

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS**  
**Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel**  
**Programa de Pós-Graduação em Fitossanidade**



Dissertação

**Uso de plantas na mitigação de resíduos de agrotóxicos no meio aquático**

**Caroline da Silva Nemitz**

Pelotas, 2019

**Caroline da Silva Nemitz**

**Uso de plantas na mitigação de resíduos de agrotóxicos no meio aquático**

Programa de Pós-Graduação em  
Fitossanidade da Faculdade de Agronomia  
Eliseu Maciel da Universidade Federal de  
Pelotas.

Orientador: Ph.D. Edinalvo Rabaioli Camargo

Co-Orientador (es): Ph.D. Luis Antonio de Avila,

Dr. Dirceu Agostinetto

Dr. João Paulo Refatti

Pelotas, 2019

**Caroline da Silva Nemitz**

**Uso de plantas na mitigação de resíduos de agrotóxicos no meio aquático**

Programa de Pós-Graduação em Fitossanidade da Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas.

Data da defesa: 17/09/2019

Banca examinadora:

Prof. Edinaldo Rabaioli Camargo, Ph.D.  
Doutor em Agronomia pela Texas A&M University.

Prof. Luis Antonio de Avila, Ph.D.  
Doutor em Agronomia pela Texas A&M University.

Dra. Magali Kemmerich  
Doutora em Ciências pela Universidade Federal de Santa Maria.

Dra. Jaqueline Ineu Golombieski  
Doutora em agronomia pela Universidade Federal de Santa Maria.

**Dedico este trabalho aos meus amados pais Divando e Sonia, a minhas irmãs Julane e Jessica e ao meu namorado César.**

## **Agradecimentos**

Agradeço a Deus por estar sempre presente no meu caminho.

Aos meus pais Sonia e Divando, por toda dedicação, apoio, principalmente por serem incansáveis e batalhadores para proporcionar educação para as suas três filhas.

A minhas irmãs Jéssica e Juliane que são verdadeiras guerreiras e me deram muito amor e apoio durante toda minha jornada de estudos.

Ao meu namorado César, um ser de luz em minha vida, no qual eu tenho muito amor e admiração. Obrigada pela compreensão e por sempre acreditar em mim!

Ao professor e pesquisador Ph.D. Edinaldo por ter me aceitado no grupo de pesquisa. Por todos os ensinamentos, conselhos, questionamentos e confiança depositada. Obrigada por me orientar de forma tão integra, correta e humana.

Ao professor e pesquisador Ph.D. Luis Antonio de Avila pelo aprendizado.

À Universidade Federal de Pelotas e ao Programa de Pós-graduação em Fitossanidade pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

Aos meus colegas de pós-graduação pelo convívio, amizade, e auxílio no desenvolvimento dos experimentos.

A minha amiga colega e companheira de sempre, Bruna Ceolin por todos os momentos dessa longa jornada.

A o pós-doutorando João Paulo Reffati por todo ensinamento, compreensão, paciência e experiência transmitida durante esse período de trabalho.

A pós-doutoranda Magali Kemmerich por todo o auxílio, paciência ao ensinar coisas básicas e acima de tudo pela amizade.

Aos meus amigos Andrisa Balbinot, Dalvane Rockenbach e Vinicius Gehrke por todos os ensinamentos e auxílio.

*“A real viagem de descoberta não consiste em  
buscar novas paisagens, mas em ter novos olhos”.*

*Marcel Proust*

## Resumo

NEMITZ, Caroline da Silva. **Uso de plantas na mitigação de resíduos de agrotóxicos no meio aquático** Orientador: Edinalvo Rabaioli Camargo. 2019. 83 f. Dissertação (Mestrado em Fitossanidade) – Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2019.

O uso de agrotóxicos é necessário para aumentar a produtividade das culturas, entretanto o transporte para fora das áreas produtivas pode acarretar em riscos aos ecossistemas aquáticos. Os agrotóxicos podem entrar nos corpos de água através de fontes difusas e pontuais, mas fontes difusas são provavelmente as mais importantes. Várias práticas estão sendo desenvolvidas para reduzir os impactos de agrotóxicos em ambientes aquáticos. Muitas dessas práticas se concentram no uso da vegetação para diminuir o escoamento e permitir a absorção dos vários contaminantes. Assim, este trabalho teve como objetivo: avaliar a capacidade de remoção das espécies *Typha domingensis* Pers. (taboa), *Eichornia crassipes* (Mart.) Solms (Aguapé), *Salvinia* sp. (marrequinha), *Pistia stratiotes* Linn. (alface d'água), *Heteranthera reniformis* Ruitz & Pavo (hortelã-do-brejo), *Luziola peruviana* Juss. (grama-boiadeira) e *Sagittaria montevidensis* Cham. & Schlecht (sagittaria) *Spirodela polyrhiza* (L.) Schleid (spirodela) e *Nasturtium officinale* R. Br. (agrião) quando expostas a baixas concentrações dos agrotóxicos imazetapir, imazapir, imazapic, penoxsulam, clomazone, difenoconazole, pendimetalina, quizalofopife-etílico em soluções nutritivas (capítulo I) e avaliar o potencial de mitigação de valas de drenagem com plantas (capítulo II). Os resultados da pesquisa revelaram que a maior remoção de agrotóxicos foi alcançada pelas plantas *Luziola peruviana*, *Sagittaria montevidensis*, *Heteranthera reniformis*, *Pistia stratiotes* quando expostas a concentrações dos agrotóxicos, evidenciando que essas espécies podem ser utilizadas como plantas mitigadoras. A remoção de agrotóxicos em valas de drenagem indica que o uso de vegetação podem melhorar a qualidade da água através do sequestro ou processamento de poluentes, indicando degradação ou sorção dos poluentes no solo ou na flora.

Palavras-chave: Mitigação, Agrotóxicos, Fitorremediação.

## Abstract

NEMITZ, Caroline da Silva. **Use of plants to remove pesticide residues in aqueous system**. Advisor: Edinalvo Rabaioli Camargo. 2019. 73 f. Dissertation (Masters of Crop Protection) - Faculty of Agronomy Eliseu Maciel, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2019.

Pesticides are necessary to increase crop productivity, however offsite transport may result in risk to aquatic ecosystems. Pesticides can reach water bodies through diffuse and point sources, but diffuse sources are probably the most important. Several practices have been developed to reduce the impact of pesticides on aquatic environments. Many of these practices focus on using vegetation to decrease runoff and allow the absorption of various contaminants. Thus, this study aimed to evaluate the removal capacity of *Typha domingensis* Pers. (cattail), *Eichornia crassipes* (Mart.) Solms (water hyacinth), *Salvinia* sp. (teal), *Pistia stratiotes* Linn. (water lettuce), *Heteranthera reniformis* Ruitz & Pavo (marsh mint), *Peruvian Luziola* Juss. (cattle grass) and *Sagittaria montevidensis* Cham. & Schlecht (sagittaria) *Spirodela polyrhiza* (L.) Schleid (spirodela) and *Nasturtium officinale* R. Br. (Watercress) when exposed to low concentrations of the pesticides imazetapir, imazapir, imazapic, penoxsulam, clomazone, diphenconazole, pendimethalin, quizalofop, emizilofop nutrient solutions (chapter I) and evaluate the mitigation potential of plant drainage ditches (chapter II). The survey results revealed that the highest pesticide removal was achieved by the plants *Luziola peruviana*, *Sagittaria montevidensis*, *Heteranthera reniformis*, *Pistia stratiotes* when exposed to pesticide concentrations, showing that these species can be used as mitigating plants. Drainage indicates that the use of vegetation can improve water quality through the sequestration or processing of pollutants, indicating degradation or sorption of pollutants in soil or flora.

Keywords: Mitigation, Pesticides, Phytoremediation.

## Lista de Figuras

- Figura 1 - (A) Vista geral do experimento; (B) Sistema vascular *L. peruviana*; (C) Espécie *P. stratiotes*; (D) sistema radicular *S. montevidensis*. FAEM/UFPeI, Capão do Leão, RS, 2019 ..... 29
- Figura 2 - Cromatograma de íon total obtido por HPLC-MS/MS para os compostos analisados na concentração de 50 µg L<sup>-1</sup>. FAEM/UFPeI, Capão do Leão, RS, 2019 ..... 36
- Figura 3 - Concentração do herbicida imazetapir na água em avaliações realizadas aos 1, 2, 3, 7, 10, 15, 26 dias após aplicação (DAA) ..... 38
- Figura 4 - Concentração do herbicida imazapique em água, avaliada aos 1, 2, 3, 7, 10, 15, 26 dias após aplicação (DAA) ..... 43
- Figura 5 - Concentração do herbicida imazapir em água, avaliada aos 1, 2, 3, 7, 10, 15, 26 dias após aplicação (DAA) ..... 46
- Figura 6 - Concentração do herbicida clomazone em água, avaliada aos 1, 2, 3, 7, 10, 15, 26 dias após aplicação (DAA) ..... 48
- Figura 7 - Concentração do herbicida sulfentrazone em água, avaliada aos 1, 2, 3, 7, 10, 15, 26 dias após aplicação (DAA)..... 52
- Figura 8 - Concentração do herbicida penoxsulam em água, avaliada aos 1, 2, 3, 7, 10, 15, 26 dias após aplicação (DAA) ..... 55
- Figura 9 - Concentração do fungicida difenoconazole em água, avaliada aos 1, 2, 3, 7, 10, 15, 26 dias após aplicação (DAA)..... 58
- Figura 10 - Valores de meia-vida do primeiro e segundo experimento para diferentes agrotóxicos..... 60
- Figura 11 - Canal de irrigação localizado na área Experimental do Centro Agropecuário da Palma CAP/UFPeI, Capão do Leão..... 64
- Figura 12 - Concentração de agrotóxicos em água ao longo da vala vegetada..... 66
- Figura 13 - Concentração dos agrotóxicos após 6 e 12 horas de aplicação ..... 70

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Estudos sobre as investigações de ocorrência de agrotóxicos em recursos hídricos .....	20
Tabela 2 - Concentração dos nutrientes e produtos utilizados no preparo da solução nutritiva. FAEM/UFPeI, Capão do Leão, RS, 2019 .....	28
Tabela 3 - Propriedades dos agrotóxicos. FAEM/UFPeI, Capão do Leão, RS, 2019 .....	31
Tabela 4 - Tempo de retenção e íons monitorados (precursor e produtos) para determinação dos analitos selecionados neste estudo. FAEM/UFPeI, Capão do Leão, RS, 2019 .....	35
Tabela 5 - Gradiente da fase móvel utilizado para determinação dos herbicidas selecionados no sistema HPLC-MS/MS. FAEM/UFPeI, Capão do Leão, RS, 2019 .....	35
Tabela 6 - Meia-vida do herbicida imazetapir em intervalo de confiança de 95%. FAEM/UFPeI, Capão do Leão, RS, 2019 .....	42
Tabela 7 - Meia-vida do herbicida imazapique em intervalo de confiança de 95%. FAEM/UFPeI, Capão do Leão, RS, 2019 .....	45
Tabela 8 - Meia-vida do herbicida imazapir em intervalo de confiança de 95%. FAEM/UFPeI, Capão do Leão, RS, 2019 .....	47
Tabela 9 - Meia-vida do herbicida clomazone em intervalo de confiança de 95%. FAEM/UFPeI, Capão do Leão, RS, 2019 .....	50
Tabela 10 - Meia-vida do herbicida sulfentrazone em intervalo de confiança de 95%. FAEM/UFPeI, Capão do Leão, RS, 2019 .....	54
Tabela 11 - Meia-vida do herbicida penoxsulam em intervalo de confiança de 95%. FAEM/UFPeI, Capão do Leão, RS, 2019 .....	57
Tabela 12 - Meia-vida do herbicida difenoconazole em intervalo de confiança de 95% .....	59

## Lista de Quadros

Quadro 1 - Estratégias fitorremediação.....	24
---	----

## Lista de Abreviaturas e Siglas

ALS	Acetolactato sintase
ATP	Trifosfato de adenosina
ATP	Trifosfato de Adenosina
CAP	Centro Agropecuário da Palma
CEHERB	Centro de Estudos em Herbologia
Cf	Concentração Final
Ci	Concentração Inicial
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CTC	Capacidade de troca de cátion
CW	Zona Húmida (do inglês, <i>Wetland</i> )
DAA	Dias Após Aplicação
DAT	Dias Após Tratamento
DFS	Departamento de Fitossanidade
DOU	Diário Oficial da União
DT <sub>50</sub>	Meia-vida
EC	<i>European Community</i>
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária
ETB	Experimental de Terras Baixas
EUA	Estados Unidos da América
FAEM	Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel
FAO	Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura
FEPAM	Fundação Estadual de Proteção Ambiental – RS
GM	Gabinete do Ministro/MS
GST	Glutathione S-transferase
GT	Glucosil Transferase

HPLC-MS/MS	Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas em série (do inglês, <i>High Performance Liquid Chromatography coupled to tandem Mass Spectrometry</i> )
IAA	Ácido Indolacético
IRGA	Instituto Rio Grandense do Arroz
K <sub>H</sub>	Constante da Lei de Henry
KOC	Coeficiente de Partição Carbono Orgânico
KOW	Coeficiente de Partição Octanol/Água
Ln	Logaritmo natural
LOD	Limite de Detecção (do inglês, <i>Limit of Detection</i> )
LOQ	Limite de Quantificação (do inglês, <i>Limit of Detection</i> )
MS	Ministério da Saúde
ONU	Organização das Nações Unidas
PVDF	Fluoreto de Polivinilideno (do inglês, <i>Polyvinylidene Fluoride</i> )
RDX	Hexa-hidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazina
RS	Rio Grande do Sul
RSD	Desvio padrão relativo (do inglês <i>Relative Standard Deviation</i> )
S	Solubilidade em Água
SOSBAI	Sociedade Sul Brasileira de Arroz Irrigado
SPE	Extração em Fase Sólida (do inglês, <i>Solid Phase Extraction</i> )
TIC	Cromatograma de Íon Total (do inglês, <i>Total Ion Chromatogram</i> )
TNT	2,4,6-trinitrotolueno hexa-hidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazina
UE	União Europeia
UFPeI	Universidade Federal de Pelotas
UV	Ultravioleta

## Lista de Símbolos

®	Registrado
°C	Graus Celsius
2,4-D	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético
B	Boro
Ca	Cálcio
Cl	Cloro
cm	Centímetro
Cu	Cobre
ea	Equivalente ácido
eV	Elétron volt
eV	Elétron volt
Fe	Ferro
g	Gramas
h	Hora
ha	Hectare
Hg	Mercúrio
i.a.	Igrediente ativo
K	Potássio
Kg	Quilograma
kow	Octanol-água
kV	Quilovolts
L	Litro
log	Logaritmo
m	Metro
m/z	Razão massa carga
m <sup>3</sup>	Metro cubico

Mg	Magnésio
mg	Miligrama
min	Minutos
mL	Mililitro
mm	Milímetros
mmHg	Milímetros de mercúrio
mmol	Milimol
Mn	Manganês
N	Nitrogênio
N-NH <sub>4</sub>	Nitrogênio-amônio
N-NO <sub>3</sub>	Nitrogênio-nitrato
P	Fósforo
pH	Potencial hidrogeniônico
pKa	Constante de equilíbrio de ionização do ácido
Q	Orbitrap
r <sup>2</sup>	Coeficiente de determinação
S	Enxofre
s	Segundo
™	Símbolo da marca comercial (do inglês, <i>trademark</i> )
v/v	Razão volume volume
Zn	Zinco
µg	Micrograma
µL	Microlitros
µm	Micrometros

## Sumário

<b>1 Introdução geral</b> .....	18
<b>2 Capítulo 1 – Uso de plantas na mitigação de agrotóxicos presente em água</b>	26
2.1 Introdução .....	26
2.2 Materiais e métodos .....	27
2.2.3. Amostragem e preparo de amostra para determinação de herbicidas em água .....	30
2.2.1 Preparo das soluções analíticas dos compostos selecionados .....	30
2.2.2 Sistema HPLC-MS/MS para determinação de resíduos de agrotóxicos em água .....	34
2.2.3 Análise estatística .....	36
2.3 Resultados e discussão .....	37
2.3.1 Imazetapir .....	37
2.3.2 Imazapique .....	42
2.3.3 Imazapir .....	45
2.3.4 Clomazone .....	47
2.3.5 Sulfentrazone .....	51
2.3.6 Penoxsulam .....	54
2.3.7 Difenoconazole .....	57
2.3.8 Haloxyfop-metil, Quizalofop-etil, Pendimetalina e Oxyfluorfen.....	59
2.4. Conclusão .....	61
<b>3 Capítulo 2 – Uso de valas vegetadas na mitigação de agrotóxico em escoamento simulado</b> .....	62
3.1 Introdução .....	62
3.2 Materiais e métodos .....	63
3.3 Resultados e discussões.....	65

3.3.1 Plantas .....	69
3.4 Conclusão .....	70
<b>Referências.....</b>	<b>71</b>

## 1 Introdução geral

Ao longo dos anos, a crescente demanda por alimentos resultou na modernização da agricultura acompanhada pelo aumento no uso de agrotóxicos, que também sofreram grandes evoluções (FISCHER; CONNOR, 2018). Com vistas a atender essa demanda por alimentos, buscou-se otimização do uso dos produtos químicos existentes e também, o desenvolvimento de novas moléculas, com diferentes funcionalidades e comportamentos ambientais (BORSOI et al., 2014). Diante disso, há crescente preocupação por grupos de pesquisadores de diversas áreas, uma vez que o uso indiscriminado, intensivo e impróprio de agroquímicos, estão resultando em efeitos negativo ao meio ambiente (VYMAZAL; BŘEZINOVÁ, 2015; TSABOULA et al., 2018). Análises realizadas em águas de superfície têm mostrado que as concentrações de agrotóxicos estão relacionadas às práticas de manejo de culturas e solo na bacia hidrográfica correspondente (DABROWSKI et al., 2002; ZABLOTOWICZ et al., 2006; ANDERSON et al., 2013).

A orizicultura é uma das principais atividades econômicas do setor primário do Rio Grande do Sul (RS), ocupando área de aproximadamente 1 milhão de hectares, com volume de produção de 10 milhões e uma produtividade média de 7000 kg ha<sup>-1</sup> (SOSBAI, 2018). Para assegurar essa produtividade e mitigar efeitos causados por pragas, patógenos e plantas daninhas, o emprego de agroquímicos tem sido amplamente adotado. O manejo inadequado dos agrotóxicos pode ocasionar efeitos negativos no meio ambiente, contaminando recursos naturais (MÜNZE et al., 2017). No caso das lavouras orizícolas, a qualidade da água deve ser avaliada, uma vez que grande parte das lavouras de arroz irrigado localizam-se próximas aos cursos d'água ou em baixadas, onde o lençol freático encontra-se próximo à superfície do solo, resultando em uma maior exposição à contaminação por agrotóxicos (LIPP-NISSINEN, 2018; SILVA et al., 2011). Além disso, a lavoura arrozeira se caracteriza pela elevada demanda de água para irrigação. No RS, são utilizados em média 5.374 a 6.422 m<sup>3</sup> de água por hectare, desconsiderando as perdas de água por condução até a área ser irrigada (MACHADO et al., 2006).

O manejo da irrigação na lavoura de arroz é predominantemente por inundação, com manutenção de uma lâmina de água sobre o solo durante boa parte do ciclo da cultura. Essa condição possibilita maior risco de transporte dos agrotóxicos, através de escoamento superficial, drenagem, deriva de pulverização e via lixiviação, podendo

atingir águas superficiais e aquíferos (REICHENBERGER et al., 2007; PAPALIKIS et al., 2018). A lixiviação corresponde ao transporte vertical dos agrotóxicos no perfil do solo com a água da chuva ou irrigação, que percorre pelos poros, podendo causar a contaminação de águas subterrâneas (MARTINI et al., 2012). O escoamento superficial, favorece a contaminação das águas superficiais, através do transporte de agrotóxicos adsorvidos às partículas do solo erodido ou dissolvido em água (QUEIROZ et al., 2011; VYMAZAL; BŘEZINOVÁ, 2015). Esses dois processos associados à precipitação pluvial, podem favorecer o transporte de agrotóxicos das lavouras de arroz irrigado para os mananciais hídricos superficiais (COSTA et al., 2008; MARCHESAN et al., 2010).

Estudos referentes a quantidade tolerada de resíduo de agrotóxico na água ainda são limitados. Limites preestabelecidos da qualidade da água são medidos por órgãos brasileiros e internacionais de proteção ambiental (COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION, 1980). No Brasil, entre as normativas existentes que abrangem agrotóxicos utilizados em lavouras de arroz, encontram-se a Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) nº 357, de 17 de março de 2005 e a portaria nº 518 de 25 de março de 2004 do Ministério da Saúde (MS). Entretanto, ambas as legislações vigentes não atendem o grande número de pesticidas usados na orizicultura, e os limites máximos admitidos dependem de cada produto utilizado, sendo assim, em alguns casos, utiliza-se normativas da Comunidade Europeia, que possui padrões de potabilidade, sendo eles de  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  para a soma de todos os agrotóxicos presentes, incluindo seus metabólitos (COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION, 1998).

Dentre os agrotóxicos comumente utilizados em áreas de terras baixas, compreendendo os cultivos predominantes de arroz e soja, destacam-se ingredientes ativos como imazetapir, imazapic, imazapir, clomazone, haloxyfop-metil, quizalofop-etil, oxifluorfen, difenoconazole, penoxsulan, pendimetalina e sulfentrazone dentre outros. Trabalhos de monitoramento da ocorrência, tempo e persistência de resíduos de agrotóxicos em águas superficiais de áreas adjacentes às lavouras de arroz irrigado têm sido realizados no estado do Rio Grande do Sul, como exemplificados na Tabela 1, visto que há preocupação constante quanto à qualidade da água dos mananciais hídricos (MARCHEZAN et al., 2010). Nesse contexto, propostas estão sendo discutidas a fim de minimizar o impacto desses no meio ambiente, tornando-se

necessário adoção de práticas agrícolas e utilização de tecnologias inovadoras, com o intuito de proporcionar maior sustentabilidade da lavoura arrozeira.

Tabela 1 - Estudos sobre as investigações de ocorrência de agrotóxicos em recursos hídricos

<b>Autor</b>	<b>Agrotóxico detectado</b>	<b>Tipo</b>	<b>Região</b>
Carabias Martínez et al.(2000)	Clorotoluron, Atrazina, Terbutrin, Alaclor, Diflufenican, Fluazifop-butul	Superficial	Rios Guarena e Almar-Espanha
Gomes, Spadotto e Lanchotte (2001)	Tebuthiuron	Subterrânea	Córrego Ribeirão Preto/ SP- Brasil
Marques et al.(2002)	Truclorfon e Esfenvarelato	Superficial	Barragem nova esperança PI/MA- Brasil
Moreira, Mucci e Abakerli (2004)	Carbofurano	Superficial	Rio Paraíba do Sul/ SP- Brasil
Filizola et al. (2005)	Captam, 4,4'-Dicloro-Benzofenona, Sulfato De Endossulfam e Cialotrina	Superficial	Região de Guaíra/ SP- Brasil
Primel et al. (2005)	2,4 D, Bentazona, Clomazone, Quincloraq e Propanil	Superficial	Rio Vacacaí e Vacacaí Mirim/ RS- Brasil
Marchezan et al. (2007)	Clomazoe, Quincloraq e Propanil	Superficial	Rio Vacacaí e Vacacaí Mirim/ RS- Brasil
Grützmacher et al. (2008)	Carbofuran, Quinclorac, Clomazone e Fipronil	Superficial	Canal São Gonçalo e rio Piratini/ RS- Brasil.
Silva et al. (2009)	Clomazone, Imazethapyr E Imazapic, Quinclorac E Penoxsulam Carbofuran, Fipronil, Tebuconazole	Superficial	Sete regiões do sul do Brasil associadas ao cultivo de arroz irrigado- Brasil
Deschamps et al. (2013)	Fipronil, Fenoxaprop P_Ethyl Bentazo, Carbofuran, Quinclorac, Bentazon	Superficial	Alto Vale do Itajaí/SC- Brasil
Britto et al. (2015)	Clorpirifós, Tetraconazole e Tebuconazole	Superficial	Rio Betume que é um afluente do Rio São Francisco/ SE- Brasil
Fan et al. (2018)	Atrazina, Carbaril, Carbofurano, Clomazone, Clorimurrom, Clorpirifós etílico, Flumetralina, Fluroxipir, Imidacloprido e Mevinfós	Superficial e subterrânea	Candelária/RS- Brasil

Dentre as práticas agrícolas de prevenção a serem adotadas, medidas de manejo da água surgem como alternativas promissoras, visto que podem precaver maiores danos ao meio ambiente (MARTINI et al., 2012). O manejo de irrigação na lavoura de arroz irrigado pode ser realizado através de sistemas de inundação com lâmina de água contínua e/ou intermitente. Confrontando esses dois sistemas, a irrigação intermitente apresenta menor lâmina de água, havendo melhor aproveitamento da água da chuva, devido ao maior armazenamento e

consequentemente proporciona redução de perda por escoamento superficial (STONE, 2005; WATANABE et al., 2007; MEZZOMO, 2009).

