



VITÓRIA DE SOUZA DE OLIVEIRA

**DINÂMICA DO FOMESAFEN NO SOLO E
IMPACTO DE TIAMETOXAM E FOMESAFEN
SOBRE TRÊS ESPÉCIES DE MACRÓFITAS
AQUÁTICAS**

LAVRAS – MG

2011

VITÓRIA DE SOUZA DE OLIVEIRA

**DINÂMICA DO FOMESAFEN NO SOLO E IMPACTO DE
TIAMETOXAM E FOMESAFEN SOBRE TRÊS ESPÉCIES DE
MACRÓFITAS AQUÁTICAS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Recursos Ambientais e Uso da Terra, para a obtenção do título de Doutor.

Orientador

Dr. José Maria de Lima

LAVRAS – MG

2011

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca da UFLA**

Oliveira, Vitória de Souza.

Dinâmica do Fomesafen no solo e impacto de Tiametoxam e
Fomesafen sobre três espécies de macrófitas / Vitória de Souza
Oliveira. – Lavras : UFLA, 2011.

102 p. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2011.

Orientador: José Maria de Lima.

Bibliografia.

1. Dissipação. 2. Lixiviação. 3. Efeito residual. 4. Microcosmo. 5.
Solo. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 631.41

VITÓRIA DE SOUZA DE OLIVEIRA

**DINÂMICA DO FOMESAFEN NO SOLO E IMPACTO DE
TIAMETOXAM E FOMESAFEN SOBRE TRÊS ESPÉCIES DE
MACRÓFITAS AQUÁTICAS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Recursos Ambientais e Uso da Terra, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 17 de agosto de 2011.

Dr. Carlos Alberto Silva	UFLA
Dr. Giuliano Marchi	Embrapa
Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme	UFLA
Dra. Zuy Maria Magriotis	UFLA

Dr. José Maria de Lima
Orientador

**LAVRAS – MG
2011**

Ao Senhor Deus, por me abençoar ricamente, guiar a minha vida e
acalmar o meu coração.

AGRADEÇO

Aos meus queridos pais, Aureliano e Lúcia, pelo amor e incentivo sem
limites.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Ciência do Solo (DCS), pela oportunidade de realização dos meus estudos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de doutorado no Brasil, à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pela concessão da bolsa de doutorado sanduíche no exterior e à FAPEMIG e CNPq pelo suporte financeiro que possibilitou a realização desta pesquisa.

À University of Guelph e School of Environmental Sciences pela oportunidade de realizar parte da minha pesquisa de doutorado na instituição. Aos professores Richard Heck, Keith Salomon e Mark Hanson, ao pesquisador Jim Bestari e técnica Nikki Hernandez pela receptividade, auxílio, orientação e ensinamentos durante todo o período que estive no Canadá.

Ao professor José Maria de Lima, pela orientação e confiança depositada, pelo incentivo e por todas as valiosas oportunidades, de fundamental importância na minha formação acadêmica e profissional.

Ao Dr. Renato F. de Carvalho pela orientação em laboratório, conversas e ensinamentos, importantes na minha formação profissional.

Aos professores do DCS, em especial, a Carlos Alberto Silva, Fátima M. S. Moreira, Geraldo C. Oliveira, João José G. S. M. Marques, Luiz R. G. Guilherme, Mozart M. Ferreira, Nilton Curi e Valdemar Faquin pelos ensinamentos em Ciência do Solo durante os cursos de mestrado e doutorado.

À banca examinadora Dr. Carlos Alberto Silva, Dr. Giuliano Marchi, Dr. Luiz R. G. Guilherme e Dra. Zuy Maria Magriotis por aceitar o convite de participação e pelas valiosas sugestões.

A todos os funcionários do DCS pelo convívio e auxílio durante todo o período dos cursos de mestrado e doutorado.

A todos os colegas e amigos do laboratório de Conservação do Solo da UFLA, pelo convívio, amizade e momentos inesquecíveis durante esses cinco anos de curso.

À Bethânia e Alisson pela valiosa ajuda nas atividades laboratoriais, pelo convívio enriquecedor e amizade sincera durante todos esses anos.

Aos amigos e colegas que fiz durante a pós-graduação, por todo o companheirismo e convívio, pelos momentos de descontração, lazer e valiosas conversas, que me fizeram aprender um pouco mais sobre as diferenças e belezas do Brasil.

À minha família Canadense, Soraia, Richard e Daniel, pelos momentos maravilhosos e inesquecíveis que passamos juntos, por todo o carinho e amizade, estarão sempre presentes no meu coração.

À minha amada família. Aos meus pais, Aureliano e Lídia, por todo sacrifício em educar seus filhos, sempre nos dando o melhor, por todo amor, carinho e atenção, que nunca me fizeram sentir a distância que nos separava. Aos meus irmãos Antônio, Aurélio e Andrea, minha cunhada Renata e minha amada sobrinha Lulu, que mesmo sem saber, são a minha base, o que me faz sentir segura e forte para seguir o meu caminho em busca das minhas realizações. E ao meu grande amor, Ignácio, pelo incentivo e orientações, por todo o amor, que me faz sentir tão bem.

OBRIGADA!

RESUMO

Os benefícios da utilização dos pesticidas, no sentido de garantir maiores produções agrícolas a custos menores, são inquestionáveis. Porém, com aumento do uso desses produtos, algumas vezes de forma indiscriminada, aumentaram-se também as preocupações com a contaminação de solos e águas superficiais e subterrâneas, com efeitos danosos sobre os ecossistemas. O herbicida fomesafen e o inseticida tiametoxam são compostos orgânicos com propriedades físico-químicas bem distintas, mas que possuem um aspecto em comum: são utilizados em culturas de grande importância na agricultura brasileira. O fomesafen, por apresentar efeito residual no solo, pode provocar injúrias a culturas mais sensíveis que venham a ser cultivadas em local onde tenha sido utilizado anteriormente ou até mesmo em local contaminado por processo de deriva durante sua aplicação. Já o tiametoxam, além de inseticida pode exercer função promotora do crescimento em algumas culturas, favorecendo o desenvolvimento das plantas. Portanto, o presente estudo teve como objetivos: i) avaliar a sorção, dissipação, lixiviação e efeito residual do herbicida fomesafen em um Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd) e um Latossolo Vermelho distroférico (LVdf) submetidos a aplicação de vinhaça, lodo de esgoto e fosfato; ii) avaliar a dissipação do fomesafen e tiametoxam em ambiente aquático e seus efeitos sobre três espécies de macrófitas aquáticas. O fomesafen apresentou sorção moderada nas amostras do LVAd e LVdf, sendo o pH e o teor de matéria orgânica do solo os principais atributos do solo relacionados com sua sorção. O lodo de esgoto acelerou a dissipação do fomesafen nas amostras do LVAd e LVdf, enquanto a fosfatagem não alterou a cinética de dissipação do composto. O fomesafen não apresentou efeito deletério na produção de massa seca da parte aérea do milho na dose de 250 g ha^{-1} , considerando-se o intervalo de 60 dias entre aplicação do pesticida e o plantio adotado neste estudo para milho. A adição de vinhaça aumentou a lixiviação do fomesafen em LVAd, enquanto o fosfato e lodo de esgoto diminuíram sua lixiviação. O tiametoxam apresentou rápida dissipação nos macrocosmos aquáticos em condições naturais, com valores de meia-vida abaixo de 5 dias. Em contraste, o fomesafen apresentou lenta dissipação durante o experimento, com valores de meia-vida variando de 42 a 80 dias. Os pesticidas estudados não influenciaram o desenvolvimento das espécies de *Lemna minor* and *Elodea canadensis*. Aos 35 e 49 dias após o tratamento, houve uma pequena tendência de aumento na massa seca de raízes e parte aérea da espécie *M. spicantum*, apesar da drástica diminuição da concentração de tiametoxam na água. Por outro lado, a massa seca e úmida das raízes e parte aérea dessa espécie decresceu drasticamente com o aumento da concentração do fomesafen na água.

Palavras-Chave: Dissipação. Lixiviação. Carryover. Microcosmo.

ABSTRACT

Pesticides are very important to the modern agriculture. However, nowadays, with their increasing use, sometimes indiscriminately, there is also an increasing concern about their soil and water contamination. Fomesafen (herbicide) and thiamethoxam (insecticide) are organic compounds with very different physicochemical properties, but both are used in crops of great importance in Brazilian agriculture. Fomesafen, can have some residual effect in soils, and it can cause injury to sensitive crops in areas where it has been previously used, or even in areas that have been contaminated by drifting during application in some adjacent area. On the other hand, thiamethoxam, used as an insecticide, has also been suggested as a growth-promoter to some cultures. Therefore, the objectives of this study were: i) to evaluate the sorption, dissipation, leaching and residual effect of fomesafen in samples of a dystrophic Red-Yellow Latosol (LVAd) and a distroferric Red Latosol (LVdf) amended with vinasse, sewage sludge and phosphate. ii) to evaluate the dissipation of fomesafen and thiamethoxam and their effect on three freshwater macrophytes in aquatic environments. Both LVAd and LVdf presented moderate sorption of fomesafen. Organic matter and pH played important role in sorption of fomesafen by these Latosols. Sewage sludge addition increased the rate of fomesafen dissipation in both Latosols, whereas phosphate had no effect on dissipation. Fomesafen did not cause injuries (carryover effect) to corn, based on plant dry weight at these experimental conditions. While phosphate and sewage sludge decreased leaching, adding vinasse to the LVAd increased leaching of fomesafen. Concentrations of thiamethoxam in the aquatic environment at all treatment levels decreased rapidly, with half-life values less than 5 days for all treatment concentrations. On the other hand, fomesafen had a slow rate of dissipation during the course of this study. The half-life of fomesafen in the water ranged between 42 and 80 days. As related to macrophyte response, there was no effect of fomesafen and thiamethoxam on *Lemna minor* and *Elodea canadensis*. However, at 35 and 49 days after treatment, there was a small trend towards increased wet and dry mass of the shoot and roots of *M. spicatum*, despite drastic declines in waterborne thiamethoxam concentrations. In contrast to thiamethoxam, wet and dry mass of shoot and roots of *M. spicatum* plants decreased significantly with increasing fomesafen concentration in the water.

Keywords: Dissipation. Leaching. Carryover. Microcosm.

SUMÁRIO

	PRIMEIRA PARTE	10
1	INTRODUÇÃO	10
2	REFERENCIAL TEÓRICO	12
2.1	Dinâmica de pesticidas no ambiente	12
2.1.1	Processo de retenção	14
2.1.2	Degradação de pesticidas	17
2.1.3	Transporte de pesticidas	19
2.2	Herbicida Fomesafen	21
2.3	Inseticida Tiametoxam	22
3	CONSIDERAÇÕES GERAIS	24
	REFERÊNCIAS	26
	SEGUNDA PARTE – ARTIGOS	31
	ARTIGO 1 Sorção, lixiviação, dissipação e efeito residual do herbicida fomesafen em latossolos sob efeito da aplicação de vinhaça, lodo de esgoto e fosfato	31
	ARTIGO 2 Dissipation of fomesafen and thiamethoxam and their effects on macrophytes in aquatic outdoor microcosms	67

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

A utilização de pesticidas, para controle das doenças, pragas e plantas daninhas, tem sido intensificada, como forma de assegurar maior produtividade das culturas, já que estas são responsáveis por cerca de 40% de danos à produção agrícola. Encontram-se registrados, no Brasil, em torno de 1500 produtos comerciais tidos como pesticidas. Em 2009, foram comercializados, aproximadamente, 335 mil toneladas de ingredientes ativos, das quais 61% foram herbicidas, 18% inseticidas e acaricidas, 11% fungicidas e 10% outras classes. O Brasil possui um dos maiores mercados de pesticidas do mundo, em 2008 o segmento faturou US\$ 7,1 bilhões, sofrendo uma diminuição em 2009 para US\$ 6,6 bilhões, recuperando em 2010, com faturamento de US\$ 7,24 bilhões, com previsões, para 2011, de aumento de 5% sobre as vendas de 2010. No entanto, quando se compara o uso de pesticidas com a área de produção, o Brasil ainda possui uma utilização relativamente pequena (US\$ 7,40/tonelada produzida), quando comparada a outros países como os Estados Unidos, França e Japão que gastam US\$ 9,41, US\$22,14 e US\$72,87 por tonelada produzida (SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA AGRÍCOLA - SINDAG, 2011).

Os benefícios da utilização dos pesticidas, no sentido de garantir maiores produções agrícolas a custos menores, são inquestionáveis. Porém, com aumento do uso desses produtos, algumas vezes de forma indiscriminada, aumentaram-se também as preocupações com a contaminação de solos e águas superficiais e subterrâneas, com efeitos danosos sobre os ecossistemas. No solo, as moléculas dos pesticidas podem seguir diferentes rotas, podendo ser retidas pelos coloides minerais e orgânicos do solo, ou permanecer dissolvidas

na solução do solo, onde podem ser absorvidas pelas raízes das plantas e outros organismos vivos. Podem ainda sofrer degradação e lixiviação no perfil do solo, contaminando as águas subsuperficiais e, quando presentes na superfície do solo, suas moléculas podem ser volatilizadas ou transportadas superficialmente, quando dissolvidas na água de enxurrada ou sorvidas em sedimentos de erosão. Esses processos ocorrem simultaneamente e a intensidade de cada um depende de alguns fatores, como as propriedades químicas do pesticida e atributos físicos, químicos e biológicos do solo (LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003).

Os herbicidas e os inseticidas são as classes de pesticidas mais utilizadas na agricultura brasileira. O fomesafen é um herbicida de pós-emergência utilizado em duas culturas de grande importância na agricultura brasileira, (feijão e soja), no entanto, não existem estudos que descrevam seu comportamento em solos brasileiros. O inseticida tiametoxam está registrado no Brasil para uso em diversas culturas, destacando-se o café e a cana-de-açúcar, por se tratar de um composto relativamente novo, introduzido no Brasil em 1999, ainda são poucos os estudos sobre seu comportamento em solos tropicais, especialmente submetidos a diferentes práticas de manejo.

As propriedades físico-químicas do tiametoxam e fomesafen são bem distintas. O fomesafen, ácido fraco com valor de pK_a de 2,7, possui solubilidade em água de 50 mg L^{-1} (a 20°C) e valor de $\log K_{ow}$ variando de acordo com o pH de 2,9 (pH 1) até -1,2 (pH 7) (RODRIGUES; ALMEIDA, 1998). Estudos indicam que o composto apresenta elevada sorção e baixa mobilidade no solo, sendo mais retido nas camadas superficiais (FONTES et al., 2004; GUO et al., 2003). Comparado com outros herbicidas do mesmo grupo (Nitrofeniléter), o fomesafen possui maior tempo de residência no solo, com valor de meia vida em torno de 100 dias (VENCILL, 2002), permanecendo ativo no solo mesmo após o

ciclo de algumas culturas, apresentando efeito residual para as culturas subsequentes (JAKELAITIS et al., 2006; SILVA; FREITAS; ROSA, 2007).

O tiametoxam apresenta alta solubilidade ($4,1 \text{ g L}^{-1}$) e baixa lipofilicidade ($\log K_{ow}=-0,13$), resultando em uma baixa sorção aos colóides do solo e considerável potencial de lixiviação no perfil do solo, variando de médio a alto (BANERJJE et al., 2008; CASTRO et al., 2008; GUPTA; GAJBHIYE; GUPTA, 2008; MAIENFISCH et al., 2001; OLIVEIRA et al., 2009; URZEDO et al., 2006). Além da sua função inseticida, alguns estudos mostraram que o tiametoxam exerce efeito estimulante no desenvolvimento e produção da soja, por meio do tratamento de semente (AVILA; GOMES, 2003; NUNES, 2006; PÁGINA RURAL, 2009).

Uma vez que os pesticidas fomesafen e tiametoxam são utilizados em culturas de grande expressão na agricultura brasileira, aliado ainda à falta de esclarecimento sobre alguns aspectos referentes ao comportamento desses compostos no ambiente, o presente trabalho teve como objetivos: i) avaliar a sorção, dissipação, lixiviação e efeito residual do herbicida fomesafen em Latossolos sob efeito da vinhaça, fosfato e lodo de esgoto; ii) avaliar a dissipação dos pesticidas fomesafen e tiametoxam em ambiente aquático, bem como seu efeito sobre três espécies de plantas aquáticas.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Dinâmica de pesticidas no ambiente

Grande parte das moléculas dos pesticidas utilizados na agricultura atinge o solo, seja por aplicação direta, como ocorre com os herbicidas de pré-emergência, ou indireta, por meio da deposição da planta tratada ou por deriva no momento da aplicação (MORAES; REZENDE, 1998).

No solo, as moléculas do pesticida podem seguir diferentes rotas, podendo ser retidas pelos coloides minerais e orgânicos do solo, tornando-se indisponível, imóvel no perfil do solo e perdendo, em alguns casos, a capacidade de desempenhar a ação para a qual o pesticida foi aplicado, ou ser novamente liberadas à solução do solo, processo conhecido como dessorção (LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003). Uma vez na solução do solo, as moléculas podem ser absorvidas pelas raízes das plantas e outros organismos vivos, sofrer degradação química, biológica ou fotodegradação (superfície do solo); essas moléculas ainda podem ser volatilizadas, lixiviadas com águas das chuvas ou irrigação, ou transportadas superficialmente, quando dissolvidas na água de enxurrada ou sorvidas em sedimentos de erosão (LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003; OLIVEIRA JÚNIOR; REGITANO, 2009). Os pesticidas ainda podem alcançar ambientes aquáticos, seja por meio da aplicação intencional, deriva no momento de sua aplicação, escoamento superficial a partir de áreas onde houve aplicação ou mesmo por meio da lixiviação no perfil do solo, contaminando as águas subsuperficiais (Figura 1).

No ambiente aquático, as moléculas ainda podem sofrer sorção ao material particulado em suspensão ou aos sedimentos, absorção pelos organismos aquáticos, degradação ou volatilização (TOMITA; BEYRUTH, 2002). Esses processos ocorrem simultaneamente e a intensidade de cada um depende de alguns fatores, como as propriedades físico-químicas do pesticida, como solubilidade em água (S_w), pressão de vapor, coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) e constante de ionização ácido/base (K_a ou K_b) e atributos físicos, químicos e biológicos do solo (LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003), além dos fatores relacionados ao ambiente aquático, como temperatura e composição da água (TOMITA; BEYRUTH, 2002).

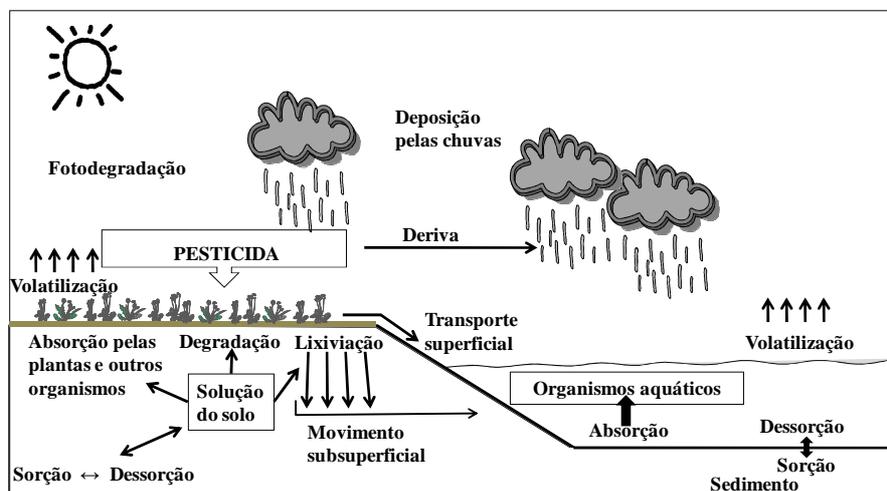


Figura 1 Comportamento de pesticidas no ambiente
 Fonte: Adaptado de Tomita e Beyruth (2002)

2.1.1 Processo de retenção

O processo de retenção (sorção) pode ser compreendido como o conjunto de mecanismos de interação das moléculas de pesticidas com a fase sólida em questão (solo ou sedimento), sem distinção entre os processos de adsorção, absorção, precipitação e partição hidrofóbica (LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003; OLIVEIRA JÚNIOR; REGITANO, 2009). Tanto a sorção quanto a dessorção são de fundamental importância para se determinar a eficiência agrônoma de pesticidas e o potencial de contaminação de outros compartimentos do ecossistema (SPADOTTO; MATALLO; GOMES, 2003).

Além das propriedades físico-químicas do pesticida, as características do solo interferem de forma direta e indireta no comportamento dos pesticidas no mesmo (FILIZOLA et al., 2002). O teor e o tipo de argila, teor e qualidade da matéria orgânica, o pH e a capacidade de troca de cátions de partículas orgânicas e minerais dos solos são atributos que afetam a retenção dos pesticidas no solo.

Dentre estes, a matéria orgânica é o componente isolado mais importante na sorção de pesticidas (DORES; DE-LAMONICA-FREIRE, 1999; SPADOTTO; FILIZOLA; GOMES, 2001), devido à forte afinidade que as moléculas dos compostos têm com a matéria orgânica. Essa afinidade pode, no entanto, ser menor, quando a matéria orgânica apresentar maior densidade de cargas negativas em razão de condições de pH mais elevados. A maior disponibilidade de sítios negativos da matéria orgânica aumenta a solvatação com a água, tornando-a menos disponível para interação hidrofóbica com moléculas de pesticidas, como é o caso do tiametoxam (OLIVEIRA, 2007; URZEDO et al., 2006).

Dentre os métodos utilizados para estudar a sorção de pesticidas pelo solo, destacam-se o método *batch* (ou batelada), método da percolação em coluna de fluxo contínuo ou em condição de não equilíbrio e o método da modelagem em campo (OLIVEIRA JÚNIOR; REGITANO, 2009). Sendo os dois primeiros, por serem de mais fácil execução, mais utilizados.

A sorção de pesticidas em solos é expressa pelo coeficiente de distribuição (K_d) do composto entre as fases sólida e aquosa (Equação 1).

$$K_d = \frac{\text{Concentração do composto sorvido ao solo}}{\text{Concentração do composto na solução de equilíbrio}} \quad (1)$$

Quanto menor o valor de K_d , maior a proporção do pesticida na solução do solo, representando maior disponibilidade para os processos de degradação, lixiviação ou absorção por plantas e outros organismos.

