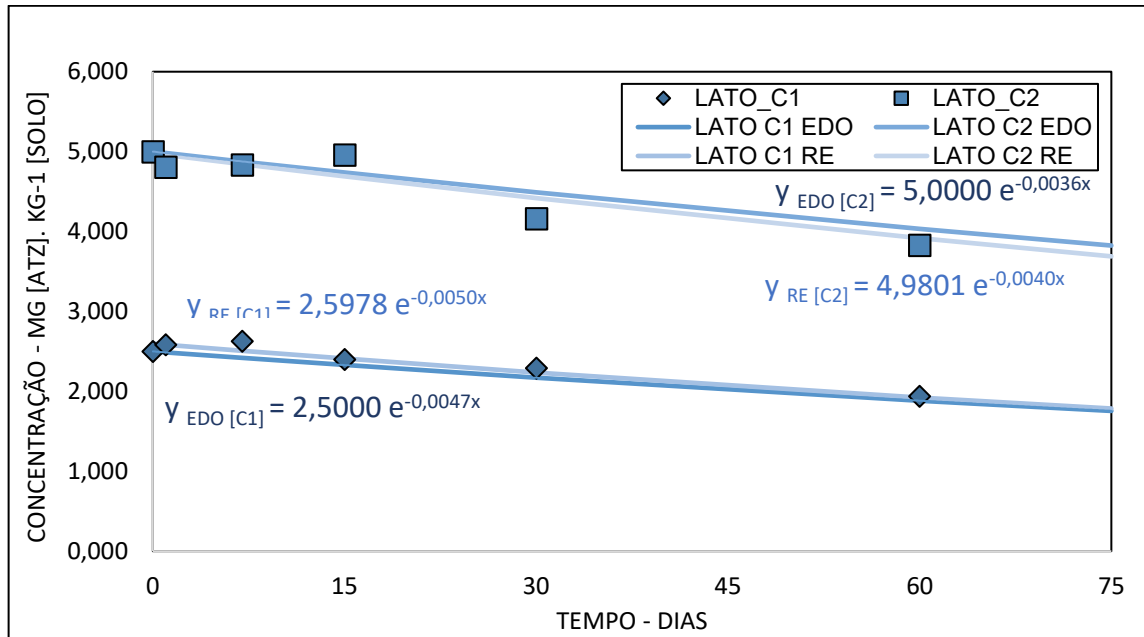
Segundo GONÇALVES *et al.* (2018) experimentos realizados em Latossolos no município de Rio Paraíba- MG indicaram, para todas as variáveis analisadas, que a presença de resíduos de herbicidas no solo estudado, entre estes AT, causou algum tipo de prejuízo nas plantas cultivadas, inclusive o residual de herbicidas no solo também causou efeitos fitotóxicos às culturas do milho e da soja, diminuindo a intensidade da cor verde das folhas, a matéria seca da parte aérea e a produtividade.

6.5 Estimativas da meia-vida da atrazina em solos

Aplicando-se modelagens matemáticas, utilizando-se de ferramentas como Regressões Exponenciais (RE's) e Equações Diferenciais Ordinárias (EDO's), nos resultados obtidos neste estudo foi possível gerar gráficos e equações representativas

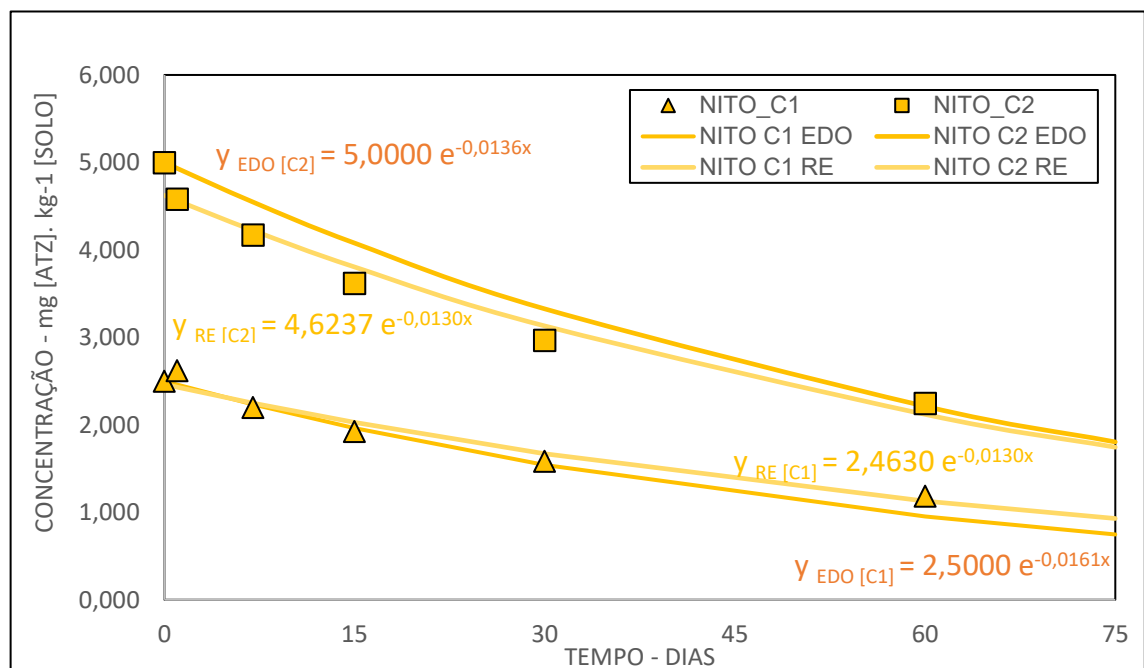
correspondentes para cada um dos três tipos de solos avaliados (Latossolo, Nitossolo e Neossolo) em ambas as concentrações [C1] e [C2], ao longo dos 60 dias, conforme observa-se nas Figuras 28, 29 e 30.