No sistema pré-germinado de cultivo de arroz, em alguns casos, adota-se o manejo de retirada da água da lavoura, aproximadamente aos três dias após a semeadura, com objetivo de melhorar o estabelecimento das plântulas. No entanto, essa drenagem é prejudicial tanto para a rentabilidade do setor orizícola, quanto para o ambiente, pois, além da perda considerável do volume de água, são carreados sedimentos em suspensão na água e, por decorrência, são perdidos nutrientes e pesticidas adsorvidos a estes ou presentes na solução (WEBER et al., 2003; GRÜTZMACHER et al., 2008). A permanência da lâmina de água na lavoura, durante todo ciclo da cultura, é uma proposta promissora de manejo capaz de minimizar a contaminação (MARCHEZAN et al., 2007).

Outra alternativa conservacionista tecnicamente viável é o uso de faixas filtro, localizadas ao longo do perímetro da área cultivada ou das margens dos corpos d'água (BROWN et al., 2012). Esse sistema consiste no uso de uma densa vegetação para reduzir a velocidade do escoamento superficial da água contendo sedimentos, nutrientes e pesticidas, evitando a poluição dos corpos d'água (MUÑOZ-CARPENA; LAUVERNET; CARLUER, 2018; REICHENBERGER et al., 2019). O princípio dessa prática constitui-se na apreensão de poluentes, por raízes das plantas e os microrganismos, agindo como um tampão entre a fonte poluidora, que são as áreas cultivadas, e o corpo d'água, representado pelos rios, lagos, lagoas, várzeas e açudes. A eficácia das faixas filtros vegetadas na redução dos volumes de escoamento superficial e das cargas de sedimentos e agrotóxicos associados foi demonstrada na remoção de atrazina. O resultado indicou que presença de faixas filtros reteram 57%, 73,8% e 89,7% do escoamento (LUDOVICE; ROSTON; TEIXEIRA FILHO, 2003).

As técnicas para remediação de água poluídas são baseadas em tratamentos físicos e/ ou eletroquímicos (JIA et al., 2006). Entretanto esses métodos são de alto custo e nem sempre são eficientes, pois geralmente produzem subprodutos com maior toxicidade que devem ser enviados para aterros sanitários para eliminação (QIAN et al., 1999). Nas últimas décadas, os pesquisadores tentaram adotar uma abordagem eco-tecnológica para reverter quadros de contaminação, dentre as alternativas viáveis e de baixo custo há o emprego da técnica de biorremediação. A biorremediação consiste na capacidade natural de organismos vivos em absorver, acumular, e/ou degradar contaminantes em um processo de descontaminação do

ambiente, integrando os produtos gerados aos ciclos biogeoquímicos naturais (BAMFORTH; SINGLETON, 2005). Quando esse processo é desenvolvido por plantas é denominado fitorremediação, no qual utiliza-se espécies com associação de microrganismos e enzimas com fins de degradação (VANGRONSVELD et al., 2009) estabilização ou remoção de poluentes. Esse processo é complexo, uma vez que devemos compreender um sistema vegetal dependente de vários fatores como por exemplo, adaptabilidade às condições edafoclimáticas locais, espécies de plantas adaptadas e a própria natureza e nível de contaminação da área.

Em lavouras orízícolas canais ou valas são projetados para fins de irrigação e drenagem da água, podem ser comparadas com uma *wetland* (CW) podendo assumir um papel importante quando à capacidade de mitigar a contaminação de agrotóxicos. No Brasil, o termo *wetland* foi traduzido como “zona húmida” e conceituando-a segundo ao Decreto nº 1905/1996 em seu artigo 1, da seguinte forma:

“[...] as zonas úmidas são áreas de pântano, charco, turfa ou água, natural ou artificial, permanente ou temporária, com água estagnada ou corrente, doce, salobra ou salgada, incluindo áreas de água marítima com menos de seis metros de profundidade na maré baixa” (BRASIL, 1996).

Os CWs têm sido usualmente utilizados para o tratamento de diferentes tipos de águas residuais (VYMAZAL; BŘEZINOVÁ, 2015). O estudo da remoção de pesticidas em CWs teve início na década de 70, através de experimentos em microcosmos, buscando avaliar o efeito das plantas na remoção de mevinphos da água. Os resultados revelaram que em microcosmos com *Nymphaea odoratae* e *Paspalum distichum*, o pesticida não foi detectado após 12 dias, enquanto em microcosmos com água doce e com água doce e sem vegetação, 46% e 14% das concentrações iniciais foram registradas, após 12 dias, respectivamente (WOLVERTON, 1975; WOLVERTON; HARRISON; WOLVERTON, 1974). Diversos estudos têm relatados uma diminuição significativa dos contaminantes. O uso de zonas úmidas com *Phragmites australis* removeu até 28% mais MCPA do que unidades não vegetadas (DORDIO; CARVALHO, 2013). Além disso, a remoção do inseticida tiaclopride foi de 20-60% a mais em sistemas artificiais simplificados (mesocosmo) contendo *Nasturtium officinale* em comparação ao sistema sem planta (BEKETOV; LIESS, 2008). Pesquisas realizadas no norte da Itália mostraram que um canal de fluxo superficial construída pode reduzir a poluição dos cursos de água de

uma bacia hidrográfica de centenas de hectares em agrossistemas (OTTO et al., 2016).

Processos de fitorremediação com vegetação aquática dentro de zonas úmidas e sistemas de valas são componentes essenciais da mitigação de pesticidas (FAIRCHILD; LA POINT; SCHWARTZ, 1994; MOORE et al., 2001; BOULDIN et al., 2004a). A combinação de estratégias biológicas (fitorremediação) e de engenharia existentes (valas de drenagem) surge como uma “medida de mitigação fora do campo” uma vez que pode reduzir a velocidade do fluxo, interceptar e remover sedimentos, materiais orgânicos, nutrientes e produtos químicos transportados na água de escoamento (BENNETT et al., 2005), visando a proteção dos cursos de água, além de serem utilizados como habitats e corredores verdes para a vida selvagem e silvestres (HERZON; HELENIUS, 2008). No entanto, a mitigação depende especialmente das características dos canais, bem como a cobertura vegetal (BOULDIN et al., 2004b; MOORE et al., 2008; OTTO et al., 2016) e a adsorção de macrófitas (HAND et al., 2001, MERLIN et al., 2002), existindo grande variabilidade em tipos de valas e na eficiência de cada uma. O RS, tem registrado cerca de 400 a 500 espécies de macrofitas aquáticas (IRGANG; GASTAL JUNIOR, 1996). Sendo algumas delas *Typha domingensis*, *Eichhornia crassipes*, *Salvinia* sp., *Pistia stratiotes*, *Heteranthera reniformis*, *Luziola peruviana* e *Sagittaria montevidensis*. Pesquisas comparando sistemas vegetados com diversas espécies, com espécies de plantas isoladas e não cultivados, demonstraram a importância das macrófitas na mitigação de pesticidas (SCHULZ et al., 2003; MILAM et al., 2004; LUNNEY; ZEEB; REIMER, 2004; BOULDIN et al., 2005).

Processos de fitorremediação em zonas úmidas são componentes essenciais na mitigação de agrotóxicos (FAIRCHILD; LA POINT; SCHWARTZ, 1994, MOORE et al., 2001, BOULDIN et al., 2004b). A fitorremediação pode ser classificada em processos diferentes, podendo agir em conjunto ou separadamente. Processos de degradação, extração e contenção estão relacionados com a classificação da fitorremediação. A degradação abrange a fitodegradação e a rizodegradação e/ou fitoestimulação. Onde na extração, as plantas realizam a fitoextração, fitovolatilização, fitoacumulação e a rizofiltração. Além disso, o processo de contenção envolve os mecanismos de fitoestabilização. Todos esses processos são relacionados com as condições edafoclimáticas conjuntamente com a interação entre plantas e os microrganismos associados (Quadro 1).

Quadro 1 - Estratégias fitorremediação

Fitoextração	Sequestro e acúmulo de contaminantes inorgânicos nos tecidos vegetais, particularmente em vacúolos, com subsequente remoção.
Fitoestabilização	Exsudatos radiculares causam a redução da biodisponibilidade por meio da estabilização. Águas de superfície, solo e rejeitos de minas são os locais que favorecem a fitoestabilização.
Rizofiltração	Absorção e adsorção dos poluentes nas raízes das plantas. Ocorre em águas de superfície.
Fitovolatilização	Plantas volatilizam alguns íons metálicos e compostos orgânicos voláteis. Solo e água de superfície
Fitodegradação	Degradação microbiana ou enzimática na região da rizosfera ou na região aérea. O meio geralmente é água e solo.
Fitotransformação	Absorção e degradação de contaminantes orgânicos pelas plantas, com transformação dependente das enzimas nos tecidos vegetais ou na superfície das raízes.
Fitofiltração	Utiliza o sistema radicular ou outros órgãos submersos, em meio aquoso, para absorver, concentrar e/ou precipitar os compostos.
Fitovolatilização	Plantas volatilizam contaminantes extraídos do solo e água de superfície.

Fonte: adaptado Walton e Anderson (1990); Susarla, Medina e McCutcheon (2002)

Dentre os processos de degradação, a fitodegradação se destaca. Esse tipo de processo é de grande valia para poluentes orgânicos (herbicidas, trinitrotolueno e tricloroetileno), visto que englobam a ação de um complexo de enzimas nas plantas (LAMEGO; VIDAL, 2007). Por esse processo as plantas podem degradar ou mineralizar os poluentes orgânicos dentro das células vegetais através de atividades enzimáticas. Para ser translocado, o produto químico deve passar pelo simplasto da endoderme. Certas características das plantas e condições ambientais representam barreira na absorção de xenobióticos. A absorção diretamente da água está relacionada ao logaritmo do coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ) do composto.

Depois de absorvidos, as plantas possuem complexos enzimáticos capazes de detoxificar xenobióticos: esterases e citocromo P-450 dependente de oxigenases (enzimas de metabolismo de fase I), glutathione S-transferases (GSTs) glucosil transferases (GTs) e malonil transferases (enzimas de metabolismo de fase II) e transportadores vacuolares dirigidos por trifosfato de adenosina (ATP) (enzimas de fase III) (DIETZ; SCHNOOR, 2001; KARAVANGELI et al., 2005).

O Brasil apresenta amplo potencial de uso tanto para biorremediação quanto fitorremediação na reabilitação de áreas contaminadas, em virtude à grande biodiversidade e ao clima, atuando de forma benéfica nos processos de

descontaminação. Contraditoriamente, o uso dessa técnica concentra-se, em grande maioria em países de clima temperado, tornando a eficácia e o potencial de aplicação prática de difícil entendimento (MARQUES; AGUIAR; SILVA, 2011).

## **2 Capítulo 1 – Uso de plantas na mitigação de agrotóxicos presente em água**

### **2.1 Introdução**

A agricultura é essencial para o ser humano, mas também é um dos setores que mais consome água no Brasil e no mundo. Segundo a Organização das Nações Unidas (ONU), a agricultura utiliza cerca de 70% de toda água potável disponível no mundo, enquanto outras atividades como industriais e doméstica consomem 20% e 10%, respectivamente. O crescimento constante da população demanda cada vez mais o uso de agrotóxicos para continuar promovendo a proteção dos cultivos. Ao mesmo tempo, os agrotóxicos podem contribuir para a poluição de rios e córregos, ameaçando os recursos de água potável e ecossistemas aquáticos (KRÖGER et al., 2011). Em cultivos de monoculturas, a contaminação dos corpos de água acontece por fontes difusas e pontuais. Entre a poluição difusa, o escoamento superficial e a erosão, a lixiviação e a drenagem representam as principais vias (VYMAZAL; BŘEZINOVÁ, 2015; KUMWIMBA et al., 2018).

Estudos realizados em diferentes regiões do mundo têm constatado uma crescente presença de resíduos de agrotóxicos em águas superficiais e subterrâneas, resultando em intensos esforços da comunidade científica na busca de soluções econômicas e ambientalmente viáveis para minimização do problema. Dentre diversas práticas utilizadas para mitigação de agrotóxicos, o uso de valas vegetadas vem ganhando destaque, pois já estão presentes em ambientes rurais com a função de drenagem e irrigação, não exigindo grandes áreas, o que é importante na área de planícies de muitos países.

Canais de irrigação ou valas de drenagem são componentes essenciais no cenário de produção no sul do Brasil. A maioria das lavouras possuem redes de canais, cuja a finalidade é promover a irrigação e a drenagem. Historicamente, o valor e a função desses canais tem sido ignorados, pois a presença de vegetação dificulta

a passagem da água. Todavia, inúmeros estudos relatam os efeitos positivos da vegetação na minimização dos poluentes, visto que a presença de vegetação em valas pode reduzir a velocidade do fluxo e servir como uma “armadilha” na interceptação e remoção de poluentes, como os agrotóxicos (MOORE et al., 2008; ALBRIGHT et al., 2013). A mitigação de poluentes depende de diversos fatores como a características de cada vala, ou seja, tamanho, comprimento, declividade, cobertura vegetal, adsorção de macrófitas, no qual existe uma ampla variabilidade do tipo e eficácia. Processos biológicos (degradação microbiana, absorção por plantas e organismos), químicos (volatilização, fotólise e degradação) e físicos (sorção) fazem parte da remoção de agrotóxicos em valas (RANI; SHANKER; JASSAL, 2017; KUMWIMBA., 2018). Práticas que utilizam a vegetação nos processos naturais de autolimpeza e mitigação são chamados de fitorremediação. A fitorremediação é uma prática comum de manejo e tem como desígnio o uso de plantas para remediar os poluentes, sendo um método ambientalmente correto e rentável para a descontaminação e desintoxicação de ambientes contaminados por agrotóxicos.

Diante disso, objetivo do trabalho foi avaliar a capacidade de remoção de diferentes tipos de plantas quando expostas a baixas concentrações dos agrotóxicos imazetapir, imazapir, imazapic, penoxsulam, clomazone, difenoconazole, pendimetalina, quizalofop-e-etilico em soluções nutritivas de plantas comumente encontradas em valas de drenagem.

## 2.2 Materiais e métodos

Foram conduzidos dois experimentos em casa de vegetação pertencente à Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel (FAEM), situada junto a Universidade Federal de Pelotas (UFPel), localizada no município de Capão do Leão, RS. Os experimentos foram conduzidos durante os meses de março e dezembro de 2017. O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado e esquema bifatorial, com quatro repetições.

O primeiro experimento teve como objetivo a seleção de plantas com maior capacidade de fitorremediação. O Fator A (Figura1) foi formado pelas espécies: *Typha domingensis* Pers. (taboa), *Eichornia crassipes* (Mart.) Solms (Aguapé), *Salvinia* sp. (marrequinha), *Pistia stratiotes* Linn. (alface d'água), *Heteranthera reniformis* Ruitz & Pavo (hortelã-do-brejo), *Luziola peruviana* Juss. (grama-boiadeira) e *Sagittaria*

*montevidensis* Cham. & Schlecht (sagitaria) Spirodela polyrhiza (L.) Schleid (spirodela) e Nasturtium officinale R. Br. (agrião) comumente encontradas em drenos localizados em áreas de arroz irrigado. O fator B foi formado pelos agrotóxicos imazetapir, imazapic, imazapir, clomazone, haloxyfop-metil, quizalofop-etil, oxifluorfen, difenoconazole, penoxsulan, oxyfluorfen pendimetalina e sulfentrazone. As mudas/propágulos das espécies do fator A foram coletadas na Estação Experimental de Terras Baixas (ETB) da Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária (EMBRAPA) Clima Temperado, município Capão do Leão (RS), sob as coordenadas 31°48'42.14"S e 52°28'12.49"E. Imediatamente após a coleta, foram lavadas com água destilada, e transplantadas para bandejas de 25x15x7cm preenchidas com solução nutritiva de Yoshida et al. (1976) (Tabela 2).

Foi realizado monitoramento diário da solução, havendo reposição devido a evapotranspiração. Após 30 dias de adaptação, as plantas foram selecionadas considerando a uniformidade de tamanho, e transplantadas para vasos plásticos 2L e 4L, cada vaso correspondia a uma unidade experimental. As plantas de *H. reniformis* e *T. domingensis* foram transplantadas 1 unidade para vasos de 4L devido ao seu tamanho, para *L. peruviana*, *S. montevidensis*, *H. reniformis* e *N. officinale* foram usadas 15 plantas nos vasos de 2L.

Tabela 2 - Concentração dos nutrientes e produtos utilizados no preparo da solução nutritiva. FAEM/UFPel, Capão do Leão, RS, 2019

Elemento	Concentração (mmol L <sup>-1</sup> )	Produto (p.a)
N-NO <sub>3</sub>	3,0	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , Ca(NO <sub>3</sub> ).4H <sub>2</sub> O
N-NH <sub>4</sub>	1,5	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>
P	0,5	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
K	2,0	KCl
Ca	1,5	CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O, Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O
Mg	1,0	MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O
S	1,0	MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O
B	0,023	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
Cl	3,0	KCl, CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O
Cu	0,0047	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O
Fe	0,18	Fe-EDTA (FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> EDTA)
Mn	0,0047	MnSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O
Mg	0,00011	MnSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O
Zn	0,0015	ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O

Em todas as plantas citadas, houve necessidade do uso de placas de isopor de 2cm de espessura, para melhor sustentação da planta e bloqueio da luz solar, buscando diminuir a fotólise dos agrotóxicos e proporcionar melhor desenvolvimento das plantas. Para as espécies *Salvinia* sp., *S. polyrhiza* e *P. stratiotes*, cada vaso foi

preenchido com número máximo de plantas, a fim de garantir que não houvesse exposição à luz solar. Após 45 dias de aclimatação, o tempo de equilíbrio em um ambiente de estufa assegurou o crescimento ativo das plantas antes da exposição aos agrotóxicos. Antes da inserção na solução, as raízes e caules inferiores das plantas foram cuidadosamente lavados, a biomassa morta removida e a solução trocada completamente com posterior lavagem dos vasos.

Os tratamentos com agrotóxicos foram calculados usando a dose de concentração de  $20\mu\text{g L}^{-1}$  na solução dentro de cada vaso de planta (Figura 1). As espécies *N. officinale* e *S. polyrhiza* morreram por efeito das doses agrotóxicas no nono e décimo quarto dia sendo descartadas após a exposição dos agrotóxicos.



Figura 1 - (A) Vista geral do experimento; (B) Sistema vascular *L. peruviana*; (C) Espécie *P. stratiotes*; (D) sistema radicular *S. montevidensis*. FAEM/UFPeI, Capão do Leão, RS, 2019

O segundo experimento foi realizado no período 12/2018. Os tratamentos foram compostos pela combinação entre fatores, sendo o Fator A foi composto pelas espécies que apresentaram maior capacidade de remoção dos agrotóxicos no primeiro experimento sendo elas: *Salvinia* sp. (Marrequinha) *Pistia stratiotes* Linn. (Alface d'água), *Heteranthera reniformis* Ruitz & Pavo (Hortelã-do-brejo), *Luziola*

*peruviana* Juss. (Grama-boiadeira) e *Sagittaria montevidensis* Cham. & Schlecht (Sagittaria) e um sem plantas. O fator B foi formado pelos agrotóxicos imazetapir, imazapic, imazapir, clomazone, haloxyfop-metil, quizalofop-etil, oxifluorfen, difenoconazole, penoxsulan, pendimetalina e sulfentrazone. Admitiu-se como dose referencia o uso de  $20\mu\text{g L}^{-1}$  de ingrediente ativo para cada unidade experimental. O experimento foi conduzido em vasos de polietileno com capacidade de 2L. A solução utilizada foi a de Yoshida et al. (1976), as plantas utilizadas foram as mesmas coletadas no primeiro experimento que foram cultivadas em casa de vegetação, sendo realizados mesmos procedimentos do primeiro experimento.

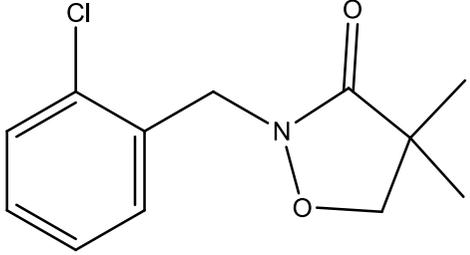
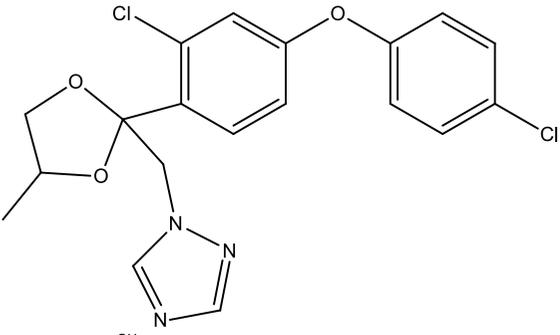
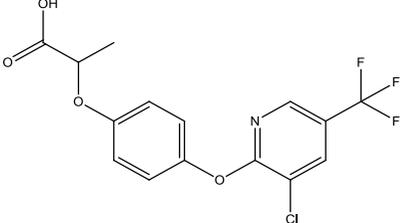
### 2.2.3. Amostragem e preparo de amostra para determinação de herbicidas em água

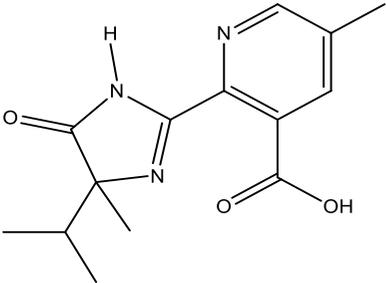
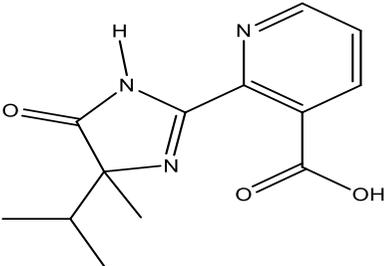
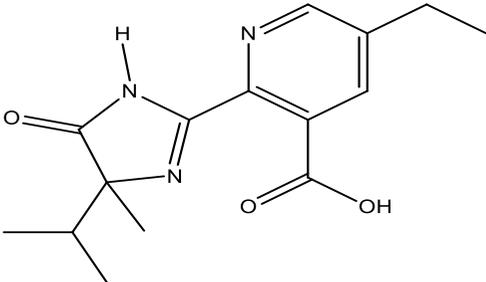
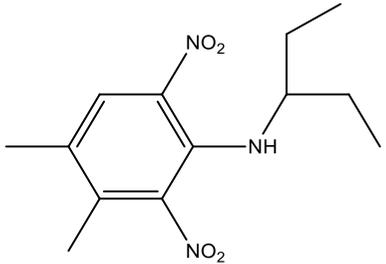
Antes de cada amostragem as soluções nos vasos foram cuidadosamente misturadas, enchendo a seringa com amostra e ejetando-a novamente no vaso várias vezes, sendo coletadas nos dias 1, 2, 3, 7, 10, 15 e 26 dias após aplicação (DAA) para o primeiro experimento e 0, 1, 2, 3, 7, 10, 15 e 26 DAA para o segundo experimento. Em ambos, coletou-se 80 mL das amostras, que foram condicionadas em frascos âmbar, com capacidade de 300 mL, sendo armazenadas sob refrigeração de  $4^{\circ}\text{C}$  até a análise. Para preparo das amostras, uma alíquota de 7mL de cada amostra de solução foi filtrada em filtros de celulose. Logo após, filtrou-se 1mL com filtros de seringa de fluoreto de polivinilideno (PVDF, do inglês polyvinylidene fluoride) (Millex®-GV, Millipore Corporation) com poros de  $0,22\mu\text{m}$ , após esse processo, foi passado pelo filtro 1mL do solvente metanol para fins de melhor nível de detecção dos agrotóxicos no cromatógrafo. Uma alíquota de 1mL de cada amostra foi ijetada em vials para a analise cromatográfica e quantificação.