A sorção da maioria dos pesticidas, principalmente os não-iônicos, está estreitamente relacionado com o conteúdo de carbono orgânico do solo (C_{org}), dessa forma convencionou-se normalizar a constante de sorção (K_d) em função

do teor de C orgânico do solo (dag kg^{-1}) ou percentual de matéria orgânica do solo (MOS) (Equações 2 e 3).

$$K_{oc} = \frac{K_d \times 100}{C_{org.}} \quad (2) \quad \text{ou} \quad K_{oc} = \frac{K_d \times 100}{\%MOS/1,72} \quad (3)$$

Quanto maior o valor de K_{oc} da molécula, maior será o valor de K_{ow} , e, portanto, maior será sua lipofilicidade e conseqüente retenção, acarretando menor mobilidade no solo (LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003).

Outra forma de expressar a sorção de pesticidas em solos é por meio de isotermas de sorção. As isotermas representam a relação entre a quantidade de moléculas adsorvidas a partir de soluções de diferentes concentrações e a quantidade remanescente dessas moléculas nas soluções a cada concentração, após determinado período de equilíbrio com o material sólido, em temperatura constante (MORAES; REZENDE, 1998).

Diversos modelos matemáticos têm sido utilizados para relacionar os parâmetros das isotermas de sorção, porém, o mais utilizado no caso de moléculas orgânicas é a equação de Freundlich (Equação 4).

$$S = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

Trata-se de um modelo que melhor tem se adequadado às isotermas de sorção de vários pesticidas (LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003; SOUZA; BOEIRA; GOMES, 2000). Nessa equação, S representa a concentração de equilíbrio do pesticida na fase sólida do solo (mg kg^{-1}), C_e a concentração de equilíbrio do pesticida na solução do solo (mg L^{-1}), K_F a constante de equilíbrio de Freundlich [$(\text{mg kg}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$] e $1/n$ o grau de linearidade da isoterma, sendo $n > 1$ (GREEN; KARICKHOFF, 1990). Em

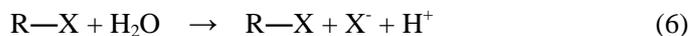
baixas concentrações, o valor de $1/n$ aproxima-se de 1 e a curva aproxima-se da forma linear; nesse caso, o valor de K_F equivale ao de K_d , podendo ser utilizado para comparar a sorção de diferentes pesticidas em diferentes solos (LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003). Dessa forma, a equação de Freundlich pode ser representada como na equação 5.

$$S = K_d C_e \quad (5)$$

2.1.2 Degradação de pesticidas

O processo de degradação ou transformação de um determinado pesticida no solo consiste na alteração da sua estrutura molecular por meio biótico ou abiótico. Os processos abióticos, sem participação dos microrganismos e suas enzimas, são subdivididos em transformações químicas e fotodegradação, enquanto os bióticos, também conhecidos como biodegradação, consistem em processos bioquímicos mediados, direta ou indiretamente, pelos microrganismos. Os processos bióticos são os mais importantes na transformação de pesticidas no solo (LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003; MOREIRA; SIQUEIRA, 2006).

Os dois principais mecanismos de transformação química de pesticidas no solo são a hidrólise e a oxirredução. O primeiro consiste em uma reação de uma molécula com a água, formando uma nova ligação carbono-oxigênio, rompendo uma ligação de carbono na molécula original (Equação 6). A oxirredução depende do potencial redox (mV) do meio; com valores entre 400 e 800 mV, o meio é considerado fortemente oxidante; entre 200 e 400 mV, moderadamente oxidante; entre -50 e 200 mV, moderadamente redutor; e entre -400 e -200 mV, fortemente redutor (LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003).



A fotodegradação ou fotólise das moléculas de um pesticida ocorre quando os mesmos se encontram na superfície do solo ou das folhas de uma planta, sob ação da luz, que desempenha um papel catalisador de reações químicas como a hidrólise, oxidação, redução etc. A extensão da fotodegradação depende de alguns fatores, como o tempo de exposição e intensidade, o comprimento de onda da luz, estado físico do pesticida, pH da solução, entre outros (LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003; OLIVEIRA JÚNIOR; REGITANO, 2009).

A biodegradação pode ser subdividida em cinco processos: catabolismo, em que o pesticida serve como fonte de energia e nutrientes para o crescimento e desenvolvimento dos microrganismos degradadores; cometabolismo, em que o pesticida não é utilizado como fonte de energia para os microrganismos, mas é transformado por reações metabólicas; polimerização ou conjugação, que consiste na combinação de compostos naturais do solo com as moléculas do pesticida ou seu metabólito; acúmulo, que representa a incorporação da molécula original do pesticida ao microrganismo; e efeitos secundários da atividade microbiana, em que a transformação da molécula do pesticida ocorre em consequência de alterações no pH, potencial redox etc. (LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003; RACKE et al., 1997).

Muitos estudos sobre o comportamento de pesticidas no ambiente utilizam o termo dissipação, no lugar de degradação ou transformação, por se tratar de um termo mais abrangente, referindo-se à fração do pesticida que é mineralizada ou permanece no solo em formas que não a original, abrangendo a mineralização, metabolização, formação de resíduo ligado, absorção e transporte. A partir desses estudos pode-se calcular o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$)

do composto, que representa o tempo em que 50% da quantidade total aplicada que encontra-se dissipada no solo (LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003).

Nesse caso, um dado pesticida pode ser classificado quanto a sua persistência no ambiente. A classificação adotada no Brasil (IBAMA) leva em consideração apenas a mineralização do composto a CO_2 . Já na Inglaterra, a classificação adotada foi baseada na dissipação do composto, levando em consideração todas as possíveis vias. De acordo com a classificação inglesa os pesticidas podem ser: não persistentes ($t_{1/2} < 5$ dias), levemente persistentes ($t_{1/2}$ entre 5 e 22 dias), moderadamente persistentes ($t_{1/2}$ entre 22 e 60 dias) e muito persistentes ($t_{1/2} > 60$ dias) (OLIVEIRA JÚNIOR; REGITANO, 2009).

2.1.3 Transporte de pesticidas

O transporte de pesticidas do solo para outros compartimentos do ambiente pode ocorrer por meio do movimento vertical no solo, conhecido como lixiviação, da volatilização ou do transporte superficial. O transporte superficial é o maior responsável pela contaminação dos cursos d'água; nesse transporte, as moléculas podem estar dissolvidas na água da enxurrada ou adsorvidas aos sedimentos em suspensão. Quanto menor o tamanho das partículas ou agregados de sedimentos, maior será a capacidade de transporte, em razão da maior superfície disponível para a sorção das moléculas (PINHO et al., 2004). O processo de volatilização remove parte das moléculas do pesticida da superfície do solo, da planta ou da água para a atmosfera (LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003), podendo, por deposição da poeira ou precipitação, contaminar outros locais, geralmente, distantes do ponto de aplicação (DORES; DE-LAMONICA-FREIRE, 1999). A lixiviação é responsável pela contaminação das águas subterrâneas, sendo a combinação entre mobilidade e

persistência do pesticida, característica fundamental para se prever o potencial de lixiviação do mesmo (SPADOTTO; FILIZOLA; GOMES, 2001).

Existem muitos modelos matemáticos de simulação de percolação de pesticidas no solo e carreamento superficial, que variam em complexidade e quantidade de dados necessários, dependendo do objetivo da avaliação pretendida. Modelos de “screening” requerem menor quantidade de dados e permitem identificar áreas e substâncias que representam problemas potenciais de contaminação de corpos d’água (DORES; DE-LAMONICA-FREIRE, 1999). Um coeficiente muito utilizado na determinação do potencial de lixiviação de pesticidas e que apresenta sérias limitações é o chamado índice de GUS (Groundwater Ubiquity Score), sendo um dos modelos de “screening” mais utilizados atualmente (equação 7) (LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003).

$$\text{GUS} = \log(t_{1/2}) \times [4,0 - \log(K_{oc})] \quad (7)$$

O índice GUS leva em consideração a persistência da molécula no solo (tempo de meia vida) e a força matriz envolvida no impedimento da lixiviação da molécula do pesticida (K_{oc}). As faixas de classificação do composto de acordo com sua tendência de lixiviação são (DORES; DE-LAMONICA-FREIRE, 2001):

GUS < 1,8: não sofre lixiviação

1,8 < GUS < 2,8: faixa de transição

GUS > 2,8: provável lixiviação

Quanto maior for o tempo de meia vida do composto (menor dissipação no solo) e menor for a sorção da molécula aos colóides do solo (menor K_{oc}), maior será o índice GUS, ou seja, maior seu potencial de lixiviação no perfil do solo e, conseqüentemente, de contaminação de água do subsolo ou de nascentes próximas à áreas onde o produto foi aplicado.

2.2 Herbicida Fomesafen

Fomesafen é um herbicida seletivo do grupo Nitrofeniléter, indicado para controle das ervas daninhas de folhas largas nas culturas de soja e feijão, em pós-emergência (Figura 2). Seu mecanismo de ação, assim como de outros herbicidas pertencentes ao mesmo grupo, parece estar relacionado com a inibição da enzima protoporfirinogênio oxidase (PROTOX), que atua na oxidação de protoporfirinogênio à protoporfirina IX (precursores da clorofila) (RODRIGUES; ALMEIDA, 1998).

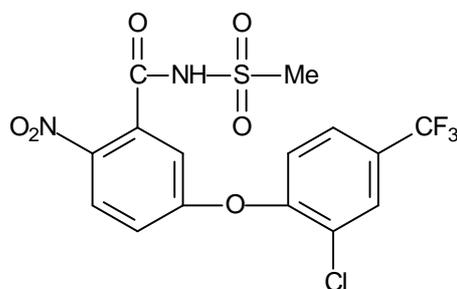


Figura 2 Molécula do fomesafen (Benzamide, 5-[2-chloro-4-(trifluoromethyl)phenoxy]-N-(methylsulfonyl)-2-nitro- (9CI))

O fomesafen é um ácido fraco com valor de pK_a de 2,7 (sal de sódio), possui solubilidade em água considerada alta, para essa classe de produto (50 mg L^{-1} a 20°C), baixa pressão de vapor ($<10^{-4} \text{ Pa}$ a 50°C) e $\log K_{ow}$ variando de acordo com o pH, de 2,9 (pH 1) até -1,2 (pH 7) (OLIVEIRA JÚNIOR; REGITANO, 2009; RODRIGUES; ALMEIDA, 1998). Dentre as propriedades químicas do solo que mais influenciam na sorção e conseqüente mobilidade do composto, destacam-se o pH e o teor de matéria orgânica do solo, sendo o primeiro mais importante, por se tratar de um composto ionizável (GUO et al., 2003; OLIVEIRA JÚNIOR; REGITANO, 2009). Estudos indicam elevada sorção e baixa mobilidade do fomesafen em solos, sendo o composto mais retido nas

camadas superficiais do solo (COBUCCI; SILVA; PRATES, 1997; FONTES et al., 2004; GUO et al., 2003). Comparado com outros herbicidas do grupo químico Nitrofeniléter, o fomesafen é o herbicida que possui maior tempo de residência no solo, com tempo de meia vida em torno de 100 dias, enquanto o oxyfluorfen, lactofen e acifluorfen apresentam tempos de meia vida de 30 a 40, 3 e 14 a 60 dias, respectivamente. No entanto, em condições anaeróbias, o fomesafen é rapidamente degradado, apresentando tempo de meia vida menor que 3 semanas (VENCILL, 2002). Devido a sua elevada sorção, baixa mobilidade e moderada persistência em solos, o fomesafen permanece ativo no solo mesmo após o ciclo da cultura no qual foi utilizado, apresentando efeito residual para as culturas subsequentes (JAKELAITIS et al., 2006; SILVA; FREITAS; ROSA, 2007). A intensidade fitotóxica do herbicida depende da dose aplicada, do intervalo tomado entre a aplicação e o posterior plantio da cultura de rotação, das propriedades físicas, químicas e biológicas dos solos, além da cultura e variedade selecionada para o plantio.

2.3 Inseticida Tiametoxam

O nome químico do tiametoxam pela IUPAC é 3-(2-chloro-thiazol-5-ylmethyl)-5-methyl[1,3,5]oxadiazinan-4-ylidene-Nnitroamine e pela CA é 3-[(2-chloro-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-5-methyl-Nnitro-4H-1,3,5-oxadiazin-4-imine. A estrutura química da sua molécula está apresentada na Figura 3.

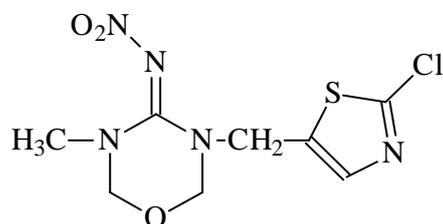


Figura 3 Estrutura química do tiametoxam (C₈ H₁₀ Cl N₅ O₃ S)

O inseticida Tiametoxam, apesar de ter sido sintetizado em 1992, apenas foi introduzido no Brasil em 1999, para uso em várias culturas. É um inseticida sistêmico, capaz de penetrar nas raízes das plantas e de ser translocado até as folhas através do xilema, junto com a corrente transpiratória. Entre 15 e 40% do material aplicado é translocado para a folhagem pouco depois da aplicação (ANTUNES-KENYON; KENNEDY, 2001). Além da ação inseticida, alguns autores indicam o tiametoxam como estimulador do crescimento e produção na soja (AVILA; GOMES, 2003; NUNES, 2006; TAVARES et al., 2007). Em 2008, o Tiametoxam foi lançado no mercado brasileiro como bioativador para cana-de-açúcar, como forma de garantir um maior crescimento da produtividade da cultura em até 12% (PRIMEIRO..., 2008).

O tiametoxam é um pó cristalino, fino e ligeiramente creme à temperatura ambiente, com massa molar de $291,7 \text{ g mol}^{-1}$ e ponto de fusão de $139,1 \text{ }^\circ\text{C}$. O tiametoxam é um sólido que decompõe termicamente, em temperaturas próximas de 147°C . É um composto de elevada solubilidade em água ($4,1 \text{ g L}^{-1}$), com pressão de vapor baixa ($6,6 \times 10^{-9} \text{ Pa}$, a 25°C) e baixa lipofilicidade ($\log K_{ow} = -0,13$) (MAIENFISCH et al., 2001; NOVARTIS, 1998). Esses parâmetros indicam baixa sorção do composto aos colóides do solo e, conseqüentemente, elevado potencial de lixiviação, confirmado por estudos realizados em solos tropicais. Urzedo et al. (2006) observaram baixa sorção do tiametoxam em solos brasileiros, os autores encontraram valores de K_d inferiores a 1 para os solos com teores de matéria orgânica inferiores a 5%. Castro et al. (2008) observaram alto potencial de lixiviação do tiametoxam em colunas de 45 cm de profundidade de um Latossolo e Argissolo, tendo sido lixiviado por volta de 20 e 56% do total aplicado, respectivamente, durante dois anos de experimento e sob condições naturais de precipitação. Alto potencial de lixiviação do tiametoxam também foi constatado por Gupta, Gajbhiye e Gupta (2008) em solo indiano, em condições de laboratório.

3 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Diante da grande importância da utilização de pesticidas na agricultura brasileira, é importante buscar mais informações sobre o comportamento das moléculas dos pesticidas no ambiente, especialmente quando se leva em consideração a grande variabilidade dos cenários em que essas moléculas podem estar inseridas. Diferentes solos, com propriedades físico-químicas distintas, submetidos as mais diversas práticas de manejo, como aplicação de fertilizantes minerais e orgânicos, resultam em diferentes cenários, modificando o comportamento e destino final das moléculas dos pesticidas, atenuando ou acentuando a contaminação de outros compartimentos do ambiente.

O herbicida fomesafen é registrado para utilização em duas importantes culturas na agricultura brasileira, a soja e o feijão. Devido as suas propriedades físico-químicas, o fomesafen apresenta moderada mobilidade e persistência no solo, resultando em um longo tempo de permanência e potencial de causar efeito deletério para cultura de rotação. No entanto, para condições tropicais não existem estudos que mostrem o comportamento do fomesafen em solos, especialmente sob efeito de vinhaça, fosfatagem e de lodo de esgoto. Existem estudos que mostram o efeito residual do fomesafen em culturas de rotação, porém ainda são poucas as informações disponíveis sobre esse efeito em solos submetidos a essas diferentes práticas de manejo.

Devido ao fato do tiametoxam ser altamente tóxico para insetos e pouco nocivo para mamíferos, acredita-se que sua utilização na agricultura no Brasil será longa, embora tenha sido proibido em alguns países da Europa. Porém, devido às suas propriedades físico-químicas, o tiametoxam possui alta mobilidade no solo, resultando em elevado potencial de lixiviação no perfil do solo. Devido a sua larga utilização na agricultura, aliada à sua alta mobilidade no solo, o risco de contaminação de ambientes aquáticos é muito elevado. Existem

muito estudos disponíveis na literatura que mostram o comportamento do tiametoxam em solos, porém não existem estudos sobre o comportamento desse inseticida em ambiente aquático, principalmente em condições naturais.

REFERÊNCIAS

- ANTUNES-KENYON, S. E.; KENNEDY, G. **Thiamethoxam**: a new active ingredient review. Boston: Massachusetts Pesticide Bureau, 2001. 37 p.
- AVILA, C. J.; GOMES, S. A. **Effects of insecticides applied on seeds and in sowing furrows in the presence of the soybean White grub, *Phyllophaga cuyabana***. Brasília: EMBRAPA, 2003. 27 p. (Documentos, 55).
- BANERJEE, K. et al. Sorption of thiamethoxam in three Indian soils. **Journal of Environmental Science and Health Part B**, New York, v. 43, n. 2, p. 151-156, Feb. 2008.
- CASTRO, N. R. A. et al. Lixiviação do inseticida thiamethoxam em macrolisímetros de duas classes de solo. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 32, n. 6, p. 1818-1823, nov./dez. 2008.
- COBUCCI, T.; SILVA, J. B.; PRATES, H. T. Carryover effect of fomesafen, applied on edible bean, on sucessional maize. **Planta Daninha**, Viçosa, MG, v. 15, n. 2, p. 180-189, 1997.
- DORES, E. F. G. C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas: vias de contaminação e dinâmica dos pesticidas no ambiente aquático. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 9, p. 1-18, jan./dez. 1999.
- FILIZOLA, H. et al. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guaíra. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 5, p. 659-667, maio 2002.
- FONTES, J. R. A. et al. Lixiviação de herbicidas no solo aplicados com água de irrigação em plantio direto. **Planta Daninha**, Viçosa, MG, v. 22, n. 4, p. 623-631, 2004.

GREEN, R. E.; KARICKHOFF, S. W. Sorption estimates for modeling. In: CHENG, H. H. (Ed.). **Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, 1990. p. 79-101.

GUO, J. et al. Adsorption, desorption and mobility of fomesafen in Chinese soils. **Water, Air, and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 148, n. 1/4, p. 77-85, Sept. 2003.

GUPTA, S.; GAJBHIYE, V. T.; GUPTA, R. K. Soil dissipation and leaching behavior of a Neonicotinoid Insecticide Thiamethoxam. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 80, n. 5, p. 431-437, May 2008.

JAKELAITIS, A. et al. Atividade residual no solo da mistura comercial dos herbicidas fluazifop-p-butil e fomesafen utilizados no cultivo convencional e direto do feijoeiro. **Planta Daninha**, Viçosa, MG, v. 24, n. 3, p. 533-540, 2006.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J. B. Comportamento de pesticidas em solos: fundamentos. In: CURI, N. et al. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. v. 3, p. 335-400.

MAIENFISCH, P. et al. Chemistry and biology of tiametoxam: a second generation neonicotinoid. **Pest Management Science**, Sussex, v. 57, n. 10, p. 906-913, Oct. 2001.

MORAES, S. L.; REZENDE, M. O. O. Comportamento sortivo dos herbicidas s-triazinas em solo e em ácidos húmicos. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 8, p. 157-170, jan./dez. 1998.

MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e bioquímica do solo**. 2. ed. Lavras: UFLA, 2006. 729 p.

NOVARTIS. **Tiametoxam 250WG**. São Paulo, 1998. 4 p.

NUNES, J. C. Bioativador de plantas. **Revista Seed News**, Pelotas, n. 5, p. 30-31, set./out. 2006.

OLIVEIRA, V. de S. de. **Sorção do inseticida tiametoxam em solos sob efeito de fosfato e vinhaça**. 2007. 48 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

OLIVEIRA, V. de S. de et al. Sorção do inseticida tiametoxam em latossolos sob efeito de fosfato e vinhaça. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1432-1435, nov./dez. 2009.

OLIVEIRA JÚNIOR, R. S.; REGITANO, J. B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo: parte II, aplicações**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 187-248.

PÁGINA RURAL. **Pesquisa confirma efeito de vigor do Tiamexotam nos inseticidas Cruiser, Actara e Verdadeiro**. Disponível em: <http://www.paginarural.com.br/noticias_detalhes.php?id=54551>. Acesso em: 30 maio 2009.

PINHO, A. P. et al. Retenção de atrazina, picloram e caulinita em zona ripária localizada em área de silvicultura. **Engenharia Agrícola**, Viçosa, MG, v. 12, n. 4, p. 260-270, 2004.

PRIMEIRO bioativador de cana-de-açúcar é lançado no mercado brasileiro. Disponível em: <http://www.syngenta.com.br/cs/releases_2008_01.asp?pagina=seeds_release2008>. Acesso em: 9 maio 2008.

RACKE, K. D. et al. Pesticide fate in tropical soils: technical report. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 69, n. 6, p. 1349-1371, Dec. 1997.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**. Londrina: UEL, 1998. 648 p.

SILVA, C. M. M.; FREITAS, S. P.; ROSA, R. C. C. Efeito residual da aplicação de fluazifop-p-butil + fomesafen em solos com plantas-teste. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 37, n. 5, p. 1450-1452, set./out. 2007.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA AGRÍCOLA. **O setor de defensivos agrícolas no Brasil**. Disponível em: <<http://www.sindag.com.br/upload/OSetordeDefensivosagricolasnoBrasil.doc>>. Acesso em: 10 jun. 2011.