Figura 28 – Gráfico da Equação Diferencial Ordinária (EDO) e Regressão Exponencial (RE), equações e R^2 nas concentrações C1= 2,5 mg AT / kg Solo e C2 = 5,0 mg AT / kg Solo em Latossolo



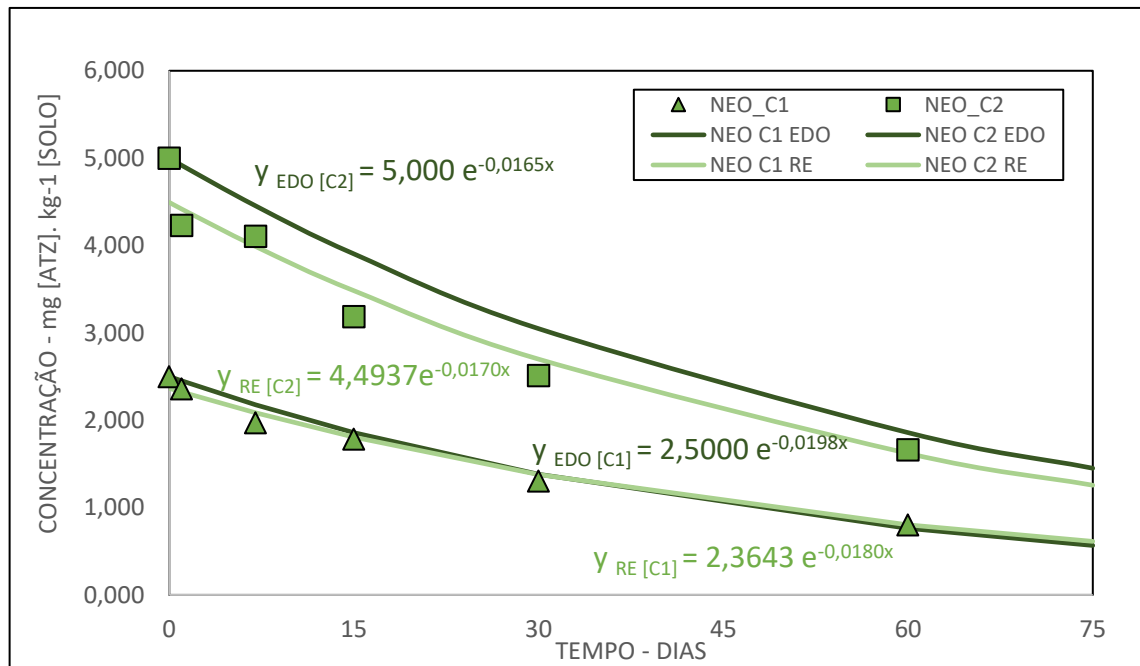
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 29 – Gráfico da Equação Diferencial Ordinária (EDO) e Regressão Exponencial (RE), equações e R^2 nas concentrações C1= 2,5 mg AT / kg Solo e C2 = 5,0 mg AT / kg Solo em Nitossolo



Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 30 – Gráfico da Equação Diferencial Ordinária (EDO) e Regressão Exponencial (RE), equações e R² nas concentrações C1= 2,5 mg AT / kg Solo e C2 = 5,0 mg AT / kg Solo em Neossolo



Fonte: Autoria própria (2022)

Nas Figuras 28, 29 e 30 observa-se as equações das curvas padrões para as amostras de solos estudadas onde, Y corresponde a concentração de AT (mg [AT]. kg⁻¹ [SOLO]) e x corresponde ao tempo em dias. Pela modelagem matemática também foi possível estimar o λ (constante de decaimento) para cada curva, conforme observa-se na Tabela 08.

Tabela 08 - Parâmetros referentes a constante de decaimento λ

CONCENTRAÇÃO ATZ	MODELO MATEMÁTICO	LATOSSOLO NITOSSOLO NEOSSOLO		
		constante de decaimento λ		
C1 (2,5 mg AT / kg Solo)	RE	0,0050	0,0136	0,0180
	EDO	0,0047	0,0016	0,0020
C2 (5,0 mg AT / kg Solo)	RE	0,0040	0,0130	0,0170
	EDO	0,0036	0,0014	0,0017

Fonte: Autoria própria (2022)

Aplicando-se os valores estimados de λ na equação (12) é possível se calcular as meias-vidas (Dt_{50}) nos solos estudados nas concentrações [C1] e [C2].

$$\ln [Q] = \ln [Q_0] - \lambda.t \quad (12)$$

Onde Q corresponde a concentração final de AT, mg [AT]. kg⁻¹ [SOLO], Q₀ corresponde a concentração inicial de AT, mg [AT]. kg⁻¹ [SOLO], λ corresponde a constante de decaimento e t corresponde ao tempo (meia-vida).

A Tabela 09 apresenta os valores calculados de meia-vida (Dt_{50}) de AT nos solos estudados (Latossolo, Nitossolo e Neossolo), nas concentrações [C1] e [C2], para ambos os modelos matemáticos propostos e avaliados, sendo estes: Regressão Exponencial (RE) e Equação Diferencial Ordinária (EDO).

Tabela 09 - Parâmetros referentes a meia-vida da atrazina nos solos estudados

CONCENTRAÇÃO AT	MODELO MATEMÁTICO	LATOSSOLO	NITOSSOLO	NEOSSOLO
		MEIA-VIDA (DIAS)		
C1 (2,5 mg AT / kg Solo)	RE	146	52	33
	EDO	147	43	35
C2 (5,0 mg AT / kg Solo)	RE	172	47	34
	EDO	194	51	42

Fonte: Autoria própria (2022)

Os valores calculados de meia-vida em Latossolo superiores aos demais, com períodos entre 146 a 194 dias, em Nitossolo foram intermediários com períodos entre 43 a 52 dias e em Neossolos os valores estiveram no intervalo de 33 a 42 dias, sendo estes os menores entre os três solos estudados.

Estudo realizado por MARTINS *et al.* (2018) em três solos típicos brasileiros indicaram valores entre 0,60 e 3,9 quanto ao parâmetro de Freundlich (Kf) para sorção de AT em amostras de solo, indicando riscos ambientais de contaminação por AT em águas subterrâneas causada por lixiviação deste agroquímico nos solos.

A degradação da AT pode ser classificada de moderada a baixa nos três solos estudados; e moderadamente persistente, especialmente Latossolo, segundo critérios ambientais (IBAMA, 2019) por apresentar meia-vida entre 90 e 180 dias.

A meia-vida da AT apresenta grande variabilidade, dependendo de condições ambientais e características do solo, sendo os níveis de microrganismos comumente os principais responsáveis por sua degradação. Os valores, segundo GAYNOR *et al.* (1992), oscilam entre 20 a mais de 100 dias, existindo casos, citados na literatura, superiores a 300 dias (QUEIROZ *et al.*, 2000).

De acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos da EMBRAPA (SANTOS *et al.*, 2018), a textura tem grande influência no comportamento físico-hídrico e químico do solo, portanto solos mais argilosos possuem características que favorecerem a retenção das moléculas de AT. Foi observado neste estudo que as amostras com maiores níveis de argila, sendo Latossolo e Nitossolo, apresentaram menores índices de degradação da AT.