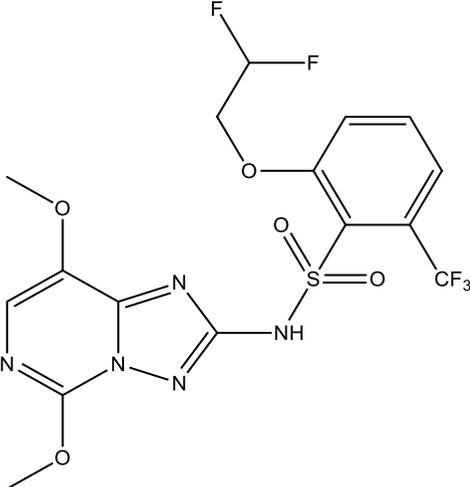
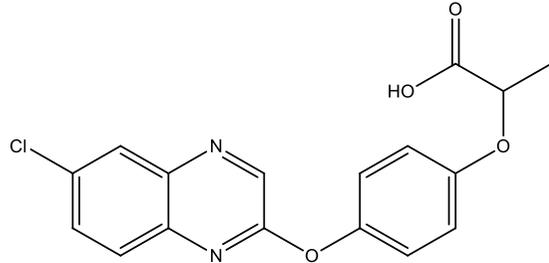
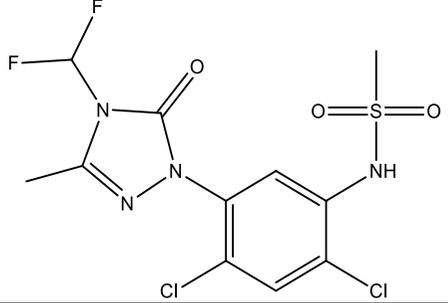
### 2.2.1 Preparo das soluções analíticas dos compostos selecionados

Os agrotóxicos selecionados para este estudo foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich e estão listados na tab.5, juntamente com pureza do padrão sólido, propriedades físico-químicas e estrutura molecular.

Tabela 3 - Propriedades dos agrotóxicos. FAEM/UFPel, Capão do Leão, RS, 2019

Composto	Pureza do padrão sólido	Solubilidade (mg/l)	Log Kow	Pressão de vapor (mm Hg)	Estrutura molecular
Clomazone	99,7	1100 a 25 °C	2,5	$1,4 \times 10^{-4}$	
Difenoconazole	95,9	15 a 25 °C	4,4	$2,5 \times 10^{-10}$	
Haloxifop-metil	99,8	9,3 a 20 °C	4,07	$6,65 \times 10^{-7}$	

Imazapic	99,9	2200 a 25 °C	0,393	$7,75 \times 10^{-12}$	
Imazapir	99,5	1130 a 25 °C	0,22	$1,79 \times 10^{-11}$	
Imazetapir	99,9	1400 a 25 °C	1,49	$23 \times 10^{-11}$	
Pendimetalina	99,0	0,33 a 25 °C	5,20	$9,4 \times 10^{-6}$	

Penoxsulam	99,6	410 a 25 °C	-0,324	$7,2 \times 10^{-16}$	
Quizalofop-P-etil	98,4	0,3 a 20° C	4,28	$6,49 \times 10^{-9}$ a 20°C	
Sulfentrazone	99,3	110 a 25 °C	0,99	$9,75 \times 10^{-10}$	

---

Inicialmente, preparou-se 50mL das soluções estoque individuais de cada composto, na concentração de 100mg L<sup>-1</sup>, através do cálculo de massa a ser pesada e posteriormente diluída no solvente (acetonitrila ou metanol), que leva em consideração a pureza de cada padrão. As soluções estoque foram armazenadas em frascos âmbar a temperatura abaixo de -4°C.

A partir das soluções estoque preparou-se uma mistura na concentração 1mg L<sup>-1</sup>, contendo todos os analitos. A partir desta mistura, foram realizadas as fortificações dos experimentos e preparadas as soluções de trabalho metanol, nas concentrações finais para injeção no sistema cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas em série (do inglês, *High Performance Liquid Chromatography coupled to tandem Mass Spectrometry*) (HPLC-MS/MS) de 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40 e 50µg L<sup>-1</sup>.

### 2.2.2 Sistema HPLC-MS/MS para determinação de resíduos de agrotóxicos em água

Para determinação dos agrotóxicos em estudo, utilizou-se um sistema HPLC-MS/MS, modelo *Q-Exactive Focus*, contendo espectrômetro de massas *Q-Orbitrap*, com amostrador automático *Dionex ultimate 3000*, coluna analítica *Accucore C18 2,6µm - 10x21* e sistema de aquisição de dados *Trace Finder* (*Thermo Scientific*, EUA);

O tempo de retenção para determinação dos analitos estão descritos na Tabela 4 e os íons característicos selecionados para cada composto foram obtidos na biblioteca de massas do equipamento e estão descritos na Tabela 6. As condições utilizadas no sistema HPLC-MS/MS foram as seguintes: temperatura da coluna: 40°C; fonte de ionização: eletrospray; modo de eletrospray: positivo; energia de ionização: 20, 40 e 60eV; temperatura do calibar: 320 °C; voltagem do *spray*: 3,0 kV; Vazão do *sheat* gas: 25L h<sup>-1</sup>; vazão do gás auxiliar: 10L h<sup>-1</sup>; volume de injeção: 10 µL e resolução: 70.000.

Tabela 4 - Tempo de retenção e íons monitorados (precursor e produtos) para determinação dos analitos selecionados neste estudo. FAEM/UFPEL, Capão do Leão, RS, 2019

Composto	Tempo de Retenção (min)	Íon Precursor (m/z)	Íons Produto (m/z)			
			Primeira Transição	Segunda Transição	Terceira Transição	Quarta Transição
Clomazone	6,52	240,07858	128,07080	125,01548	89,03862	-
Difenoconazole	7,07	406,07197	337,03941	264,98171	251,00264	-
Haloxifop	7,33	376,05580	288,03998	91,05428	-	-
Imazapic	5,27	276,13427	234,08737	231,11288	216,07684	86,09639
Imazapir	4,83	262,11862	220,07161	217,09714	202,06107	86,09635
Imazetapir	6,60	290,14992	248,10299	245,12849	86,09638	-
Pendimetalina	7,93	282,14483	194,05604	149,05841	118,05278	71,08622
Penoxsulan	6,30	484,07086	444,05940	195,07550	164,05700	152,04560
Quizalofop	8,00	373,09496	373,09518	299,05835	271,06335	91,05426
Sulfentrazone	6,28	386,98915	308,00375	306,99596	289,02983	279,98508

Na eluição dos herbicidas utilizou-se: a) água ultrapura contendo 0,1% de ácido fórmico (v/v) e 5 mmol L<sup>-1</sup> de formiato de amônio, e b) metanol, conforme gradiente descrito na Tabela 5. O tempo total de corrida foi de 9 min.

Tabela 5 - Gradiente da fase móvel utilizado para determinação dos herbicidas selecionados no sistema HPLC-MS/MS. FAEM/UFPEL, Capão do Leão, RS, 2019

Tempo (min)	%A	%B
0,0	10	90
2,0	10	90
4,0	40	60
6,6	100	0
9,0	10	90

Vazão constante de 0,300mL min<sup>-1</sup>.

A Figura 2 apresenta um cromatograma de íon total (TIC, do inglês *Total Ion Chromatogram*) obtido a partir dos íons selecionados para todos os analitos em estudo, para uma solução analítica preparada em metanol, na concentração de 20µg L<sup>-1</sup>.

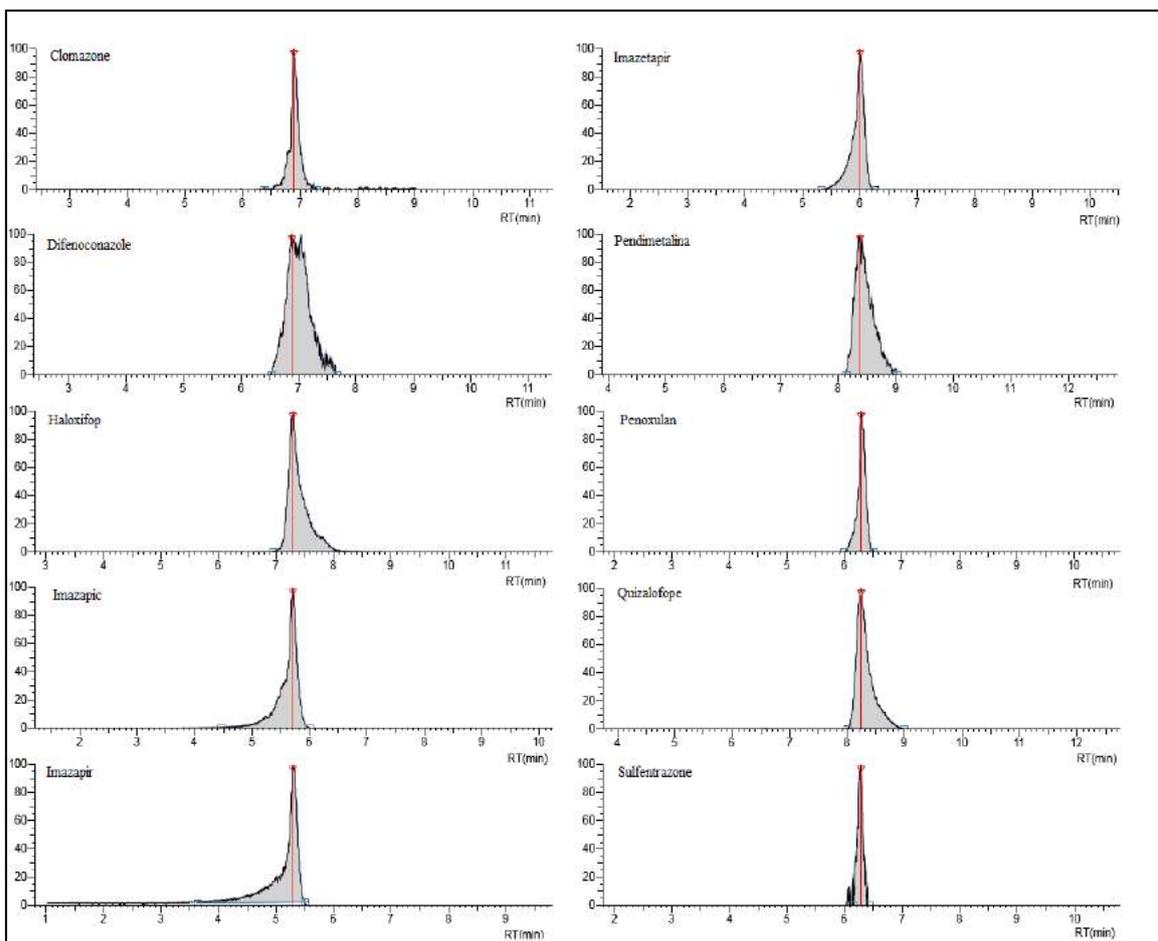


Figura 2 - Cromatograma de íon total obtido por HPLC-MS/MS para os compostos analisados na concentração de 50  $\mu\text{g L}^{-1}$ . FAEM/UFPel, Capão do Leão, RS, 2019

### 2.2.3 Análise estatística

O delinhamento experimental foi inteiramente casualizado com quatro repetições. O programa *Microsoft Excel*<sup>®</sup> (2013) e *SigmaPlot*<sup>12</sup> para análise de regressão e elaboração dos gráficos. A validade dos modelos foi verificada avaliando a normalidade dos erros e a homogeneidade da variância pelo software. Os parâmetros foram separados por sobreposição de intervalos de confiança de 95%. Para calcular a persistência dos agrotóxicos em água utilizou-se a Equação 1:

$$\text{Ln} ([C_f] / [C_i]) = -k \quad (1)$$

Onde:

[C<sub>i</sub>] e [C<sub>f</sub>] são as concentrações dos agrotóxicos no tempo inicial e final, respectivamente, k é a constante de dissipação e t é o tempo.

A meia-vida (t<sub>1/2</sub>) no solo foi calculada pela Equação 2.

$$t_{1/2} = 0,693/k \quad (2)$$

Para concentração final usada nos cálculos, foram considerados os valores correspondentes a média das soluções sem plantas do primeiro dia de avaliação.

### 2.3 Resultados e discussão

Os padrões de dissipação dos pesticidas foram linearizados para estimar a meia-vida. As concentrações dos compostos foram significativamente reduzidas em todos os sistemas durante os 26 dias de experimento denotando diferenças significativas entre soluções que continham plantas expostas a agrotóxicos e a solução controle (sem plantas). As concentrações de agrotóxico em solução sem plantas, tiveram menor decréscimo para grande parte dos agrotóxicos utilizados.

Verificou-se para as condições do experimento que 7 espécies sobreviveram na presença de baixas concentrações de pesticidas, sendo descartadas no primeiro experimento as espécies *N. officinale* e *S. polyrhiza*. Contudo, mesmo que não avaliada a fitotoxicidade observou-se que no final do experimento, as plantas apresentaram uma leve alteração na coloração.

#### 2.3.1 Imazetapir

Na Figura 3 são apresentados os valores das concentrações do herbicida imazetapir no decorrer do tempo.

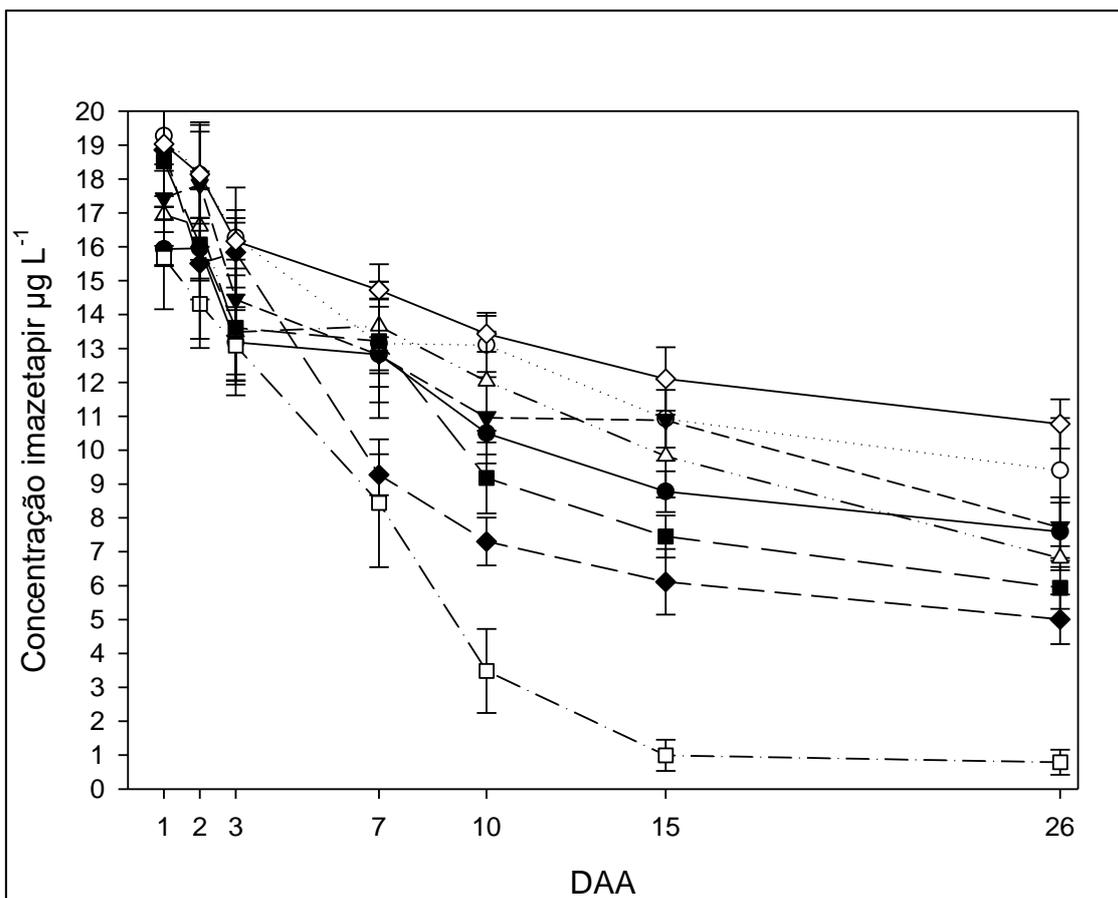


Figura 3 - Concentração do herbicida imazetapir na água em avaliações realizadas aos 1, 2, 3, 7, 10, 15, 26 dias após aplicação (DAA)

Legenda: espécies – *T. domingensis* (—●—), *E. crassipes* (.....○.....), *Salvinia* sp. (---▼---), *P. stratiotes* (---△---), *H. reniformis* (—■—), *L. peruviana* (---□---), *S. montevidensis* (—◆—) e solução sem planta (—◇—). As barras representaram 95% de intervalo de confiança de quatro repetições. Capão do Leão – RS, 2019

As concentrações dos agrotóxicos em solução apresentaram decréscimos da concentração quando comparados a solução sem plantas. Quando analisado a espécie *L. peruviana*, pode-se observar um elevado potencial para fitorremediação. Neste caso, já no primeiro dia após a aplicação do composto a concentração diferiu estatisticamente do sistema sem planta, havendo um rápido decréscimo durante o período de avaliação. Os valores encontrados para a espécie *L. peruviana* apresentaram diferença estatística significativa dos demais tratamentos, ocorrendo redução de 78% do composto durante o período de avaliação. Esses resultados podem estar relacionados ao fato de *L. peruviana* pertencer a família poaceae, espécie de rápido crescimento, extenso sistema radicular e elevada produção de massa seca, gerando conseqüentemente aumento da absorção, como ocorre em casos de contaminação por metais pesados (CHEN; LAI; JUANG, 2012; GILABEL et al., 2014; LAMBRECHTS et

al., 2014). Sendo assim, corroborando com os resultados obtidos por Lv et al. (2016), onde avaliou-se quatro espécies de plantas, em um período de 24 dias, sob sistema hidropônico, dentre elas a poaceae *Phragmites australis* (Cav.) Trin., apresentou eficiência de 96% na remoção do imazalil ao final do experimento. Outra espécie similar a *L. peruviana* é a *Leersia oryzoides* (L), referente o qual estudos desenvolvidos indicam que a mesma apresentou êxito na mitigação de cis e trans-permetrina em  $71\pm 2$  e  $81\pm 1\%$ , respectivamente (MOORE et al., 2009). *L. oryzoides* também demonstrou potencial eficaz na redução de permetrina e atrazina, diminuindo significativamente as cargas trans-permetrina ( $88\pm 5\%$ ,  $p= 0,0022$ ) e cargas totais de atrazina ( $45\pm 7\%$ ) quando comparados aos controles não-cultivados ( $13\pm 20\%$ ) (MOORE; TYLER; LOCKE, 2013).

A espécie *S. montevidensis* apresentou resultados de diminuição significativa na concentração ao decorrer do tempo, quando comparado as demais espécies, com exceção de *L. peruviana*. Nos primeiros sete dias após a aplicação do herbicida ocorreu remoção acentuada do composto e estabilização até o fim do experimento. A solução que continha *S. montevidensis* removeu 74% do herbicida imazetapir durante avaliação do experimento. Essa espécie é considerada planta daninha aquática, encontrada frequentemente em lavouras de arroz irrigado cultivadas no sistema pré-germinado ou de transplante (MEROTTO JUNIOR et al., 2010). Ainda há poucos relatos dessa macrófitas relacionados a remoção de pesticidas, entretanto Zhang et al. (2015) apresentou resultados no qual demonstraram o potencial de fitorremediação da *Sagittaria trifolia* L. quando exposta a baixas concentrações de diesel, constatando que a presença da planta melhorou significativamente as taxas de remoção de diesel em 54-85% nos solos plantados com *Sagittaria trifolia* L. quando comparado com os solos controle de 21-36%.

As demais espécies como *H. reniformis*, *P. stratiotes*, *Salvinia* sp., *T. dominguensis* e *E. crassipes*, obtiveram uma diminuição de 68%, 60%, 55%, 52%, 51%, respectivamente, na concentração do imazetapir durante o período de avaliação do experimento. Para a espécie *T. latifolia* a remoção foi menos eficiente do que as demais espécies, e não ocorreu diferença significativa da solução não cultivada, para a concentração de imazetapir. Plantas aquáticas flutuantes e emergentes, incluindo aguapé (*E. crassipes*), ponta de flecha

comum (*S. latifolia*), reduzem os níveis de sólidos totais suspensos e nutrientes – nitrogênio (N) e fósforo (P) – em águas residuais por filtração sólida, nutrientes assimilação e transformação microbiana (REDDY, 1983; ORON; PORATH; WILDSCHUT, 1986). Estudo realizado por Xia e Ma (2006) investigaram o potencial de *E. crassipes* na remoção do inseticida Etion obtendo diferentes taxas de desaparecimento ( $0,01059$ ,  $0,00930$ ,  $0,00294$  e  $0,00201\text{h}^{-1}$ ) para o tratamento com solução nutritiva com plantas, solução nutritiva os dois tratamentos com adição do antibiótico ampicilina  $10\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente. Prasertsup e Ariyakanon (2011) estudaram o uso das plantas de *P. stratiotes* e *L. minor* na remoção de clorpirifós, onde relataram que ambas plantas podem ser utilizadas como eficiente alternativa para eliminação de águas residuais contaminadas com concentração relativamente baixa de clorpirifós ( $0,5\text{mg L}^{-1}$ ), uma vez que com eficiência reduzida com nível inicial de  $0,1\text{mg L}^{-1}$  para valor inferior ao limiar de detecção. A remoção máxima de clorpirifós por *P. stratiotes* e *L. minor* quando em uma concentração inicial de  $0,5\text{mg L}^{-1}$ , foram de 82% e 87%, respectivamente, com constantes de taxa de desaparecimento sob essas condições de 2,94, 10,21 e  $12,14\mu\text{g h}^{-1}$  para o controle (sem plantas), e com *P. stratiotes* e *L. minor*, respectivamente, indicando as constantes atuais de taxa de remoção de plantas corrigidas de 7,27 e  $9,20\mu\text{g h}^{-1}$  para *P. stratiotes* e *L. minor*, respectivamente. Além disso, plantas aquáticas e sua microbiota associada têm contribuído para a remoção e biotransformação de xenobióticos compostos de águas e sedimentos contaminados. Estudos com microbiota de raízes de taboas (*Typha latifolia* L.) indicara maior biodegradação de surfactantes (FEDERLE; SCHWAB, 1989).