SOUZA, M. D.; BOEIRA, R. C.; GOMES, M. A. F. Adsorção e dessorção de diuron em solos tropicais. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 10, p. 113-124, jan./dez. 2000.

SPADOTTO, C. A.; FILIZOLA, H.; GOMES, M. A. F. Avaliação do potencial de lixiviação de pesticidas em latossolo da região de Guaíra, SP. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 11, p. 127-136, jan./dez. 2001.

SPADOTTO, C. A.; MATALLO, M. D.; GOMES, M. A. F. Sorção do herbicida 2,4-D em solos brasileiros. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p. 103-110, jan./dez. 2003.

TAVARES, S. et al. Avaliação dos efeitos fisiológicos de thiamethoxam no tratamento de sementes de soja. **Revista de Agricultura**, Recife, v. 82, n. 1, p. 47-54, 2007.

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

URZEDO, A. P. F. M. et al. Sorção do inseticida tiametoxam em amostras de solos da região de Lavras, MG. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 16, p. 71-80, jan./dez. 2006.

VENCILL, W. K. **Herbicide handbook**. Lawrence: Weed Science Society of America, 2002. 493 p.

SEGUNDA PARTE

ARTIGO 1 SORÇÃO, LIXIVIAÇÃO, DISSIPAÇÃO E EFEITO RESIDUAL DO HERBICIDA FOMESAFEN EM LATOSSOLOS SOB EFEITO DA APLICAÇÃO DE VINHAÇA, LODO DE ESGOTO E FOSFATO

Vitoria de Souza de Oliveira*, José Maria de Lima, Alisson Lucrécio da Costa

Departamento de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras, 37200-000 Lavras - MG, Brasil

Bethânia Leite Mansur

Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, 36570-000 Viçosa - MG, Brasil

Zuy Maria Magriotis

Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, 37200-000 Lavras - MG, Brasil

Normas da Revista Química Nova (versão preliminar).

*e-mail: vitoriasoliveira@ig.com.br

SORPTION, LEACHING, DISSIPATION AND RESIDUAL EFFECT OF FOMESAFEN IN LATOSOLS AS AFFECTED BY VINASSE, SEWAGE SLUDGE AND PHOSPHATE.

There is little information about the behaviour of fomesafen in Brazilian soils, especially under the effect of some soil conditioners such as organic materials. This study evaluated the sorption, desorption, dissipation, leaching and residual effect of fomesafen in samples of a dystrophic Red-Yellow Latosol (LVAd) and a distroferric Red Latosol (LVdf) amended with vinasse, sewage sludge and phosphate. Fomesafen presented moderate sorption on LVAd and LVdf. The pH and organic matter played an important role in the sorption of fomesafen by the Latosols. Although vinasse and phosphate had no effect, sewage sludge increased the rate of dissipation of fomesafen in both Latosols. The fomesafen did not decrease corn dry weight at these experimental conditions.

Key words: herbicide; carryover; half-life; mobility.

INTRODUÇÃO

Quando um herbicida é utilizado na agricultura, grande parte do total aplicado terá como destino final o solo, seja por aplicação direta, no caso dos herbicidas de pré-emergência, ou de forma indireta, por processos de deriva durante sua aplicação, ou pela deposição dos resíduos das plantas daninhas tratadas ao solo, quando o herbicida é de pós-emergência.¹ Uma vez no solo, as moléculas do herbicida estão sujeitas a diferentes rotas, podendo ser retidas pelos coloides minerais e orgânicos do solo, tornando-se indisponível, imóvel no perfil do solo, ou ser novamente liberada à solução do solo, processo conhecido como dessorção. Uma vez na solução do solo, as moléculas podem ser absorvidas pelas raízes das plantas e outros organismos vivos, sofrer degradação química, biológica ou fotodegradação; essas moléculas ainda podem ser volatilizadas, lixiviadas pela água das chuvas ou irrigação, ou transportadas superficialmente, quando dissolvidas na água de enxurrada ou sorvidas em sedimentos de erosão. Esses processos ocorrem simultaneamente e a intensidade de cada um depende de alguns fatores, como as propriedades químicas do herbicida e atributos físicos, químicos e biológicos do solo.^{2,3}

O fomesafen é um herbicida seletivo do grupo do difeniléter, indicado para controle das plantas daninhas de folhas largas nas culturas de soja e feijão, em pós-emergência (Figura 1). Seu mecanismo de ação, assim como de outros herbicidas pertencentes ao mesmo grupo, está relacionado com a inibição da enzima protoporfirinogênio oxidase (PROTOX), que atua na oxidação de protoporfirinogênio à protoporfirina IX (precursores da clorofila).⁴

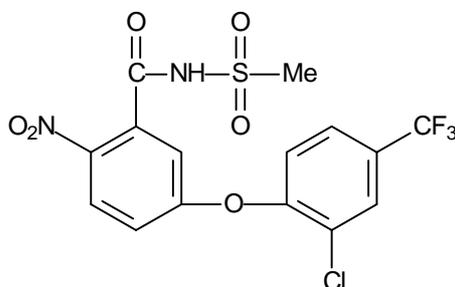


FIGURA 1. Molécula do fomesafen (Benzamide, 5-[2-chloro-4-(trifluoromethyl)phenoxy]-N-(methylsulfonyl)-2-nitro- (9CI)).

O fomesafen é um ácido fraco (sal de sódio) com valor de pK_a de 2,7, possui alta solubilidade em água (50mg L^{-1} a 20°C), baixa pressão de vapor ($<10^{-4}$ Pa a 50°C) e valor de $\log K_{ow}$ variando de acordo com o pH, de 2,9 (pH 1) até -1,2 (pH 7).⁴ Na faixa de pH de solo (4,5 a 6,5) o fomesafen apresentará valor de $\log K_{ow}$ em torno de 2,5 a 1,8. Dentre as propriedades químicas do solo que mais influenciam na sorção e, conseqüentemente, na mobilidade do composto, destacam-se o pH e o teor de matéria orgânica, sendo o primeiro mais importante, por se tratar de um composto ionizável.^{2,5} Quanto à matéria orgânica, estudos indicam elevada sorção e baixa mobilidade do fomesafen em solos com maior teor de matéria orgânica.⁵⁻⁷ Comparado com outros herbicidas da classe difeniléter, o fomesafen é o herbicida que possui maior tempo de residência no solo, com tempo de meia vida em torno de 100 dias, enquanto o oxyfluorfen, lactofen e acifluorfen apresentam tempos de meia vida de 30 a 40 dias, 3 dias e 14 a 60 dias, respectivamente. No entanto, em condições anaeróbias o fomesafen é rapidamente degradado, apresentando tempo de meia vida inferior a 3 semanas.⁸ Seu comportamento em solos tem sido estudado particularmente com foco no seu efeito residual para as culturas subsequentes.^{9,10}

Algumas práticas de manejo da fertilidade do solo são de fundamental importância em solos tropicais, como a adubação fosfatada e a adição de matéria

orgânica. A fosfatagem altera a dispersão de partículas, o balanço de cargas,¹¹ além do conteúdo e a dissolução da matéria orgânica no solo¹² e a liberação de matéria orgânica adsorvida à superfície de partículas minerais do solo.¹³ A adição de vinhaça ao solo modifica, temporariamente, alguns atributos do solo como pH, quantidade de C orgânico e atividade e biomassa microbiana.¹⁴⁻¹⁶ A utilização do lodo de esgoto na agricultura tem como principais benefícios a incorporação de nutrientes e matéria orgânica ao solo.¹⁷

As alterações nos atributos químicos do solo, em razão da fosfatagem e aplicação de vinhaça e lodo de esgoto, podem proporcionar maior dissipação do herbicida fomesafen, devido ao aumento da atividade biológica do solo, diminuindo a sua proporção na solução do solo e, conseqüentemente, propiciando menor lixiviação para as camadas mais profundas e menor efeito residual para culturas subsequentes. Por outro lado, o aumento no conteúdo de moléculas orgânicas de baixo peso molecular pode proporcionar uma maior lixiviação do composto no perfil do solo, já que as moléculas do herbicida podem se juntar a essas moléculas orgânicas altamente móveis no solo.

Diante do exposto, o presente estudo teve como objetivos (1) avaliar a sorção e dessorção do fomesafen em amostras dos horizontes A e B de um Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf); (2) avaliar o efeito da fosfatagem e aplicação de vinhaça e lodo de esgoto na dissipação do herbicida fomesafen em amostras de LVAd e LVdf em condições de laboratório; (3) avaliar o efeito da fosfatagem, vinhaça e lodo de esgoto na atividade residual e lixiviação do fomesafen aplicado na cultura do feijão e subseqüente plantio de milho em um LVAd, sob condições de casa de vegetação.

PARTE EXPERIMENTAL

Caracterização química e física dos solos utilizados

Foram utilizadas amostras de Latossolo Vermelho Amarelo distrófico-LVAd e Latossolo Vermelho distroférico-LVdf, localizados no Câmpus da Universidade Federal de Lavras, em Lavras, MG, sob área de pastagem, coletadas em duas profundidades, 0–20 cm (horizonte A) e 40-60 cm (horizonte B). As amostras foram secas ao ar, destorroadas e passadas em peneira de 2 mm de malha (TFSA), para caracterização química e física e ensaios de sorção e dissipação em laboratório, ou passadas na peneira de 4 mm de malha, para o ensaio do efeito residual e lixiviação em casa de vegetação. Para caracterização física dos solos, foi determinada a granulometria, pelo método da pipeta.¹⁸ Para caracterização química, foram medidos os teores de cátions do complexo sortivo, fósforo disponível, matéria orgânica e óxidos do extrato sulfúrico (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3), segundo a Embrapa.¹⁹ Os resultados das análises físicas e químicas encontram-se nas Tabelas 1-3.

TABELA 1. Caracterização textural em amostras dos horizontes A e B de Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf) da região de Lavras, MG.

Solo	Horizonte	Argila	Silte	Areia
		----- g kg ⁻¹ -----		
LVAd	A	481	157	362
	B	645	185	170
LVdf	A	594	222	184
	B	660	170	170

TABELA 2. Teores de óxidos no extrato sulfúrico e índice de intemperismo (Ki e Kr) das amostras do horizonte B de Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf).

Solo	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO ₃	Ki	Kr
	----- g kg ⁻¹ -----				
LVAd	141	282	95	0,85	0,70
LVdf	157	265	208	1,01	0,67

Ki = 1,7 x %SiO₂ / %Al₂O₃; Kr = SiO₂ / Al₂O₃ + (0,6325 x Fe₂O₃).

TABELA 3. Caracterização química das amostras dos horizontes A e B de Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf).

Solo		pH ¹	P ²	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	SB ³	t ⁴	T ⁵	V ⁶	m ⁷	MO ⁸
	Hz	H ₂ O	mg dm ⁻³			----- cmol _c dm ⁻³ -----					-- % --		g kg ⁻¹
LVAd	A	5,8	3,5	65	2,8	0,4	0,1	3,4	3,5	8,2	41,6	2,3	30
	B	5,2	0,4	6,25	0,4	0,1	0,5	0,5	1,0	4,8	10,6	41	13
LVdf	A	5,7	4,1	84,3	2,0	0,6	0,1	2,7	2,8	6,6	41,1	4,5	26
	B	5,5	0,4	14,5	1,0	0,2	0,1	1,2	1,3	4,5	25,8	7,3	18

¹pH em água: relação (1:2,5); ²P extraído por Mehlich-1; ³SB, soma de bases trocáveis; ⁴t, capacidade de troca catiônica efetiva; ⁵T, capacidade de troca de cátions a pH 7,0; ⁶V, índice de saturação por bases; ⁷m, índice de saturação por alumínio; ⁸MO, matéria orgânica.

Ensaio de sorção do Fomesafen

- Cinética de sorção

A cinética de sorção do fomesafen foi avaliada em amostras da camada superficial (horizonte A) do LVAd e LVdf, medindo-se a concentração do composto em solução aquosa após 0,5; 1; 2; 4; 6; 12 e 24 horas de agitação. Dos 42 tubos de vidro, com 8,5 cm de comprimento, 2,0 cm de diâmetro, volume de 20 mL e tampa rosqueável, metade dos tubos receberam 2 g de LVAd (TFSA) e a outra metade 2 g de LVdf (TFSA); todos os tubos receberam 10 mL de solução aquosa, contendo fomesafen na concentração de 1 mg L^{-1} , preparada em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Os tubos permaneceram em mesa agitadora horizontal de movimento recíproco, sob agitação constante em 120 movimentos por minuto, sendo retiradas três repetições (tubos), de cada solo, em cada um dos tempos especificados. Em seguida, foram centrifugados a 710 g, por 30 minutos, retirando-se uma alíquota de 2 mL da fase aquosa, que foi filtrada em membrana de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ de PTFE, com auxílio de uma seringa de vidro, e armazenada em geladeira para posterior análise em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A concentração do fomesafen presente no solo foi calculada da seguinte maneira:

$$C_s = \frac{(C_o - C_t) \times V}{m}$$

Em que, C_s representa a concentração do fomesafen no solo (mg kg^{-1}); C_o a concentração inicial do fomesafen na fase aquosa (mg L^{-1}); C_t a concentração do fomesafen na fase aquosa após o respectivo tempo de agitação (mg L^{-1}); V o volume total da fase aquosa (L) e m a massa de solo (kg).

- Isotermas de sorção e dessorção

Isotermas de sorção e dessorção do fomesafen em amostras do horizonte A e B do LVAd e LVdf foram determinadas utilizando-se o método em batelada. Em tubos de vidro (descritos no item anterior), foram pesados 2 g de amostra de cada solo (TFSA). Em seguida, foram adicionados 10 mL da solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ contendo fomesafen nas concentrações 0,5; 1,0; 5,0; 10,0 e 15,0 mg L^{-1} . O experimento foi conduzido em triplicata. Os tubos foram agitados durante 4 horas, tempo suficiente para a solução entrar em equilíbrio com o solo; em seguida, foram centrifugados a 710 g, por 30 minutos. Foi retirada uma alíquota de 2 mL da solução aquosa, que foi filtrada em membrana de $0,45 \mu\text{m}$ (PTFE) e armazenada em geladeira para posterior análise em CLAE. A concentração do fomesafen no solo foi calculada da seguinte forma:

$$C_s = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m}$$

Em que, C_s representa a concentração do fomesafen no solo (mg kg^{-1}); C_o a concentração inicial do fomesafen na fase aquosa (mg L^{-1}); C_e a concentração de equilíbrio do fomesafen na fase aquosa (mg L^{-1}); V o volume da fase aquosa (L) e m a massa de solo (kg).

Para o estudo da dessorção, logo após a centrifugação foi retirada a fase aquosa, com auxílio de uma pipeta Pasteur; os tubos foram pesados, para se determinar a solução oclusa e, em seguida, foram adicionados 10 mL da solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, retornando os tubos à mesa agitadora, na qual permaneceram por mais 4 horas. Após esse tempo, os tubos foram centrifugados a 710 g, por 30 minutos, retirando-se 2 mL da solução aquosa, que foram filtrados e armazenados em geladeira para posterior análise em CLAE, como

descrito para sorção. A concentração do fomesafen no solo após a dessorção foi determinada da seguinte forma:

$$C_s = \frac{(C_o - C_e) \times (V + V_{ocluso})}{m}$$

Em que, C_s representa a concentração do fomesafen no solo (mg kg^{-1}); C_o a concentração inicial do fomesafen na fase aquosa (mg L^{-1}); C_e a concentração de equilíbrio do fomesafen na fase aquosa (mg L^{-1}); V o volume adicionado da fase aquosa (L); V_{ocluso} o volume da solução oclusa (L) e m a massa de solo (kg).

A sorção do fomesafen nos solos estudados foi representada a partir do modelo de Freundlich ajustado aos dados obtidos:

$$S = K_F C_e^{1/n}$$

Em que, S representa a concentração de equilíbrio do fomesafen na fase sólida do solo (mg kg^{-1}); C_e a concentração de equilíbrio do pesticida na solução do solo (mg L^{-1}); K_F a constante de equilíbrio de Freundlich [$(\text{mg kg}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$]; e $1/n$ o grau de linearidade da isoterma, sendo $n > 1$.

- Efeito do pH na sorção

Coefficientes de distribuição do fomesafen em amostras do horizonte A do LVAd e LVdf foram determinados em solução tampão a pH 4 e 5. Utilizou-se também o método em batelada. A solução tampão, preparada em ácido cítrico (Sigma) $0,005 \text{ mol L}^{-1}$, teve seu pH aferido para 4 ou 5 por meio da adição de ácido clorídrico concentrado (1 mol L^{-1}). Em cada solução tampão foi adicionado fomesafen em quantidade suficiente para obter uma solução com concentração de fomesafen de 1 mg L^{-1} . Para cada solo e valor de pH da solução

tampão, 4 tubos de vidro receberam 2 g de solo (TFSA) e 10 mL da solução tampão com 1 mg L⁻¹ de fomesafen. Os tubos foram agitados durante 4 horas, centrifugados a 710 g por 30 minutos e uma alíquota de 2 mL da solução aquosa foi filtrada em membrana de 0,45 µm (PTFE) e armazenada em geladeira para posterior análise em CLAE.

Efeito da aplicação de vinhaça, lodo de esgoto e fosfato na dissipação, lixiviação e efeito residual do fomesafen em Latossolos

- Tratamento das amostras de solo

Com base na análise química das amostras do horizonte A do LVAd e LVdf, foram calculadas as doses de fósforo, vinhaça e lodo de esgoto a serem aplicadas. Aplicou-se fósforo com objetivo de se realizar uma fosfatagem corretiva, com dose correspondendo a 220 kg ha⁻¹ de P₂O₅, na forma de superfosfato simples. A vinhaça utilizada foi proveniente do alambique da cachaçaria Bocaina (Lavras - MG) e apresentou teores de C = 2,86; P = 0,13; K = 0,22; Ca = 0,14 e Mg = 0,03 g L⁻¹; Cu = 1,91; Mn = 0,63; Fe = 9,95 e Zn = 1,33 mg L⁻¹ e pH = 3,5, conforme apresentado por Oliveira et al.,²⁰ a dose utilizada foi equivalente à 700 m³ ha⁻¹, calculada como recomendado pela Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais,²¹ onde é levado em consideração a CTC e o teor total de potássio no solo. O lodo de esgoto utilizado foi originário da estação de tratamento de esgotos em Jundiaí, São Paulo, onde são tratados esgotos predominantemente domésticos. Esse material passou por um processo de compostagem, com aproximadamente 100 dias de duração e apresentou teores de N = 22,3; P = 4,0; K = 4,0; Ca = 23,4; Mg = 1,9; S = 6,2; Na = 2,0 e Fe = 11,1 g kg⁻¹; B = 4,3; Cu = 175; Mn = 247 e Zn = 1285 mg kg⁻¹, com relação C/N = 16, conforme análises realizadas por Higashikawa et al..²² A quantidade de lodo de esgoto aplicada foi calculada com objetivo de fornecer 30 kg ha⁻¹ de N, considerando o teor de N do lodo de esgoto (N = 22,3 g kg⁻¹) e taxa

de mineralização de 28% no primeiro ano após aplicação.²³ Para tal foi utilizada a fórmula para o cálculo da necessidade de adubação orgânica para culturas anuais proposta por Silva.²⁴ A dose de lodo utilizada foi de 18600 kg ha⁻¹. O ensaio foi constituído, então, de quatro tratamentos (fósforo, vinhaça, lodo de esgoto e sem tratamento-controle) e dois solos. Na fase de incubação, as amostras, incluindo a testemunha, foram mantidas com umidade correspondente a capacidade de campo durante 5 dias. Após esse período, elas foram secas ao ar e passadas na peneira de 2 mm de malha, para montagem do ensaio de dissipação do fomesafen em laboratório.

- Ensaio de dissipação

Conhecendo-se o grau de umidade das amostras com seus respectivos tratamentos, determinado em estufa a 105°C durante 48 horas, foram adicionados o equivalente a 25 g de solo seco em frascos de vidro âmbar. De cada solo/tratamento foram preparadas 33 subamostras, correspondentes a 3 repetições e 11 datas de amostragem (5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200 e 300 dias após aplicação do composto). Todas as subamostras tiveram sua umidade ajustada a 24% para o LVAd e 28% para o LVdf, correspondentes a 70% da umidade na capacidade de campo (CC) em cada solo. As amostras foram fortificadas com 37 µg de fomesafen, mediante aplicação de 1mL de solução em acetona preparada com o produto comercial Flex[®]; essa dose foi determinada com base na recomendação de campo de 250g ha⁻¹ e levando-se em consideração os primeiros 2 centímetros da superfície das amostras. Os frascos foram cobertos com papel alumínio perfurados, para permitir a aeração, e mantidos em local arejado e protegido da radiação solar. O controle da umidade foi realizado semanalmente, por meio da pesagem individual dos frascos.

Em cada data de amostragem, as subamostras foram transferidas para frascos de vidro de 250 mL com tampa rosqueável, aos quais foram adicionados

100 mL de solução extratora (acetona grau HPLC acidificada com ácido acético 15 mmol L⁻¹). Os frascos foram agitados por 4h e deixados em repouso durante a noite para decantação das partículas de solo. Coletou-se uma alíquota de 60 mL do sobrenadante para posterior concentração em evaporador rotativo, com banho a 40°C. Os resíduos foram dissolvidos em 1 mL da mistura água:metanol (com ácido acético 15mmol L⁻¹) na proporção 40:60 e filtrados em membrana PTFE (0,45µm). Para avaliação da taxa de recuperação do método de extração, foram realizados testes de recuperação do fomesafen em amostras fortificadas com a mesma quantidade de composto aplicada no experimento.

A determinação do tempo de meia-vida foi realizada por meio dos modelos de cinética de reação de 1ª e 2ª ordem. O modelo que melhor se ajustou aos dados foi selecionado para se calcular o tempo de meia-vida. Os modelos de cinética de 1ª e 2ª ordem e a expressão do tempo de meia-vida, $t_{1/2}$, são apresentados na sequência.

Reação de 1ª ordem:

$$C_t = C_o e^{-k_1 t}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

Reação de 2ª ordem:

$$C_t = \frac{C_o}{1 + (C_o k_2 t)}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 C_o}$$

Em que, C_t é a concentração do herbicida no solo no tempo t (mg kg⁻¹); C_o é a concentração inicial do herbicida (mg kg⁻¹); k_1 e k_2 são as constantes de dissipação; e t é o tempo (dias).