Uma correlação entre níveis de matéria orgânica e degradação da AT nas amostras de solos estudados não foram determinantes neste estudo. No entanto, amostras de solo com maiores níveis de acidez, sendo o Neossolo, apresentaram maiores níveis de degradação da AT, tendo como hipótese para este favorecimento o caráter mais básico e iônico da molécula do herbicida AT (JAVARONI *et al.* 1999).

A persistência de um herbicida no solo é dependente de características físico-químicas da molécula, como a constante de equilíbrio de ionização do ácido (pK_a), a solubilidade em água (S_w), a pressão de vapor (PV), bem como de características inerentes ao solo, como a granulometria, o pH, a capacidade tampão, a mineralogia, o teor de matéria orgânica e a atividade microbiana, além das condições climáticas (GONÇALVES *et al.*, 2018).

Assim sendo, tanto AT quanto seus produtos de degradação possuem alto potencial de lixiviação e contaminação ambiental em recursos hídricos, como rios e áreas de mananciais, atmosféricos e solo (MARTINS *et al.*, 2018).

7 CONCLUSÕES

- O índice de degradação da atrazina nas amostras de solos estudados, foi menor em Latossolo sendo 23,39%; intermediária no Nitossolo 55,02% e maior em Neossolo 66,73%. Relacionando-se como principais fatores de impacto os teores de argila e acidez das amostras de solo.
- Os valores de meia-vida (Dt_{50}) variaram significativamente, ao longo do período de 60 dias estudado, nos três tipos de solos (Latossolo, Nitossolo e Neossolo) avaliados. Sendo 146 a 194 dias em Latossolo; 43 a 52 dias em Nitossolo; e 33 a 42 dias em Neossolo.
- A degradação da AT pode ser classificada de moderada a baixa nos três solos estudados, principalmente em Latossolo, classificando-a como moderadamente persistente, apresentando meia-vida entre 90 e 180 dias, segundo critérios ambientais (IBAMA, 2019).
- Sendo moderadamente persistente, atrazina e seus produtos de degradação possuem alto potencial de lixiviação e contaminação ambiental em recursos hídricos, como rios e áreas de mananciais, atmosféricos e solo.

8 PERSPECTIVAS FUTURAS E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Quanto à investigação realizada neste estudo em relação a acumulação, degradação e tempo de permanência do agente ativo atrazina, nos três tipos de solos mais representativos do Sudoeste do Paraná: Latossolo, Nitossolo e Neossolo, associada as características do clima e manejo das lavouras na região, percebe-se que os riscos de contaminação ambiental em recursos hídricos como rios e áreas de mananciais, atmosféricos e solo, causada por seus constituintes químicos não devem ser desprezados. Estudos na temática devem continuar sendo realizados, destacando-se inclusive o monitoramento, permanência e potencial contaminante dos produtos de degradação da própria atrazina. Destaca-se também a necessidade de um estudo semelhante em relação a outro agente ativo denominado glifosato, amplamente utilizado nas culturas de soja e trigo da mesma região.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABATE, G.; MASINI, J. C. Sorption of atrazine, propazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine and hydroxyatrazine onto organovermiculite. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 5, p. 936-943, 2005.

ABBAS, H. H.; ELBASHIR, A. A.; ABOUL-ENEIN, H. Y. Chromatographic methods for analysis of triazine herbicides. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 45, n. 3, p. 226-240, 2015.

Agência de Defesa Agropecuária do Paraná – ADAPAR. Sistema de Monitoramento do Comércio e Uso de Agrotóxicos no Paraná (SIAGRO). **Dados referentes ao consumo de agrotóxicos em 27 municípios da região Sudoeste do Paraná**. Ofício de 2017.

Agência de Defesa Agropecuária do Paraná – ADAPAR. **Agrotóxicos no Paraná**. 2020. Disponível em: <http://www.adapar.pr.gov.br/Pagina/Agrotoxicos-no-Parana>. Acesso em: 20 jul. 2021.

ALBAUGH AGRO BRASIL LTDA. **Ultimato-WG_BL_2019-08-09**. Disponível em: https://www.albaughbrasil.com.br/Admin/Arquivos/Bula/16_24_2449_b282612715cec14a0fla6ealac8e9e487be7.pdf. Acesso em: 30 ago. 2022.

ALFA CONNECTION 2020. **Curva de decaimento**. Disponível em: <https://www.alfaconnection.pro.br/fisica/radioatividade/conceitos-basicos/elementos-radioativos/>. Acesso em: 04 ago. 2022.

AMADORI, M. F. **Avaliação do comportamento do herbicida atrazina em amostras de solo do Sudoeste do Paraná**. 2011. Disponível em: <https://www.acervodigital.ufpr.br/handle/1884/32134>. Acesso em: 05 ago. 2022.

AQUINO, M. D. H. de; DE ALMEIDA, M. M. Y. Manejo ecológico do solo. Revista **Interface Tecnológica**, [S. l.], v. 18, n. 1, p. 276-285, 2021. Disponível em: <https://revista.fatectq.edu.br/interfacetecnologica/article/view/1105>. Acesso em: 29 jul. 2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 6457: Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização**. 2016.

BARBOZA, E. N., *et al.* Análise granulométrica de uma amostra de solo de uma instituição de ensino superior (ies) em Juazeiro do Norte, Ceará, Brasil. **Acta de Estudos Interdisciplinares**, v. 2.1, p. 1-7, 2020.

BARROS, C. H. B. de; UHDRE R. S.; MANNIGEL A. R. Comparação dos diferentes manejos de solo e sua influência na densidade. *In: Anais Do Encontro Internacional de Produção Científica*, 2017. **Anais eletrônicos...** Campinas, Galoá. 2017. Disponível em: <https://proceedings.science/epcc/papers/comparacao-dos-diferentes-manejos-de-solo-e-sua-influencia-na-densidade>. Acesso em: 27 ago. 2022.

BINTEIN, S.; DEVILLERS, J. Evaluating the environmental fate of atrazine in France. **Chemosphere**, Oxford, v.32, n.12, p.2441-2456, 1996.

BIRADAR, D. P.; RAYBURN, A. L. Chromosomal damage induced by herbicide contamination at concentrations observed in public water supplies. **J. Environ. Qual.**, v.24, p.1222-1225, 1995.

BRASIL. Decreto nº 4.074, 04 de janeiro de 2002. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 08 jan. 2002. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/D4074.htm. Acesso em: 03 ago. 2022.