No entanto, no presente estudo as fontes de carbono prontamente disponíveis foram minimizadas, fazendo com que algumas bactérias colonizem a superfície da raiz e usem os exsudatos como fonte de carbono (BRIX; DYHR-JENSEN; LORENZEN, 2002). Conseqüentemente, não foi possível quantificar o quanto a degradação microbiana influenciou na remoção do herbicida. Todavia, o acúmulo de plantas representa apenas de 0,5 a 30% da remoção de pesticidas, como triclocarban e triclosan em sistemas hidropônicos com plantas cultivadas (MATHEWS; HENDERSON; REINHOLD, 2014) denotando que o herbicida pode ter sido absorvido nas plantas que apresentaram remoção superior a 30%. Para

soluções não vegetadas, ocorreu perda da concentração acima 50% podendo ser atribuído à fatores ambientais e físico-químicos da molécula de imazetapir.

Regressões de primeira ordem para todos os tratamentos foram ajustadas, começando no dia seguinte à aplicação do herbicida. A degradação do imazetapir foi mais rápida para *L. peruviana*, *S. montevidensis*, *H. reniformis*, (Tabela 6). A meia-vida do herbicida foi 5,8, 2,3 e 1,9 vezes menor para os sistemas com as respectivas plantas quando comparado ao sistema sem plantas, concordando com resultados de Santos et al. (2008), Martini et al. (2013) e Reimche et al. (2014). Esses autores, avaliando a meia vida do herbicida imazetapir em água de arroz irrigado concluíram que a meia-vida variou de 3 a 7 dias. Nesse sentido Carena e Vione (2018) observaram destino fotoquímico do imazetapir em água de arroz irrigado através do *software* APEX, onde, obtiveram o tempo de meia-vida de 8 a 11 dias. Os pesticidas são degradados por processos biológicos, químicos e fotoquímicos. Entretanto, o fator fotoquímico foi isolado do presente estudo, visto que o imazetapir é suscetível a reações de fotólise direta e indireta (AVILA et al., 2006). Sendo assim, a degradação ocorreu por degradação química e biológica para todo os tratamentos. O tratamento da *L. peruviana* obteve menor meia vida, tal resultado pode ser atribuído a degradação microbiana ou a fitodegradação, visto que a dissipação microbiana é uma via chave na degradação do imazetapir (MANGELS, 1991). A meia vida do tratamento da planta *T. domingensis* foi similar ao tratamento sem planta, indicando baixa degradação do imazetapir. Já os valores de meia vida para *Pistia stratiotes*, *Eichornia classipes* e *Salvia* sp. foram baixos. Nos sistemas sem plantas, o resultado de meia vida foi de 28 dias corroborando com os resultados de Santos et al. (2008) 27 dias, 32 dias e 42 dias (MARCOLIN; MACEDO; GENRO JUNIOR, 2003) que relataram concentrações detectáveis de imazetapir em água de arroz. Todavia, esses estudos estavam em condições normais do ambiente, podendo ser degradado por diversos fatores. Já quando comparados a meia vida do herbicida imazetapir em solos que pode variar de 60 a 360 dias (GOETZ; LAVY; GBUR, 1990; MANGELS, 1991; SENSEMAN; ARMBRUST, 2007) em relação a meia vida em água observa-se um menor valor para herbicidas em água, podendo atribuir a maior meia vida em solos devido ao processo de sorção do herbicida aos coloides do solo (KRAEMER et al., 2009a). Para os herbicidas do grupo das imidazolinonas a hidrólise não é um importante

processo de destino ambiental, pois não possui grupos funcionais que hidrolisam sob condições ambientais.

Tabela 6 - Meia-vida do herbicida imazetapir em intervalo de confiança de 95%. FAEM/UFPel, Capão do Leão, RS, 2019

Tratamento	k <sup>b</sup>	Meia- vida (dias) <sup>b</sup>	95% limite de confiança (dias)	R <sup>2b</sup>
<i>Typha domingensis</i>	0,04828	28,6	24,6-34,2	0,83
<i>Eichhornia crassipes</i>	0,02717	23,1	19,8-27,8	0,83
<i>Salvinia</i> sp.	0,09034	20,6	17,6-24,7	0,83
<i>Pistia stratiotes</i>	0,09323	18,7	16,5-21,7	0,88
<i>Heteranthera reniformis</i>	0,09690	14,8	12,9-17,3	0,87
<i>Luziola peruviana</i>	0,09531	4,9	4,2-5,7	0,86
<i>Sagittaria montevidensis</i>	0,12164	12,2	10,5-14,6	0,83
Sem planta	0,04828	28,6	24,6-34,2	0,83

<sup>b</sup> meia-vida estimada em intervalo de 95% de confiança.

### 2.3.2 Imazapique

A maior remoção de imazapique ocorreu na espécie *L. peruviana*, seguida da *S. montevidensis*, *H. reniformis*, *Salvinia* sp., *P. stratiotes*, *T. domingensis* e *E. crassipes* (Figura 4). Os decréscimos da concentração final em relação ao primeiro dia são de 89%, 61%, 57%, 43%, 37%, 34% e 30%, respectivamente. A remoção do herbicida imazapique é similar aos valores encontrados para imazetapir, visto que a grama-boiadeira merece destaque quando comparada com as demais. Isto se deve a remoção do imazapique ter sido mais pronunciada nos primeiros 15 dias para essa espécie, diferenciando estatisticamente das demais plantas no décimo dia após a aplicação do produto. Além disso, as espécies *L. peruviana*, *S. montevidensis* e *H. reniformis* apresentaram vasto sistema vascular e alta evapotranspiração, presumindo-se que a maior remoção de herbicidas por essas plantas deve-se a esses fatores. Não houve diferença estatística entre controle (sistema sem planta) e *E. crassipes* durante os 26 dias de avaliação, havendo concentração superior do 7 DAA até os 15 DAA da *E. crassipes* em relação a solução sem planta. Todavia, no último dia de avaliação a concentração final foi inferior, havendo uma diferença de 1,034 $\mu$ l<sup>-1</sup>.

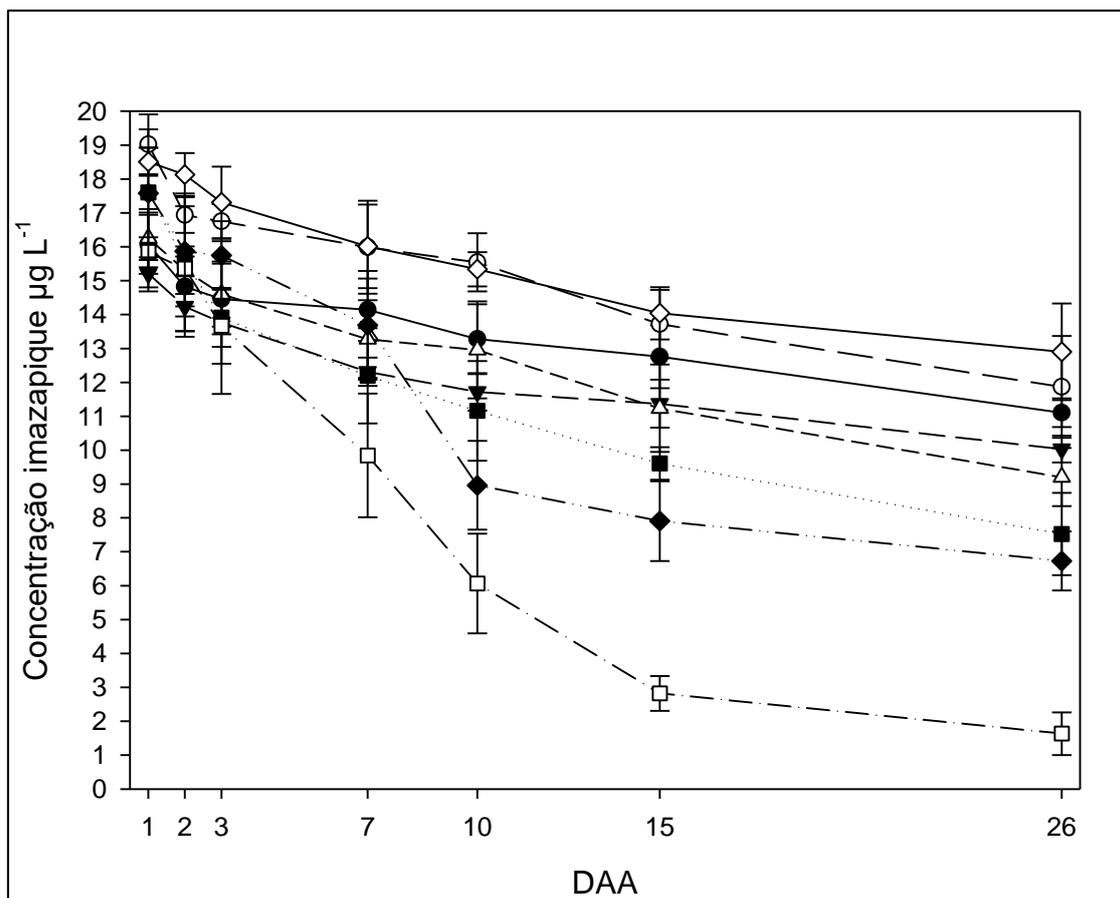


Figura 4 - Concentração do herbicida imazapique em água, avaliada aos 1, 2, 3, 7, 10, 15, 26 dias após aplicação (DAA)

Legenda: espécies – *T. domingensis* (—●—), *E. crassipes* (—○—), *Salvinia* sp. (—▼—), *P. stratiotes* (—▲—), *H. reniformis* (—■—), *L. peruviana* (—□—), *S. Montevidensis* (—◆—) e solução sem planta (—◇—). As barras representaram 95% de intervalo de confiança de quatro repetições. Capão do Leão – RS, 2019.

Assim como já relatado para o imazetapir, a dissipação dos herbicidas do grupo das imidazolinonas dificilmente ocorre por hidrólise. Ramezani et al. (2009) avaliaram o potencial de degradação da hidrólise de imazapir, imazetapir e imazaquin em diferentes faixas de pH. Com base nos resultados obtidos, observou-se uma ligeira reação de hidrólise apenas em soluções tamponadas a pH 9. O presente estudo remete que a remoção do herbicida imazapique em solução nutritiva foi devido fitorremediação ou presença de microorganismos, uma vez que podem colonizar as superfícies da raiz e utilizar exsudatos como fonte de carbono e favorecer a degradação. Souto (2011) no seu estudo indica que plantas como *Lotus corniculatus*, *Lolium multiflorum*, *Vicia sativa*, *Canavalia ensiformis*, *Stizolobium aterrium* e *Glicine max*, podem interferir a atividade microbiota presente na rizosfera das mesmas, resultando em uma maior mineralização dos herbicidas imazetapir e imazapique. Estudo realizado por

Galon et al. (2015) relataram a capacidade de fitorremediação de herbicidas persistentes no solo, pelas espécies *L. multiflorum* e *V. sativa* para imazapir + imazapique e *L. multiflorum*, *T. repens* e *V. sativa* para imazapir + imazapique é devido a fitoestimulação e rizodegradação dessas plantas. Estudos realizado por Braga et al. (2016) relatou que a espécie *Brachiaria brizantha* cv. Marandu reduziu a concentração de picloram na superfície da camada do solo. Sendo assim, pode-se relacionar a remoção do herbicida imazapique na solução com *L. peruviana* com as plantas citadas acima, podendo atribuir à capacidade de fitodegradar ou fitoestimar a degradação (ADKI; JADHAV; BAPAT, 2013) por metabolizar ou estimular a microbiota devido a liberação de exsudato radicular (SPOHN; ERMAK; KUZYAKOV, 2013).

A baixa remoção da espécie *T. domingensis* e *E. classipes* pode ser devido a efeitos tóxicos do herbicida sobre os microrganismos que podem estar presentes nas raízes (ZHANG et al., 2010) ou sobre a planta, comprometendo a sua atividade. Para as espécies *L. peruviana*, *S. montevidensis*, *H. reniformis*, *P. stratiotes* e *Salvinia* sp. constatado uma maior remoção do herbicida imazapique, no qual pode ser devido à possibilidade que, além das plantas tolerarem o herbicida imazapique, podem utilizá-los como substrato para seu metabolismo, podendo degradar o herbicida por suas próprias atividades enzimáticas. Outra possibilidade é a habilidade que, possivelmente, essas plantas possuem em rizodepositar uma gama de moléculas de alto e baixo peso molecular, que pode resultar na maior proliferação de microrganismos dentro da raiz (endorrizosfera), sobre a raiz (rizoplano) e ao redor da raiz (ectorizosfera) (MARRIEL et al., 2005).

A meia vida de imazapique foi mais afetada pela presença das plantas em relação ao sistema sem plantas, sendo de 6, 14, 17, 24, 29, 32, 33 e 38 dias para as espécies *L. peruviana*, *S. montevidensis*, *H. reniformis*, *P. stratiotes*, *Salvinia* sp., *E. crassipes*, *T. domingensis* e o sistema sem plantas, respectivamente (Tabela 7). Pode ser observado que ocorreu processo de remoção do herbicida em solução quando em presença de planta do que em relação ao sem planta. Assim como no imazetapir a solução controle (sem planta) apresentou meia vida menor em solução quando comparada a meia vidas em solos 120 dias, visto que quando em condições de anaerobiose a degradação é quase nula. Entretanto os resultados encontrados por Zanella (2010) a média da meia vida em água do imazapique para dois tipos sistema de manejo de irrigação foi de 10,2 dias para

imazapique, podendo justificar a diferença de valores a fotodecomposição, uma vez que imidazolinonas sofrem rápida fotólise em água, podendo ser uma forma importante de dissipação nesse meio (KRAEMER et al., 2009b) ou pela ação microbiana. Já que a hidrólise não é um processo importante de dissipação para as imidazolinonas.

Tabela 7 - Meia-vida do herbicida imazapique em intervalo de confiança de 95%. FAEM/UFPel, Capão do Leão, RS, 2019

Tratamento	k <sup>b</sup>	Meia- vida (dias) <sup>b</sup>	95% limite de confiança (dias)	R <sup>2b</sup>
<i>Typha domingensis</i>	0,11920	40,2	33,1-51,0	0,75
<i>Eichhornia crassipes</i>	0,03273	37,8	32,0-46,2	0,80
<i>Salvinia</i> sp.	0,18791	36,3	29,7-46,7	0,73
<i>Pistia stratiotes</i>	0,11484	28,7	24,8-34,2	0,84
<i>Heteranthera reniformis</i>	0,10379	20,4	17,3-24,8	0,81
<i>Luziola peruviana</i>	0,04425	6,8	6,2-7,6	0,93
<i>Sagittaria montevidensis</i>	0,07332	16,3	14,-72,6	0,83
Sem planta	0,02381	45,9	38,1-49,6	0,76

<sup>b</sup> meia-vida estimada em intervalo de 95% de confiança.

### 2.3.3 Imazapir

A Figura 5 mostra a degradação do Imazapir na presença de *T. domingensis*, *E. crassipes*, *Salvinia* sp., *P. stratiotes*, *H. reniformis*, *L. peruviana*, *S. montevidensis* e solução sem planta. Os dados obtidos demonstram que há redução na concentração para todas as plantas, porém essa redução foi menor quando comparada aos demais herbicida do grupo das imidazolinonas. Dentre as espécies com maior eficácia na dissipação a *L. peruviana* assim como nos outros herbicidas merece destaque, apresentando uma remoção de 80% durante o período de avaliação, sendo 4,2 vezes menor do que o sistema sem planta no último dia de avaliação e diferindo estatisticamente desde o primeiro dia de avaliação do experimento. Para a espécie *S. montevidensis* a redução durante o período de avaliação foi de 42%, sendo que nos primeiros 5 DAA a remoção foi mais lenta, havendo uma maior dissipação entre o 7 DAA e o 10 DAA, denotando diferença estatística aos 10 DAA em relação a solução sem planta.

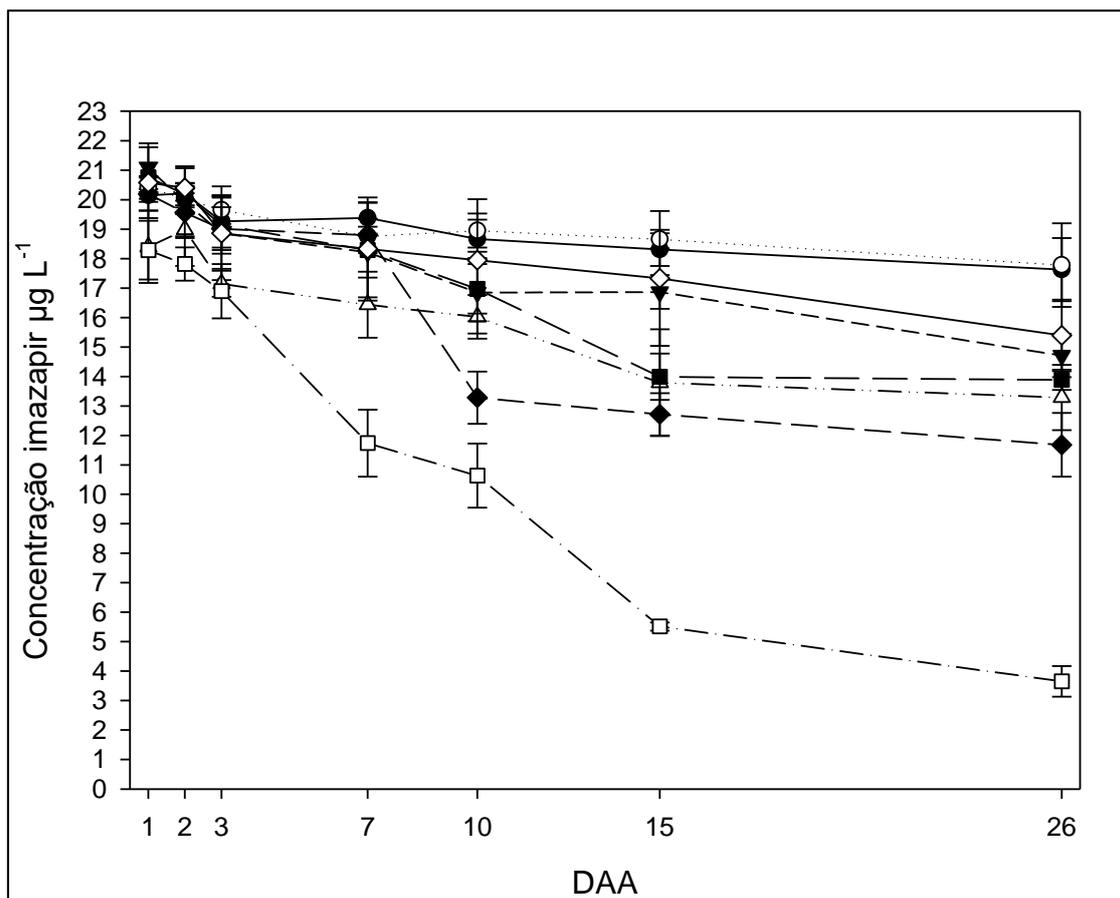


Figura 5 - Concentração do herbicida imazapir em água, avaliada aos 1, 2, 3, 7, 10, 15, 26 dias após aplicação (DAA)

Legenda: espécies - *T. domingensis* (—●—), *E. crassipes* (—○—), *Salvinia sp.* (—▼—), *P. stratiotes* (—△—), *H. reniformis* (—■—), *L. peruviana* (—□—), *S. Montevidensis* (—◆—) e solução sem planta (—◇—). As barras representaram 95% de intervalo de confiança de quatro repetições. Capão do Leão – RS, 2019.

Nas espécies *Salvinia sp.*, *P. stratiotes* e *H. reiniformis*, os resultados foram similares sendo a remoção de 36%, 30% e 27% do herbicida imazapir, entretanto a espécie *Salvinia sp.* apresentou a terceira colocação na remoção do imazapir, diferenciando-se quando comparado aos herbicidas imazapir e imazethapir que assumia a quinta posição quando comparada em ordem de maior remoção. Para a solução sem plantas a concentração encontrada foi menor quando comparada as plantas *T. domingensis* e *E. classipes*, durante o período de avaliação, podendo ser atribuído a um erro intrínseco do método cromatográfico, degradação não esperada durante o preparo das amostras. Quando comparado com solos, sistemas vegetados ocasionam impacto positivos na dissipação de moléculas de herbicidas no solo, pois apresentam uma maior biodegradabilidade quando comparadas a áreas não vegetadas (SOUTO et al., 2013). Assim como os demais herbicidas, não há pesquisas consistentes

que demonstrem a capacidade de fitorremediação quando o herbicida está em solução ou em presença de água (FLINT; WITT, 1997). Entretanto a remoção do herbicida para as plantas que apresentaram uma remoção menor quando comparada a testemunha pode ser atribuída a capacidade biológica de remoção. Visto que o principal mecanismo de dissipação de imizadolinonas em solo é a degradação microbiana. A degradação do imazapir em solos sem presença de microrganismos foi de 2,3 a 4,4 vezes mais lenta quando comparados a solos com condições naturais (WANG et al., 2007). Sendo relatado em vários trabalhos, a contribuição das plantas, através do efeito rizosférico na mineralização de alguns herbicidas, tais como tebutiuron (PIRES, 2006) sulfentrazone (BELO et al., 2011) e a mistura imazetapir e imazapir (SOUTO et al., 2013).

A meia-vida do imazapir em diferentes soluções com plantas, apresentou valores que variaram de 9 a 98 dias (Tabela 8). Segundo Wang, Wang e Fan (2006) solo sob condições aeróbicas e anaeróbicas a meia-vida varia entre 26 a 44 e 3 a 10 dias, respectivamente.

Tabela 8 - Meia-vida do herbicida imazapir em intervalo de confiança de 95%. FAEM/UFPel, Capão do Leão, RS, 2019

Tratamento	k <sup>b</sup>	Meia- vida (dias) <sup>b</sup>	95% limite de confiança (dias)	R <sup>2b</sup>
<i>Typha domingensis</i>	0,12140	30,8	26,3-37,0	0,83
<i>Eichhornia crassipes</i>	0,09304	25,0	20,9-31,2	0,78
<i>Salvinia</i> sp.	0,13226	24,1	20,5-29,3	0,81
<i>Pistia stratiotes</i>	0,03967	21,3	18,7-24,8	0,87
<i>Heteranthera reniformis</i>	0,20376	16,2	13,5-20,2	0,77
<i>Luziola peruviana</i>	0,22773	2,2	1,9-2,5	0,91
<i>Sagittaria montevidensis</i>	0,13755	11,2	9,5-13,5	0,82
Sem planta	0,07301	35,8	29,0-46,9	0,71

<sup>b</sup> meia-vida estimada em intervalo de 95% de confiança.

#### 2.3.4 Clomazone

No presente estudo, todas as espécies de plantas removeram quantidades significativas do herbicida clomazone da solução (Figura 6).