- Ensaio de efeito residual e lixiviação

O experimento foi conduzido em casa de vegetação do Departamento de Ciência do Solo da UFLA, sendo as colunas de solo montadas em estrutura de aço inox, com dimensões de 30 x 30 x 30 cm e orifício de coleta de efluente na

base (Figura 2). Amostras do horizonte A, somente do LVAd, foram secas ao ar e passadas em peneira de 4 mm de malha, recebendo tratamento com vinhaça, lodo de esgoto e fosfato seguindo as mesmas recomendações e doses utilizadas no ensaio de dissipação, descritas anteriormente; 17 kg de solo foi transferido para cada compartimento. Uma tela de nylon e uma camada de 2 cm de areia lavada (80% com diâmetro entre 2-1 mm e 20% com diâmetro < 0,5 mm) foram colocados na parte inferior de cada compartimento, onde havia uma inclinação direcionada para o orifício de coleta do efluente.

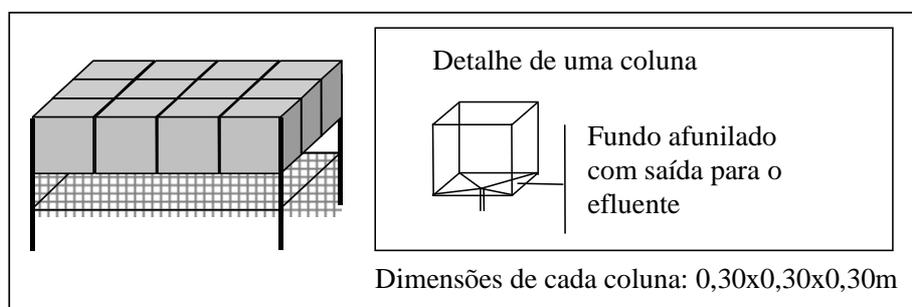


FIGURA 2. Esquema das colunas de lixiviação em aço inox com dispositivo para coleta de efluentes.

Os compartimentos sem tratamento receberam adubação mineral no plantio de 40 kg ha⁻¹ de N, 110 kg ha⁻¹ de P₂O₅ e 50 kg ha⁻¹ de K₂O. Os compartimentos tratados com vinhaça, lodo de esgoto e fosfato receberam adubação complementar de 40 kg ha⁻¹ de N e 110 kg ha⁻¹ de P₂O₅ para o tratamento com vinhaça, 110 kg ha⁻¹ de P₂O₅ e 50 kg ha⁻¹ de K₂O para o lodo de esgoto e 40 kg ha⁻¹ de N e 50 kg ha⁻¹ de K₂O para o tratamento com fosfato; os adubos minerais utilizados foram o sulfato de amônio, superfosfato simples e cloreto de potássio. Um mês após o plantio do milho foi realizada uma adubação

nitrogenada de cobertura em todos os compartimentos, com dose correspondente a 20 kg ha^{-1} de N, na forma de sulfato de amônio.

Todos os lisímetros receberam 7 litros de água, aplicados de forma gradual, antes do início do experimento. Cinco dias após aplicação dos tratamentos, efetuou-se o plantio do feijão, cultivar BRS MG Talismã, tendo sido semeadas 3 sementes por cova e duas covas por lisímetro (compartimento); uma semana após a semeadura, foi realizado o desbaste, deixando apenas uma planta por cova (duas plantas por lisímetro).

Três semanas e meia após o plantio do feijão, uma solução de 100 mL de acetona, contendo 2,25 mg de fomesafen, foi aplicada em metade dos lisímetros. A dose utilizada foi calculada com base na recomendação de campo (250 g ha^{-1}), levando-se em consideração a área superficial do lisímetro. A outra metade dos lisímetros recebeu o mesmo volume de acetona, sem o fomesafen. O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, totalizando 24 parcelas experimentais (lisímetros).

Onze semanas e meia após o plantio do feijão foi realizada a colheita de toda sua parte aérea, sendo realizada a separação das vagens. O material foi seco em estufa com circulação forçada de ar a 65°C , até obtenção da massa constante.

Logo após a colheita do feijão, 60 dias após a aplicação do fomesafen, foi realizada a semeadura do milho, sendo utilizado o híbrido comercial Pioneer 30F53. Cada lisímetro ficou com duas plantas de milho. A adubação realizada para a cultura do milho foi a mesma utilizada para o feijão, sendo complementada com uma adubação nitrogenada de cobertura, com sulfato de amônio, na quarta semana após plantio. A colheita da parte aérea das plantas de milho foi realizada 46 dias após a semeadura, o material foi seco em estufa com circulação forçada de ar a 65°C , até obtenção de massa constante. Todo o material foi moído e armazenado em recipientes plásticos até análise química.

Foram avaliados os teores de: macronutrientes (N, P, K, Ca, Mg, S) e micronutrientes (B, Cu, Fe, Mn e Zn), conforme Malavolta et al.²⁵

O excesso de água que percolou dos lisímetros, durante o ciclo das culturas, foi regularmente verificado, quantificado e armazenado em câmara fria (4 °C) para posterior análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e analisador de carbono da Marca Elementar (modelo Vario TOC Cube), para determinação dos resíduos de fomesafen e carbono orgânico dissolvido em água, respectivamente.

No final do experimento, as colunas de solo foram seccionadas a cada 5 cm de profundidade, as amostras foram coletadas, secas ao ar e passadas em peneira de 2 mm de malha, foram medidos os teores de matéria orgânica e valores de pH, segundo a Embrapa.¹⁹

Condições operacionais do cromatógrafo

Para determinação quantitativa do fomesafen, foi utilizado um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), modelo HP série 1100, operando com detector de ultravioleta, com comprimento de onda de 204 nm. A coluna utilizada foi uma Waters Spherisorb ODS-2, 5 µm, 150x3,2 mm. A fase móvel utilizada foi metanol (15 mmol L⁻¹ ácido acético glacial)/água milli-Q (15 mmol L⁻¹ ácido acético glacial), na proporção 60/40, com fluxo de 0,3 mL min⁻¹ e volume de injeção de 20 µL. Nessas condições, o tempo de retenção do fomesafen ficou em torno de 7,4 minutos. Para as amostras de água percolada proveniente do experimento do efeito residual, a fase móvel utilizada foi acetonitrila (75 µg L⁻¹ ácido trifluoroacético)/água milli-Q (75 µg L⁻¹ ácido trifluoroacético), na proporção 50/50 com gradiente até a proporção 100/0 em 8 minutos de corrida, retornando a proporção inicial aos 15 minutos de corrida; nessas condições o tempo de retenção ficou em torno de 7,90 minutos. A quantificação do fomesafen foi realizada por comparação da área dos picos das

amostras com a curva padrão de calibração. O padrão analítico utilizado foi obtido junto à Syngenta Proteção de Cultivos Ltda., tendo especificação de pureza acima de 99%.

Análises estatísticas

Foram realizadas análises de variância para os valores de massa seca e teor de nutrientes da parte aérea do milho do ensaio de efeito residual e valores de K_d obtidos no ensaio de sorção, sendo realizado um teste de médias (Scott-Knott) a 5% de significância para comparação entre as médias, utilizando o programa Sisvar.²⁶ A regressão linear múltipla foi determinada relacionando os valores de K_d , obtidos para as amostras dos horizontes A e B do LVAd e LVdf, com os valores de pH, matéria orgânica, óxido de ferro e argila das amostras. Testes de homogeneidade de variâncias entre duas populações foram realizados nos dados obtidos no estudo da dissipação do fomesafen.²⁷

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Sorção e dessorção do fomesafen em amostras dos horizontes A e B do LVAd e LVdf

Os solos estudados apresentaram comportamentos semelhantes entre si, com relação à capacidade de sorção do fomesafen e cinética de equilíbrio da reação (Figura 3), chegando ao equilíbrio da reação com tempo de agitação inferior a uma hora. Resultado semelhante foi obtido por Guo et al.⁵, avaliando a cinética de sorção do fomesafen em amostra de um solo da China com teor de argila em torno de 60%. Por motivo de segurança, no tocante a se estabelecer o equilíbrio entre solo e solução, o tempo utilizado nos ensaios de adsorção e de dessorção foi de quatro horas, uma hora a mais do que o tempo de agitação utilizado por Guo et al.⁵

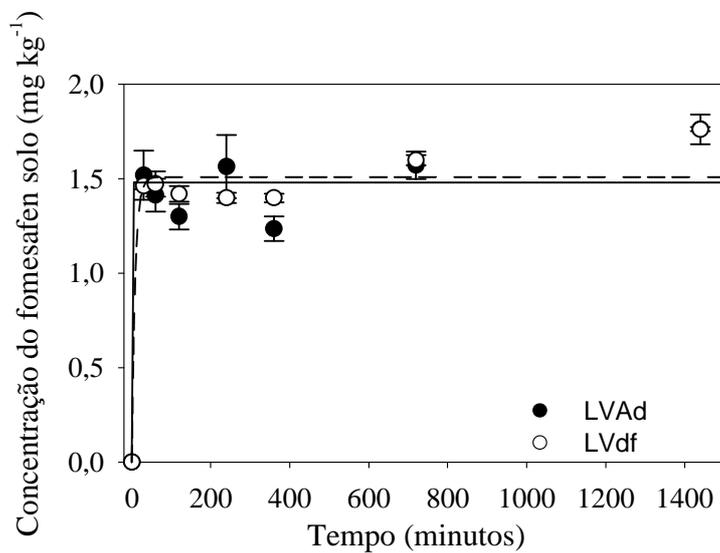


FIGURA 3. Efeito do tempo sobre a sorção do fomesafen em amostras do horizonte A de um Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf).

O modelo de Freundlich se ajustou bem aos dados de sorção e dessorção, com valores de coeficientes de determinação variando entre 0,86 a 0,95 e 0,79 a 0,92, para as isotermas de sorção e dessorção (Figura 4), respectivamente (Tabela 4).

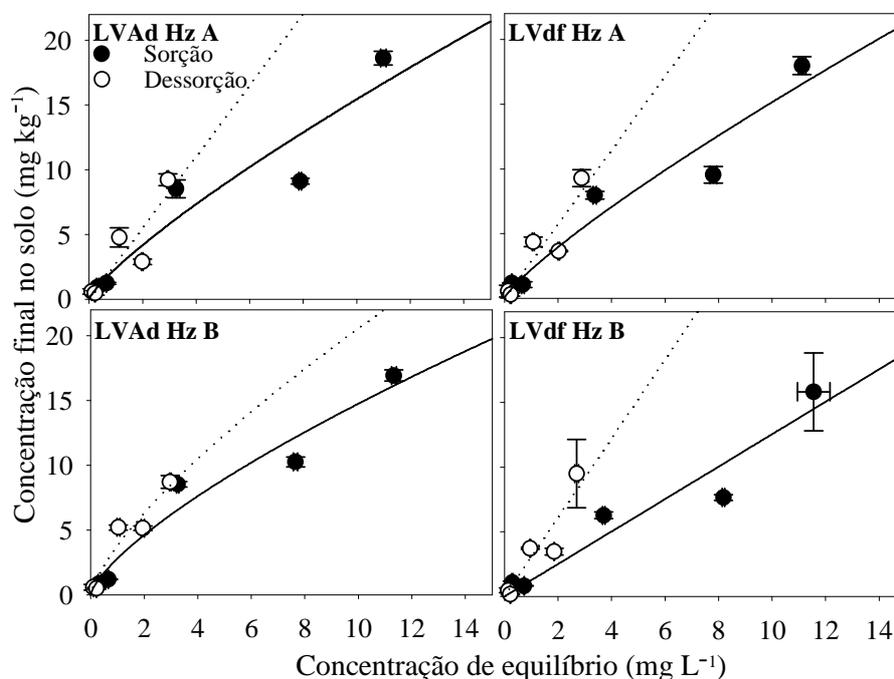


FIGURA 4. Isothermas de sorção e dessorção do fomesafen em amostras do horizonte A e B de um Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd) e Latossolo Vermelho distrófico (LVdf).

TABELA 4. Valores da constante de Freundlich (K_F), coeficiente de linearidade ($1/n$) e coeficiente de determinação (R^2) para a sorção e dessorção de fomesafen em amostras dos horizontes A e B de um Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd) e Latossolo Vermelho distrófico (LVdf).

	Hz	Sorção			Dessorção		
		K_F^*	n	R^2	K_F^*	N	R^2
LVAd	A	$2,39 \pm 1,58$	$1,23 \pm 0,46$	0,89	$2,76 \pm 1,40$	$1,00 \pm 0,54$	0,79
LVAd	B	$2,80 \pm 1,03$	$1,39 \pm 0,32$	0,95	$3,79 \pm 0,71$	$1,36 \pm 0,37$	0,93
LVdf	A	$2,22 \pm 1,20$	$1,20 \pm 0,35$	0,93	$2,86 \pm 1,15$	$1,00 \pm 0,44$	0,86
LVdf	B	$1,25 \pm 0,93$	$1,00 \pm 0,33$	0,92	$3,05 \pm 1,12$	$1,00 \pm 0,43$	0,87

* K_F em $\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$. Valores seguidos do erro padrão.

O fomesafen apresentou uma sorção moderada nas amostras dos horizontes A e B do LVAd e LVdf,²⁸ com valores médios de K_F variando de 1,25 a 2,8. Diferente do comumente observado para sorção de pesticidas não-dissociáveis em amostras de solos, onde ocorre uma maior sorção nos horizontes superficiais em relação aos subsuperficiais, devido ao maior conteúdo de matéria orgânica do primeiro,^{29,30} não houve grande diferença nos valores de K_F da sorção nos horizontes A e B dos solos estudados (Tabela 4). Isso se deve ao fato do fomesafen ser um pesticida dissociável, com dissociação do tipo ácido fraco e valor de pK_a igual a 2,7;² compostos com essas características têm o pH do solo como fator importante no seu comportamento, uma vez que o mesmo determinará a forma iônica que predominará na solução do solo.

A proporção de moléculas do fomesafen na forma aniônica, relativamente maior no horizonte A do LVAd, que apresenta maior valor de pH, pode ter resultado em menor sorção, mesmo a amostra apresentando maior conteúdo de matéria orgânica. Já o LVdf, apresentou valor de K_F na amostra do horizonte B inferior ao encontrado para o horizonte A. Esse comportamento diferenciado é devido a pequena diferença entre os valores de pH das amostras dos horizontes A e B do LVdf. Sendo assim, a proporção de moléculas na forma dissociada e não-dissociada estaria de forma mais equilibrada entre as amostras, nesse caso, a matéria orgânica do solo estaria exercendo maior influência na sorção do composto, resultando em uma maior sorção no horizonte A.

Diversas propriedades do solo interferem no comportamento das moléculas dos pesticidas no solo.² Uma análise de regressão linear múltipla dos valores de K_d do fomesafen em amostras dos horizontes A e B dos solos, determinados para a concentração de 1 mg L⁻¹ da isoterma de sorção, em função dos valores de pH, matéria orgânica (MO), óxido de ferro (OxFe) e teor de argila das amostras foi realizada; nessas condições as variáveis OxFe e teor de argila não influenciaram de forma significativa nos valores de K_d , com $P=0,09$ e

$P=0,12$, respectivamente. A relação de dependência dos valores de K_d com as variáveis MO e pH pode então ser representada pela regressão linear múltipla: $K_d = 38,311 + 0,267MO - 7,532pH$ ($R^2=0,86$). Enquanto a matéria orgânica correlaciona-se de forma positiva, o pH do solo exerce influência inversa, aumentando o valor de K_d com a diminuição do pH. Esse tipo de correlação entre o conteúdo de matéria orgânica e pH do solo com a sorção de pesticida dissociável também foi verificada para o imazaquin em estudo realizado por Regitano et al.,³¹ em amostras de solos altamente intemperizados.

O valor do pH do solo, em comparação com o teor de MO, exerce maior influência na sorção do fomesafen nos solos estudados, corroborando com resultados obtidos por Guo et al.,⁵ que observaram maior sorção do fomesafen nos solos com menores valores de pH, mesmo que tivessem teores de matéria orgânica distintos.

A diminuição de uma unidade no valor de pH promove o incremento de duas vezes na sorção do fomesafen nos solos estudados (Tabela 5). Os solos cultivados, com valores de pH próximos da neutralidade, estão mais propícios à lixiviação do fomesafen, devido a menor sorção do composto. Observando a sorção do fomesafen entre os solos, para um mesmo valor de pH, o LVdf apresentou os menores valores de K_d , refletindo o menor teor de matéria orgânica, 26 e 30 g kg⁻¹ (Tabela 3), para as amostras de LVdf e LVAd, respectivamente.

TABELA 5. Efeito do pH no coeficiente de distribuição (K_d) do fomesafen em amostras do horizonte A de um Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd) e Latossolo Vermelho distrófico (LVdf).

pH	LVAd	LVdf
	----- mL g ⁻¹ -----	
4	2.94 aA	2.27 aB
5	1.31 bA	1.18 bA

Médias seguidas com letras iguais minúsculas na coluna e maiúsculas na linha não diferem estatisticamente pelo teste de Scott-Knott a 5% de significância.

A sorção do fomesafen foi parcialmente reversível para os dois horizontes nos solos estudados, com percentuais de dessorção de $45,6 \pm 11,9$ e $40,0 \pm 7,8\%$ do total sorvido no LVAd e $48,4 \pm 15,1$ e $46,9 \pm 13,6\%$ no LVdf, para as amostras dos horizontes A e B, respectivamente. Porém, as condições de equilíbrio foram distintas nos ensaios de sorção e dessorção. Os valores de K_F da dessorção foram maiores que os valores de K_F da sorção (Tabela 4), principalmente por se tratar de um único ciclo de extração para se determinar a dessorção. Essa diferença indica que a dessorção ocorreu em menor taxa do que a sorção. Esse fenômeno, conhecido como histerese, indica que diferentes forças de interação estão envolvidas nos processos, requerendo mais energia para a molécula sorvida retornar à solução, durante o ensaio de dessorção, do que sair da solução e ir para a fase sólida, durante o ensaio de sorção. Tal fenômeno de histerese tem sido frequentemente observado nos ensaios de sorção e dessorção de pesticidas em solos.^{29,32-34}

Efeito da aplicação de lodo de esgoto e fosfatagem na dissipação do fomesafen em amostras de LVAd e LVdf

Não foi detectado resíduo do fomesafen nas amostras que receberam vinhaça. Este fato pode indicar rápida degradação do produto quando vinhaça foi aplicada às amostras ou a interferência da própria vinhaça na extração do fomesafen. A vinhaça, por ser fonte de energia prontamente disponível para os microrganismos, aumenta a atividade biológica no solo.³⁵ Sendo assim, o tratamento vinhaça não será abordado no estudo da dissipação do fomesafen. Nos demais casos, o método de extração do fomesafen utilizado mostrou-se adequado, com valores de recuperação de 74%, 83% e 70% para o LVAd e de 85%, 92% e 63% para o LVdf, nos tratamentos controle e com adição de fósforo e lodo de esgoto, respectivamente.

Os conjuntos de dados obtidos no estudo da dissipação do fomesafen em amostras do LVAd e LVdf sob efeito da fosfatagem e lodo de esgoto foram comparados, em pares, ao conjunto de dados obtidos nas suas respectivas amostras sem esses tratamentos, de acordo com o teste de homogeneidade de variância proposto por Snedecor & Cochran.²⁷ O conjunto de dados obtidos no estudo da dissipação sob efeito da fosfatagem não diferiu dos dados obtidos para os mesmos solos sem tratamento, ou seja os dados apresentaram variância homogênea ($F=0,05$). Já o tratamento com lodo de esgoto apresentou variância homogênea aos dados da testemunha no LVdf e heterogênea no LVAd, $F=0,05$ e $F<0,01$, respectivamente.

Modelos de cinética com velocidade da reação de 1ª e 2ª ordem foram ajustados aos dados de dissipação sob efeito da aplicação de lodo de esgoto e fosfato; os parâmetros dos modelos, juntamente com seus respectivos coeficientes de determinação (R^2) estão apresentados na Tabela 6. Entre os modelos de primeira ordem e de segunda ordem, aquele cujo ajuste apresentou maior valor de R^2 foi empregado para estimativa dos valores de meia-vida, como descrito na parte experimental.

TABELA 6. Valores dos parâmetros C_0 , k_1 , k_2 e R^2 dos modelos de cinética de 1ª e 2ª ordem ajustados aos dados de dissipação do fomesafen em amostras de LVAd e LVdf sob efeito de lodo de esgoto e fosfato.

	Tratamento	1ª ordem			2ª ordem		
		C_0	k_1	R^2	C_0	k_2	R^2
LVAd	Controle	1,1349±0,115	0,0086±0,003	0,7344	1,3051±0,148	0,0167±0,005	0,7746
	Fósforo	0,9526±0,114	0,0066±0,003	0,5391	1,2308±0,146	0,0226±0,007	0,6997
	Lodo de Esgoto	1,4444±0,089	0,0663±0,008	0,9577	1,5199±0,1061	0,0887±0,013	0,9507
LVdf	Controle	1,2402±0,119	0,0320±0,007	0,8661	1,4223±0,0838	0,0513±0,006	0,9556
	Fósforo	1,2858±0,129	0,0446±0,009	0,8748	1,4632±0,086	0,0702±0,008	0,9604
	Lodo de Esgoto	1,3275±0,152	0,0688±0,015	0,8511	1,4758±0,097	0,1063±0,015	0,9506

Os valores de meia-vida do fomesafen em amostras de LVAd e LVdf foram calculados utilizando-se o modelo com cinética de reação de 2ª ordem, por ter sido esse o que melhor se ajustou aos dados obtidos nos ensaios de dissipação do fomesafen nas amostras de LVAd e LVdf submetidos a adição de fósforo e lodo de esgoto (Figura 5). Os valores de meia-vida do fomesafen, encontrados no presente estudo, em geral, apresentam-se inferiores aos reportados por Rauch et al.³⁶, em estudo sob condições de campo em um solo com alto teor de matéria orgânica (6,2%). Esse resultado pode estar associado às diferentes condições experimentais entre os estudos, em que as condições do presente estudo, com umidade de 70% da CC e temperaturas mais elevadas durante todo o período de condução do ensaio, estariam proporcionando maior atividade biológica, resultando em uma rápida dissipação do composto. De acordo com a classificação de pesticidas adotada na Inglaterra, onde se consideram todas as vias de dissipação do pesticida², o fomesafen está classificado como leve a moderadamente persistente nas condições avaliadas.