BRONSON, R.; COSTA, G. B. **Equações diferenciais**. Porto Alegre: Bookman, 2008.

CANEVAROLI, M.R. *et al.* Remoção de herbicida atrazina por meio de filtros de carvão ativado granular associados com microrganismos no tratamento de água para abastecimento. **Eng Sanit Ambient**, v.26, n.2, mar./abr., p.263-272, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1413-415220180104>. Acesso em: 19 ago. 2021.

CHAVES, L. H. G.; GUERRA, H. O. C. **Solos Agrícolas**. Campina Grande: EDUEFCG, 2006. P. 178. Disponível em: <https://www.e-publicacoes.uerj.br/index.php/polemica/article/view/6436/4862>. Acesso em: 25 maio 2020.

CHRISTOFFOLETI, P. J. *et al.* **Comportamento dos herbicidas aplicados ao solo na cultura da cana-de-açúcar**. 1. ed., Piracicaba, 2008.

COELHO, R. D. *et al.* Distribuição granulométrica dos solos e o desenvolvimento dos escorregamentos rasos na Serra do Mar (SP). **Os Desafios da Geografia Física na Fronteira do Conhecimento**. v. 1, p. 4119-4128, 2017.

Companhia Nacional de Abastecimento - CONAB. **Safra Brasileira de grãos**, 2021. <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos>. Acesso em: 18 jun. 2022.

CORREIA, N. M. **Comportamento dos herbicidas no ambiente** / Núbia Maria Correia - Brasília, DF: Embrapa Hortaliças, 2018. P. 30, il. Color: 21 cm x 27 cm. (Documentos / Embrapa Hortaliças, ISSN 1415-2312; 160). Fonte: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/185779/1/DOC-160.pdf>. Acesso em: 08 set. 2022.

DIAS, A. C. L. *et al.* Ocorrência de atrazina em águas no Brasil e remoção no tratamento da água: revisão sistemática. **Revista Internacional de Ciências**, [S.l.], v. 8, n. 2, p. 234-253, jan. 2019. ISSN 2316-7041. Disponível em: <https://www.e-publicacoes.uerj.br/index.php/ric/article/view/34202>. Acesso em: 30 jul. 2022.

EMBRAPA. **Manual de segurança e qualidade para a cultura da soja**. – Brasília, DF: Embrapa Transferência de Tecnologia, 2005. 69 p.: il. – (Série Qualidade e segurança dos alimentos).

EPA. In Situ and Ex Situ Biodegradation Technologies for Remediation of Contaminated Sites. **EPA Engineering Issue**, 2006.

GABOARDI, S. C. **O uso de agrotóxicos no sudoeste do Paraná a partir de uma perspectiva geográfica multiescalar**. 2021. 236 f. Tese (Doutorado em Geografia) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Francisco Beltrão, 2021

GABOARDI, S. C.; CANDIOTTO, L. Z. P.; RAMOS, L. M. Perfil do uso de agrotóxicos no Sudoeste do Paraná (2011-2016). *Revista NERA*, v. 22, n. 46, p. 13-40, jan./abr., 2019.

GARCIA, K. B.; GONÇALVES, V. M.; BUSKE, D. **Aplicação de equações diferenciais no cálculo do decaimento radioativo**, 2011. Disponível em: https://www2.ufpel.edu.br/cic/2011/anais/pdf/CE/CE_00774.pdf. Acesso em: 01 set. 2022.

GONÇALVES, F. A. R. *et al.* Atividade residual de herbicidas nas culturas do milho e da soja. **Revista de Ciências Agrárias Amazonian Journal of Agricultural and Environmental Sciences**, v. 61, 2018. Disponível em: <http://200.129.150.26/index.php/ajaes/article/view/2570/1497>. Acesso em: 14 nov. 2022.

GOMES, C. S. **Impactos da expansão do agronegócio brasileiro na conservação dos recursos naturais**. Cadernos Do Leste, 2019. <https://doi.org/10.29327/248949.19.19-4>. Acesso em: 29 jul. 2022.

GOMES, J. B. V. *et al.* Análise de componentes principais de atributos físicos, químicos e mineralógicos de solos do bioma cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, p. 137-153, 2004.

GAYNOR, J.D.; MACTAVISH, D.C.; FINDLAY, W.I. Surface and subsurface transport of atrazine and alachlor from a Brookdton clay loam under continuous corn production. **Archives of Environmental Contamination and Technology**, New York, v.23, n.2, p.240-245, 1992.

GUIMARÃES, G. L. Impactos ecológicos do uso de herbicidas ao meio ambiente. **Série técnica IPEF**. Piracicaba, v. 4, p.159-180, 1987.

HESS, S. C. Brasil, o país campeão no uso de agrotóxicos. **Poluição**, p. 129, 2018. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Jorge-Pontes-3/publication/326128632_Nanotecnologia_e_seus_impactos_na_saude_meio_ambiente_e_no_mundo_do_trabalho/links/5b3a3a4daca272078502484d/Nanotecnologia-e-seus-impactos-na-saude-meio-ambiente-e-no-mundo-do-trabalho.pdf#page=125. Acesso em: 14 nov. 2022.

Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA.

Perfis ambientais de agrotóxicos, 2019. Disponível em:
<https://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/perfis-ambientais>. Acesso em: 23 nov. 2022.

Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**, 2021. Disponível em:
http://www.ibama.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=594.
Acesso em: 23 nov. 2022.

Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social – IPARDES. **Base de dados do estado**, 2017. Disponível em: <http://www.ipardes.pr.gov.br/imp/index.php>.
Acesso em 12 ago. 2021.

Instituto de Terras Cartografia e Geociências – ITCG. **Solos - Estado do Paraná (2008)**. Disponível em:
http://www.itcg.pr.gov.br/arquivos/File/Produtos_DGEO/Mapas_ITCG/PDF/Mapa_Solos.pdf. Acesso em: 06 ago. 2022.

Instituto de Terras Cartografia e Geociências – ITCG. **Mapa das Formações Fitogeográficas do Estado do Paraná (2009)**. Disponível em:
http://www.itcg.pr.gov.br/arquivos/File/Produtos_DGEO/Mapas_ITCG/PDF/Mapa_Fitogeografico_A3.pdf. Acesso em: 06 ago. 2022.

JAVARONI, R. C. A.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. **Química Nova** v. 22, p. 58-64, 1999.

KARAM, D. Efeito residual dos herbicidas aplicados na cultura da soja no milho safrinha em sucessão. *In: VIII Seminário Nacional de Milho Safrinha*. Campinas: Instituto Agrônomo, p. 175-180, 2007.