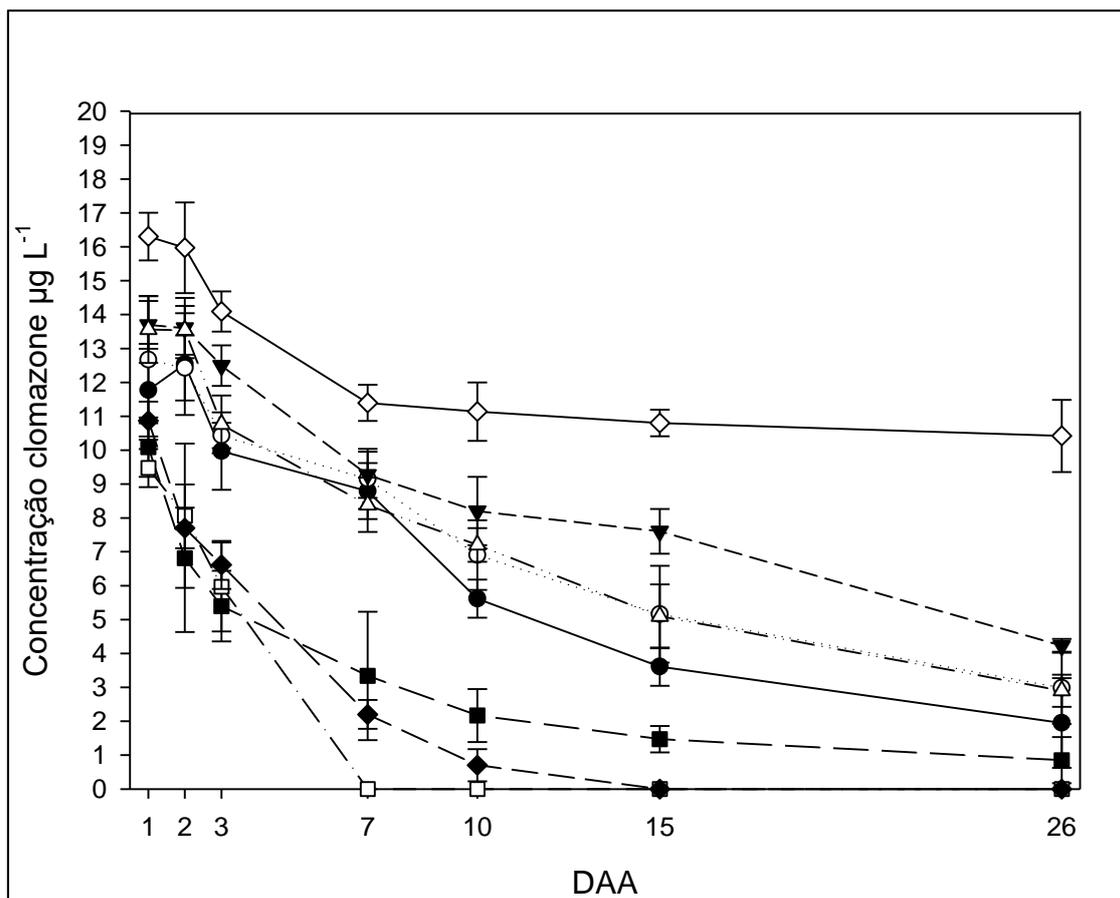


Figura 6 - Concentração do herbicida clomazone em água, avaliada aos 1, 2, 3, 7, 10, 15, 26 dias após aplicação (DAA)

Legenda: espécies - *T. domingensis* (—●—), *E. crassipes* (.....○.....), *Salvinia* sp. (---▼---), *P. stratiotes* (---△---), *H. reniformis* (—■—), *L. peruviana* (---□---), *S. Montevidensis* (---◆---) e solução sem planta (—◇—). As barras representaram 95% de intervalo de confiança de quatro repetições. Capão do Leão – RS, 2019.

Havendo diferenças significativas desde o primeiro dia após a aplicação do herbicida em relação aos sistemas que continham plantas e sistema sem planta. *L. peruviana* removeu grande percentual de clomazone nos primeiros três dias após aplicação, tornando-se não detectada pelo HPLC no sétimo dia, indicando que houve elevada degradação e/ou absorção do herbicida quando em solução com planta. As plantas *S. montevidensis* e *H. reniformis* obtiveram segundo e terceiro maior decréscimo na concentração do herbicida clomazone, apresentando diminuição da concentração de 79% e 94% durante o período de avaliação. Para sagitaria, após o 15º DAA não foi possível a detecção, visto que os valores estavam abaixo do limite de detecção. Para as três espécies citadas, não houve diferença estatística entre elas, nos três primeiros DAA do composto, a média das três plantas no 10º dia de avaliação apresentou diferença de 60% a menos quando comparada ao sistema sem planta, denotando boa capacidade

de redução da concentração por essas espécies. Já as plantas de taboa, alface d'água, aguapé e salvinia obtiveram comportamentos semelhantes entre elas, porém a remoção da concentração foi menor em relação as demais espécies, observando-se redução de 70%, 73%, 79% e 83% da concentração durante período de avaliação. Além disso, houve redução de 3,33 vezes quando comparadas as médias dessas quatro espécies com a solução sem planta no 26º DAA. Dessa forma, o presente estudo evidencia o potencial de uso da técnica de fitorremediação utilizando as espécies testadas para tratamento de águas contaminadas por clomazone. A remoção do clomazone observada nas espécies *E. classipes* e *T. dominguensis* (redução de 45% e 52% do 1 DAA ao 15 DAA) foi semelhante à relatada no estudo de Rosa (2013) no qual o cultivo hidropônico de alface (*Lactuca sativa* L.) reduziu o composto em 42% de uma concentração inicial de  $50\mu\text{g L}^{-1}$ , em 14 dias. Da mesma forma, estudo realizado com alface d'água (*P. stratiotes*) reduziu de  $38,18\text{ mg L}^{-1}$  para  $3,79\text{ mg L}^{-1}$  a concentração de clomazone na água após 24 dias (ESCOTO et al., 2019). Corroborando com os dados encontrados no presente estudo, visto que a concentração da solução que continha *P. stratiotes* reduziu em 81% durante o período de avaliação. No estudo de Roehrs et al. (2012) usando uma bactéria *Enterobacter cloacae* para a biorremediação de seis herbicidas, entre eles o clomazone, os resultados foram satisfatórios apenas com o herbicida propanil. Estudo de Zanella et. al. (2008) avaliou degradação do clomazone em água destilada e luz ultravioleta (UV) (fotodegradação induzida) em comparação à degradação sob luz solar em amostras recolhidas no tubo com água, em condições reais, a concentração permanece em torno  $0,1\ \mu\text{g L}^{-1}$  durante pelo menos 20 dias após a aplicação do herbicida. Sendo assim, considerando a limitada dissipação microbiana do clomazone e suas propriedades físico-químicas (SENSEMAN; ARMBRUST, 2007), acredita-se que a remoção do composto pode estar relacionada a capacidade de fitorremediação das plantas estudadas. Além disso, compostos orgânicos podem passar através das membranas lipídicas associadas às camadas epidérmicas das raízes, os valores de logaritmo (log) Kow variando de 0,5 a 3 foram sugeridos como excelentes para a absorção de poluentes orgânicos (WENZEL et al., 1999).

Para a remoção do Clomazone nas soluções controle (sem cultivo) ocorreu diferença significativa quando comparada aos sistemas com plantas

durante toda condução do experimento, apresentando valores superiores. Após a aplicação do composto ocorreu acentuada diminuição da concentração até o 7 DAA, e no decorrer dos dias ocorreu pouquíssima degradação, resultando em um decréscimo 1,56 vezes quando comparados do 1º DAA ao 26ª DAA, demonstrando que, mesmo sem presença de plantas houve redução da concentração. Este fato estar correlacionado com as características físico-químicas do composto, o qual possui uma pressão de vapor de relativa volatilidade (RODRIGUES; ALMEIDA, 2005), podendo apresentar potencial de deslocamento no ambiente por volatilização.

A meia-vida ( $t_{1/2}$ ) do clomazone foi determinada após a quantificação do herbicida (Tabela 9). Na solução com *L. peruviana* e *S. montevidensis* o tempo de meia vida foi em torno de 2 dias, podendo ser relacionado a alta capacidade de remoção de resíduos de clomazone.

Tabela 9 - Meia-vida do herbicida clomazone em intervalo de confiança de 95%. FAEM/UFPel, Capão do Leão, RS, 2019

Espécies	K <sup>b</sup>	Meia- vida k ( $ \beta_1 $ ) <sup>b</sup>	95% limite de confiança (dias) <sup>b</sup>	R <sup>2b</sup>
<i>Typha domingensis</i>	0,2386	7,9	7,0-9,1	0,88
<i>Eichhornia crassipes</i>	0,25494	10,4	9,1-12,2	0,86
<i>Salvinia sp.</i>	0,21047	13,7	12,4-15,5	0,91
<i>Pistia stratiotes</i>	0,22377	10,3	9,4-11,4	0,93
<i>Heteranthera reniformis</i>	0,67857	6,0	5,1-7,4	0,80
<i>Luziola peruviana</i>	0,12438	1,8	1,4-2,6	0,80
<i>Sagittaria montevidensis</i>	0,080401	1,6	1,1-2,6	0,58
Sem planta	0,18456	34,5	26,5-49,6	0,60

<sup>b</sup> meia-vida estimada em intervalo de 95% de confiança.

Porém, ainda há poucos estudos sobre a capacidade dessas plantas em remover pesticidas em água. Todavia, estudos realizados em solos mostram a capacidade de degradação/acumulação de algumas espécies de gramíneas.

Para as demais plantas a meia vida variou de 6 a 13 dias, sendo maior para a espécie *Salvinia sp.* Corroborando com resultados encontrados por Tomco et al. (2010) no qual relata valores de meia-vida anaeróbica de 7,9 dias, indicando que o clomazone persiste primariamente na fase aquosa. Dessa forma, a degradação microbiana anaeróbia é prevista como sendo a principal responsável pelo destino ambiental do composto. A degradação microbiana de herbicidas é um processo biológico que envolve uma série de reações químicas

e enzimáticas por meio da produção das enzimas peroxidases, fenol oxidases e esterases por microrganismos. Porém, o presente estudo não avaliou a atividade microbiana que pode estar contribuindo na remoção desse herbicida. Observa-se ainda que, em todos os sistemas com plantas a meia vida foi inferior quando comparados aos sistemas sem plantas ( $t_{1/2}$  34 dias). Resultados de meia vida encontrados por Tomco et al. (2010) são similares quando comparados a meia vida do clomazone em meio aeróbico de 47,3 dias e discorda dos valores da meia vida em meio anaeróbico. Demonstrando que na solução padrão não sofreu tanta interferência dos fatores bióticos e abióticos.

### 2.3.5 Sulfentrazone

O herbicida sulfentrazone mostrou uma redução na concentração para todos os tratamentos (Figura 7). A remoção máxima foi encontrada em 95% no 15 DAA em relação ao 1 DAA para a espécie *L. peruviana*, tornando-se não detectada pelo aparelho no 26 DAA, diferindo estatisticamente das demais plantas no 7 DAA as menores remoções observadas foram de 38%, 41% e 42% durante o período de análise, para a solução sem planta e as soluções que continham *T. domingensis* e *E. classipes*. Para as plantas *Salvinia* sp, *P. stratiotes*, *H. reniformis* e *S. montevidensis* as remoções de sulfentrazone foram de 44%, 56%, 66% e 68%, respectivamente.

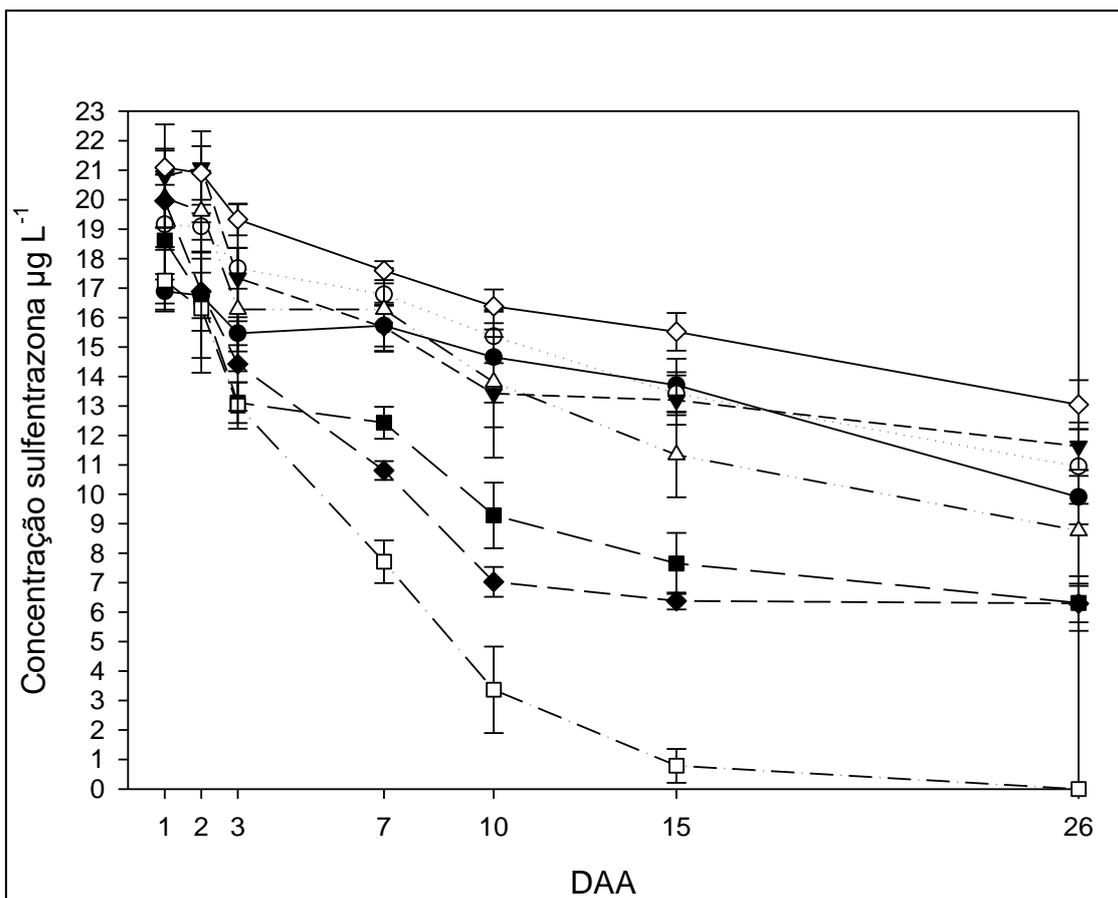


Figura 7 - Concentração do herbicida sulfentrazona em água, avaliada aos 1, 2, 3, 7, 10, 15, 26 dias após aplicação (DAA)

Legenda: espécies - *T. domingensis* (—●—), *E. crassipes* (.....○.....), *Salvinia* sp. (---▼---), *P. stratiotes* (---△---), *H. reniformis* (—■—), *L. peruviana* (---□---), *S. Montevidensis* (---◆---) e solução sem planta (—◇—). As barras representaram 95% de intervalo de confiança de quatro repetições. Capão do Leão – RS, 2019.

O atual estado da arte indica somente estudos de seleção de espécies com potencial de fitorremediação e remoção de sulfentrazona em solos. Por exemplo, *Canavalia ensiformis* L., e *Crotalaria juncea* L. apresentaram os menores sintomas de fitotoxicidade, possuindo potencial para serem avaliadas quanto à capacidade de fitorremediar o sulfentrazona, principalmente em solos contaminados com até 400g ha<sup>-1</sup> (SANTOS et al., 2019). Estudo desenvolvido com *C. juncea* demonstrou elevada capacidade de fitorremediação em solos contaminados com sulfentrazona, até a dose de 400g i.a. ha<sup>-1</sup>, *Cajanus cajan* (L) e *Canavalia ensiformis* (L) também apresentaram potencial remediador, porém, em níveis inferiores a *C. juncea* (MADALAO et al., 2012). Belo et al (2016) relataram que cultivo de *C. ensiformis* e *C. juncea* no campo promove a remediação do solo contaminado com sulfentrazona. Entretanto, ainda não há estudos relacionados a remoção de sulfentrazona em água, visto que o mesmo

possui características físico-químicas que podem apresentar alta persistência e mobilidade no solo e em sistemas aquáticos.

As maiores concentrações detectadas em ambientes com a presença *T. domingensis* e *E. classipes* pode ser explicada pela menor quantidade de oxigênio disponível, visto que as vias aeróbicas de degradação microbiana do sulfentrazona são essenciais na dissipação desse herbicida (OHMES; HAYES; MUELLER, 2000). Em ambientes com macrófitas, há menor concentração de oxigênio, e esse efeito é agravado em condições de águas paradas, como foi observado nos vasos do presente estudo (VILAS et al., 2017). Portanto, essas plantas podem proporcionar um meio com menor quantidade de oxigênio fazendo com que a degradação aeróbica diminua, explicando as maiores concentrações detectadas em ambientes com a presença de *P. stratiotes* e *E. crassipes*.

Em soluções sem plantas, ocorreu uma menor diminuição da concentração de sulfentrazona, demonstrando que, mesmo que tenha ocorrido dissipação desse herbicida, as concentrações foram maiores quando comparadas aos demais com plantas. Podemos atribuir a maior diminuição em soluções com plantas à capacidade das dessas em absorver moléculas herbicidas, através de rotas metabólicas específicas, degradar e/ou armazenar esses agroquímicos em organelas (PIRES et al., 2003). Ainda, mesmo que não quantificado no presente estudo, pode-se também atribuir a associação de microorganismos nas raízes das plantas.

No presente estudo, a análise da meia-vida indicou valores inferiores quando comparados a meia-vida obtida em solos (Tabela 10). Estudos de Hatzios (1998) revelaram que a meia-vida do sulfentrazone pode variar de 110 a 280 dias, dependendo das características do solo e das condições ambientais. Estudos em solos brasileiros revelaram que a meia-vida desse composto apresenta em média 180 dias (MONQUEIRO et al., 2010). De maneira geral a meia-vida para o sistema não plantado e da solução com *T. domingensis* foram similares, em torno de 30 dias. As menores meia-vidas foram da espécie *L. peruviana*, *S. montevidensis*, *H. reiniformis*, *P. strationtes*, *Salvinia* sp. e *E. classipes*.

Tabela 10 - Meia-vida do herbicida sulfentrazone em intervalo de confiança de 95%. FAEM/UFPel, Capão do Leão, RS, 2019

Tratamento	k <sup>b</sup>	Meia-vida (dias) <sup>b</sup>	95% limite de confiança (dias)	R <sup>2b</sup>
<i>Typha domingensis</i>	0,06012	36,0	29,5-43,3	0,73
<i>Eichhornia crassipes</i>	0,05916	26,2	22,7-31,0	0,85
<i>Salvinia</i> sp.	0,07808	27,9	22,7-36,2	0,72
<i>Pistia stratiotes</i>	0,06882	19,9	17,2-23,7	0,84
<i>Heteranthera reniformis</i>	0,19338	14,9	12,7-18,0	0,82
<i>Luziola peruviana</i>	0,22513	2,7	2,2-3,5	0,75
<i>Sagittaria montevidensis</i>	0,21576	13,4	11,1-17,0	0,76
Sem planta	0,06012	36,0	29,5-46,3	0,73

<sup>b</sup> meia-vida estimada em intervalo de 95% de confiança.

### 2.3.6 Penoxsulam

As soluções com *L. peruviana* e *S. montevidensis* apresentaram efeito importante na remoção de penoxsulam (Figura 8), demonstrando queda nas concentrações de 95% no 15 DAA para a espécie *L. Peruviana* e 78% durante o período de avaliação para *S. montevidensis*. Indicando que a presença dessas plantas pode ser uma técnica promissora na remoção de resíduos de penoxsulam em água. Todavia, apenas informações limitadas estão disponíveis sobre a remoção de penoxsulam por plantas aquáticas. Sánchez et al. (2017) estudaram a capacidade da cevada (*Hordeum vulgare* L.), azevém (*Lolium perenne* L.), festuca (*Festuca arundinacea* Schreb) e milho (*Zea mays* L.) na remoção/acumulação de atrazina em solos com diferentes concentrações, constatando que a concentração da atrazina foi reduzida em 88,6-99,6% em vasos plantados, enquanto apenas 63,1-78,2% foi encontrado para os vasos não plantados, mostrando a contribuição das plantas para a descontaminação do solo.

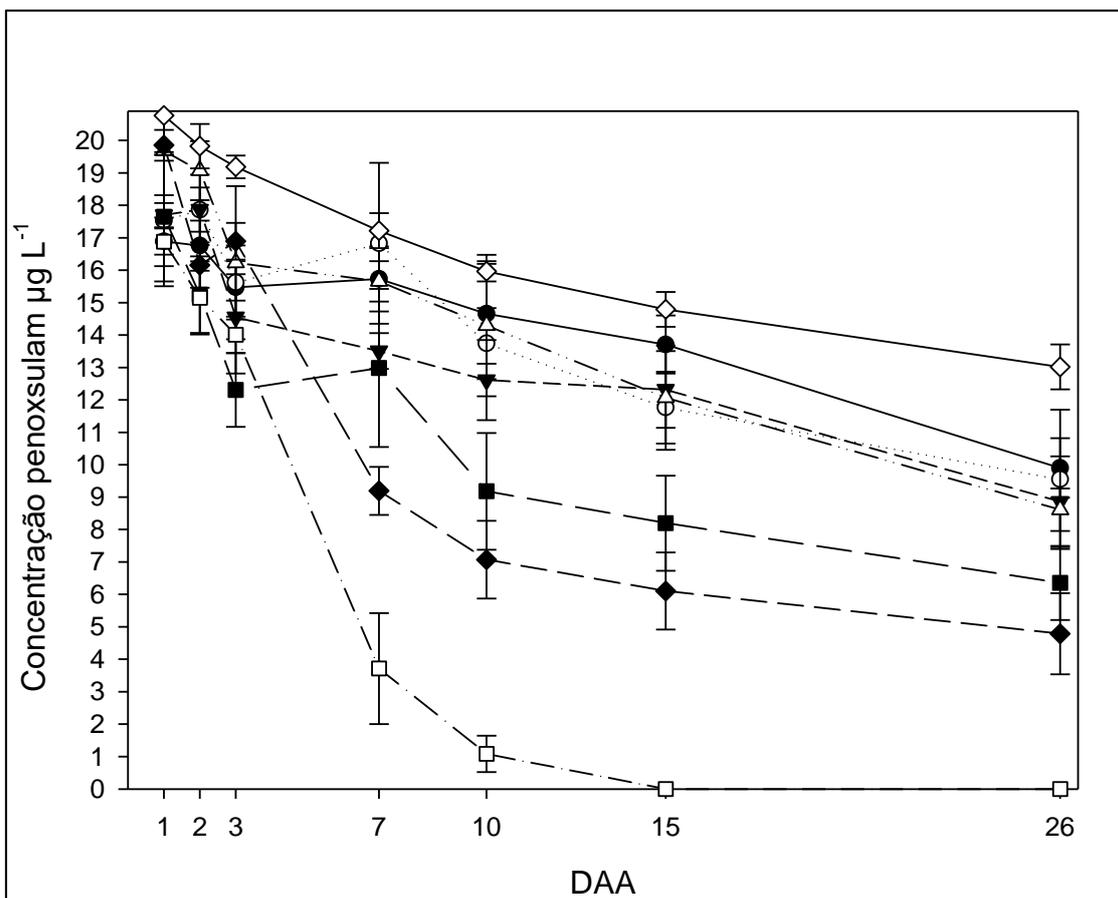


Figura 8 - Concentração do herbicida penoxsulam em água, avaliada aos 1, 2, 3, 7, 10, 15, 26 dias após aplicação (DAA)

Legenda: espécies - *T. domingensis* (—●—), *E. crassipes* (.....○.....), *Salvinia* sp. (---▼---), *P. stratiotes* (---△---), *H. reniformis* (—■—), *L. peruviana* (—□—), *S. Montevidensis* (---◆---) e solução sem planta (—◇—). As barras representaram 95% de intervalo de confiança de quatro repetições. Capão do Leão – RS, 2019.

No entanto, esses estudos contrastam com os resultados de Henderson, Belden e Coats (2007), os quais não indicaram aumento da dissipação de atrazina com utilização de gramíneas ou mesmo que foi maior em solos sem cultivo (FANG; RADOSEVICH; FUHRMANN, 2001). Estudo realizado com *L. hexandra* relatou a alta capacidade de extração de cobre (Cu) em solos contaminados (LIN et al., 2019), demonstrando altas concentrações do elemento na parte aérea (755,4mg kg<sup>-1</sup>) das plantas, tornando-a próxima das plantas consideradas hiperacumuladores de cobre. Além disso, esse mesmo trabalho verificou que a aplicação de fertilização e ácido indolacético (IAA) melhora a produção de biomassa, por conseguinte, aumenta a eficiência da fitoextração do Cu. A espécie *L. hexandra* é perene e pertence à família poaceae, assim como *L. peruviana*, sendo que ambas espécies são denominadas grama-boiadeira no estado do Rio Grande do Sul (SCHERNER et al., 2014).