O tempo de meia-vida do fomesafen no LVAd sem tratamento, foi cerca de 3 vezes superior ao tempo de meia-vida no LVdf. Em todos os tratamentos, o fomesafen apresentou tempo de meia-vida inferior no LVdf, o que indica presença de populações de microrganismos distintas nas amostras dos dois solos. O lodo de esgoto acelerou a dissipação do composto nos solos estudados, resultando numa diminuição no tempo de meia-vida. Como todo resíduo orgânico, o lodo de esgoto é fonte de carbono e nutrientes para microrganismos e sua adição ao solo promove um aumento da atividade biológica³⁷, resultando em uma maior degradação das moléculas do fomesafen no solo. A adição de fósforo nos solos, da mesma forma que o lodo de esgoto, diminuiu o tempo de permanência do composto nos solos estudados, porém, de forma menos intensa. Por se tratar de um pesticida iônico, o fomesafen apresenta cargas negativas em valores de pH maiores que seu pK_a (2,7)⁴, podendo ser adsorvido as cargas

positivas do solo. O fosfato adicionado ao solo estaria concorrendo por esses sítios positivos de adsorção, resultando em uma menor sorção do composto no solo e, conseqüentemente, maior disponibilidade das moléculas do pesticida na solução do solo, tornando-as mais suscetíveis a sofrer degradação.

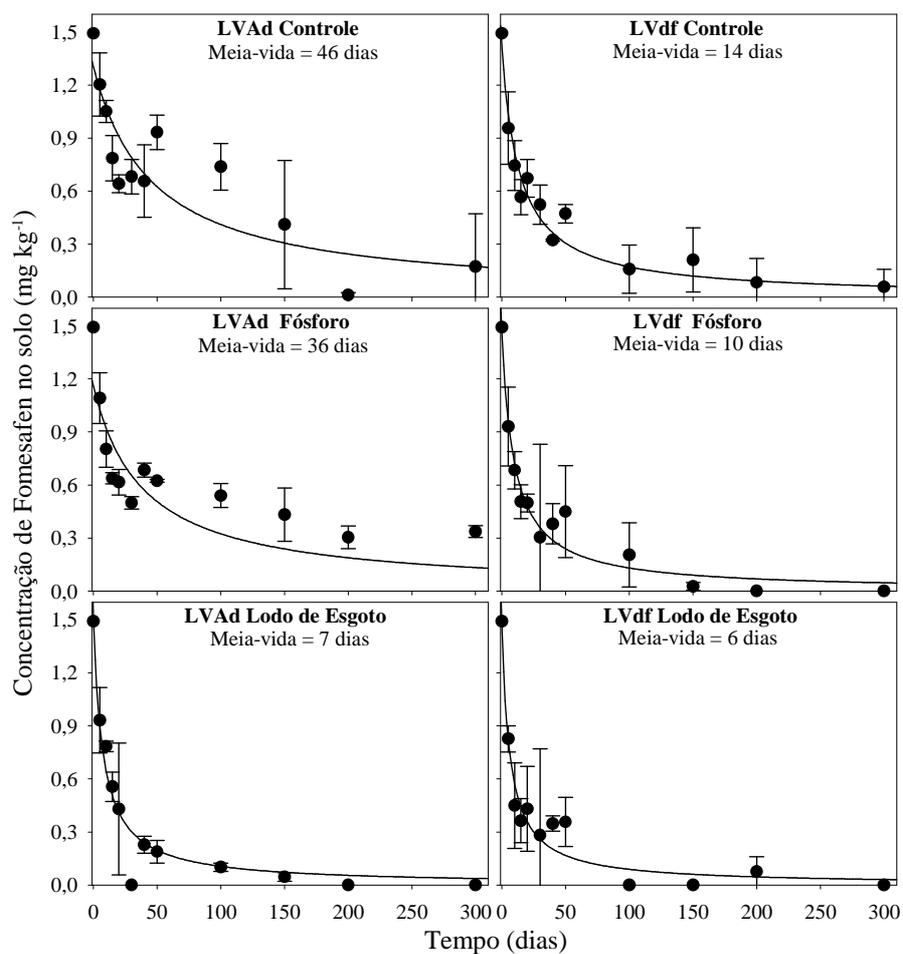


FIGURA 5. Efeito da fosfatagem e aplicação de lodo de esgoto na dissipação do fomesafen em amostras do horizonte A de um Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf).

Lixiviação e efeito residual do fomesafen no milho em um LVAd tratado com vinhaça, lodo de esgoto e fosfatagem

O tratamento com vinhaça proporcionou uma maior produção de massa seca da parte aérea das plantas de milho (híbrido comercial Pioneer 30F53). Devido à elevada dose de vinhaça, que fornecia indiretamente outros nutrientes, as plantas nesse tratamento apresentaram uma produção de massa seca superior aos demais tratamentos. Os tratamentos com lodo de esgoto e fosfato não apresentaram diferença na produção de massa seca, quando comparados ao tratamento controle com adubação mineral (Figuras 6 e 7).

Quanto ao efeito da aplicação de fosfato, vinhaça e lodo de esgoto no efeito residual do fomesafen em plantas de milho (Figuras 5 e 6), os resíduos de fomesafen no solo, 60 dias após sua aplicação, não comprometeram ($P < 0,05$) a produção de massa seca da parte aérea de plantas de milho. No entanto, observa-se uma pequena diminuição na produção de massa seca na presença do fomesafen em todos os tratamentos, com exceção do tratamento com aplicação do lodo de esgoto. A diminuição do efeito negativo do fomesafen, na massa seca da parte aérea do milho, em solo tratado com lodo de esgoto, pode ser explicada pela rápida dissipação do composto observada nos solos tratados com o resíduo, diminuindo seu efeito residual no solo.

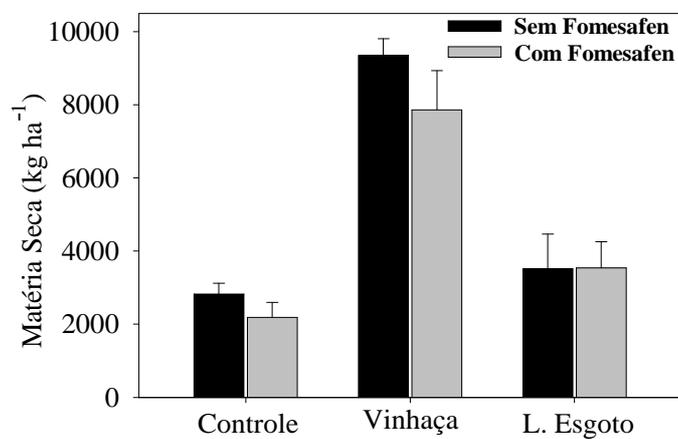


FIGURA 6. Efeito da aplicação de vinhaça, lodo de esgoto e do herbicida fomesafen na produção de matéria seca da parte aérea de plantas de milho (híbrido comercial Pioneer 30F53).

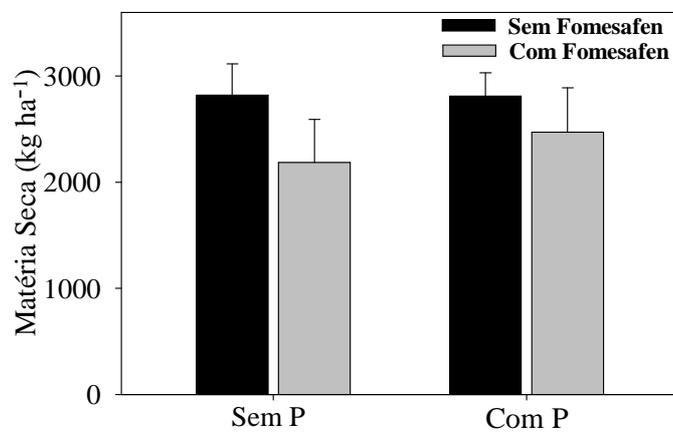


FIGURA 7. Efeito da aplicação de fósforo e do herbicida fomesafen na produção de matéria seca da parte aérea de plantas de milho (híbrido comercial Pioneer 30F53).

Em estudo sobre o efeito residual do fomesafen em 15 variedades de milho, Rauch et al.³⁶ constataram que o resíduo de fomesafen aplicado na maior dose estudada ($0,12 \text{ mg kg}^{-1}$) ocasionou um decréscimo na produção de massa seca da parte aérea das plantas de algumas variedades de milho, mas que em campo, onde as doses encontradas não excedem a $0,025 \text{ mg kg}^{-1}$, as injúrias são mínimas. Cobbuci et al.⁶ também não observaram efeito residual do fomesafen na produção de milho, na dose de campo de 250 g ha^{-1} , 65 dias após sua aplicação.

Os teores de nutrientes presentes nas plantas cultivadas em solo na presença e ausência do fomesafen não diferem estatisticamente, com exceção do tratamento com lodo de esgoto, que apresentou os teores de S, Zn e Cu da parte aérea diminuídos na presença de resíduo do fomesafen no solo.

A partir do momento da aplicação do fomesafen nos compartimentos, o excesso de água percolado através das colunas de solo foi coletado e analisado em CLAE, para quantificação dos possíveis resíduos do produto nos efluentes das colunas. A lixiviação do fomesafen nos solos estudados foi muito pequena durante o período de condução do ensaio, inferior a 5% do total aplicado (Figura 8).

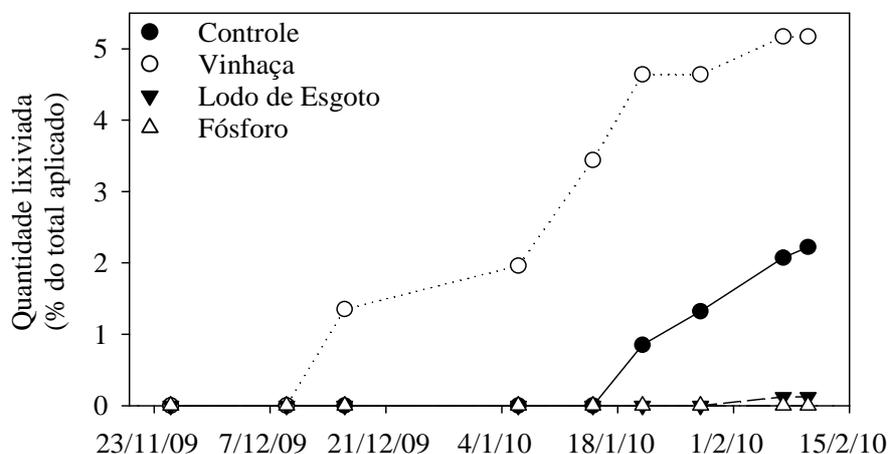


FIGURA 8. Percentual acumulado de fomesafen no efluente de colunas de Latossolo Vermelho Amarelo distrófico cultivado com feijão seguido de milho, sob efeito da aplicação de vinhaça, lodo de esgoto e fosfato.

A aplicação de vinhaça aumentou em duas vezes a lixiviação do fomesafen no LVAd, enquanto a aplicação de lodo de esgoto e fosfatagem diminuiu a lixiviação do composto. O aumento da lixiviação no solo sob efeito da vinhaça pode ser atribuído ao alto conteúdo de carbono solúvel em água presente na vinhaça que, associado à molécula do fomesafen, aumentou sua mobilidade no solo. Na figura 9 estão apresentados os valores acumulados de carbono orgânico (COT) nos efluentes coletados das colunas. Outro fator que também aumentou a lixiviação do fomesafen no solo tratado com vinhaça foi o maior valor de pH encontrado (Tabela 7), principalmente nas camadas de 10-15 e 15-20 cm de profundidade, que favorece a forma aniônica da molécula no solo,² resultando em menor sorção do fomesafen nesse solo.

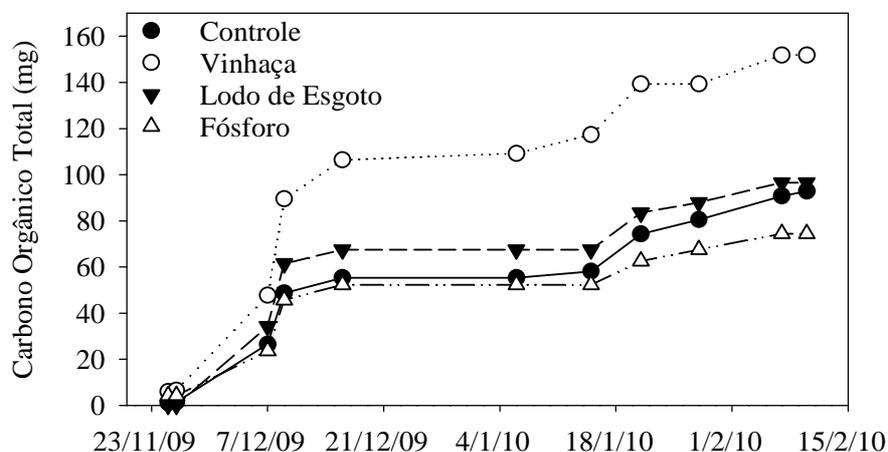


FIGURA 9. Quantidade acumulada de carbono orgânico no efluente de colunas de Latossolo Vermelho Amarelo distrófico cultivado com feijão seguido de milho, sob efeito da aplicação de vinhaça, lodo de esgoto e fosfato.

A aplicação de fosfato e lodo de esgoto diminuiu a lixiviação do fomesafen no LVAd (Figura 8). Os maiores conteúdos de matéria orgânica, apresentados nas amostras tratadas com fosfato e lodo de esgoto (Tabela 7), associados aos valores de pH próximo ao observado na amostra sem tratamento, favorecem a maior sorção do fomesafen, diminuindo seu potencial de lixiviação nesses solos. Aliado à maior sorção, as amostras tratadas com lodo de esgoto, ainda podem ter a mais rápida dissipação do fomesafen (Figura 5) contribuindo para promover a diminuição da lixiviação do composto em solos tratados com lodo de esgoto.

TABELA 7. Valores de pH e matéria orgânica (MO) das amostras de LVAd sob efeito da aplicação de fosfato, vinhaça e lodo de esgoto, nas camadas de 0-5, 5-10, 10-15 e 15-20 cm profundidade, das colunas de solo que receberam fomesafen.

Profundidade	Testemunha		Vinhaça		Fósforo		Lodo de Esgoto	
	pH	MO	pH	MO	pH	MO	pH	MO
0-5	5,2	25	5,3	41	5,1	36	4,9	41
5-10	5,4	26	5,9	56	5,5	37	5,3	37
10-15	5,5	26	6,3	37	5,7	34	5,4	38
15-20	5,5	28	6,2	38	5,7	38	5,4	36

MO matéria orgânica (g kg^{-1}); pH em água: relação (1:2,5).

CONCLUSÕES

O fomesafen apresentou sorção moderada nas amostras do LVAd e LVdf.

O pH da solução e o teor de matéria orgânica do solo foram os principais atributos do solo relacionados com a sorção do fomesafen.

O lodo de esgoto acelerou a dissipação do fomesafen em amostras do horizonte A de um LVAd e LVdf, enquanto a fosfatagem não alterou a cinética de dissipação do composto nos solos estudados.

O fomesafen não apresentou efeito deletério na produção de massa seca da parte aérea do milho na dose de 250 g ha^{-1} , considerando-se o intervalo de 60 dias entre aplicação do pesticida e o plantio do milho adotado neste estudo.

A adição de vinhaça aumentou a lixiviação do fomesafen em LVAd, enquanto o fosfato e lodo de esgoto diminuíram sua lixiviação.

REFERÊNCIAS

1. Moraes, S.L.; Rezende, M.O.O. *Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente*. **1998**, 8, 157.
2. Oliveira Jr.; Regitano, J. B. Em *Química e Mineralogia do Solo – Parte II – Aplicações*; Melo, V. F.; Alleoni, L. R. F., eds.; SBCS: Viçosa, 2009, cap. 15.
3. Lavorenti, A.; Prata, F.; Regitano, J.B. Em *Tópicos em ciência do solo*; Curi, N.; Marques, J. J.; Guilherme, L. R. G.; Lima, J. M.; Lopes, A. S.; Alvarez, V. H., eds., SBCS:Viçosa, 2003, cap. 8.
4. Rodrigues, B. N.; Almeida, F. S.; *Guia de Herbicidas*, Londrina, 1998.
5. Guo, J.; Zhu, G.; Shi, J.; Sun, J. *Water, Air, and Soil Pollution*. **2003**, 148, 77.
6. Cobucci, T.; Silva, J. B.; Prates, H. T. *Planta Daninha*. **1997**, 15, 180.
7. Fontes, J. R. A.; Silva, A. A.; Vieira, R. F.; Ramos, M. M. *Planta Daninha*. **2004**, 22, 623.
8. Vencill, W. K.; *Herbicide Handbook*, Lawrence, KS: Weed Science Society of America. 2002.
9. Jakelaitis, A.; Vivian, R.; Santos, J. B.; Silva, A. A.; Silva, A. F. *Planta Daninha*. **2006**, 24, 533.
10. Silva, C. M. M.; Freitas, S. P.; Rosa, R. C. C. *Ciência Rural*. **2007**, 37, 1450.
11. Lima, J.M.; Anderson, S.J.; Curi, N. *Soil Science Society of America Journal*, **2000**, 64, 892.
12. Myers, R.; Thien, S.J. *Soil Science Society of America Journal*, **1991**, 55, 866.
13. Afif, E.; Barrón, V.; Torrent, J. *Soil Science*, **1995**, 159, 207.
14. Camargo, O.A.; Valadares, J.M. A.; Berton, R. S.; Teófilo Sobrinho, J.; Menk, J.R.F.A. *Alteração de características químicas de um latossolo vermelho-escuro distrófico pela aplicação de vinhaça*. Instituto Agrônômico: Campinas, 1987.
15. Prata, F.; Lavorenti, A.; Regitano, J.B.; Tornisielo, V.L. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, **2000**, 24, 217.
16. Silva, M.A.S.; Griebeler, N.P.; Borges, L.C. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental*, **2007**, 11, 108.
17. Ricci, A. B.; Padovani, V. C. R.; Paula Júnior, D. R. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, **2010**, 34, 543.

18. Day, P.R. Em *Methods of soil analysis*; Black, C. A., ed.; American Society of Agronomy: Madison, 1965, 545-566.
19. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária; *Manual de métodos de análises de solo*, 2ª ed., CNPS: Rio de Janeiro, 1997.
20. Oliveira, V. S., Lima, J. M., Carvalho, R. F., Rigitano, R. L. O. *Química Nova*. **2009**, 32, 1432.
21. Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais; *Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5ª aproximação*. Viçosa, 1999, 359 p.
22. Higashikawa, F. S.; Silva, C. A.; Bettiol, W. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. **2010**, 34, 1743.
23. Chiaradia, J. J. *Tese de Doutorado*, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Brasil, 2005.
24. Silva, C. A. Em *Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais subtropicais*; Santos, G. A.; Silva, L. P.; Canellas, L. P.; Camargo, F. A. O., eds.; Metrópole: Porto Alegre, 2008, cap. 32.
25. Malavolta, E.; Vitti, G. C.; Oliveira, S. A. de. *Avaliação do estado nutricional de plantas*. 2. ed. Potafós: Piracicaba, 1997. 319 p.
26. Ferreira, D. F. *Manual do sistema Sisvar para análises estatísticas*, UFPA: Lavras, 2000.
27. Snedecor, G.W. & Cochran, W.G. *Statistical methods*. 8.ed. Ames, State University Press, 1989.
28. Koskinen, W.C.; Harper, S.S. Em *Pesticides in the soil environment: process, impacts, and modeling*; Cheng, H.H., ed., SSSA: Madison, 1990, 51-78.
29. Urzedo, A. P. F. M.; Rigitano, R. L. O.; Lima, J. M.; Castro, N. R. A. *Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, **2006**, 16, 71.
30. Si, Y.; Takagi, K.; Iwasaki, A.; Zhou, D. *Pest Manag Sci*, **2009**; 65, 956.
31. Rigitano, J.B.; Alleoni, L.R.F.; Tornisiello, V.L. *Scientia Agricola*, **2001**, 58, 801.
32. Felsot, A.; Dahm, P. A. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, **1979**, 27, 557.
33. Ding, G.W.; Novak, J. M.; Herbert, S.; Baoshan, X. *Chemosphere*, **2002**, 48, 897.

34. Barison, R. R. M.; Lavorenti, A.; Regitano, J. B.; Tornisielo, V. L. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, **2005**, 29, 695.

35. Tedesco, M. J.; Selbach, P. A.; Gianello, C.; Camargo, F. A. O. Em *Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais subtropicais*; Santos, G. A.; Silva, L. P.; Canellas, L. P.; Camargo, F. A. O., eds., Metrópole: Porto Alegre, 2008, cap. 9.

36. Rauch, B.J., Bellinder, R.R., Brainard, D.C., Lane, M., Thies, J.E. *Weed Technology*, **2007**, 21, 206.

37. Moreira, F.M.S.; Siqueira, J.O. *Microbiologia e bioquímica do solo*, 2.ed. UFLA: Lavras, 2006.

**ARTIGO 2 DISSIPATION OF FOMESAFEN AND THIAMETHOXAM
AND THEIR EFFECTS ON MACROPHYTES IN AQUATIC OUTDOOR
MICROCOSMS**

Vitória S. Oliveira^a, Mark L. Hanson^b, Keith R. Solomon^c, Ketut (Jim) Bestari^c,
José M. Lima^a

^aDepartment of Soil Science, Federal University of Lavras. Caixa-postal: 3037,
CEP: 37200-000 Lavras, MG, Brazil. vitoriasoliveira@ig.com.br;
jmlima@dcs.ufla.br

^bDepartment of Environment and Geography, University of Manitoba,
Winnipeg, MB, Canada R3T 2N2. hansonm@cc.umanitoba.ca

^cCentre for Toxicology, School of Environmental Sciences, University of
Guelph, Guelph, ON, Canada N1G 2W1. ksolomon@uoguelph.ca;
jbestari@uoguelph.ca

Normas da Revista Environmental Pollution (versão preliminar).