MACHADO, K. C. *et al.* A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 572, p. 138-146, 2016.

LANZARIN, F. H. **Determinação dos atributos físicos e químicos de um nitossolo vermelho distroférico em diferentes sistemas de manejo de uma propriedade rural familiar**. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental: Análise e Tecnologia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2020. Disponível em:
<https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/23581>. Acesso em: 06 ago. 2022.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J.B. Comportamento de pesticidas em solos – Fundamentos. *In: Tópicos em Ciência do Solo*, v. III, p.335-400, 2003.

LEPSCH, I. F. **Formação e conservação dos solos**. Oficina de textos, 2016. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=NH8LDAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PT7&dq=Latossolos+e+Nitossolos+comumente+s%C3%A3o+solos+mais+argilosos,+enquanto+que+os+Neossolos,+ainda+em+forma%C3%A7%C3%A3o,+apresentam+maiores+teores+de+areia.+&ots=V43fU>

bCuGB&sig=jnKR94_Szp8IjRnnOtAnzNFIO0#v=onepage&q&f=false. Acesso em 12 nov. 2022.

LEWIS, K. A.; Tzilivakis, J.; Warner, D. e Green, A. Um banco de dados internacional para avaliações e gerenciamento de risco de pesticidas. *Avaliação de Risco Humano e Ecológico: Um Jornal Internacional*, v. 22 (4), p. 1050-1064, 2016.

LIMA, V. C. *et al.*, Conhecendo os principais solos do Paraná: abordagem para professores do ensino fundamental e médio. **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo / Núcleo Estadual do Paraná**, 2012.

LIMA, V. C.; MELO, V. F. Perfil do solo e seus horizontes. **O solo no meio ambiente: abordagem para professores do ensino fundamental e médio e alunos do ensino médio**. Curitiba: Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, p. 11-16, 2007.

MARTINS, E. C.; MELO V. F.; BOHONE J. B.; ABATE G.; **Sorption and desorption of atrazine on soils: The effect of different soil fractions**, *Geoderma*, v. 322, p. 131-139, 2018, Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.02.028>. Acesso em: 30 ago. 2022.

MATIAS, T. P. *et al.* Aspectos envolvidos na biodegradação da atrazina sob diferentes condições de oxirredução. *Research, Society and Development*, v. 10, n. 8, p. e59910817689-e59910817689, 2021.

MARTINAZZO R. *et al.*, Sorção de Atrazina e de Mesotriona em Latossolo e estimativa de potencial de contaminação. **Química Nova**, Vol. 34, n. 8, p. 1378-1384, 2011.

MINEROPAR–MINERAIS DO PARANÁ. **Atlas Comentado da Geologia e dos Recursos Minerais do Estado do Paraná**. Secretaria da Indústria, do Comércio e do Turismo/MINEROPAR, Curitiba, 2001.

NAKAGAWA, L. E. *et al.*, Comportamento da Atrazina em diferentes tipos de solos brasileiros em condições de laboratório. **Pesquisa Agropecuária Brasileira – PAB**, Brasília, v. 30, n.4, p.471-476, abr. 1995.

NASCIMENTO, P. C. *et al.* **Teores e características da matéria orgânica de solos hidromórficos do Espírito Santo**, 2010. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/rbcs/v34n2/v34n2a07.pdf>. Acesso em: 25 maio 2020.

NETO, A. B. B. *et al.* Matéria orgânica e atributos físico-hídricos de um latossolo sob diferentes sistemas de manejo. *Revista Agroecossistemas*, v. 10, n. 2, p. 147-164, 2018.

OLIVEIRA JR., R. S.; REGITANO, J. B. Dinâmica de pesticidas no solo. *In*: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. (Eds.), **Química e Mineralogia do solo**. SBCS, p. 187-284, 2009.

PAPINI, S.; ANDREA, M. M.; LUCHINI, L. C. **Segurança ambiental no controle químico de pragas e vetores**. 1 ed. São Paulo: Editora Atheneu, 2014. P. 290.

PEIXOTO, M. F. S. P. *et al.* Degradação e formação de resíduos ligados de 14C-atrazina em Latossolo Vermelho Escuro e Glei Húmico. **Scientia Agricola**, v. 57, p. 147-151, 2000.

PAVAN, M. A. *et al.* **Manual de análise química de solo e controle de qualidade**. Circular, v. 76, IAPAR, Londrina-PR, 1992.

PRAUCHNER, C. A. **A importância do selênio para a agropecuária e saúde humana**. Fundação de Apoio a Tecnologia e Ciencia-Editora UFSM, 2020.

PEREIRA, R. A. *et al.* O impacto dos agrotóxicos sobre a saúde humana e o meio ambiente. **Revista Extensão**, v. 3(1), p. 29-37, 2019. Disponível em: <https://revista.unitins.br/index.php/extensao/article/view/1684>. Acesso em 29 jul. 2020.

POZZEBON, J. M.; QUEIROZ, S. C. N.; JARDIM, I. C. S. F.; J. **Liq. Chromatogr. Relat. Technol.** v. 26, p. 781, 2003.

QUEIROZ, B. P. V.; MONTEIRO, R. T. R. Degradação de 14C-atrazina em solo sob condições semicontroladas. **Pesquisa Agropecuária Brasileira** [online]. 2000, v. 35, n. 4. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-204X2000000400024>. Acesso em: 14 nov. 2022.

RAMME, F.; **Mesorregião geográfica Sudoeste Paranaense**. Disponível em: Fonte: <http://paginapessoal.utfpr.edu.br/fernandoramme/mapas/sudoeste>. Acesso em: 30 ago. 2022.

RAMOS, M. F.; STRIEDER, G.; LIMA, L. da S.C.; PEDRON, F. de A.; SUZUKI, L. E. A. S. Grau de Compactação de Solos Arenosos Altamente Suscetíveis à Erosão. *In*: X reunião sul-brasileira de ciência do solo fatos e mitos em ciência do solo, Pelotas-RS. **Anais**. Pelotas-RS, 2014.

RIBANI, M. *et al.* Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova [online]**. v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500017>. Acesso em: 22 ago. 2022.

ROSA, A. H.; FRACETO, L. F.; MOSCHINI-CARLOS, V. Meio ambiente e sustentabilidade. Porto Alegre, RS: **Bookman**, 2012. 412 p.