A remoção de penoxsulam por *H. reniformis*, *P. strationtes*, *Salvinia sp.*, *E. classipes* e *T. domingensis* foi similar à de outros herbicidas no presente estudo. As soluções desempenharam uma eficiência satisfatória essencial na remoção de penoxsulam, 66%, 56%, 44%, 42% e 41% para cada espécie, respectivamente, durante o período de análise do experimento. Ainda não há estudos do uso da *H. reniformis* na remoção de agrotóxicos, porém Best et al. (1999), compararam a capacidade de espécies de plantas aquáticas para remover a água contaminada com 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) e hexa-hidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazina (RDX), indicando que, dentre as espécies analisadas, *Heteranthera dúbia* (erva-de-água) foi uma das mais eficazes. Xia (2008) estudaram a remoção de organoclorados dicofol usando *E. classipes*. Neste estudo, após 7 dias de exposição a dicofol, a planta removeu 53% de difocol, relacionando essa diminuição com a fitodegradação realizada pela espécie. Em outro trabalho, avaliando a concentração de ametrina em sistemas de zonas úmidas com presença da planta *T. domingensis*, houve remoção de 39% da quantidade inicial do composto (BORGES et al., 2009). Dessa forma há indicativos que as macrófitas desempenham papel importante na remoção de agrotóxicos. Para soluções sem presença de plantas, a concentração de penoxsulam em solução nutritiva foi reduzida em 38%, o que pode estar vinculado à sorção desse composto ao material de polietileno. Entretanto, volatilização e hidrólise são processos menos importante de destino ambiental desse composto, visto que, possui constante estimada da Lei de Henry de  $1,1 \times 10^{-18} \text{ m mol}^{-1}$  e não possui grupos funcionais que hidrolisam sob condições ambientais.

Os valores de meia-vida variaram de 1,98 a 29,03 (Tabela 11) sendo o maior valor encontrado para soluções sem plantas, corroborando com valores de meia-vida em água encontrado por Reimche (2010) de 34 dias. Quando comparados os valores de meia vida ( $DT_{50}$ ) de penoxsulam em lisímetros e estudos de campo os valores são de são de 20 e 27 dias. Kogan, Araya e Alister (2012), apresentaram maior similaridade aos valores de solução com *E. classipes*, *Salvinia sp.* e *P. stratiotes*. Os resultados obtidos indicam que a presença de plantas contribui de forma positiva na dissipação de penoxsulam.

Tabela 11 - Meia-vida do herbicida penoxsulam em intervalo de confiança de 95%. FAEM/UFPel, Capão do Leão, RS, 2019

Tratamento	k <sup>b</sup>	Meia-vida (dias) <sup>b</sup>	95% limite de confiança (dias)	R <sup>2b</sup>
<i>Typha domingensis</i>	0,12140	30,8	26,-37,0	0,83
<i>Eichhornia crassipes</i>	0,09304	25,0	20,9-31,2	0,78
<i>Salvinia</i> sp.	0,13226	24,1	20,5-29,3	0,81
<i>Pistia stratiotes</i>	0,03967	21,3	18,7-24,8	0,87
<i>Heteranthera reniformis</i>	0,20376	16,2	13,5-20,2	0,77
<i>Luziola peruviana</i>	0,22773	2,2	1,9-2,5	0,91
<i>Sagittaria montevidensis</i>	0,13755	11,2	9,5-13,5	0,82
Sem planta	0,07301	35,8	29,0-46,9	0,71

<sup>b</sup> meia-vida estimada em intervalo de 95% de confiança.

### 2.3.7 Difenoconazole

A exposição ao difenoconazole (20µg L<sup>-1</sup>) revelou que a presença de plantas diminui a concentração do fungicida em água (Figura 9). Houve diferença estatística significativa quando comparadas as soluções em diferentes plantas, porém, essa diferença é menor quando comparada aos demais agrotóxicos testados. Observou-se decréscimo substancial em *H. reiniformis*, *L. peruviana* e *S. montevidensis* no 3 DAA, tornando-se não detectada na avaliação seguinte, enquanto que para *P. stratiotes* tornou-se não detectada no 7 DAA. A concentração de difenoconazole para solução sem planta foi 5,49 vezes maior que a média das concentrações de *T. domingensis*, *E. classipes* e *Salvinia* sp. no 26 DAA, diferindo estatisticamente quando comparado as soluções com plantas durante todo experimento. Resultados obtidos no estudo demonstram que a presença de plantas em solução contribui para decréscimo da persistência do fungicida em água. O uso de plantas para descontaminação é um método ambientalmente correto e rentável para limpeza e desintoxicação de ambientes contaminados por agrotóxicos (PILON-SMITS, 2005). Além disso, favorece a diversidade e atividade microbiana, servindo de cobertura para sombreamento na água prevenindo proliferação de algas (COSTA, 2004).

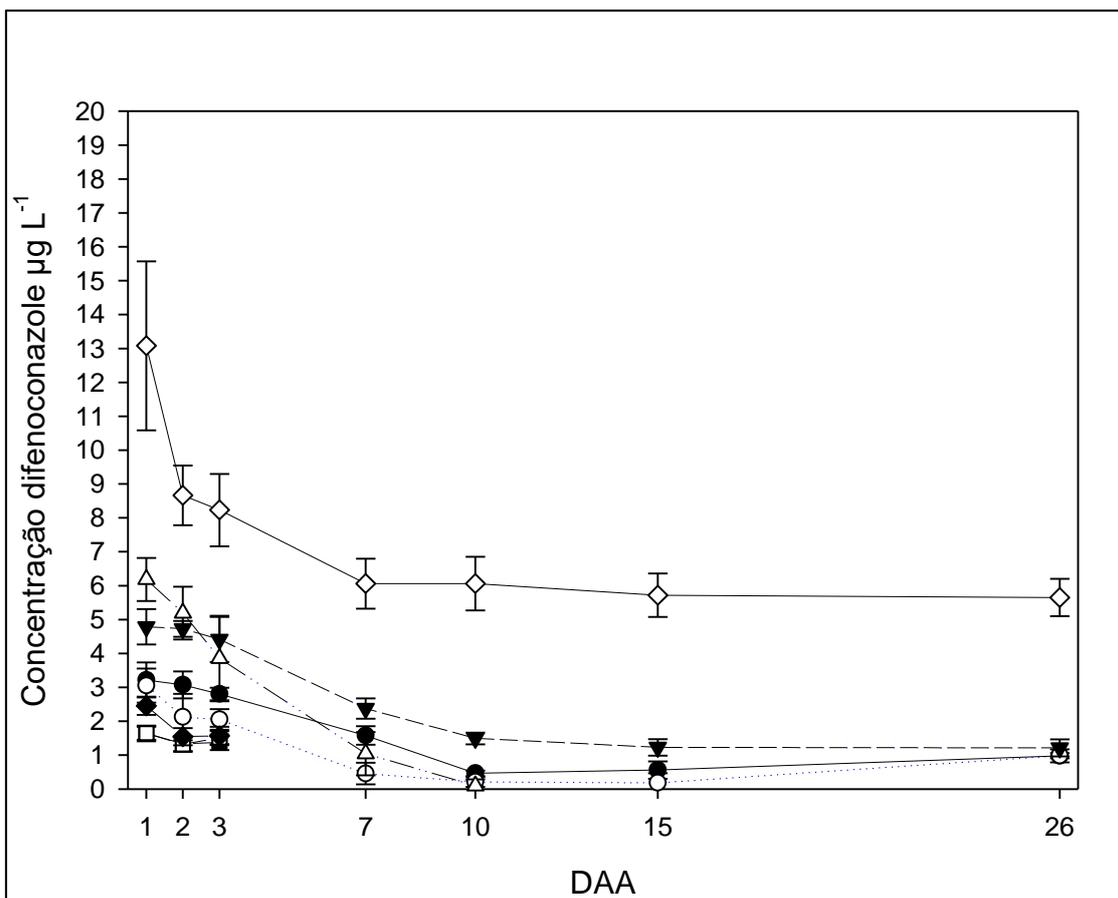


Figura 9 - Concentração do fungicida difenoconazole em água, avaliada aos 1, 2, 3, 7, 10, 15, 26 dias após aplicação (DAA)

Legenda: espécies - *T. domingensis* (—●—), *E. crassipes* (.....○.....), *Salvinia sp.*(---▼---), *P. stratiotes*(---△---), *H. reniformis*(—■—), *L. peruviana*(---□---), *S. Montevidensis*(---◆---) e solução sem planta(—◇—). As barras representaram 95% de intervalo de confiança de quatro repetições. Capão do Leão – RS, 2019.

Estudo realizado por Lv et al. (2016) constatou que a fitoacumulação de pesticidas depende da hidrofobicidade do composto e das plantas. No estudo, foram relatadas maiores concentrações de tebuconazole em comparação com imazalil em todas as plantas, fato que pode ser atribuído ao log Kow do tebuconazole (log Kow de 3,89), menor que do imazalil (log Kow de 4,10). Nessa condição, tebuconazole é suficientemente lipofílico para se mover através da bicamada lipídica das membranas vegetais, sendo também solúvel em água para transporte com a planta. Analisando-se a cinética de dissipação do fungicida difenoconazole na água, observou-se que a persistência do mesmo apresentou pouca variação entre as soluções com plantas. Entretanto, quando comparada a solução controle com as demais soluções com plantas, há diferença significativa, demonstrando que a redução na concentração foi menor para soluções sem plantas. A meia vida ( $t_{1/2}$ ) foi de inferior a um dia (0,71) há

quase seis dias (5,79) na presença de plantas e 17 dias na ausência (Tabela 12).

Tabela 12 - Meia-vida do herbicida difenoconazole em intervalo de confiança de 95%

Tratamento	k <sup>b</sup>	Meia- vida (dias) <sup>b</sup>	95% limite de confiança (dias)	R <sup>2b</sup>
<i>Typha domingensis</i>	1,22880	8,0	5,7-13,3	0,46
<i>Eichhornia crassipes</i>	1,91550	5,9	3,1-46,1	0,15
<i>Salvinia</i> sp.	0,79506	8,8	7,0-11,7	0,69
<i>Pistia stratiotes</i>	0,16232	1,9	1,6-2,3	0,89
<i>Heteranthera reniformis</i>	0,59295	1,0	0,7-1,7	0,65
<i>Luziola peruviana</i>	0,61195	1,0	0,7-1,9	0,61
<i>Sagittaria montevidensis</i>	0,44153	1,0	0,7-1,5	0,74
Sem planta	0,22684	23,3	17,3-35,7	0,53

<sup>b</sup> meia-vida estimada em intervalo de 95% de confiança.

Estes valores são inferiores aos observados do estudo de Wang, Wu e Zhang (2012) que constataram meia-vida do difenoconazole nas províncias de Guangxi, Hubei e Zhejiang, em água, planta de arroz e solo foram de 0,30, 2,59 e 23,26 dias, 2,50, 1,77 e 2,82 dias, e 2,71, 1,39 e 6,61 dias, respectivamente. A degradação do pesticida difenoconazole é lenta, e degradação biótica através da atividade microbiana é principal via de degradação. Assim como os seus resíduos, é considerado relativamente persistente no solo, devido à sua elevada afinidade para se ligar com a matéria orgânica (THOM; OTTOW; BENCKISER, 1997; FAO, 2019). O seu tempo de meia-vida é de aproximadamente cento e oitenta e um dias (FAO, [201...]).

### 2.3.8 Haloxyfop-metil, Quizalofop-etil, Pendimetalina e Oxyfluorfen

Para os herbicidas haloxyfop-metil, quizalofop-etil, pendimetalina os resultados ficaram abaixo do limite de detecção. O herbicida oxyfluorfen foi retirado das análises cromatográficas em função da falta de ajuste do método para a detecção deste herbicida.

Com relação ao segundo experimento realizado na época de 12/2018 os valores de meia vida encontrados apresentaram comportamento similar aos valores de meia vida obtidos no primeiro estudo (Figura 10). Demonstrando menores valores de meia vida nas *L. peruviana*, *S. montevidensis* e *H. reniformis* para todos os agrotóxicos avaliados. Com relação a solução com *Salvinia* e a

solução sem planta (testemunha) os resultados obtidos denotaram maiores intervalos de confiança quando comparados aos demais, tais comportamentos podem ser atribuídos devido a inexistência e menor quantidade de massa de planta, o que levou a maior variabilidade ambiental na solução nutritiva.

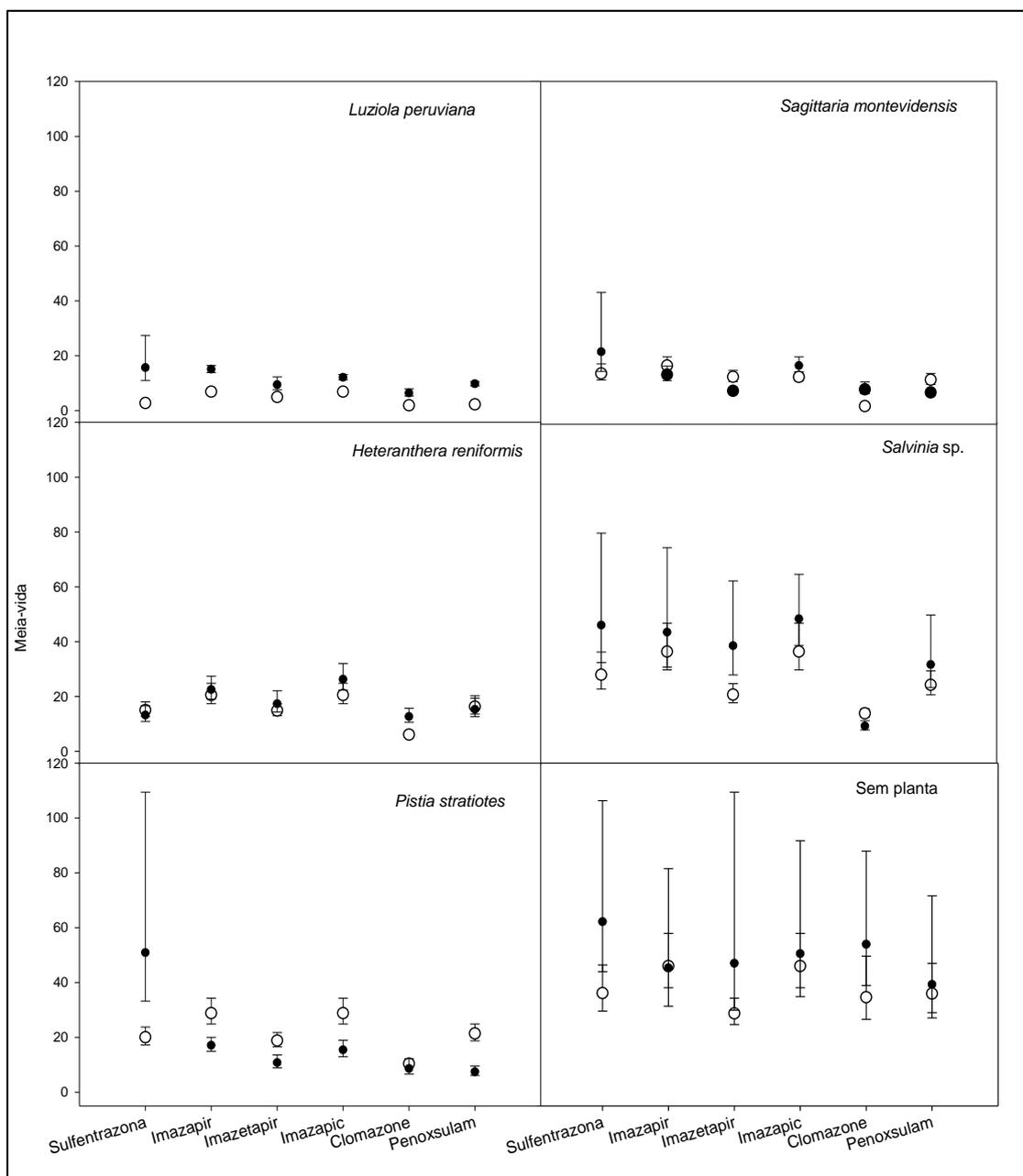


Figura 10 - Valores de meia-vida do primeiro e segundo experimento para diferentes agrotóxicos  
 Legenda: primeiro experimento ( ○ ), segundo experimento ( ■ ).As barras representaram 95% de intervalo de confiança de quatro repetições. Capão do Leão – RS, 2019.

## 2.4. Conclusão

*Luziola peruviana*, *Sagittaria montevidensis*, *Heteranthera reniformis*, *Pistia stratiotes* são espécies que apresentaram uma maior mitigação quando expostos a concentrações do agrotóxicos como imazetapir, imazapic, imazapir, clomazone, difenoconazole, penoxsulan e sulfentrazone, evidenciando que essas espécies podem serem utilizadas como plantas mitigadoras de agrotóxicos presentes em recursos hídricos. Estudos adicionais devem ser realizados para determinar a via de metabolização dessas plantas, bem como a identificação e quantificação dos compostos nas raízes e folhas da planta.

### **3 Capítulo 2 – Uso de valas vegetadas na mitigação de agrotóxico em escoamento simulado**

#### **3.1 Introdução**

Os agrotóxicos são comumente aplicados em paisagens agrícolas para controle de pragas visando aumento da produtividade. Durante ou após sua aplicação em áreas agrícola, estas substâncias podem ser transportadas involuntariamente para águas superficiais através de deriva ou escoamento (SCHOLZ; TREPEL, 2004) representando um risco potencial para a integridade dos ecossistemas aquáticos. Nesse contexto, há uma crescente preocupação por parte da comunidade científica no desenvolvimento e estudo de técnicas que minimizem descarga de poluentes no ambiente aquático. Dentre as diversas técnicas de mitigação o uso de valas vegetadas de drenagem vem ganhando importância, visto que é uma alternativa inovadora e econômica para mitigação de poluentes (COOPER et al., 2004; KRÖGER; COOPER; MOORE, 2008).

Os canais de drenagem são construídos pelo homem e costumam ser projetados como o principal componente de um sistema de irrigação agrícola, que visa irrigar ou drenar o excesso de água do campo (HERZON; HELENIUS, 2008). Dependendo das circunstâncias os canais podem fornecer importantes serviços ecossistêmicos, como: habitats para a vida selvagem e plantas, controle da erosão do solo, recargas de águas subterrâneas, prevenção de enchentes e mitigação do escoamento superficial (OTTO et al., 2016). Negligenciada no passado por suas capacidades e função de mitigação, o uso de canais vegetados tem demonstrado uma alta capacidade de mitigar uma ampla gama de agrotóxicos (BENNETT et al., 2005, COOPER et al., 2004, MOORE et al., 2011). A capacidade de remoção de agrotóxicos depende estritamente das características da vala, ou seja, tamanho, comprimento, declividade, cobertura

vegetal adsorção de macrófitas existindo uma grande variabilidade em tipos de valas e eficácia. Inúmeros mecanismos estão envolvidos na remoção de poluentes, tais como absorção de plantas, sedimentação, precipitação, volatilização, adsorção e uma variedade de processos microbianos, sendo eles geralmente afetados direta e indiretamente por diversos fatores ambientais (WU; YANG, 2012; ZHANG et al., 2016a; ZHANG et al., 2016b). A presença de plantas pode ter um papel crucial na remoção de poluentes, visto que algumas delas possuem a capacidade de fitorremediar. A fitorremediação é uma prática comum de manejo que enfatiza o uso da vegetação para remediar os poluentes. Em ambientes agrícolas, a fitorremediação é utilizada por meio de práticas como amortecedores ripários, CW e valas de drenagem com vegetação. Numerosos estudos têm relatado os efeitos positivos da vegetação na diminuição das cargas de poluentes, especialmente pesticidas (ELSAESSER et al., 2013; LOCKE et al., 2011, ALBRIGHT et al., 2013).

Em vista do exposto, o objetivo do presente estudo foi avaliar a capacidade de mitigação de uma vala vegetada de 130m de comprimento por sua capacidade de reduzir cargas de imazetapir, imazapir, imazapic, penoxsulam, clomazone, difenoconazole, pendimetalina e quizalofopife-etílico em um escoamento simulado.

### 3.2 Materiais e métodos

Um segmento de 130m de um canal de drenagem foi utilizado para realização do experimento. O canal estudado pertence a área Experimental do Centro Agropecuário da Palma CAP/UFPel, no município de Capão do Leão. O segmento do canal estudado possuía 135m de comprimento, com seção trapezoidal de aproximadamente de 1m no leito, 1,8m no topo e 0,35m de altura. As margens da vala estavam completamente cobertas por vegetação de 0,10 a 0,40m de altura (Figura 11). A espécie predominante *Luziola peruviana* tendo a presença também, *Sagittaria montevidensis*, *Echinochloa spp*, *Polygonum hidropiperoides*, *Cyperus difformis*, *Cynodon dactylon* e *Digitaria insularis*.



Figura 11 - Canal de irrigação localizado na área Experimental do Centro Agropecuário da Palma CAP/UFPel, Capão do Leão

Para testar o desempenho hidráulico da vala em escoamento, uma inundação anterior com água não contaminada foi realizada. O tempo calculado para o alagamento do canal foi de 1h e 25min a vazão foi de 413L/min. No dia 26 de fevereiro de 2018 a simulação do escoamento foi realizada, o canal foi inundado com aproximadamente 35 m<sup>3</sup> de água (correspondente a uma vazão de 413L/min) contendo 200µg.L<sup>-1</sup> dos produtos imazetapir, imazapir, penoxsulam, clomazone, difenoconazole, pendimetalina, quizalofop-e-etílico e 60,820µg.L<sup>-1</sup> de imazapic que foram regularmente adicionado à água através de do pulverizador com uma vazão constante para evitar que um pico de concentração se movesse através da vala, sendo que aproximadamente 5 m<sup>3</sup> de água já estavam na vala.

Os locais de amostragem foram estabelecidos dentro do canal do escoamento a uma distância de 0 (montante), 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120 e 130m (jusante). A inundação aumentou o nível da água em cerca de 15 cm (valor médio para toda a vala). Após 30min, 12h e 6 dias do escoamento, foram coletadas duas duplicatas de cada ponto, havendo um total de 144 amostras de água (profundidade média: 5cm) em frascos de vidro âmbar de 300mL a intervalos regulares entre a entrada e a saída. Após coletadas as amostras de água foram armazenadas a temperatura de 4°C até o período de análise. Amostras de plantas foram coletadas a uma distância de 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120 e 130m após 12 horas e 6 dias do escoamento simulado e mantidas no congelador até o período de análise.

As análises tiveram início com a confecção de soluções estoque com concentrações conhecidas de herbicida e a elaboração de curvas-padrão utilizando-se o solvente metanol e os padrões analíticos de cada herbicida (Tabela 21). Os padrões analíticos (PESTANAL<sup>®</sup>) foram adquiridos na empresa *Sigma-Aldrich*<sup>®</sup>. Para determinar a concentração de herbicida na água, amostras de campo 100mL foram filtradas à temperatura ambiente por filtros de celulose, na sequência foram retiradas quadruplicatas de 1mL e filtradas em filtros de seringa PVDF (Millex<sup>®</sup>-GV, *Millipore Corporation*) com poros de 0,22µm; após isso, foi passado pelo filtro 1mL do solvente metanol para fins de melhorar o nível de detecção dos herbicidas no cromatógrafo. Uma alíquota de 1mL de cada amostra foi injetada em vials para a análise cromatográfica e quantificação.

Para análise das plantas, foi realizado uma lavagem superficial, as amostras foram maceradas com nitrogênio líquido. Na segunda etapa foi retirado 2g das plantas e adicionado 10mL de acetonitrila, as amostras foram levadas para mesa de agitação durante 12 horas. Após a extração, as amostras foram filtradas em filtros de seringa PVDF e analisadas no HPLC.

O programa Microsoft Excel<sup>®</sup> (2013) e SigmaPlot12 para análise de regressão e elaboração dos gráficos. A validade dos modelos foi verificada avaliando a normalidade dos erros e a homogeneidade da variância pelo software. Os parâmetros foram separados por sobreposição de intervalos de confiança de 95%.