Corresponding author: vitoriasoliveira@ig.com.br

ABSTRACT

Many factors in natural aquatic environments make the distribution, dissipation and effect profiles of pesticides more complicated than what is predicted from simple laboratory water–sediment systems. The aquatic fate of fomesafen and thiamethoxam and their effect on three freshwater macrophytes, *Lemna minor*, *Myriophyllum spicatum* and *Elodea canadensis* were evaluated under semi-natural field conditions using 12000 L outdoor microcosms. Exposure concentrations of 2.5, 12.5 and 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ for fomesafen and 5, 25 and 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ for thiamethoxam, plus controls were monitored. Concentrations of thiamethoxam in the water at all treatment levels declined rapidly. The half-life of this product was less than 5 days for all treatment concentrations. In contrast, fomesafen exhibited a slow decline during the course of this study. The half-life ranged between 42 and 80 days. Laboratory studies were conducted and sorption of fomesafen by the sediment at equilibrium conditions was higher than that of thiamethoxam. After 8 hours of shaking-period, 65.6% and 43.8% of the total amount of pesticide applied was adsorbed, for fomesafen and thiamethoxam, respectively. As it relates to macrophyte responses, there was no discernable effect of fomesafen and thiamethoxam exposure on *L. minor* and *E. canadensis*. *M. spicatum* showed a small trend towards increasing wet and dry mass, by 35 and 49 days after treatment, despite drastic declines in waterborne concentrations. In contrast to thiamethoxam, wet and dry mass of shoot and roots of *M. spicatum* plants decreased significantly with increasing fomesafen concentration in the water. We conclude that thiamethoxam and fomesafen did not pose effect to *L. minor* and *E. canadensis*. Thiamethoxam promoted a little increase in the wet and dry mass of *M. spicatum*, whereas fomesafen posed toxic to *M. spicatum*.

Keywords: Thiamethoxam, Fomesafen, Microcosm, *Myriophyllum spicatum*.

1. Introduction

Pesticides applied to crops or soil in agricultural systems can be lost by volatilization to the atmosphere, leaching to subsoil and groundwater, runoff to surface water systems, plant uptake and spray drift (Flury, 1996; Katagi, 2006). Poorly managed agricultural operations can lead to contamination of surface and groundwaters by pesticides. Gonçalves et al. (2007) detected 22 of the 42 pesticides evaluated in groundwater from vulnerable agricultural areas of Portugal. A total of 45% of the samples exceeded the European Union limit of $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ for a single pesticide and 27% exceed the $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ limit for combined pesticides. Hildebrandt et al. (2008) studied the effect of pesticide application on surface and ground-water quality in three areas of intensive vineyard cultivation on Spain during the period 2000–2001. A total of 88% of the measurements were lower than the $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$, indicating a diffuse low-level contamination. Atrazine and deethylatrazine were the most ubiquitous compounds, and were present in 38% and 37% of the samples, respectively, at levels higher than the $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$.

The fate and behavior of pesticides in the aquatic environment are influenced by several factors including the properties of the compound and sediments, water solutes, and aquatic biota. Many variable factors in natural aquatic environments make the distribution and degradation profiles of a pesticide more complicated than expected from simple laboratory water–sediment systems (Katagi, 2006). Taking these factors into account helps to provide more realistic results to the fate and behavior of pesticides in the environment.

Thiamethoxam ((*EZ*)-3-(2-chloro-1,3-thiazol-5-ylmethyl)-5-methyl-1,3,5-oxadiazinan-4-ylidene(nitro)amine), an insecticide marketed as Actara®, Cruiser® and Platinum®, is used worldwide in diverse cultures, such as cotton, sorghum, wheat, coffee, sugarcane, pear and apple, with a broad spectrum of

action for controlling pests (Antunes-Kenyon & Kennedy, 2001; Elbert et al., 2008). It is highly toxic to insects and less toxic to mammals and fish, with LD₅₀ for rats around 1500 mg kg⁻¹ body weight and LC₅₀>100 mg L⁻¹ for rainbow trout (Antunes-Kenyon & Kennedy, 2001). Due to thiamethoxam's physicochemical properties, such as high water solubility (4.1 g L⁻¹) and low octanol-water partition coefficient (log K_{ow} = -0.13), the compound has a low sorption to soil colloids and, therefore, has a high potential for leaching and contamination of the surface water and groundwater (Maienfisch et al., 2001). This is relevant because in addition to the insecticide action, thiamethoxam is indicated as a growth promoter for plants. Avila & Gomes (2003) found gains in soybean production with application of thiamethoxam (98 g a.i. ha⁻¹) as seed treatment. Tavares et al. (2007) observed favorable effect of thiamethoxam on growth and yield of soybeans plants on the presence of this compound. However, since it can be leached out from soils and reach water resources, to our knowledge, no studies exist describing the fate and effects of thiamethoxam in promoting growth of plants in aquatic systems.

Fomesafen (5-(2-chloro- α,α,α -trifluoro-*p*-tolylloxy)-*N*-mesyl-2-nitrobenzamide) is a post-emergent herbicide used for early control of broadleaf weeds in dry beans, snap beans and soybeans (www.syngenta.ca). The toxicity of fomesafen for mammals is approximately the same as that of thiamethoxam, with LD₅₀ between 1250 and 2000 mg kg⁻¹ in rats. As fomesafen is a weakly acidic herbicide (pK_a=2.7), its mobility in the soil profile depends on the soil pH. At the pH of most agricultural soils (pH≈6), the molecules are predominantly in the anionic form, and might be susceptible to redistribution within the soil profile, leading to contamination of ground and surface water (Guo et al., 2003). Some studies conducted in outdoor microcosms (Gorzerino et al., 2009; Caquet et al., 2005; Jumel et al., 2002) showed that the dissipation of fomesafen is very slow in water and that the levels in sediments were below the

limit of quantification. There are a few studies on the effects of fomesafen in aquatic organisms (Jumel et al., 2002; Caquet et al., 2003; Gorzerino et al., 2009), but no study was found on its herbicidal activity on rooted or floating macrophytes.

As thiamethoxam and fomesafen are widely used in crops worldwide, combined with their chemical characteristics, they might show a considerable leaching potential in the soil profile, leading to contamination of the groundwater. The behavior of thiamethoxam and fomesafen in soils have already been investigated (Guo et al., 2003; Campbell et al., 2005; Karmakar et al., 2006; Rauch et al., 2007; Carbo et al., 2007; Gupta et al., 2008; Banerjee et al., 2008; Weber et al., 2009; Oliveira et al., 2009). However, the behavior of both substances in aquatic environment is still to be understood, especially under natural conditions. Therefore, the main objectives of the present paper were: A) to evaluate the fate of thiamethoxam and fomesafen in aquatic freshwater systems, i.e., microcosms, and B) to characterize the phytotoxicity of fomesafen or the potential of thiametoxam for promoting growth to three common macrophyte species, *Lemna minor*, *Myriophyllum spicatum*, and *Elodea canadensis*, in the microcosms.

We hypothesize that thiamethoxam will dissipate rapidly from the microcosms, and, if there are impacts on macrophytes, it will be an increase in biomass, due to its plant-growth promoting properties. Regarding to fomesafen, we hypothesize that it will be more recalcitrant in the microcosms, with the potential for adverse effects on macrophytes, but that those plants that are growing more rapidly will be more sensitive, as predicted by others (McGregor et al, 2007, 2008).

2. Material and methods

2.1 The microcosms

The study utilized nine outdoor microcosms located at the University of Guelph Microcosm Facility at the Guelph Turfgrass Institute, Ontario, Canada. Each microcosm is approximately 12000 dm³ (1.2 m deep, 3.9 m in diameter). These microcosms are lined with white food-grade polyvinyl chloride and buried such that their tops are at the ground level.

Water supplies for the microcosms originated from an adjacent irrigation pond (62 x 62 x 4 m deep), which is supplied with water from groundwater. Water was let to circulate among the microcosms and irrigation pond for 35 days prior to the treatment with the pesticides. This circulation is done in order to provide a uniform physico-chemical and biological environment (e.g., phytoplankton, microbes, zooplankton) among the testing systems. Before introducing the pesticides, circulation of water was halted, creating independent and isolated experimental units.

To help establishing a natural system, each microcosm received nine plastic trays (approximately 17.5 cm x 32.5 cm x 11.0 cm deep) filled with amended sediment, which consisted of a 1:1:1 mixture of sand, loam and organic matter by volume (Evergreen Sod Farms, Troy, ON, Canada). This sediment was sieved to 6 mm and each tray contained 1553±84 g of dry sediment. To determine the dry weight of the sediment, the trays were transported to the laboratory and one sample of 10 g from each tray was dried at 105°C for 48 h to determine the sediment moisture percent. The total carbon content of the sediment was 14% (2.3% inorganic and 11.7% organic carbon), as determined by combustion in a Leco Carbon Analyzer (LECO SC444, Leco Corporation, St. Joseph, MI, USA). One tray was inserted into each microcosm, one week after starting water circulation. Each microcosm received a tray with a rack containing 18 glass bottles (6 cm diameter, 12.5 cm deep, and 500 mL volume)

with 100 g of sifted and dry sediment per bottle, for chemical analysis of pesticide partitioning into sediments, at discrete intervals. Each microcosm received 15.8 kg of sediment.

2.2. Treatment and sampling regime

Six microcosms were used for treatment at three concentrations of fomesafen and thiamethoxam, individually, and three microcosms were kept as controls. The rates were chosen to be 10%, 50%, and 100% of the typical field rates for each compound, as indicated by the manufacturer's recommendations (www.syngenta.ca), considering the microcosm surface area, in order to represent different risk scenarios, such as a direct overspray or contamination via spray-drift, and also allow for quantification by the analytical approaches. Based on this, the microcosms were individually treated with 2.5, 12.5, or 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ fomesafen or 5, 25, or 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ thiamethoxam.

The appropriate mass of fomesafen (25% w/v active ingredient, commercial formulation Flex 25 SL, Syngenta Crop Protection Inc.) and thiamethoxam (25% w/w active ingredient, commercial formulation Actara 250 WG, Syngenta Crop Protection Inc.) were dissolved into 50 mL of acetone (HPLC grade) just before the treatments. The acetone-pesticide solution was mixed in buckets with 5 L of the water from each microcosm, shaken, and added to the microcosms, while simultaneously agitating with an electric stirrer to promote mixing; the bucket was rinsed with water from microcosm, as done previously (McGregor et al., 2008; Brain et al., 2005). The same volume of acetone was added to the control microcosms and followed the same mixing procedure. Treatment occurred on July 08, 2010.

Samples of water for fomesafen and thiamethoxam analysis were collected using a metal depth-integrated water column sampler (Solomon et al., 1982). A composite sample from randomly selected locations in each microcosm

was collected 1 h, and 1, 4, 7, 14, 28, 41, 56, and 77 d after treatment. A sample from irrigation pond was also collected one day prior to treatment, to make sure that the water at the microcosms was free of fomesafen and thiamethoxam. Water samples were stored at 4°C until analysis (48h storage maximum). Sediment samples were taken at the same times, collecting one bottle with sediment from each microcosm. The sediment samples were partially dried for approximately 5 min by applying aspirator suction in a Buchner funnel, dried overnight in a fumehood, and stored at -20°C until analysis.

2.3. Macrophyte assessment

Responses of macrophytes were assessed as part of the study using three species, the floating monocot *Lemna minor*, the rooted submersed dicot *Myriophyllum spicatum* L. (Haloragaceae), and the rooted submersed monocot *Elodea canadensis* Michx. (Hydrocharitaceae). These species were chosen because of their relevance to assessing the risk that plant protection products pose to aquatic macrophytes (Arts et al., 2010).

The *L. minor* plants used in the experiment were obtained from a culture maintained at the Centre for Toxicology, University of Guelph, Guelph, Canada. A floating tray (300 cm²) with three cells (100 cm² each) was added in each microcosm. Three plants of *L. minor* (3 or 4 fronds) were added in each cell a few minutes after treatment. Assessment was performed 7 days after treatment; all plants of each cell/microcosm were transported to the laboratory in the water from each specific microcosm. In the laboratory, the plants and fronds were counted and wet mass measured. Dry mass was not taken due to small sample sizes.

Responses to pesticides in model macrophytes populations were evaluated for new populations (plants introduced just prior to pesticide treatment) and for populations (*E. canadensis* only) that were allowed to

establish themselves prior to pesticide treatment (e.g., developed roots, and extensive biomass from the initial conditions). The *M. spicatum* used in the field study was harvested from a single untreated on-site control microcosm, originally obtained from a local reservoir (Guelph Correctional Facility, Guelph, ON, Canada). The *E. canadensis* was harvested from the same reservoir.

Apical shoots of *M. spicatum* and *E. canadensis*, without any roots or side shoots, were cut to 5 cm and planted in plastic trays with sifted sediment. A total of nine trays with sifted sediment were allowed to soak for 1 and 27 days in the individual microcosms prior to the planting of the shoots for the established populations and the new population, respectively. Each shoot was planted approximately 3 cm into the sediment. Populations of *M. spicatum* and *E. canadensis* were grown at the same density of approximately 1 plant per each 32 cm². The plants were positioned in 6 rows of 3 plants each, for a total of 18 plants per tray (6 x 3 configuration) as has been done previously (McGregor et al., 2007; 2008). To create the established populations of *E. canadensis*, three trays were added to each microcosm, 27 days prior to treatment (June 11, 2010). Each species was evaluated as 5 cm apical shoots (n=10), to obtain their baseline condition (wet and dry mass) for both established and new populations, at the time of their introduction into the microcosms. The control microcosms (n=3) received three trays with *E. canadensis* for response sampling, and one each for a measurement of biomass determination for the established populations, one day before the treatment. For the new populations, three trays with *E. canadensis* and three trays with *M. spicatum* were added to each microcosm, one day before treatment (July 7, 2010).

One tray with plants of *E. canadensis* from the established population was sampled from each control microcosms, 1 day prior to treatment with fomesafen and thiamethoxam, in order to assess their starting condition. After treatment, plants were sampled at day 21, 35, and 49. At each of these sampling

points, one tray per specie was removed randomly from the microcosm. The plants were transported into the laboratory in water from the irrigation pond and measured for biomass (wet mass/dry mass) of roots and shoots, separately for *M. spicatum* and combined for *E. canadensis*, as described previously (McGregor et al., 2007).

2.4. Analysis of fomesafen and thiamethoxam

2.4.1. Method validation

The analytical standards of fomesafen (98.7%) and thiamethoxam (98.9%) were obtained from Syngenta Crop Protection. The analytical standards of the pesticides (101.3 mg for fomesafen and 101.1 mg for thiamethoxam) were separately dissolved in methanol, and the volume was brought up to 100 mL to obtain stock solutions of $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$. Working solutions were obtained by serial dilution to obtain the following concentrations: 0.25, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0, 25.0, and $50.0 \mu\text{g mL}^{-1}$. All of the standard solutions were kept in amber bottles and stored at 5°C and room temperature for both fomesafen and thiamethoxam. Recovery of method was quantified in 1 L of water sample from control microcosm, in a separatory funnel (2 L), spiked with appropriate amount of the standard solution, to which 0.5 mL of concentrated H_2SO_4 solution was added and partitioned with dichloromethane (100 mL x 3) shaking vigorously for 1 min. The dichloromethane was filtered through Na_2SO_4 and glass wool into a 500 mL boiling flask. Boiling chips were added and the volume of the extract was evaporated below 60°C to dryness, reconstituted with methanol (2 mL) and stored at 5°C until analysis in HPLC. Recoveries of fomesafen and thiamethoxam were determined for three concentrations 2.5, 12.5, and $25.0 \mu\text{g L}^{-1}$. For the low concentration ($2.5 \mu\text{g L}^{-1}$), eight replicates were prepared and seven replicates for each of mid and high concentration. Method detection limits (MDL) were determined by multiplying the standard deviation of 8 replicate

spiked samples by the Student's t-value from statistical tables for 99% confidence level at (n-1) degrees of freedom (Collins, 1996). The Limit of Quantification (LOQ) was determined as used by the Centre for Toxicology / University of Guelph in Guelph, Canada, for method validation (LOQ = 2 x MDL).

2.4.2. Extration of fomesafen and thiamethoxam from the water samples

After allowing the water samples to warm up to the room temperature, 1 L of water was transferred to a separatory funnel (2 L); 0.5 mL of concentrated H₂SO₄ solution and 100 mL of dichloromethane were added to the water sample and the funnel shaken vigorously for 1 min. The dichloromethane was filtered through Na₂SO₄ and glass wool into a 500 mL boiling flask. This extraction process was repeated three times. Boiling chips were added and the volume of the extract was evaporated below 60°C to dryness, reconstituted with methanol (2 mL) and stored at 5 °C until analysis in HPLC. Two recovery replicates of fomesafen and thiamethoxam, in water from the control microcosm, were determined in each sampling time, simultaneously with the water extractions and a blank sample. All measured concentrations of the samples were corrected based on the percent average recovery of the quality control samples prepared for each sampling time.

2.4.3. High-Performance Liquid Chromatography (HPLC)

A Shimadzu CBM 20A liquid chromatograph, equipped with a UV/visible Shimadzu SPD 10A detector, Shimadzu SIL 10A automatic injector, and Shimadzu LC 10AD pump was used for all analyses. For determination of fomesafen, the chromatographic conditions were: Hypersil BDS C18 column (100 mm x 4.6 mm, 3 µm) with a mobile phase of distilled water (0.1% trifluoroacetic acid):acetonitrile, 40:60 (v:v) at 1.2 mL min⁻¹, injection volume of

20 μL and UV detection on 204 nm. Time program was: start at 60% acetonitrile for 5 min, then increased to 75% acetonitrile and held for 1 min to wash column, and then dropped back down to 60% at 6 min to re-equilibrate the column back to the initial condition. The flow rate initially was set to 1.2 mL min^{-1} then increased to 1.8 mL min^{-1} at 5 min to speed up the washing and re-equilibration of the column. The flow rate was re-set to initial conditions of 1.2 mL min^{-1} at 9 min and the run stopped at 10 min. For determination of thiamethoxam, the chromatographic conditions were: Hypersil BDS C18 column (100 mm x 4.6 mm, 3 μm) with a mobile phase of distilled water (0.1% trifluoroacetic acid):acetonitrile, 80:20 (v:v) at 1.2 mL min^{-1} , injection volume of 20 μL and UV detection on 255 nm. Time program was: start at 20% acetonitrile for 5 min. Then increased to 75% acetonitrile and held for 1 min to wash column and then dropped back down to 20% at 6 min to re-equilibrate the column back to initial conditions. The flow rate initially was set to 1.2 mL min^{-1} then increased to 1.8 mL min^{-1} at 5 min to speed up the washing and re-equilibration of the column. The flow rate was re-set to initial conditions of 1.2 mL min^{-1} at 9 min and the run stopped at 10 min.

2.5. Sorption of fomesafen and thiamethoxam in sediment

Portions of 2 g of air-dried sediment was shaken in 50 mL plastic centrifuge tube with pesticide dissolved in 12 mL of the water taken from control microcosm (11.0 $\mu\text{g mL}^{-1}$). Duplicate samples were collected at time intervals of 1, 2, 4 and 8 hr after shaking and centrifuged for 10 min at 3000 rpm. Aliquots of 0.5 mL were collected and put into the HPLC vials, the solution was dried on N-evap and reconstituted with methanol (1 mL). Equilibrium concentrations in the supernatants were determined by HPLC. The amount of pesticide sorbed was calculated from the difference between the initial and the equilibrium solution concentrations. Desorption was measured

immediately after sorption. The supernatant removed after sorption analysis was replaced with 10 mL of water from the control microcosm. The samples were resuspended, shaken for another 1, 2, 4 and 8 hr, centrifuged, and the equilibrium concentration in the supernatant was determined as described above. The sorption of pesticides in the sediments were expressed by the distribution coefficient (K_d) of the compound between the solid and aqueous phases ($K_d =$ pesticide concentration sorbed in the sediment/ pesticide equilibrium concentration in the microcosm water).

2.6. Water chemistry

Measures of temperature (maximum and minimum), dissolved oxygen (DO), pH, alkalinity, hardness, conductivity and chlorophyll-a were taken regularly over the course of this study. For the alkalinity and hardness analyses, water samples were collected on days 1, 7, 14, 28, 56 and 77 as described previously in this paper. The water samples (500 mL aliquots) were stored in plastic bottles at 4°C until analysis which were determined using standard methods and kits by Hach Company, Loveland, CO. Maximum and minimum temperatures were taken with in-situ thermometers, while, pH, chlorophyll-a, conductivity, point temperature and DO were measured daily (Monday through Friday) on an YSI 57 meter (YSI, Yellow Springs, OH, USA). The photosynthetically active radiation was measured twice, before the treatment, and five times after the treatment, by a photon meter (Apogee Instruments Quantum Meter), at 60-cm depth .

2.7. Statistics

To determine the half-life of both pesticides in the water from the microcosms, pseudo-first order kinetics was used:

$$\ln C = \ln C_0 - kt$$

where C equals the concentration of pesticide at time t ; C_0 equals the concentration of pesticide at the beginning of the reaction; k equals the first-order rate constant (slope), and t equals the duration of the reaction. Half-life was expressed as $\ln 2/k$ (Hanson et al., 2002, Morrica et al., 2002).

In order to model any observed responses of *E. canadensis* and *M. spicatum* data, day 0 (prior to treatment) values for wet and dry mass of shoot and roots were subtracted from all later respective time point measurements prior to regression analyses. In this way, only new growth data were modelled. Means and standard deviations were calculated for the new growth measurements of macrophytes from control microcosms. The macrophyte data were then modeled using linear regression techniques performed in SigmaPlot 11.0 (Systat Software Inc., San Jose, California, USA), to evaluate the effect of fomesafen and thiamethoxam on *M. spicatum* and *E. canadensis*. Effective concentrations required to cause a decrease in the endpoint of interest by 10, 25, and 50% (EC_{10} , EC_{25} and EC_{50}) were calculated for *M. spicatum* data for fomesafen, by inverse prediction (Sokal & Rohlf, 1995) using R version 2.12.2. Linear regression was chosen due to the lack of strong responses at the highest test concentrations and lack of replication beyond controls, making more standard logistic models difficult to apply with accuracy and confidence.