SANTOS, H. G. dos; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C. dos; OLIVEIRA, V. A. de; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A. de; ARAUJO FILHO, J. C. de; OLIVEIRA, J. B. de; CUNHA, T. J. F. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5. ed. rev. e ampl. Brasília, DF: Embrapa, 2018. Disponível em: <https://www.embrapa.br/solos/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1094003/sistema-brasileiro-de-classificacao-de-solos>. Acesso em: 14 nov. 2022.

Secretaria da Agricultura e Abastecimento do Estado do Paraná - SEAB. **O agronegócio é responsável por 33,9% do PIB paranaense**, 2020. Disponível em: <https://www.agricultura.pr.gov.br/Noticia/Agronegocio-e-responsavel-por-339-do-PIB-paranaense>. Acesso em: 17 jun. 2022.

SILVA, A.A. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, MG. Universidade Federal de Viçosa, p. 189-248, 2009.

SILVA, R. T. da. **Estudo para a determinação de herbicidas da classe das triazinas por extração no ponto nuvem (CPE)**. 2014. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Gilberto-Abate/publication/276511250_Estudo_para_a_determinacao_de_herbicidas_da_classe_das_triazinas_por_extracao_no_ponto_nuvem_CPE/links/58e8e3830f7e9b978f8119e1/Estudo-para-a-determinacao-de-herbicidas-da-classe-das-triazinas-por-extracao-no-ponto-nuvem-CPE.pdf. Acesso em: 02 set. 2021.

SILVA, E. E.; AZEVEDO, P. H. S.; POLLI, H., **Embrapa Agrobiologia. Comunicado Técnico 99**. Seropédica: Embrapa Agrobiologia, 2017. Disponível em: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/627577>>. Acesso em 10 ago. 2021.

STEFFEN, G.P.K. ANTONIOLLI, Z.I. Contaminação do Solo e da Água pelo Uso de Agrotóxico. **Tecnológica**. v. 15, p.15-21, 2011.

TEDESCO, M. J. *et al.* **Análises de solo, planta e outros materiais**. 2. ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Estudos comparativos entre diferentes POAs na oxidação de fenol. **21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, n. 47, 2007.

UFPR, Departamento de Solos e Engenharia Agrícola. **MAPA SIMPLIFICADO DE SOLOS DO ESTADO DO PARANÁ**, 2012. Disponível em: http://www.escola.agrarias.ufpr.br/arquivospdf/mapa_solos_pr.pdf>. Acesso em: 30 ago. 2022.

ULTIMATO-SC_BL_2019-08-20. **Bula atrazina**. Disponível em: https://www.albaughbrasil.com.br/Admin/Arquivos/Bula/10_21_5690_2f199e7017407144691a37f137db3ecd3191.pdf>. Acesso em 01 ago. 2022. U=

União Internacional de Química Pura e Aplicada - IUPAC - **Global availability of information on agrochemicals.Atrazine**. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/IUPAC/Reports/43.htm> [Accessed Fev 08, 2016]. Acesso em: 30 ago. 2022

WOLF, D.C.; MARTIN, J.P. Microbial decomposition of ring 14C-atrazine, cyanuric acid, and 2-choro-4,6-diamino-s-triazine. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.4, p.134-139, 1975.

VIEIRA, F. F. *et al.* Temperatura e umidade do solo em função do uso de cobertura morta no cultivo de milho. **Científica**, v. 48, n. 3, p. 188-199, 2020.

ZILL, D. G. **Equações Diferenciais com Aplicações em Modelagem**, São Paulo, Pioneira Thomson Learning Ltda, 2003.

ANEXOS

 Ministério da Educação Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Pato Branco Coordenação de Agronomia	 Governo do Estado do Paraná Secretaria de Agricultura e Abastecimento Instituto Agronômico do Paraná
--	--

Laudo de Análise de Solo

Solicitante : Prof. Michelle Milanez França	Laudo : 8914	Amostra: 280
Endereço: Universidade Tecnológica Federal do Paraná	Data: 06/12/2021	
Propriedade: Fazenda Lazarin - Alexandre Alexandre R. Araujo - - PR	Profundidade: 0 a 20 cm	
Talhão: 1 - Latossolo	Nº Matrícula: 0	
Técnico: UTFPR - Pesquisa		

Alto								
Médio								
Baixo								
Resultados	52,27	37,40	0,61	5,25	21,57	12,76	296,22	6,30
	MO gdm ⁻²	P mgdm ⁻²	K cmol _c .dm ⁻³	Cu mgdm ⁻²	Fe mgdm ⁻²	Zn mgdm ⁻²	Mn mgdm ⁻²	pH CaCl ₂





OBS: K(mgdm²): 238,51

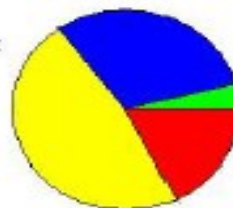
Alto								
Médio								
Baixo								
Resultados	6,70	0,00	2,70	7,20	4,70	12,51	82,25	0,00
	Índice SMP	Al ³⁺ cmol _c .dm ⁻³	H+Al cmol _c .dm ⁻³	Ca cmol _c .dm ⁻³	Mg cmol _c .dm ⁻³	SB cmol _c .dm ⁻³	V (%)	Sat. Al (%)

Metodologias: M.O. por digestão úmida; P,K,Cu,Fe,Zn e Mn extraídos com solução de Mehlich - I; pH em CaCl₂ 1:2,5
Ca, Mg e Al trocáveis extraídos com KCl 1 mol L⁻¹

Porcentagem dos valores em relação ao CTC

Valor do CTC = 15,21

K : 4,01 % 
 Mg : 30,9 % 
 Ca : 47,34 % 
 H+Al : 17,75 % 



Laudo da análise do LATOSSOLO

	Ministério da Educação		Governo do Estado do Paraná
	Universidade Tecnológica Federal do Paraná		Secretaria de Agricultura e Abastecimento
	Campus Pato Branco		Instituto Agrônomo do Paraná
	Coordenação de Agronomia		

Laudo de Análise de Solo

Solicitante : Prof. Michelle Milanez França	Laudo : 8906	Amostra: 271
Endereço: Universidade Tecnológica Federal do Paraná	Data: 16/11/2021	
Propriedade: TCC2 - Elis F. Hilário - Coleta 10/09/2021 - Marmeleiro - PR		
Talhão: 1 - amostra TFSA-Trigo: Solo cultivado Soja	Profundidade: 0 a 20 cm	
Técnico: UTFPR - Pesquisa	Nº Matrícula: 0	