### 3.3 Resultados e discussões

Após o alagamento completo, as concentrações dos agrotóxicos obtidos na primeira coleta reduziram ao longo do canal de 130m (Figura 12).

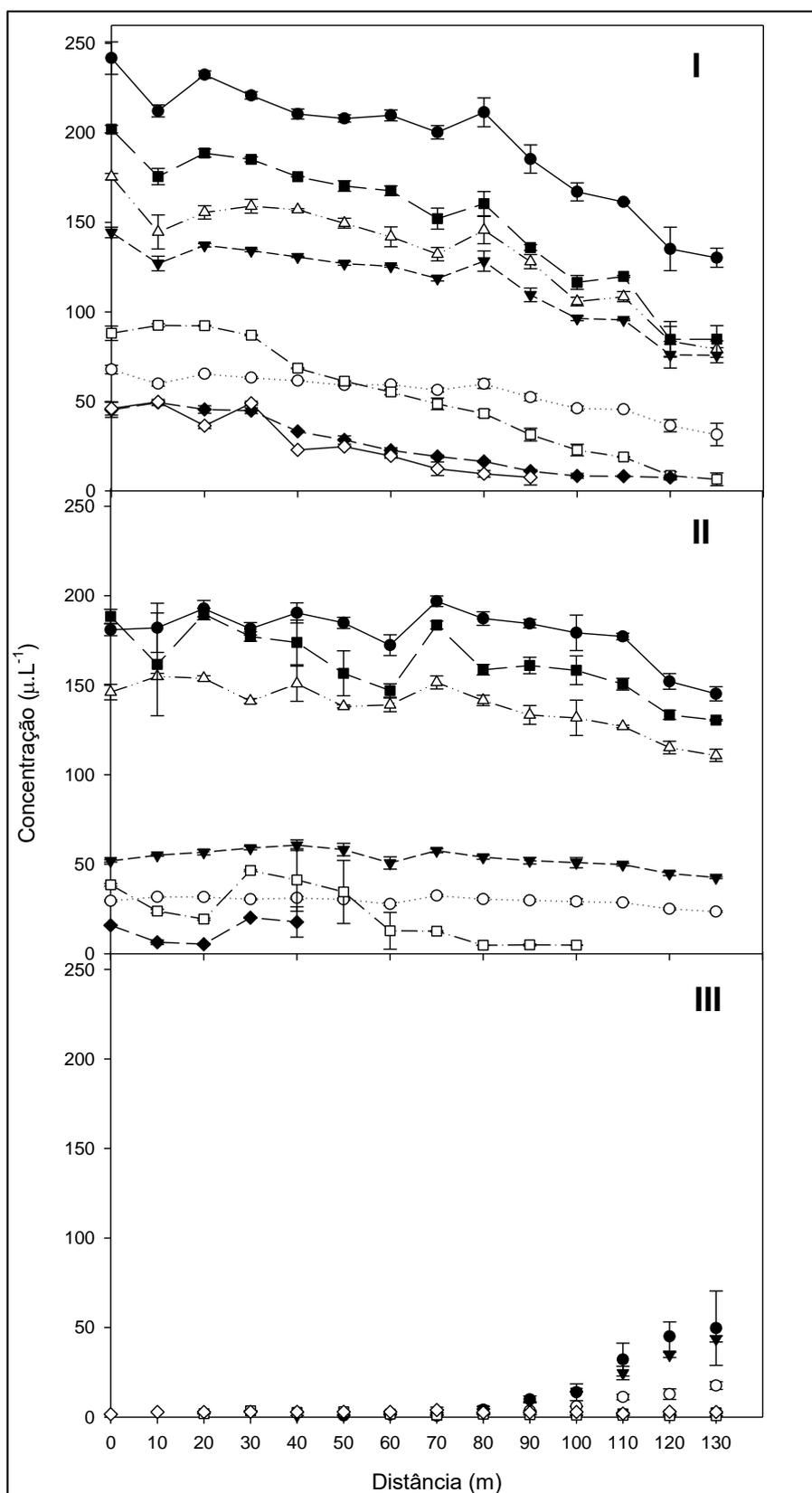


Figura 12 - Concentração de agrotóxicos em água ao longo da vala vegetada I -30 minutos após a aplicação, II -12 horas após a aplicação. III- 6 dias após a aplicação. Imazapir (—●—), Imazapirique (—○—), Imazetapir (—▼—), Penoxsulam (—△—), Clomazone (—■—), Difenconazole (—□—), Pendimetalina (—◆—) Quizalofop-etílico (—◇—). As barras representaram 95% de intervalo de confiança. FAEM/UFPel, Capão do Leão, RS, 2019.

As concentrações atingiram o pico nos primeiros metros, sendo os menores valores encontrados no final da vala. A redução obtida quando avaliada a entrada e saída foram de 46%, 53%, 47%, 54%, 58%, 92%, 84% e 83% para imazapic, imazapir, imazetapir, penoxsulam, clomazone, difenoconazole, pendimetalina, quizalofop-etílico, respectivamente. Uma tendência semelhante foi encontrada 24h após o escoamento, no qual também ocorreu mitigação, as maiores concentrações encontravam-se no início da vala e as menores no final, bem como, menor concentração dos agrotóxicos quando comparada com a primeira avaliação, esses valores podem ser explicados devido à alta densidade de plantas, ao baixo escoamento e a pouca inclinação do canal. A mitigação foi de 19%, 20%, 17%, 24%, 30%, 87% e 7% para imazapic, imazapir, imazetapir, penoxsulam, clomazone, difenoconazole e pendimetalina, respectivamente. Os valores do para pendimetalina e difenoconazole após os 40 e 100m de distância ficaram abaixo do limite de detecção do HPLC, já para o herbicida quizalofop-etílico os valores não foram detectados em todas as amostras avaliadas.

Nas duas primeiras avaliações (I e II) pode-se constatar que ocorreu maior mitigação para os compostos, que apresentam características mais apolares. A resistência ao fluxo devido à presença de vegetação, impedem um equilíbrio hidráulico e aumentam a superfície de contato. Após o período de exposição de 6 dias, as concentrações dos agrotóxicos obtiveram resultados diferentes dos encontrados anteriormente, havendo uma concentração abaixo dos limites de detecção nos primeiros metros da vala para a maioria dos agrotóxicos estudados com exceção do quizalofop-etílico e acréscimo da concentração à medida que se aumentava a distância da vala para os agrotóxicos imazapir, imazapic e difenoconazole. Esses resultados podem ser explicados devido a entrada de água no início do canal, tendo como consequência um carregamento das moléculas à medida que a água entrava na jusante.

Sistemas de valas vegetadas e zonas úmidas com cobertura vegetal possuem a capacidade de reduzir os efeitos adversos da poluição causada por agrotóxicos de fontes não pontuais em águas superficiais agrícolas (BENNETT et al., 2005). Resultados semelhantes a primeira e segunda análise foram encontrados no estudo com escoamento extremo em uma vala vegetada no Delta do Mississippi, EUA, no qual indicaram que a distância necessária para

reduzir a concentração inicial de mesotriona, S- metolacloro e terbutilazina, em 50% foi de cerca de 250m (OTTO et al., 2016). Estudos realizados em uma vala de 40 m de comprimento com uma descarga de  $1 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$  contendo atrazina e lambda-cialotrina constataram uma redução na concentração de água de aproximadamente 90% e 75%, respectivamente (MOORE et al., 2001). Já o uso da espécie *Elodea nuttallii* (Planch) em fluxo experimental de 45m a concentrações de uma mistura de dois inseticidas e dois fungicidas (Indoxacarbe, Tebuconazol, Tiaclopride e Trifloxistrobina) foram reduzidas em mais de 90%. Bem como, o uso de *Myriophyllum*, *Elodea*, *Sagittaria* em diferentes sistemas de valas de 40m, reduziram em 94 a 98% de inseticida lambda-cialotrina adicionado foi removido da coluna de água no terceiro dia (LEISTRA et al., 2004). Outro exemplo, é a redução de 90% da concentração do inseticida azinfos-metila em uma vala de 180 m de comprimento (DABROWSKI et al., 2006). Além disso, uma meta-análise de Stehle et al. (2011) descobriram, para a maioria dos pesticidas e sistemas de tratamento vegetados, taxas de retenção superiores a 80%, com apenas uma pequena proporção do pesticida sendo capturado a taxas abaixo de 40%. Moore et al. (2011) também relataram que o clorpirifós e a permetrina foram reduzidos em 20% e em 67%, respectivamente, nos campos de alfafa e tomate drenados com valas vegetadas. Embora não quantificada no presente estudo, os resultados obtidos podem possivelmente ser atribuídos a uma multiplicidade de processos dentro do sistema de vala vegetada. A discrepância no potencial de mitigação entre o presente e muitos dos estudos publicados se devem as propriedades físico-químicas cada composto e a diferentes características da água e do solo e estrutura vegetativa e morfologia das valas (DORDIO; CARVALHO, 2013; VALLÉE et al., 2014). As propriedades físico-químicas dos compostos podem determinar o destino e o comportamento dos agrotóxicos em valas, principalmente o coeficiente de partição octanol/água (KOW), a solubilidade em água (S) e o coeficiente de partição carbono orgânico (KCO). Assim, à medida que o KCO e KOW aumenta, os agrotóxicos são mais adsorvidos em partículas de substrato, superfícies de plantas e biofilmes. Entretanto, compostos altamente hidrofóbicos podem ser rapidamente adsorvidos nas superfícies radiculares, mas não pode facilmente cruzar a biomembrana em caules e outros tecidos (BRIGGS; BROMILOW;

EVANS, 1982; LEE et al., 2011), e a razão pode estar relacionada ao mecanismo de proteção da própria planta.

Dentro das valas, a remoção de pesticidas abrange processos biológicos (degradação microbiana, absorção por plantas e organismos), químicos (volatilização, fotólise e degradação) e físicos (sorção). Geralmente, a mitigação em uma vala vegetada é baseada na cobertura vegetal e densidade da vala, atributos e abundância de materiais de leito de valas (incluindo sedimentos, vegetação viva e morta e cinza. A importância da vegetação (densidade de plantas) pode ser explicada pelo aumento da área de superfície disponível para processos de adsorção, bem como a maior diversidade de receptores e degradação microbiana dos estressores devido a biofilmes na superfície do solo. Além disso, a alta densidade de plantas faz com que ocorra redução da velocidade dentro do sistema (BENNETT et al., 2005). Outro fator que ocorre é a mudança no pH devido à atividade fotossintética das plantas pode alterar o metabolismo do pesticida, enquanto a direção desses efeitos do pH depende da estrutura do próprio pesticida (VARCA; TEJADA, 1998; HAND et al., 2001).

Valas vegetadas possuem uma grande capacidade de mitigação de agrotóxicos, o presente estudo obteve eficiência nos resultados no manejo para ajudar a reduzir agrotóxicos associados ao escoamento de águas em campos agrícola. Entretanto pesquisas futuras determinando qual processo envolvido

### 3.3.1 Plantas

Para a análise de plantas não foi possível obter análise estatística, visto que não foi possível obter repetições (Figura 13). Entretanto, diante da avaliação obtida através de de 2 plantas por ponto a cada 20m pode-se constatar que o fungicida difenoconazole apresentou uma maior concentração nas plantas quando comparado aos demais agrotóxicos, demonstrando que o composto saiu da fase aquosa e ficou aderido a parte das plantas (raízes, folhas, caules). Esses valores podem ser atribuídos devido a propriedades físico-química do composto. Em razão do composto difenoconazole apresenta elevado KOW, ou seja, possui alta afinidade da molécula pela parte apolar (representada pelo octanol). Dessa forma, quanto menor a quantidade de grupos hidrofílicos presentes no composto (mais polar), menor será sua afinidade pela água, logo, menor sua solubilidade.

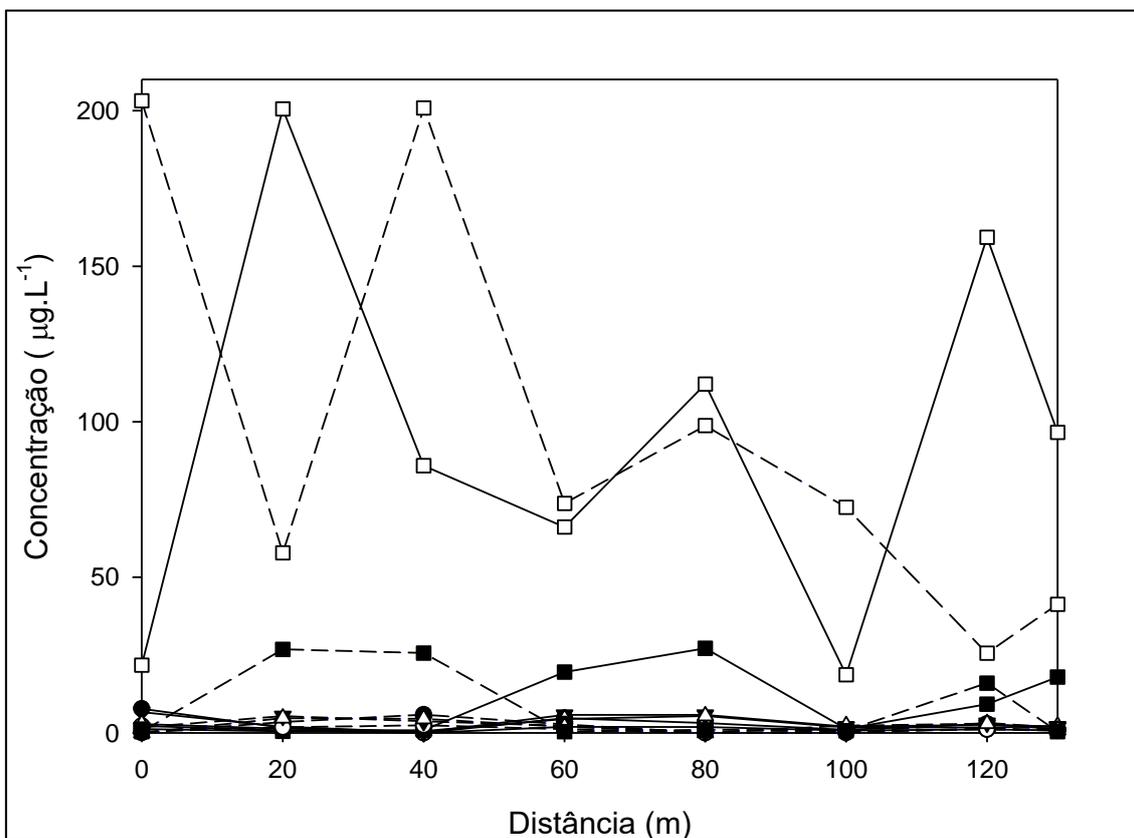


Figura 13 - Concentração dos agrotóxicos após 6 e 12 horas de aplicação

Legenda: (—●—) Imazapir 12 horas após aplicação, (—○—) Imazapic 12 horas após aplicação, (—▼—) Imazetapir 12 horas após aplicação, (—△—) Penoxsulam 12 horas após aplicação, (—■—) Sulfentrazona 12 horas após aplicação, (—□—) Difenonazole 12 horas após aplicação, (—●—) Imazapir 6 dias após aplicação, (—○—) Imazapic 6 dias após aplicação, (—▼—) Imazetapir 6 dias após aplicação, (—△—) Penoxsulam 6 dias após aplicação, (—■—) Sulfentrazona 6 dias após aplicação (—□—) difenonazole 6 dias após aplicação por metro.

### 3.4 Conclusão

O uso de vegetação em valas é de suma importância, uma vez que possuem uma alta capacidade de mitigação de agrotóxicos presente em água. Podendo atuar na proteção dos cursos d'água pois podem ser facilmente inseridos em ambientes agrícolas.

## Referências

- ADKI, V.S.; JADHAV, J.P.; BAPAT, V.A. At the cross roads of environmental pollutants and phytoremediation: a promising bio remedial approach. **J. Plant Biochem. Biotechnol.**, v.23, n.2, p.125-40, abr. 2013.
- ALBRIGHT, V.C.; MURPHY, I.J.; ANDERSON, J.A.; COATS, J.R. Fate of atrazine in switchgrass–soil column system. **Chemosphere**, v.90, n.6, p.1847-53, fev. 2013.
- ANDERSON, T.A.; SALICE, C.J.; ERICKSON, R.A.; McMURRY, S.T.; COX, S.B.; SMITH, L.M. Effects of landuse and precipitation on pesticides and water quality in playa lakes of the southern high plains. **Chemosphere**, v.92, n.1, p.84-90, jun. 2013.
- AVILA, L.A.; MASSEY, J.H.; SENSEMAN, S.A.; ARMBRUST, K.L.; LANCASTER, S.R.; McCAULEY, G.N.; CHANDLER, J.M. Imazethapyr aqueous photolysis, reaction quantum yield, and hydroxyl radical rate constant. **J. Agric. Food Chem**, v.54, n.7, p.2635-9, mar. 2006.
- BAMFORTH, S.M.; SINGLETON, I. Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons: current knowledge and future directions. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v.80, n.7, p.723-36, abr. 2005.
- BEKETOV, M.A.; LIESS, M. Variability of pesticide exposure in a stream mesocosm system: macrophyte-dominated vs. non-vegetated sections. **Environ Pollut.**, v.156, n.3, p.1364-7, dez. 2008.
- BELO, A.F.; COELHO, A.T.C.P.; FERREIRA, L.R.; SILVA, A.A.; SANTOS, J.B. Potential of plant species in the remediation of soil contaminated with sulfentrazone. **Planta Daninha**, Viçosa, v.29, n.4, p.821-8, dez. 2011.
- BELO, A.F.; PIRES, F.R.; BONOMO, R.; CARGNELUTTI FILHO, A.; TENIS, L.H.O. Sulfentrazone phytoremediation under field conditions. **Rev. Caatinga**, Mossoró, v.29, n.1, p.119-26, mar. 2016.
- BENNETT, E.R.; COOPER, C.M.; SMITH JR, S.; SHIELDS JR, F.D.; DROUILLARD, K.G.; SCHULZ, R. Vegetated agricultural drainage ditches for the mitigation of pyrethroid-associated runoff. **Environ Toxicol Chem**, v.24, n.9, p.2121-7, set. 2005.
- BEST, E.P.H.; SPRECHER, S.L.; LARSON, S.L.; FREDRICKSON, H.L.; BADER, D.F. Environmental behavior of explosives in groundwater in groundwater from the Milan army ammunition plant in aquatic and wetland plant treatments. Removal, mass balances and fate in groundwater of TNT and RDX. **Chemosphere**, v.38, n.14, p.3383-96, jun.1999.
- BORGES, A.C.; CALIJUR, M. do C.; MATOS, A.T. de; QUEIROZ, M.E.L.R. de. Horizontal subsurface flow constructed wetlands for mitigation of ametryn-contaminated water. **Water Sa**, v.35, n.4, p.441-6 jul. 2009.

BORSOI, A.; SANTOS, P.R.R. dos; TAFFAREL, L.E.; GONÇALVES JÚNIOR, A.C. Agrotóxicos: histórico, atualidades e meio ambiente. **Acta Iguazu**, Cascavel, v.3, n.1, p.86-100, 2014.

BOULDIN, J.L.; MILAM, C.D.; FARRIS, J.L.; MOORE, M.T.; SMITH JR, S.; COOPER, C.M. Evaluating toxicity of Asana XL® (esfenvalerate) amendments in agricultural ditch mesocosms. **Chemosphere**, v.56, n.7, p.677-83, ago 2004a.

BOULDIN, J.L.; FARRIS, J.L.; MOORE, M.T.; COOPER, C.M. Vegetative and structural characteristics of agricultural drainages in the Mississippi Delta landscapes. **Environ Pollut**, v.132, n.3, p.403-11, dez. 2004b.

BOULDIN, J.L.; FARRIS, J.L.; MOORE, M.T.; SMITH JR, S.; STEPHENS, W.W.; COOPER, C.M. Evaluated fate and effects of atrazine and lambda-cyhalothrin in vegetated and unvegetated microcosms. **Environ Toxicol.**, v.20, n.5, p.487-98, out. 2005.

BRAGA, R.R.; SANTOS, J.B. dos; ZANUNCIO, J.C.; BIBIANO, C.S.; FERREIRA, E.A.; OLIVEIRA, M.C.; SILVA, D.V.; SERRÃO, J.E.. Effect of growing *Brachiria brizantha* on phytoremediation of picloram under different pH environments. **Ecol. Eng.**, v.94, p.102-6, set. 2016.

BRASIL. Presidência da República. **Decreto nº 1.905, de 16 de maio de 1996**. Promulga a Convenção sobre Zonas Úmidas de Importância Internacional, especialmente como Habitat de Aves Aquáticas, conhecida como Convenção de Ramsar, de 02 de fevereiro de 1971. Brasília: Presidência da República, 1996. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/decreto/1996/D1905.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/1996/D1905.htm). Acesso em: 24 ago. 2019.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria GM/MS nº 518, 25 de março de 2004**. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade e dá outras providências. Brasília: Ministério da Saúde, 2004. Disponível em: [http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria\\_518\\_2004.pdf](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria_518_2004.pdf). Acesso em: 24 ago. 2019.

BRASIL. CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília: CONAMA, 2005. Disponível em: [http://pnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLUCAO\\_CONAMA\\_n\\_357.pdf](http://pnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLUCAO_CONAMA_n_357.pdf). Acesso em: 24 ago. 2019.

BRIGGS, G.G.; BROMILOW, R.H.; EVANS, A.A. Relationships between lipophilicity and root uptake and translocation of non-ionised chemicals by barley. **Pestic. Sci.**, v.13, n.5, p.495-504, out. 1982.

BRITTO, F.B.; SILVA, T.M.M. da; VASCO, A.N. do; AGUIAR NETTO, A.O.; CARVALHO, C.M. de. Avaliação do risco de contaminação hídrica por agrotóxicos no Perímetro Irrigado Betume no Baixo Rio São Francisco. **Rev. Bras. Agric. Irr.**, Fortaleza, v.9, n.3, p.58-70, mai./jun. 2015.

BRIX, H.; DYHR-JENSEN, K.; LORENZEN, B. Root-zone acidity and nitrogen source affects *Typha latifolia* L. growth and uptake kinetics of ammonium and nitrate. **J Exp Bot.**, v.53, n.379, p.2441-50, dez. 2002.

BROWN, C.; BALDERACCHI, M.; VAN BEINUM, W.; CAPRI, E.; TREVISAN, M. **Definition of vegetative filter strip scenarios for Europe**. Final Report. Heslington: University of York, UK, mai. 2012.

CARABIAS MARTÍNEZ, R.; RODRÍGUEZ GONZALO, E.; FERNÁNDEZ LAESPADA, M.; SÁNCHEZ SAN ROMÁN, F. Evaluation of surface-and ground-water pollution due to herbicides in agricultural areas of Zamora and Salamanca (Spain). **J Chromatogr A**, v.869, n.1-2, p.471-80, fev. 2000.

CARENA, L.; VIONE, D. Modelling the photochemistry of imazethapyr in rice paddy water. **Sci. Total Environ.**, v.644, p.1391-8, dez. 2018.

CHEN, B.C.; LAI, H.Y.; JUANG, K.W. Model evaluation of plant metal content and biomass yield for the phytoextraction of heavy metals by switchgrass. **Ecotoxicol Environ Saf.**, v.80, p.393-400, jun. 2012.

COOPER, C.M.; MOORE, M.T.; BENNETT, E.R.; SMITH JR, S.; FARRIS, J.L.; MILAM, C.D.; SHIELDS JR, F.D. Innovative uses of vegetated drainage ditches for reducing agricultural runoff. **Water Sci Technol.**, v.49, n.3, p.117-23, 2004.