Relative growth rates (RGR) were calculated according to McGregor et al. (2008) from wet and dry biomass measures of control plants:

$$RGR = [\ln(W_2) - \ln(W_1)]/t_2 - t_1$$

where W_1 and W_2 are plant weights at times t_1 and t_2 .

The RGRs of *E. canadensis* from established and new population, *E. canadensis* and *M. spicatum* from new population and shoots and roots of *M. spicatum* were compared for days 21, 35, and 49, and among the sampling days, using a ANOVA ($\alpha = 0.05$) in Sisvar (4.6 version), and a Tukey's test for comparisons of the averages when significance was found.

3. Results and discussion

3.1. Method validation

Recoveries of thiamethoxam were 77.4 ± 6.0 , 76.8 ± 3.2 , and $75.2\pm 2.7\%$, and fomesafen were 57.0 ± 12.3 , 67.1 ± 9.6 , and $77.2\pm 7.2\%$, for low, mid, and high concentration, respectively. Low concentration of both products accounted for higher variations of recovery, and between the two compounds, fomesafen showed slightly higher variation. The selectivity of the method was verified comparing the chromatograms from fortified water samples with those from the control samples which were free of thiamethoxam and fomesafen. The samples did not present any peaks at the retention time of the studied pesticides. Typical chromatograms of blank, recovery experiments, and standards are shown in Fig 1. The MDL and LOQ were 0.43 and $0.86 \mu\text{g L}^{-1}$, for thiametoxam, and 0.93 and $1.87 \mu\text{g L}^{-1}$, for fomesafen, respectively. Therefore, thiametoxam could be better estimated in environmentally relevant concentrations in the water.

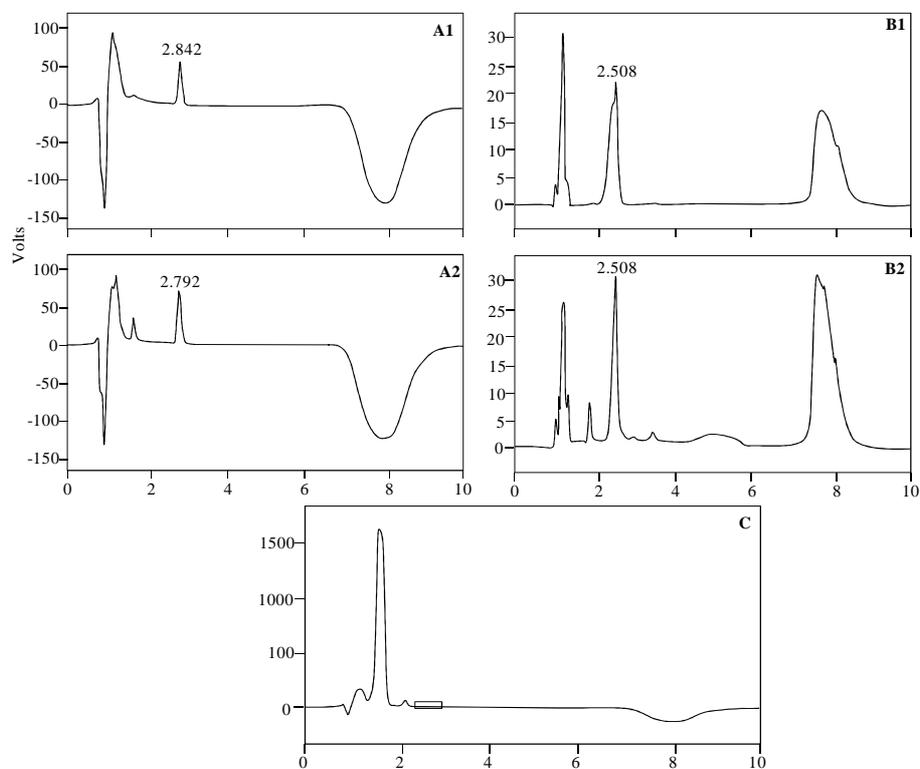


Fig. 1. Typical chromatograms of standards ($5\mu\text{g mL}^{-1}$) and recovery experiments with fomesafen and thiamethoxam at $12.5\mu\text{g L}^{-1}$ spiking level. (A₁) standard fomesafen; (A₂) recovery with fomesafen; (B₁) standard thiamethoxam; (B₂) recovery with thiamethoxam; (C) blank sample.

3.2. Sorption to sediment

Because thiamethoxam is very soluble in water (4.1 g L^{-1} at 25°C), and therefore not lipophilic ($\log K_{ow}=-0.13$) (Maienfisch et al, 2001), it typically has low adsorption in soils (Carbo et al, 2007, Banerjee et al., 2008; Oliveira et al., 2009). The partition coefficient (K_d) between solid sediment and aqueous phases, at equilibrium condition, was lower than 5 mL g^{-1} for shaking times ranging from 1 to 8 hours (Table 1). After an 8 hour-shaking period, 43.8% of

the applied amount was adsorbed and 22.2% of adsorbed amount was desorbed. Due to the interaction of thiamethoxam with the soil organic fraction (Banerjee et al., 2008), higher sorption of thiamethoxam in the sediment sample was expected, due to the high organic carbon content (11.75%) of this sample. The sorption of fomesafen by sediment samples also at equilibrium conditions was higher than that of thiamethoxam. After 8 hours shaking, 65.6% of the applied amount was adsorbed and 18.3% of the adsorbed amount was desorbed. Higher sorption and lower desorption, as compared to thiametoxam, were expected due to the lower water solubility of fomesafen (50 mg L^{-1} , at 25°C) and, consequently, higher $\log K_{ow}$ (2.9 at pH 1).

Table 1. Partition coefficients (K_d) of thiamethoxam and fomesafen in sediment samples as a function of shaking time.

Shaking time (hs)	Thiamethoxam (mL g^{-1})		(Fomesafen mL g^{-1})	
	Sorption	Desorption	Sorption	Desorption
1	3.34	5.78	9.20	13.59
2	4.21	7.79	7.18	13.27
4	4.22	6.85	9.52	11.32
8	4.65	9.15	11.44	16.61

3.3. Dissipation

Concentrations of thiamethoxam in the microcosms, at all three initial levels, declined rapidly over the course of the experiment (Fig. 2). By 14 days after application, the concentrations were about 3, 10 and 4% of the initial amount, for low, mid, and high levels of thiametoxam, respectively. Thus, the water sampling and chemical analysis were suspended. Part of the thiamethoxam that was dissipated into the water may have been adsorbed by the sediment. The respective half-lives were 2.8, 4.3, and 3.0 days, with correlation coefficients of

0.90, 0.98, and 0.96 for the 5, 25, and 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ treatments, respectively (Table 2).

The low values of half-life found for thiamethoxam in this aquatic environment, is due to the fact of the thiamethoxam is hydrolyzed more quickly at pH higher than 8 (Liqing et al., 2006); in this experiment, all microcosms showed average pH around 9, after treatment, what might have contributed for the rapid dissipation of the compound in water. Liqing et al. (2006), in study of the hydrolysis of thiamethoxam, noticed that the insecticide showed a half-life value equal to 4.55 days, determined by first order kinetics, in deionized water at pH=9, which is close to the values found in this study (Table 2).

The half-life values for thiamethoxam found in the present study were lower than the value reported by Liqing et al. (2006) under laboratory conditions. This is likely due to the fact that this experiment was done outside, under natural condition of sunlight and the UV radiation, which induces degradation of thiamethoxam (Urzedo et al., 2007). In some cases, the degradation of pesticides has been reported to be more rapid under conditions of artificial than natural sunlight (Romero et al., 1994), although this behavior might vary with the light conditions (e.g. light intensity/irradiance), which depends on the latitude, season of year, and time of day. On the other hand, Weber et al. (2009) reported that the fenitrothion showed similar degradation in purified water under artificial and natural sunlight conditions, although the authors have reported that the half-life values found were smaller than many other values reported for natural waters, such as in lakes and rivers. They assigned this difference to the fact that natural waters have suspended particles and a variety of dissolved constituents that can attenuate incident light and quench electronically-excited molecules, thereby reducing the rate of reactions mediated through indirect photochemical processes.

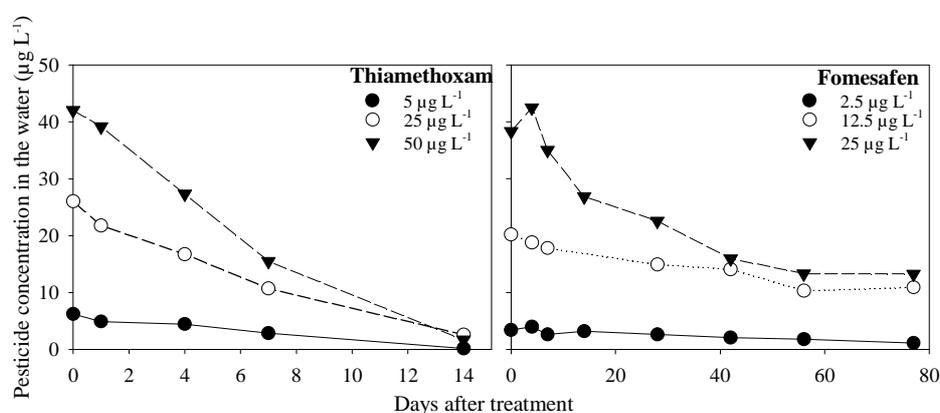


Fig. 2. Dissipation of thiamethoxam and fomesafen applied in three different concentrations in aquatic environment, outdoor microcosms: low conc. at 10% of field rate, mid conc. at 50% of field rate and high conc. 100% of field rate.

Table 2. Dissipation rate constants, half-life values, and coefficient of determination by pseudo first-order kinetics on water ponds treated with thiamethoxam and fomesafen.

Chemical	Concentration ($\mu\text{g L}^{-1}$)	k	R ²	Half-life
Thiamethoxam	5	0.247	0.898	2.806
	25	0.162	0.979	4.279
	50	0.231	0.955	3.001
Fomesafen	2.5	0.014	0.908	49.511
	12.5	0.009	0.917	80.412
	25	0.016	0.909	42.524

In contrast to thiamethoxam, concentrations of fomesafen declined slowly during the course of the study (Fig. 2). By the end of the experiment, 77 days after treatment, concentrations of fomesafen in water were 34%, 56%, and 36% at low-, mid-, and high-level treatments, respectively. We did not use the 14 day endpoint in the graph and half-life calculation for mid concentration because the authors considered this endpoint as an outlier, by the fact that this

endpoint was outside the general behavior of fomesafen, and modified dramatically the half-life value for this fomesafen concentration.

Fomesafen is known as an acidic herbicide, with a pK_a value of 2.7; at low pH, most of the weakly acidic herbicides are present in the molecular rather than the anionic form (Koskinen & Harper, 1990). In the anionic form, fomesafen is hardly adsorbed by sediments, thus, with the high pH values in the microcosms (between 8.5 and 11) during the course of the experiment, this compound was likely to be more present in the water column than adsorbed to the sediment. Gorzerino et al. (2009) investigated the fate of fomesafen in aquatic indoor microcosms and reported that concentrations of fomesafen in sediment were below the limit of quantification. The half-life of fomesafen in water varied between 42.5 and 80.4 days, with correlation coefficients of the pseudo first-order kinetics around 0.91-0.92 (Table 2). Our results are similar to what was observed by Gorzerino et al. (2009) in aquatic indoor microcosms, with fomesafen half-lives of 32.4 and 66 days, at initial concentrations of 44.4 and 222.2 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively.

3.4. Water chemistry

Temperature, DO, pH, Chlorophyll, alkalinity, hardness and photosynthetically active radiation data of the microcosms over the course of the studies are provided in Table 3. The presented results represent the mean of all measurements taken for each specified parameter at a given fomesafen and thiamethoxam concentration, averaged over all the sampling times. Both pesticides, at all three concentrations, had no significant effect on general physicochemical characteristics of the water. This is consistent with the observations of Caquet et al. (2005) who did not detect any changes on physicochemical characteristics of the water in ponds that were treated with fomesafen alone and in combination with a formulant. However, significant

increases in dissolved oxygen and pH in all post-treatment microcosms, compared to the pre-treatment microcosms, were noticed; it is likely a result of increased temperatures during the summer study period, as observed in simultaneous systems (Baxter et al., 2011).

3.5. Fomesafen and thiamethoxam concentrations

The time-weighted average (TWA) concentrations for each of the individual pesticides, thiamethoxam and fomesafen, at each of the specified nominal concentration levels (shown in section 2.2) were calculated for 21-, 35-, and 49-day exposure periods (Table 4). The TWA for thiamethoxam was calculated only for the initial 21-day exposure, since no quantification (below the limit of quantification) of this compound on the other dates was allowed. For this reason, all the thiamethoxam statistical analyses for the macrophyte study were done with the nominal concentrations. However, for the fomesafen statistical analyses in the macrophyte study we chose to use the TWA concentrations, to make it more closely to the reality.

Table 3. Chemical and physical parameters of the microcosms averaged over the 56-day thiamethoxam study and 77-day fomesafen study plus pretreatment measurements.^a

	Minimum Temperature(°C)		Maximum temperature(°C)		DO ^b (mg L ⁻¹)		pH		Chlorophyll (µg L ⁻¹)		Alkalinity (mg L ⁻¹)	Hardness (mg L ⁻¹)	PAR ^c (µmol m ⁻² s ⁻¹)
	Pre-	Post-	Pre-	Post-	Pre-	Post-	Pre-	Post-	Pre-	Post-			
Control	21±2	23±2	25±2	26±2	8.6±0.9	12.8±1.3	8.2±0.2	9.6±0.5	2.7±0.9	2.5±1.9	90±36	243±30	1176±90
Fomesafen (µg L⁻¹)													
2.5	20±2	22±2	24±2	25±2	8.2±0.9	12.9±1.2	8.1±0.1	9.6±0.6	2.9±0.7	1.8±0.7	95±43	244±42	1221±95
12.5	21±2	22±2	25±2	26±2	8.4±0.9	12.5±1.2	8.1±0.1	9.3±0.5	1.8±0.7	2.1±1.2	101±34	251±41	1243±113
25	22±2	23±2	26±2	27±2	8.5±1.9	12.5±0.9	8.1±0.1	9.4±0.5	2.7±1.1	3.1±2.6	93±27	242±31	1179±76
Thiamethoxam (µg L⁻¹)													
5	20±2	21±2	25±2	26±2	8.3±0.8	13.4±1.4	8.1±0.1	9.6±0.6	2.3±0.7	2.6±1.6	98±41	244±43	1229±129
25	20±2	22±2	24±2	25±2	8.3±0.7	12.5±1.2	8.1±0.1	9.5±0.6	2.8±0.8	2.7±0.7	98±36	249±38	1214±118
50	21±2	22±2	24±2	26±2	8.5±0.9	12.9±1.1	8.1±0.1	9.6±0.5	2.4±0.7	2.0±1.6	98±45	247±39	1271±70

The number of pre- and post- treatment data for temperature, DO and pH were: n=48 and n=126 for control; n=16 and n=45 for thiamethoxam study; n=16 and n=47 for fomesafen study. The data number for Alkalinity and Hardness were: n=18 for control; n=5 for thiamethoxam study; and n=6 for fomesafen study. And PAR data were: n=21 for control and n=7 for thiamethoxam and fomesafen study.

^aThe values presented are the means ± standard deviations of measurements taken for all measurement event at each exposure concentration over the 56 day and 77 day period, for thiamethoxam and fomesafen study, respectively.

^bDO, dissolved oxygen. Measured as mg l⁻¹ of CaCO₃.

^cPAR, photosynthetically active radiation.

Table 4. Nominal and measured initial concentration and the time-weighted averages (TWA) for fomesafen and thiamethoxam concentration in the microcosms.

Fomesafen ($\mu\text{g L}^{-1}$)				
Nominal	Measured*	TWA		
		21 days	35 days	49 days
Control	nd	nd	nd	nd
2.5	3.24	3.05	2.82	2.58
12.5	13.26	14.24	14.27	14.04
25	36.73	31.15	27.34	23.90
Thiamethoxam ($\mu\text{g L}^{-1}$)				
Nominal	Measured*	TWA		
		21 days	35 days	49 days
Control	nd	nd	nd	nd
5	6.25	2.02	-	-
25	26.03	8.94	-	-
50	42.05	13.17	-	-

*Measured concentration: 1 h after application of pesticides.

3.5. Macrophyte responses

The different concentrations of fomesafen and thiamethoxam in the water had no significant effect on wet mass, number of plants and fronds of *L. minor*. No effect of fomesafen on the growth of *L. minor* was also noticed by Gorzerino et al. (2009) who studied the effect of fomesafen, alone or in combination with an adjuvant, on plants of *L. minor* in aquatic indoor microcosms. Still, our plants exhibited a poor growth in the microcosms, likely due to the lack of an eutrophic conditions, which is adequate to *L. minor* strong growth, and hence, allowing a measurable response.

Linear regression analyses were conducted at all the sampling times, for growth *Elodea canadensis* and *Myriophyllum spicatum* and both new population and established population. The linear regression analysis for *E. canadensis* showed no significant effect of the thiamethoxam and fomesafen concentration

on the biomass of both the new and established populations (Fig 3-6). The correlation coefficients for the linear regression equations were smaller than 0.66, and the p-value larger than 0.19, showing no significant effect of concentration of both compounds in the wet and dry biomass growth of *E. canadensis* in aquatic environment of outdoor microcosms.

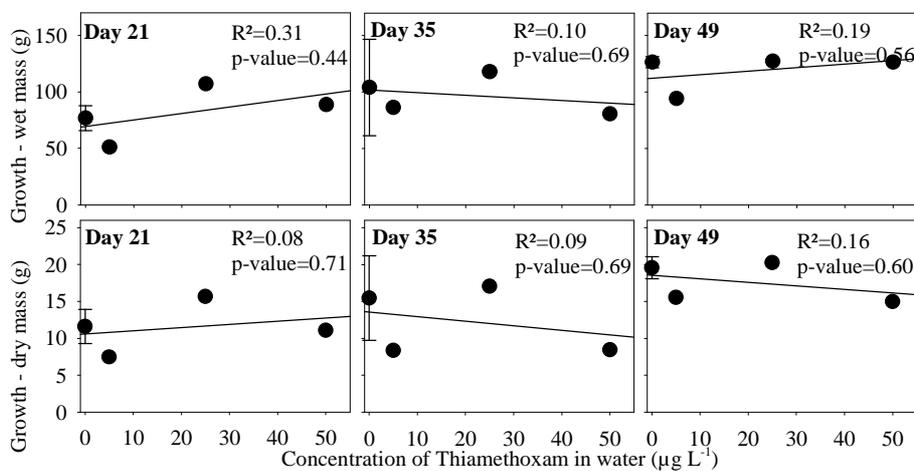


Fig. 3. Effect of thiamethoxam concentration on growth of established populations of *Elodea canadensis* exposed for 21, 35 and 49 days in outdoor microcosms. Error bars represent the standard deviation of three replicates.

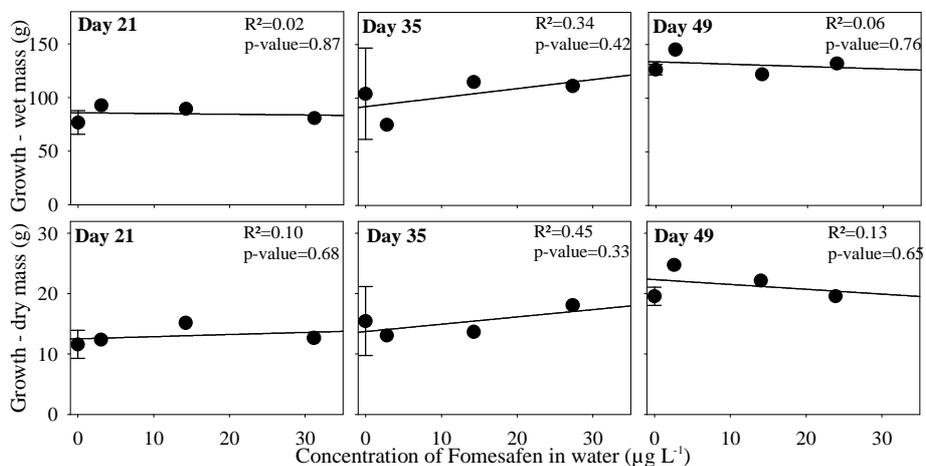


Fig. 4. Effect of fomesafen concentration on growth of established population of *Elodea canadensis* exposed for 21, 35 and 49 days in outdoor microcosms. Error bars represent the standard deviation of three replicates.

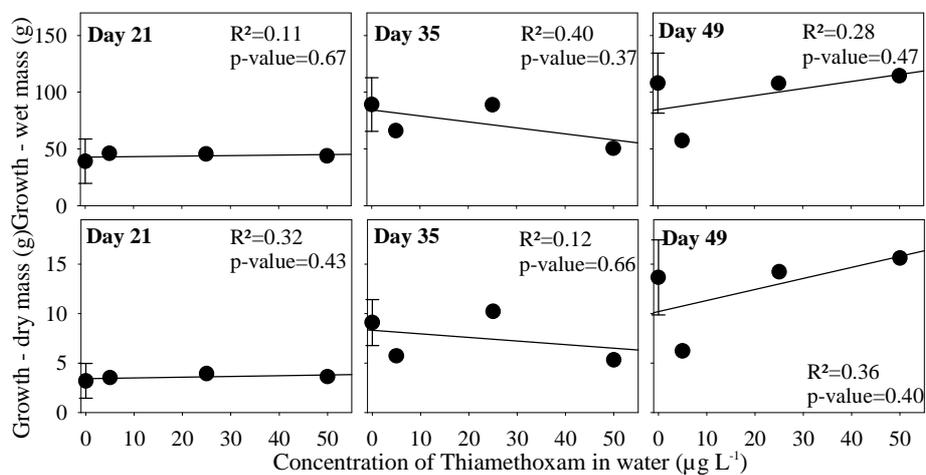


Fig. 5. Effect of thiamethoxam concentration on growth of new populations of *Elodea canadensis* exposed for 21, 35 and 49 days in outdoor microcosms. Error bars represent the standard deviation of three replicates.