Alto								
Médio								
Baixo								
Resultados	38,87	5,19	0,35	11,37	83,99	8,34	363,95	5,60
	MO gdm ⁻²	P mgdm ⁻²	K cmol _c .dm ⁻²	Cu mgdm ⁻²	Fe mgdm ⁻²	Zn mgdm ⁻²	Mn mgdm ⁻²	pH CaCl ₂

OBS: K(mgdm⁻²): 136,85

Alto								
Médio								
Baixo								
Resultados	6,30	0,00	3,97	8,00	5,90	14,25	78,21	0,00
	Índice SMP	Al ³⁺ cmol _c .dm ⁻²	H+Al cmol _c .dm ⁻²	Ca cmol _c .dm ⁻²	Mg cmol _c .dm ⁻²	SB cmol _c .dm ⁻²	V (%)	Sat. Al (%)

Metodologias: M.O. por digestão úmida; P,K,Cu,Fe,Zn e Mn extraídos com solução de Mehlich - I; pH em_c CaCl₂ 1:2,5
Ca, Mg e Al trocáveis extraídos com KCl 1 mol L⁻¹

Porcentagem dos valores em relação ao CTC

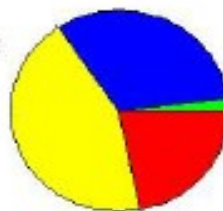
Valor do CTC = 18,22

K : 1,92 %

Mg : 32,38 %

Ca : 43,91 %

H+Al : 21,79 %



























Laudo da análise do NITOSSOLO

























	Ministério da Educação		Governo do Estado do Paraná
	Universidade Tecnológica Federal do Paraná		Secretaria de Agricultura e Abastecimento
	Campus Pato Branco		Instituto Agronômico do Paraná
	Coordenação de Agronomia		

Laudo de Análise de Solo

Solicitante : Prof. Michelle Milanez França	Laudo : 8914	Amostra: 281
Endereço: Universidade Tecnológica Federal do Paraná	Data: 06/12/2021	
Propriedade: Fazenda Lazarin - Alexandre Alexandre R. Araujo - - PR		
Talhão: 2 - Neossolo	Profundidade: 0 a 20 cm	
Técnico: UTFPR - Pesquisa	Nº Matrícula: 0	

Alto								
Médio								
Baixo								
Resultados	57,63	6,34	0,33	3,30	51,91	12,40	360,62	4,90
	MO gdm ⁻²	P mgdm ⁻²	K cmol _c .dm ⁻²	Cu mgdm ⁻²	Fe mgdm ⁻²	Zn mgdm ⁻²	Mn mgdm ⁻²	pH CaCl ₂

Obs: K(mgdm²): 129,03

Alto								
Médio								
Baixo								
Resultados	5,60	0,05	7,13	6,70	2,40	9,43	56,94	0,53
	Índice SMP	Al ³⁺ cmol _c .dm ⁻²	H+Al cmol _c .dm ⁻²	Ca cmol _c .dm ⁻²	Mg cmol _c .dm ⁻²	SB cmol _c .dm ⁻²	V (%)	Sat. Al (%)

Metodologias: M.O. por digestão úmida; P,K,Cu,Fe,Zn e Mn extraídos com solução de Mehlich - I; pH em CaCl₂ 1:2,5
Ca, Mg e Al trocáveis extraídos com KCl 1 mol L⁻¹

Porcentagem dos valores em relação ao CTC

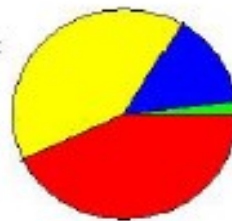
Valor do CTC = 16,56

K : 1,99 %

Mg : 14,49 %

Ca : 40,46 %

H+Al : 43,06 %



Laudo da análise do NEOSSOLO



Av. Rocha Pombo, 170 - Jd. Gramado
 Cascavel - PR CEP 85.816-540
 Telefone / Fax: 45 3227 1020
 CNPJ: 06.473.336/0001-13
 E-mail: solanalise@solanalise.com.br
 Home Page: www.solanalise.com.br



Cliente: ALEXANDRE RIBEIRO ARAUJO
 Nome: ALEXANDRE RIBEIRO ARAUJO
 Município: FRANCISCO BELTRAO - PR

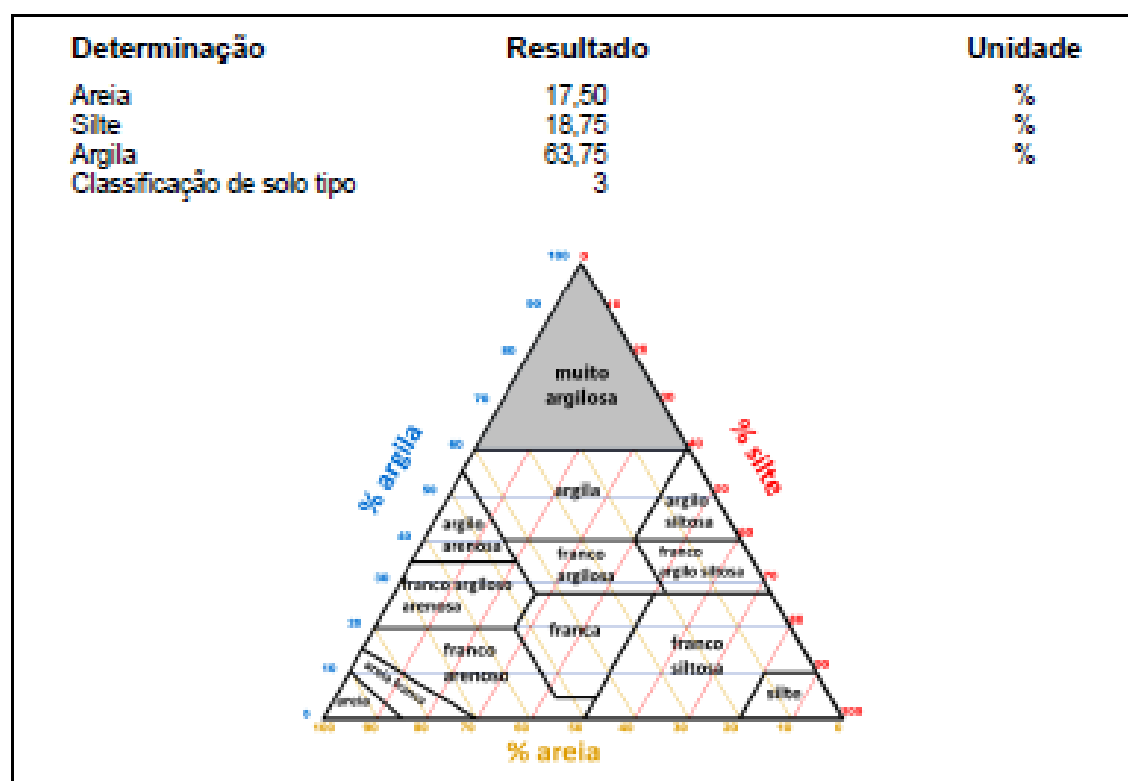
Data Entrega: 20/10/2022

Data Coleta: 20/10/2022

Amostra: 1 LATOSSOLO
 Área total:

Controle: 8007 / 2022

Análise Granulométrica de Solo



Observação:

Cascavel, 25 de Outubro de 2022

Decio Carlos Zocoler
 Químico Responsável
 CRQ 09100089 - 9ª Região

Daniel Florio Zocoler
 Químico Industrial
 CRQ 09203405 - 9ª Região

Confira a autenticidade deste laudo em www.solanalise.com.br com a chave: Mj4YMrw4MDA3

Rua Rocha Pombo, 170 - Jd Gramado - Telefone (D 45) 3227-1020 - Cascavel - PR

CNPJ: 06.473.336/0001-13 Site: www.solanalise.com.br - e-mail: solanalise@solanalise.com.br



Av. Rocha Pombo, 170 - Jd. Gramado
 Cascavel - PR CEP: 85.816-540
 Telefone / Fax: 45 3227 1020
 CNPJ: 05.473.338/0001-13
 E-mail: solanalise@solanalise.com.br
 Home Page: www.solanalise.com.br



Cliente: ALEXANDRE RIBEIRO ARAUJO
 Nome: ALEXANDRE RIBEIRO ARAUJO
 Município: FRANCISCO BELTRAO - PR

Data Entrega: 20/10/2022

Data Coleta: 20/10/2022

Amostra: 1 NITOSSOLO
 Área total:

Controle: 8008 / 2022

Análise Granulométrica de Solo



Observação:

Cascavel, 25 de Outubro de 2022

Decio Carlos Zocoler
 Químico Responsável
 CRQ 09100089 - 9ª Região

Daniel Florio Zocoler
 Químico Industrial
 CRQ 09202405 - 9ª Região

Confira a autenticidade deste laudo em www.solanalise.com.br com a chave MAC/Mre4MDA4
 Rua Rocha Pombo, 170 - Jd Gramado - Telefone (D 45) 3227-1020 - Cascavel - PR
 CNPJ: 05.473.338/0001-13 Site: www.solanalise.com.br - e-mail: solanalise@solanalise.com.br


 Cliente: ALEXANDRE RIBEIRO ARAUJO
 Nome: ALEXANDRE RIBEIRO ARAUJO
 Município: FRANCISCO BELTRAO - PR

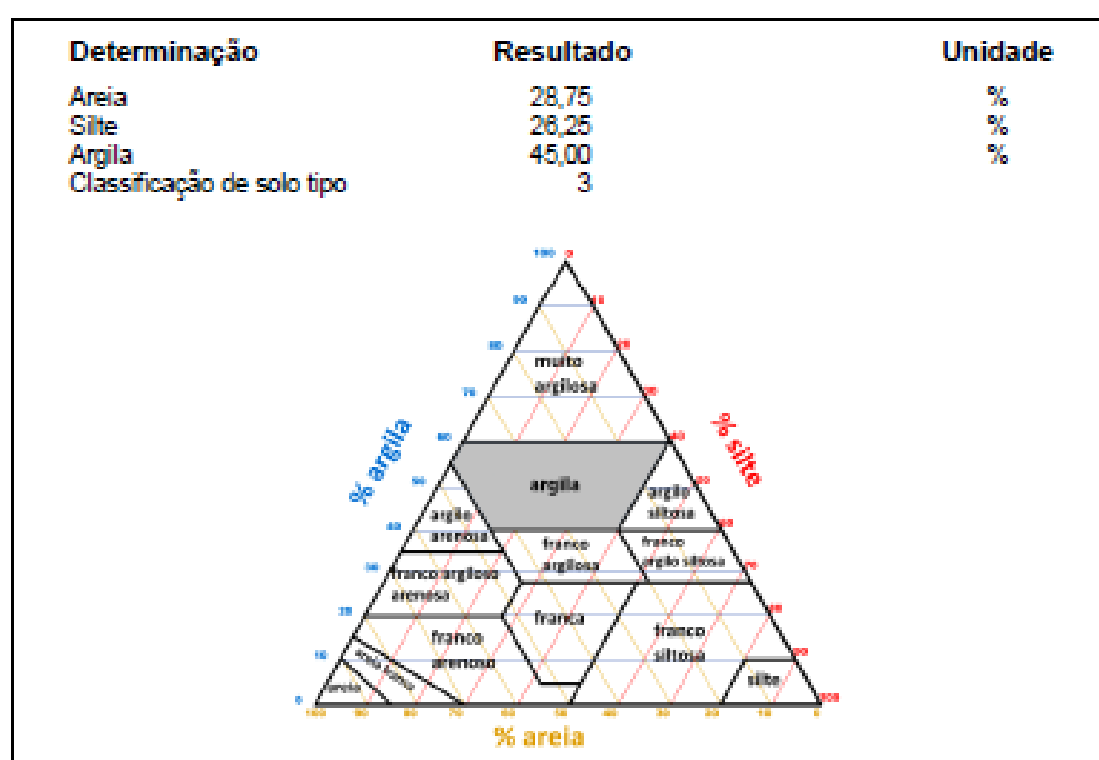
Data Entrega: 20/10/2022

Data Coleta: 20/10/2022

 Amostra: 1 NEOSSOLO
 Área total:

Controle: 8009 / 2022

Análise Granulométrica de Solo



Observação:

Cascavel, 25 de Outubro de 2022


 Decio Carlos Zocoler
 Químico Responsável
 CRQ 09/100089 - 9ª Região


 Daniel Florio Zocoler
 Químico Industrial
 CRQ 09202405 - 9ª Região

 Confira a autenticidade deste laudo em www.solanalise.com.br com a chave M4yMhw4MDA5

 Rua Rocha Pombo, 170 - Jd Gramado - Telefone (D 45) 3227-1020 - Cascavel - PR
 CNPJ: 05.473.338/0001-13 Site: www.solanalise.com.br - e-mail: solanalise@solanalise.com.br