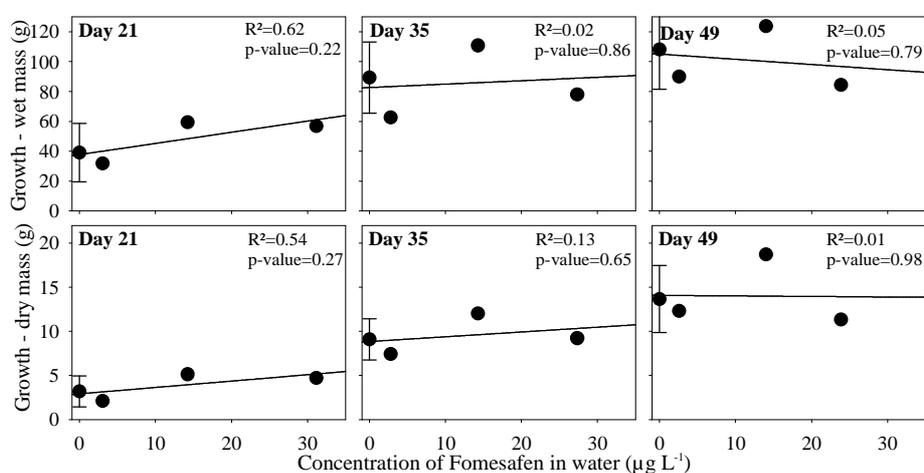


Fig. 6. Effect of fomesafen concentration on growth of new populations of *Elodea canadensis* exposed for 21, 35 and 49 days in outdoor microcosms. Error bars represent the standard deviation of three replicates.

M. spicatum did not show any distinct signs of toxicity as a result of thiamethoxam exposure during the study (Fig 7). In fact, by 35 and 49 days after treatment, there was a small trend towards increased wet and dry mass of shoot and roots of *M. spicatum*, despite a drastic decline in waterborne concentrations. Even though we did not evaluate the residues of thiamethoxam in sediments and plants of *M. spicatum*, we suggest a possible presence of the compound in the sediment, which would allow to a continuous absorption by plant roots or absorption of the compound in the first 21 days, resulting in a latent effect on development. Some studies indicate that the thiamethoxam acts as a bioactivator, promoting greater root development, resulting in increased production of the crops treated, even at small concentrations of the compound. This effect was noticed for Avila & Gomes (2003) in a study with soybean crop; the authors noticed an increase of soybean production with application of thiamethoxam as seed treatment. This effect in soybean plants was also noticed by Tavares et al. (2007).

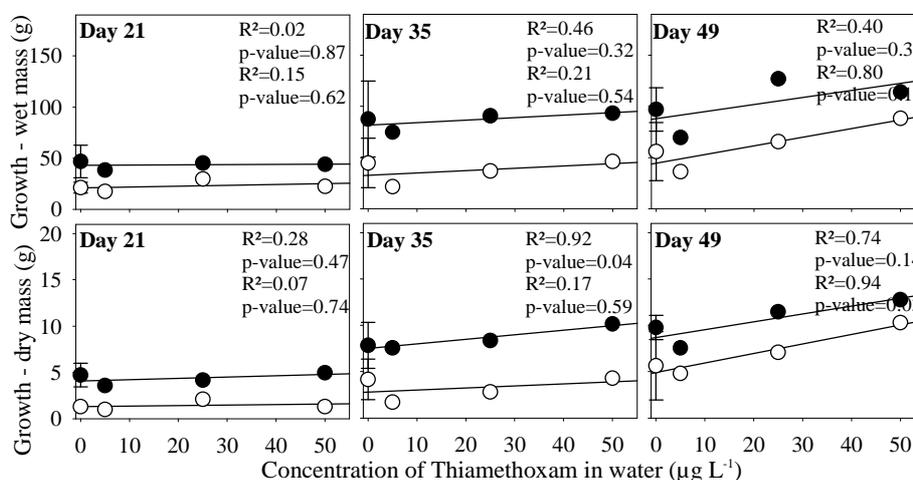


Fig. 7. Effect of thiamethoxam concentration on growth of new population of *Myriophyllum spicatum* exposed for 21, 35 and 49 days in outdoor microcosms. Error bars represent the standard deviation of three replicates.

In contrast to thiamethoxam, fomesafen had significant effect on the growth of *M. spicatum*. The wet and dry mass of shoot and roots of *M. spicatum* plants decreased significantly with fomesafen concentration in the water (Fig 8; Table 5). Differences in sensitivity of *M. spicatum* between time points was found and the 21 day time point reported highest values of effective concentrations (EC). In contrast, the 49 day time point reported the lowest values. These results were expected due to different exposure times. The roots of *M. spicatum* reported more sensitive to fomesafen than the shoots. The 35 day time point had not a good fitting, with high p-value and low correlation coefficients (R^2). For this reason, the confidence intervals were large and undetermined to 35 day time point for wet shoots. Because the fomesafen is recommended to dicotyledonous weed, this toxic effect of fomesafen in plants of *M. spicatum* may be due to the fact that this specie is a dicotyledonous

macrophyte and more sensitive to fomesafen than the monocotyledonous macrophytes as *E. canadensis* and *L. minor*.

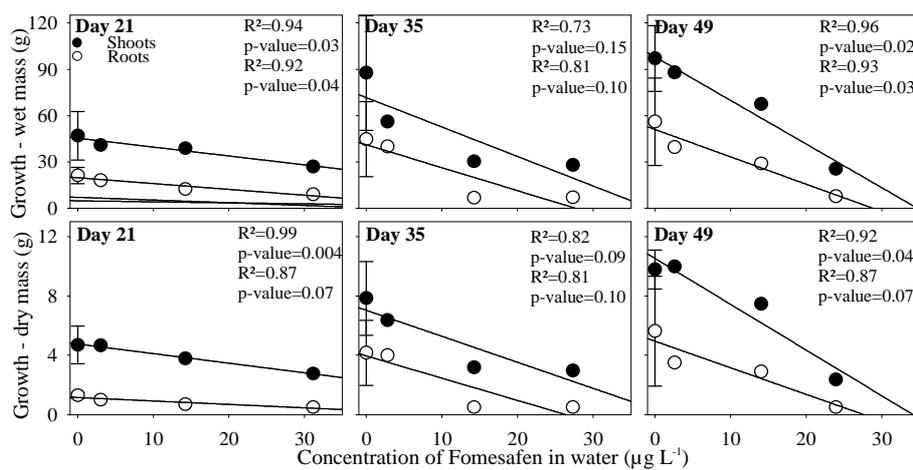


Fig. 8. Effect of fomesafen concentration on growth of new population of *Myriophyllum spicatum* exposed for 21, 35 and 49 days in outdoor microcosms. Error bars represent the standard deviation of three replicates.

Table 5. Effective concentrations required to cause a decrease in the endpoint of interest by 10, 25 and 50% (EC₁₀, EC₂₅ and EC₅₀) in *Myriophyllum spicatum* exposed to fomesafen in aquatic microcosms, as well as linear model and correlation coefficients (R²).

Day		EC ₅₀ (90% CI)	EC ₂₅ (90% CI)	EC ₁₀ (90% CI)	Equation ¹	R ²	p-value
----- μg L ⁻¹ -----							
Shoots							
21	Wet	39.34 (23.89-74.96)	19.67 (5.01-39.93)	7.87 (0-23.19)	$Y=45.337-0.576X$	0.94	0.03
	Dry	36.82 (30.69-44.71)	18.40 (13.33-23.92)	7.41 (2.01-12.48)	$Y=4.759-0.0646X$	0.99	0.004
35	Wet	18.77	9.38	3.75	$Y=71.666-1.909X$	0.73	0.145
	Dry	20.03 (0-237.32)	10.05 (0-77.69)	4.0 (0-39.83)	$Y=7.032-0.175X$	0.82	0.092
49	Wet	17.34 (8.52-29.10)	8.67 (0-18.04)	3.47 (0-12.30)	$Y=98.075-2.828X$	0.96	0.019
	Dry	17.05 (3.83-37.81)	8.52 (0-23.47)	3.39 (0-16.65)	$Y=10.517-0.308X$	0.92	0.039
Roots							
21	Wet	26.13 (9.80-57.90)	13.06 (0-33.87)	5.22 (0-22.66)	$Y=19.72-0.377X$	0.92	0.039
	Dry	24.85 (1.3-94,52)	12.33 (0-49.43)	4.98 (0-32.16)	$Y=1.155-0.023X$	0.87	0.068
35	Wet	13.82 (0-549.79)	6.91 (0-72.13)	2.76 (0-40.75)	$Y=41.077-1.486X$	0.81	0.099
	Dry	13.19 (0-356.33)	6.58 (0-66.36)	2.64 (0-39.84)	$Y=3.955-0.15X$	0.81	0.099
49	Wet	14.38 (1.82-30.60)	7.19 (0-20.12)	2.88 (0-14.87)	$Y=50.937-1.771X$	0.93	0.034
	Dry	13.83 (0-47.72)	6.9 (0-29.50)	2.77 (0-21.86)	$Y=4.947-0.179X$	0.87	0.065

CI, Confidence interval.

¹Y is the macrophyte mass (wet or dry) and X is the fomesafen concentration in water (μg L⁻¹).

The RGRs of *E. canadensis* and *M. spicatum* grown in control microcosms in two population models (established and new population) are presented in Table 6. Significant differences in RGRs of *E. canadensis* between new and established population, for wet and dry weight in all time points, were detected, with the exception of dry weight at 21 days. The RGRs of *E. canadensis* from established population were lower than the RGRs from new population (p-value < 0.05). In general, the RGRs at 21 days, for all population model and species were higher than the RGRs at 49 days, while the RGRs at 35 days showed intermediate values between the other two time points. No significant differences were found between the growth of *E. canadensis* and *M. spicatum* from new population. Because the growth of *E. canadensis* between population models was generally within the different range, the plants were expected to demonstrate distinct responses to toxicant exposure with respect to growth endpoints, but this effect was not demonstrated through comparison of sensitivities of *E. canadensis* between the population models.

Differently of the behavior noticed by McGregor et al. (2008), who found a potential link between RGR trends and toxicity observations, in this study there was no significant correlation between EC_{50} for shoots and roots of *M. spicatum* and RGRs of the control plants, for all time points (p-value=0.70). The RGRs values for wet and dry mass of *E. canadensis* and *M. spicatum* found in this study are within the range of RGRs values found by McGregor et al. (2008) in experiment with *E. canadensis* and *M. spicatum* with planting density of 1 plant per 40 cm² in outdoor aquatic microcosms conducted in the same systems and season. On the whole, neither growth of the dicot *M. spicatum* nor of the monocot *E. canadensis* was reduced in the treatments with thiamethoxam and fomesafen compared to the control, with exception of the higher concentration of fomesafen that reduced the growth of *M. spicatum* (Table 7).

Table 6. Relative growth rates (RGR), based on wet and dry mass growth, of *Elodea canadensis* and *Myriophyllum spicatum* grown in control microcosms (0 $\mu\text{g L}^{-1}$ fomesafen and thiamethoxam) in established and new populations.

RGR_{Wet}				
	Day 21	Day 35	Day 49	p-value
Established Population:				
<i>E. canadensis</i>	0.041±0.004a	0.029±0.007ab	0.024±0.001b	0.014
New Population:				
<i>E. canadensis</i>	0.104±0.022a	0.087±0.008ab	0.066±0.005b	0.045
<i>M. spicatum</i>	0.109±0.015a	0.083±0.016ab	0.063±0.007b	0.017
RGR_{Dry}				
	Day 21	Day 35	Day 49	p-value
Established Population:				
<i>E. canadensis</i>	0.051±0.006a	0.036±0.007b	0.030±0.001b	0.009
New Population:				
<i>E. canadensis</i>	0.085±0.029	0.084±0.008	0.068±0.006	0.458
<i>M. spicatum</i>	0.088±0.011a	0.071±0.013ab	0.057±0.007b	0.031

Different small letters within each line denote significant differences at p-value < 0.05.

Table 7. Relative growth rates (RGR), based on wet and dry mass growth, of *Elodea canadensis* and *Myriophyllum spicatum* determined for the control, thiamethoxam (5, 25, 50 $\mu\text{g L}^{-1}$) and fomesafen (2.5, 12.5, 25 $\mu\text{g L}^{-1}$) treatment in established and new populations in the exposure period of day 0 to 49.

	Established Population		New Population			
	<i>E. canadensis</i>		<i>E. canadensis</i>		<i>M. spicatum</i>	
	RGR _{Wet}	RGR _{Dry}	RGR _{Wet}	RGR _{Dry}	RGR _{Wet}	RGR _{Dry}
Control	0.024 (±0.001)	0.029 (±0.001)	0.066 (±0.005)	0.068 (±0.006)	0.063 (±0.007)	0.057 (±0.007)
Thiamethoxam						
Low	0.020	0.026	0.055	0.054	0.058	0.054
Mid	0.024	0.030	0.068	0.070	0.069	0.062
High	0.024	0.026	0.069	0.072	0.070	0.066
Fomesafen						
Low	0.027	0.028	0.064	0.067	0.061	0.056
Mid	0.023	0.032	0.070	0.075	0.056	0.051
High	0.025	0.030	0.063	0.066	0.036	0.027

4. Conclusions

In aquatic outdoor microcosms, the dissipation of thiamethoxam occurred rapidly, reaching levels below the quantification limit of the current method of analysis after 28 days. Fomesafen showed a slower rate of dissipation, representing a greater persistence in natural environment and consequent interaction with aquatic organisms. The results of this study indicate that thiamethoxam, as an insecticide, poses little potential risk to plants of macrophytes and could even act as a bioactivator of plant growth, at low concentration. Fomesafen, on the other hand, caused significant toxicity in *M. spicatum* under the tested conditions.

5. Acknowledgments

We would like to thank FAPEMIG Brazil for funding the scholarship for V.S. Oliveira to travel and work in Canada at the University of Guelph and for supporting part of this research. We also are grateful to Nikki Henriquez, Leilan Baxter, Andrew Crowder and Jose Luis Gil for experimental assistance.

6. References

- Antunes-Kenyon, S.E., Kennedy, G., 2001. Thiamethoxam: a new active ingredient review. Boston: Massachusetts Pesticide Bureau, Department of Food Agriculture. 37 p.
- Arts, A., Davies, J., Dobbs, M., Ebke, P., Hanson, M.L., Hommen, U., Knauer, K., Loutseti, S., Maltby, L., Mohr, S., Poovey, A. and Poulsen V. 2010. AMEG: The New SETAC Advisory Group on Aquatic Macrophyte Ecotoxicology. Environmental Science and Pollution Research 17(4):820-823.
- Avila, C. J., Gomes, S. A., 2003. Effects of insecticides applied on seeds and in sowing furrows in the presence of the soybean White grub, *Phyllophaga cuyabana*. Embrapa, Centro de Pesquisa Agropecuária do Oeste (Documentos, n.55), 27p.

Banerjee, K., Patil, S.H., Dasgupta, S., Oulkar, D.P., Adsule, P.G., 2008. Sorption of thiamethoxam in three Indian soils. *Journal of Environmental Science and Health Part B* 43, 151-156.

Baxter, L.R., Sibley, P.K., Solomon, K.R. and Hanson, M.L. Interactions between atrazine and phosphorus in aquatic systems: Effects on primary production and snail populations. *Environmental Toxicology and Chemistry*. (submitted February 2011).

Brain, R.A., Wilson, C.J., Johnson, D.J., Sanderson, H., Bestari, K.J., Hanson, M.L., Sibley, P.K., Solomon, K.R., 2005. Effects of a mixture of tetracyclines to *Lemna gibba* and *Myriophyllum sibiricum* evaluated in aquatic microcosms. *Environmental Pollution* 138, 425-442.

Campbell, S., Chen, L., Yu, J., Li, Q.X., 2005. Adsorption and analysis of the insecticides thiamethoxam and indoxacarb in Hawaiian soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53, 5373-5376.

Caquet, T., Deydier-Stephan, L., Lacroix, G., Rouzic B.L. Lescher-Moutoue, F., 2005. Effects of fomesafen, alone and in combination with an adjuvant, on plankton communities in freshwater outdoor pond mesocosms. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24, 1116-1124.

Carbo, L., Martins, E.L., Dores, E.F.G.C., Spadotto, C.A., Weber, O.L.S., DeLamonica-Freire, E.M., 2007. Acetamiprid, carbendazim, diuron and thiamethoxam sorption in two Brazilian tropical soils. *Journal of Environmental Science and Health Part B* 42, 499-507.

Collins, G., 1996. Environmental monitoring and assessment program (EMAP) chemical method evaluation guidance. Shannon Fink, Cincinnati.

Elbert, A., Haas, M., Springer, B., Thielert, W., Nauen, R., 2008. Applied aspects of neonicotinoid uses in crop protection. *Pest Management Science* 64, 1099-1105.

Flury, M., 1996. Experimental evidence of transport of pesticides through field soils-A Review. *Journal of Environmental Quality* 22, 25-45.

Gonçalves, C.M., Da Silva, J.C.G.E., Alpendurada, M.F., 2007. Evaluation of the pesticide contamination of groundwater sampled over two years from a vulnerable zone in Portugal. *J. Agric. Food Chem.* 55, 6227-6235.

Gorzerino, C., Quemeneur, A., Hillenweck, A., Baradat, M., Delous, G., Ollitrault, M., Azam, D., Caquet, T., Lagadic, L., 2009. Effects of diquat and fomesafen applied alone and in combination with a nonylphenol polyethoxylate adjuvant on *Lemna minor* in aquatic indoor microcosms. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 72, 802-820.

Guo, J.; Zhu, G., Shi, J., Sun, J., 2003. Adsorption, desorption and mobility of fomesafen in chinese soils. *Water, Air, and Soil Pollution* 148,77–85.

Gupta, S. Gajbhiye, V.T., Gupta, R.K., 2008. Soil dissipation and leaching behavior of a neonicotinoid insecticide thiamethoxam. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 80, 431–437.

Hanson, M.L., Sibley, P.K., Ellis, D.A., Mabury, S.A., Muir, D.C.G., Solomon, K.R., 2002. Evaluation of monochloroacetic acid (MCA) degradation and toxicity to *Lemna gibba*, *Myriophyllum spicatum*, and *Myriophyllum sibiricum* in aquatic microcosms. *Aquatic Toxicology* 61, 251-273.

Hildebrandt, A., Lacorte, M.G.S., Tauler, R., Barcelo, D., 2008. Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain). *Water Research* 42, 3315–3326.

Jumel. A., Coutellec, M.A., Cravedi, J.P., Lagadic, L., 2002. Nonylphenol polyethoxylate adjuvant mitigates the reproductive toxicity of fomesafen on the freshwater snail *Lymnaea Stagnalis* in outdoor experimental ponds. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21, 1876-1888.

Karmakar, R., Singh, S.B., Kulshrestha, G., 2006. Persistence and Transformation of Thiamethoxam, a Neonicotinoid Insecticide, in Soil of Different Agroclimatic Zones of India. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 76, 400–406.

Katagi, T., 2006. Behavior of pesticides in water–sediment systems. *Reviews of Environmental Contamination & Toxicology* 187, 133–251.

Koskinen, W.C., Harper, S.S., 1990. The retention process: mechanisms, in: Cheng, H.H. (Ed.), *Pesticides in the soil environment: process, impacts, and modeling*. Madison: SSSA, pp.51-78.

Liqing, Z., Guoguang, L., Dezhi, S., Kun, Y., 2006. Hydrolysis of Thiamethoxam. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 76, 942-949.

Maienfisch, P., Angst, M., Brandl, F., Fischer, W., Hofer, D., Kayser, H., Kobel, W., Rindlisbacher, A., Senn, R., Steinemann, A., Widmer, H., 2001. Chemistry and biology of tiametoxam: a second generation neonicotinoid. *Pest Management Science* 57, 906-913.

McGregor, E.B., Solomon, K.R., Hanson, M.L., 2008. Effects of planting system design on the toxicological sensitivity of *Myriophyllum spicatum* and *Elodea Canadensis* to atrazine. *Chemosphere* 73, 249-260.

Morrica, P., Fidente, P., Seccia, S., Ventriglia, M., 2002. Degradation of imazosulfuron in different soils – HPLC determination. *Biomedical Chromatography* 16, 489–494.

Oliveira, V.S., Lima, J.M., Carvalho, R.F., Rigitano, R.L.O., 2009. Sorção do inseticida tiametoxam em latossolos sob efeito de fosfato e vinhaça. *Quimica Nova* 32, 1432-1435.

Rauch, B.J., Bellinder, R.R., Brainard, D.C., Lane, M., Thies, J.E., 2007. Dissipation of fomesafen in New York State soils and potential to cause carryover injury to sweet corn. *Weed Technology* 21, 206–212.

Romero, E., Phillipe Schmitt, P., Mansour, M., 1994. Photolysis of Pirimicarb in Water under Natural and Simulated Sunlight Conditions. *Pesticide Science* 41, 21-26.

Seber, G.A.F., 1977. *Linear regression analysis*. New York: J. Wiley, 465 p. (Wiley Series in Probability and Mathematical Statistics).

Sokal, R.R., Rohlf, F.J., 1995. *Biometry: The principles and practice of statistics in biological research*. 3. ed. New York: W. H. Freeman, 887 p.

Solomon, K.R., Smith, K.E., Stephenson, G.L., 1982. Depth integrating samplers for use in limnocorrals. *Hydrobiologia* 94, 71-75.

Tavares, S., Castro, P.R.C., Ribeiro, R.V., Aramaki, P.H., 2007. Avaliação dos efeitos fisiológicos de thiamethoxam no tratamento de sementes de soja. *Revista de Agricultura* 82, 47-54.

Urzedo, A.P.M., Diniz, M.E.R., Nascentes, C.C., Catharino, R.R., Eberlin, M.N., Augusti, R., 2007. Photolytic degradation of the insecticide thiamethoxam in aqueous medium monitored by direct infusion electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry* 42, 1319-1325.

Weber, J., Halsall, C.J., Wargent, J.J., Paul, N.D., 2009. A comparative study on the aqueous photodegradation of two organophosphorus pesticides under simulated and natural sunlight. *Journal of Environmental Monitoring* 11, 654–659.

Weber, O.L.S., Martins, E.L., Dores, E.F.G.C., Curado, L.D.A., 2009. Sorção do inseticida tiametoxam nas frações orgânica e mineral de um Latossolo Amarelo. *Química Nova* 32, 2259-2262.