COSTA, L.L.F.; SANT'ANA, E.S.; SUCHARA, E.A.; BENATO, V.S.; CARASEK, E. Determinação de herbicidas usados no cultivo de arroz irrigado na região Sul do estado de Santa Catarina através da SPME-GC-ECD. **Quím. Nova**, São Paulo, v.31, n.1, p.79-83, 2008.

COSTA, S.M.S.P. da. **Avaliação do potencial de plantas nativas do Brasil no tratamento de esgoto doméstico e efluentes industriais em “wetlands” construídos**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION. Directiva do Conselho de 15 de julho de 1980. Relativa a qualidade de águas destinadas ao consumo humano. **Jornal Oficial da Comunidade Européia**. Bruxelas, n. L299, 1980.

COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. Official **Journal of the European Communities**, 5 dez. 1998.

DABROWSKI, J.M.; PEALL, S.K.C.; REINECKE, A.J.; LIESS, M.; SCHULZ, R. Runoff-related pesticide input into the Lourens River, South Africa: basic data for exposure assessment and risk mitigation at the catchment scale. **Water Air Soil Pollut**, v.135, p.265-83, mar. 2002.

DABROWSKI, J.M.; BENNETT, E.R.; BOLLEN, A.; SCHULZ, R. Mitigation of azinphos-methyl in a vegetated stream: comparison of runoff-and spray-drift. **Chemosphere**, v.62, n.2, p.204-12, jan. 2006.

DESCHAMPS, F.C.; NOLDIN, J.A.; MARSCHALEK, R.; EBERHARDT, D.S.; KLEVESTON, R. Agrotóxicos na água superficial sugerem melhorias nas práticas de manejo das lavouras de arroz irrigado em Santa Catarina. In: **VIII Congresso Brasileiro de Arroz Irrigado**. Santa Maria, Rio Grande do Sul, 12 a 15 ago. 2013. Disponível em: <http://cbai2013.web2265.uni5.net/cdonline/docs/trab-2639-631.pdf>. Acesso em 24 ago. 2019.

DIETZ, A.C.; SCHNOOR, J.L. Advances in phytoremediation. **Environ Health Perspect.**, v.109, supl.1, p.163-8, mar. 2001.

DORDIO, A.; CARVALHO, A.J.P. Constructed wetlands with light expanded clay aggregates for agricultural wastewater treatment. **Sci. Total Environ.**, v. 463, p. 454-461, out. 2013.

ELSAESSER, D.; STANG, C.; BAKANOV, N.; SCHULZ, R. The Landau stream mesocosm facility: pesticide mitigation in vegetated flow-through streams. **Bull Environ Contam Toxicol**, v.90, n.6, p.640-5, jun. 2013.

ESCOTO, D.F.; GAYER, M.C.; BIANCHINI, M.C.; PEREIRA, G.C.; ROEHRS, R.; DENARDIN, E.L.G. Use of *Pistia stratiotes* for phytoremediation of water resources contaminated by clomazone. **Chemosphere**, v.227, p.299-304, jul. 2019.

FAIRCHILD, J.F.; LA POINT, T.W.; SCHWARTZ, T. R. Effects of an herbicide and insecticide mixture in aquatic mesocosms. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**, v.27, n.4, p.527-33, nov. 1994.

FAN, F.M.; MESQUITA, M.O.; SANTOS, V.C.F. dos; LUCAS, E. de O.; ZANELLA, R.; PRESTES, O.D.; BANDEIRA, N.M.G. Resíduos de agrotóxicos em água e solo de município em região produtora de fumo no Rio Grande do Sul. In.: MESQUITA, M.O.; RIQUINHO, D.L.; GERHARDT, T.E.; RUIZ, E.N.F (Org.). **Saúde coletiva, desenvolvimento e (in) sustentabilidades no rural**. Porto Alegre: UFRGS, 2018. 89-108p.

FANG, C.; RADOSEVICH, M.; FUHRMANN, J.J. Atrazine and phenanthrene degradation in grass rhizosphere soil. **Soil Biol. Biochem.**, v.33, n.4-5, p.671-8, abr. 2001.

FAO - Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura. **Difenoconazole**. FAO [s.l.:s.d., 201...]. Disponível em: [http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests\\_Pesticides/JMPR/Evaluation2015/DIFENOCONAZOLE\\_\\_224\\_.pdf](http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation2015/DIFENOCONAZOLE__224_.pdf) Acesso em: 8 set. 2019.

FEDERLE, T.W.; SCHWAB, B.S. Mineralization of surfactants by microbiota of aquatic plants. **Appl Environ Microbiol.**, v.55, n.8, p.2092-4, ago. 1989.

- FILIZOLA, H.F.; FERRACINI, V.L.; ABAKERLI, R.B.; GOMES, M.A.F. Monitoramento de agrotóxicos e qualidade das águas em área de agricultura irrigada. **R. bras. Agrocência**, Pelotas, v.11, n. 2, p.245-50, abr./jun., 2005.
- FISCHER, R.A.; CONNOR, D.J. Issues for cropping and agricultural science in the next 20 years. **Field Crops Res.**, v.222, p.121-42, jun. 2018.
- FLINT, J.L.; WITT, W.W. Microbial degradation of imazaquin and imazethapyr. **Weed Sci.**, v.45, n.4, p.586-91, ago. 1997.
- GALON, L.; CASTOLDI, C.T.; FORTE, C.T.; KUJAWISKI, R.; DAVID, F.A. de; PERIN, G.F.; RADUNZ, A.L.; AGAZZI, L.R.; ROSSETTI, J.; RADUNZ, L.L. Eficácia e fitotoxicidade de herbicidas aplicados no manejo de plantas daninhas que infestam trigo. **Rev. Bras. Herb.**, v.14, n.2, p.128-40, abr./jun. 2015.
- GILABEL, A.P.; NOGUEIROL, R.C.; GARBO, A.I.; MONTEIRO, A.F. The role of sulfur in increasing guinea grass tolerance of copper phytotoxicity. **Water Air Soil Pollut**, v.225, n.1, jan. 2014.
- GOETZ, A.J.; LAVY, T.L.; GBUR, E.E. Degradation and field persistence of imazethapyr. **Weed Sci.**, v.38, n.4-5, p.421-8, jun./set. 1990.
- GOMES, M.A.F.; SPADOTTO, C.A.; LANCHOTTE, V.L. Ocorrência do herbicida tebuthiuron na água subterrânea da microbacia do Córrego Espreado, Ribeirão Preto-SP. Pesticidas: **R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, Curitiba, v.11, p.65-76, jan./dez. 2001.
- GRÜTZMACHER, D.D.; GRÜTZMACHER, A.D.; AGOSTINETTO, D.; LOECK, A.E.; ROMAN, R.; PEIXOTO, S.C.; ZANELLA, R. Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais hídricos no sul do Brasil. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, v.12, n.6, p.632-7, 2008.
- HAND, L.H.; KUET, S.F.; LANE, M.C.; MAUND, S.J.; WARINTON, J.S.; HILL, I.R. Influences of aquatic plants on the fate of the pyrethroid insecticide Lambda-cyhalothrin in aquatic environments. **Environ Toxicol Chem.**, v.20, n.8, p.1740-5, ago. 2001.
- HATZIOS, K.K. **Supplement to herbicide handbook**. Lawrence: Weed Science Society of America, 1998.
- HENDERSON, K.L.; BELDEN, J.B.; COATS, J.R. Fate of atrazine in a grassed phytoremediation system. **Environ Toxicol Chem.**, v.26, n.9, p.1836-42, set. 2007.
- HERZON, I.; HELENIUS, J. Agricultural drainage ditches, their biological importance and functioning. **Biol. Conserv.**, v.141, n.5, p.1171-83, mai. 2008.
- IRGANG, B.E.; GASTAL JUNIOR, C.V.S. **Plantas aquáticas da planície costeira do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: UFRGS, 1996.

- JIA, Z.; LI, Y.; LU, S.; PENG, H.; GE, J.; CHEN, S. Treatment of organophosphate-contaminated wastewater by acidic hydrolysis and precipitation. **J Hazard Mater.**, v. 129, n. 1-3, p. 234-238, fev. 2006.
- KARAVANGELI, M.; LABROU, N.E.; CLONIS, Y.D.; TSAFTARIS, A. Development of transgenic tobacco plants overexpressing maize glutathione S-transferase I for chloroacetanilide herbicides phytoremediation. **Biomol Eng.**, v.22, n.4, p.121-8, out. 2005.
- KOGAN, M.; ARAYA, M.; ALISTER, C. Water and sediment dynamics of penoxsulam and molinate in paddy fields: field and lysimeter studies. **Pest Manage. Sci.**, v.68, n.3, p.399-403, mar. 2012.
- KRAEMER, A.F.; MARCHESAN, E.; AVILA, L.A.; MACHADO, S.L.O.; GROHS, M. Destino ambiental dos herbicidas do grupo das imidazolinonas: revisão. **Planta daninha**, Viçosa, v.27, n.3, p.629-639, 2009a.
- KRAEMER, A.F.; MARCHESAN, E.; GROHS, M.; AVILA, L.A. de; MACHADO, S.L. de O.; ZANELLA, R.; MASSONI, P.F.S.; SARTORI, G.M.S. Lixiviação do imazethapyr em solo de várzea sob dois sistemas de manejo. **Cienc. Rural**, Santa Maria, v.39, n.6, p.1660-6, set. 2009b.
- KRÖGER, R.; COOPER, C.M.; MOORE, M.T. A preliminary study of an alternative controlled drainage strategy in surface drainage ditches: low-grade weirs., **Agric.Water Manag.**, v.95, n.6, p.678-84, jun. 2008.
- KRÖGER, R.; MOORE, M.T.; FARRIS, J.L.; GOPALAN, M. Evidence for the use of low-grade weirs in drainage ditches to improve nutrient reductions from agriculture. **Water Air Soil Pollut.**, v.221, n.1-4, p. 223-34, out. 2011.
- KUMWIMBA, M.N.; MENG, F.; ISEYEMI, O.; MOORE, M.T.; ZHU, B.; TAO, W.; LIANG, T.J.; ILUNGA, L. Removal of non-point source pollutants from domestic sewage and agricultural runoff by vegetated drainage ditches (VDDs): Design, mechanism, management strategies, and future directions. **Sci Total Environ.**, v.639, p.742-59, out. 2018.
- LAMBRECHTS, T.; LEQUEUE, G.; LOBET, G.; GODIN, B.; BIELDERS, C.L.; LUTTS, S. Comparative analysis of Cd and Zn impacts on root distribution and morphology of *Lolium perenne* and *Trifolium repens*: implications for phytostabilization. **Plant Soil**, v.376, n.1-2, p.229-44, mar. 2014.
- LAMEGO, F.P.; VIDAL, R.A. Fitorremediação: plantas como agentes de despoluição. **R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, Curitiba, v.17, p.9-18, jan./dez. 2007
- LEE, S.; KANG, S.-I.; LIM, J.-L.; HUH, Y.J.; KIM, K.-S.; CHO, J. Evaluating controllability of pharmaceuticals and metabolites in biologically engineered processes, using corresponding octanol–water distribution coefficient. **Ecol Eng**, v.37, n.10, p.1595-1600, out. 2011.

LEISTRA, M.; ZWEERS, A.J.; WARINTON, J.S.; CRUM, S.J.; HAND, L.H.; BELTMAN, W.H.; MAUND, S.J. Fate of the insecticide lambda-cyhalothrin in ditch enclosures differing in vegetation density. **Pest Manag Sci.**, v.60, n.1, p.75-84, jan. 2004.

LIN, H.; ZHANG, X-H.; CHEN, J.; LIANG, L.; LIU, L-H. Phytoremediation potential of *Leersia hexandra* Swartz of copper contaminated soil and its enhancement by using agronomic management practices. **Ecol. Eng.**, v.127, p.561-6, fev. 2019.

LIPP-NISSINEN, K.H. **Licenciamento ambiental para irrigação superficial da orizicultura no RS**: manual de orientação. Porto Alegre: FEPAM, 2018.

LOCKE, M.A.; WEAVER, M.A.; ZABLOTOWICZ, R.M.; STEINRIEDE, R.W.; BRYSON, C.T.; CULLUMA, R.F. Constructed wetlands as a component of the agricultural landscape: mitigation of herbicides in simulated runoff from upland drainage areas. **Chemosphere**, v.83, n.11, p.1532-8, jun. 2011.

LUDOVICE, M.T.F.; ROSTON, D.M.; TEIXEIRA FILHO, J. Efeito da faixa-filtro na retenção de atrazina em escoamento superficial. **Rev. bras. eng. agríc. ambient.**, Campina Grande, v.7, n.2, p.323-8, ago. 2003.

LUNNEY, A.I.; ZEEB, B.A.; REIMER, K.J. Uptake of weathered DDT in vascular plants: potential for phytoremediation. **Environ Sci Technol.**, v.38, n.22, p.6147-54, nov. 2004.

LV, T.; ZHANG, Y.; CASAS, M.E.; CARVALHO, P.N.; ARIAS, C.A.; BESTER, K.; BRIX, H. Phytoremediation of imazalil and tebuconazole by four emergent wetland plant species in hydroponic medium. **Chemosphere**, v.148, p.459-66, abr. 2016.

MACHADO, S.L. de O.; MARCHEZAN, E.; RIGHES, A.A.; CARLESSO, R.; VILLA, S.C.C.; CAMARGO, E.R. Consumo de água e perdas de nutrientes e de sedimentos na água de drenagem inicial do arroz irrigado **Cienc. Rural**, Santa Maria, v.36, n.1, p.65-71, fev. 2006.

MADALÃO, J.C.; PIRES, F.R.; CHAGAS, K.; CARGNELUTTI FILHO, A.; PROCÓPIO, S.O. Uso de leguminosas na fitorremediação de solo contaminado com sulfentrazone. **Pesq. Agropec. Trop.**, Goiânia, v.42, n.4, p.390-6, out./dez. 2012.

MANGELS, G. Behavior of the imidazolinone herbicides in soil - a review of the literature. In.: DALE L SHANER, D.L.; O'CONNOR, S.L. **The imidazolinone herbicides**. 1ª ed. Boca Raton: Environment & Agriculture. 1991. 191-209p.

MARCHESAN, E.; SARTORI, G.M.S.; AVILA, L.A. de; MACHADO S.L. de O.; ZANELLA, R.; PRIMEL, E.G.; MACEDO, V.R.M.; MARCHEZAN, M.G. Resíduos de agrotóxicos na água de rios da Depressão Central do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil. **Cienc. Rural**, Santa Maria, v.40, n.5, p.1053-9, mai. 2010.

MARCHESAN, E.; ZANELLA, R.; AVILA, L.A. de; CAMARGO, E.R.; MACHADO, S.L. de O.; MACEDO, V.R.M. Rice herbicide monitoring in two Brazilian rivers during the rice growing season. **Sci. agric. (Piracicaba, Braz.)**, Piracicaba, v.64, n.2, p.131-7, 2007.

MARCHEZAN, E.; GARCIA, G.A.; CAMARGO, E.R.; MASSONI, P.F.S.; AROSEMENA, D.R.; OLIVEIRA, A.P.B.B. de. Manejo da irrigação em cultivares de arroz no sistema pré-germinado. **Cienc. Rural**, Santa Maria, v.37, n.1, p.45-50, fev. 2007.

MARCOLIN, E.; MACEDO, V.R.M.; GENRO JUNIOR, S.A. Persistência de herbicida imazethapyr na lâmina de água em diferentes sistemas de cultivo de arroz irrigado. In: **Anais eletrônicos...** III Congresso Brasileiro de Arroz Irrigado e XXV Reunião da Cultura do Arroz Irrigado, Balneário Camboriú, Santa Catarina, 05 a 08 ago. 2003. Disponível em: [http://www.sosbai.com.br/docs/III\\_CBAI\\_Manejo\\_da\\_Cultura\\_e\\_dos\\_Recursos\\_Naturais.pdf](http://www.sosbai.com.br/docs/III_CBAI_Manejo_da_Cultura_e_dos_Recursos_Naturais.pdf). Acesso em: 9 set. 2019.

MARQUES, M.; AGUIAR, C.R.C.; SILVA, J.J.L.S. da. Technical challenges and social, economic and regulatory barriers to phytoremediation of contaminated soils. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, v.35, n.1, p.1-11, jan. 2011.

MARQUES, P.R.B. de O.; NUNES, G.S.; QUEIROZ, M.E.R. de; ORLANDA, J.F.F.; SOUSA, H.S. de; SANTOS, T.C.R. dos. Análise de pesticidas em amostras ambientais oriundas da Barragem de Boa Esperança (PI/MA Brasil): avaliação preliminar. **Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, Curitiba, v.12, p.13-30, jan./dez. 2002.

MARRIEL, I.E.; OLIVEIRA, C.A. de; RAPOSEIRAS, R.; GOMES, E.A.; LANA, U.G. de P.; CARNEIRO, A.A.; CARNEIRO, N.P. **Aplicação da técnica eletroforese em gel de gradiente desnaturante (DGGE) na caracterização de microrganismos dominantes na rizosfera de plantas cultivadas em solo ácido**. Sete Lagoas: EMBRAPA Milho e Sorgo, 2005.

MARTINI, L.F.D.; CALDAS, S.S.; BOLZAN, C.M.; BUNDT, A. Da C.; PRIMEL, E.G.; AVILA L.A. de. Risco de contaminação das águas de superfície e subterrâneas por agrotóxicos recomendados para a cultura do arroz irrigado. **Cienc. Rural**, Santa Maria, v.42, n.10, p.1715-21, out. 2012.

MARTINI, L.F.D.; MEZZOMO, R.F.; AVILA L.A. de; MASSEY, J.H.; MARCHESAN, E.; ZANELLA, R.; PEIXOTO, S.C.; REFATTI, J.P.; CASSOL, G.V.; MARQUES, M. Imazethapyr and imazapic runoff under continuous and intermittent irrigation of paddy rice. **Agric. Water Manag.**, v.125, p.26-34, jul. 2013.

MATHEWS, S.; HENDERSON, S.; REINHOLD, D. Uptake and accumulation of antimicrobials, triclocarban and triclosan, by food crops in a hydroponic system. **Environ Sci Pollut Res Int.**, v.21, n.9, p. 6025-33, mai. 2014.

- MERLIN, G.; VUILLOD, M.; LISSOLO, T.; CLEMENT, B. Fate and bioaccumulation of isoproturon in outdoor aquatic microcosms. **Environ Toxicol Chem.**, v. 21, n. 6, p. 1236-1242, jun. 2002.
- MEROTTO JUNIOR, A.; KUPAS, V.; NUNES, A.L.; GOULART, I.C.G. dos R. Isolamento do gene ALS e investigação do mecanismo de resistência a herbicidas em *Sagittaria montevidensis*. **Cienc. Rural**, Santa Maria, v.40, n.11, p.2381-4, nov. 2010.
- MEZZOMO, R.F. **Irrigação contínua e intermitente em arroz irrigado: uso de água, eficiência agrônômica e dissipação de imazethapyr, imazapic e fipronil**. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.
- MILAM, C.D.; BOULDIN, J.L.; FARRIS, J.L.; SCHULZ, R.; MOORE, M.T.; BENNETT, E.R.; COOPER, C.M.; SMITH JR, S. Evaluating acute toxicity of methyl parathion application in constructed wetland mesocosms. **Environ Toxicol.**, v. 19, n. 5, p. 471-479, out. 2004.
- MONQUERO, P.A.; SILVA, P.V.; HIRATA, A.C.S.; TABLAS, D.C.; ORZARI, I. Leaching and persistence of sulfentrazone and imazapic. **Planta Daninha**, Viçosa, v.28, n.1, p.185-95, 2010.
- MOORE, M.T.; BENNETT, E.R.; COOPER, C.M.; SHIELDS JR, F.D.; MILAM, C.D.; FARRIS, J.L. Transport and fate of atrazine and lambda-cyhalothrin in an agricultural drainage ditch in the Mississippi Delta, USA. **Agric. Ecosyst. Environ.**, v.87, n.3, p.309-14, dez. 2001.
- MOORE, M.T.; DENTON, D.L.; COOPER, C.M.; WRYSINSKI, J.; MILLER, J.L.; REECE, K.; CRANE, D.; ROBINS, P. Mitigation assessment of vegetated drainage ditches for collecting irrigation runoff in California. **J Environ Qual.**, v.37, n.2, p.486-93, fev. 2008.
- MOORE, M.T.; KRÖGER, R.; COOPER, C.M.; SMITH JR, S. Ability of four emergent macrophytes to remediate permethrin in mesocosm experiments. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**, v.57, n.2, p.282-8, ago. 2009.
- MOORE, M.T.; DENTON, D.L.; COOPER, C.M.; WRYSINSKI, J.; MILLER, J.L.; WERNER, I.; HORNER, G.; CRANE, D.; HOLCOMB, D.B.; HUDDLESTON, G.M. Use of vegetated agricultural drainage ditches to decrease pesticide transport from tomato and alfalfa fields in California, USA. **Environ Toxicol Chem.**, v.30, n.5, p.1044-9, mai. 2011.
- MOORE, M.T.; TYLER, H.L.; LOCKE, M.A. Aqueous pesticide mitigation efficiency of *Typha latifolia* (L.), *Leersia oryzoides* (L.) Sw., and *Sparganium americanum* Nutt. **Chemosphere**, v.92, n.10, p.1307-13, ago. 2013.
- MOREIRA, M.R.S.; MUCCI, J.L.N.; ABAKERLI, R.B. Monitoramento dos resíduos de carbofurano em área de produção de arroz irrigado-Taubaté, São Paulo. **Arq. Inst. Biol.**, São Paulo, v.71, n.2, p.221-6, abr./jun., 2004.

MUÑOZ-CARPENA, R.; LAUVERNET, C.; CARLUER, N. Shallow water table effects on water, sediment, and pesticide transport in vegetative filter strips—Part 1: nonuniform infiltration and soil water redistribution. **Hydrol. Earth Syst. Sci.**, v.22, p.53-70, jan. 2018.

MÜNZE, R.; HANNEMANN, C.; ORLINSKIY, P.; GUNOLD, R.; PASCHKE, A.; FOIT, K.; BECKER, J.; KASKE, O.; PAULSSON, E.; PETERSON, M.; JERNSTEDT, H.; KREUGER, J.; SCHÜÜRMAN, G.; LIESS, M. Pesticides from wastewater treatment plant effluents affect invertebrate communities. **Sci Total Environ.**, v. 599, p. 387-399, dez. 2017.

OHMES, G.A.; HAYES, R.M.; MUELLER, T.C. Sulfentrazone dissipation in a Tennessee soil. **Weed Technol**, v.14, n.1, p.100-5, jan./mar. 2000.

ORON, G.; PORATH, D.; WILDSCHUT, L.R. Wastewater treatment and renovation by different duckweed species. **J. Environ. Eng.**, v.112, n.2, p.247-63, abr. 1986.

OTTO, S.; PAPPALARDO, S.E.; CARDINALI, A.; MASIN, R.; ZANIN, G.; BORIN, M. Vegetated ditches for the mitigation of pesticides runoff in the Po Valley. **PLoS One**, v.11, n.4, abr. 2016.

PILON-SMITS, E. Phytoremediation. **Annu. Rev. Plant Biol.**, v.56, p.15-39, 2005.

PIRES, F.R.; PROCÓPIO, S. de O.; SOUZA, C.M. de; SANTOS, J.B. dos; SILVA, J.P. Adubos verdes na fitorremediação de solos contaminados com o herbicida tebuthiuron. **Caatinga**, Mossoró, v.19, n.1, p.92-7, jan./mar. 2006.

PIRES, F.R.; SOUZA, C.M.; SILVA, A.A.; PROCÓPIO, S. de O.; FERREIRA, L.R. Fitorremediação de solos contaminados com herbicidas. **Planta daninha**, Viçosa, v.21, n.2, p.335-41, ago. 2003.

PRASERTSUP, P.; ARIYAKANON, N. Remoção de clorpirifós por alface (*Pistia stratiotes* L.) e lentilha (*Lemna minor* L.). **Int J Phytoremediat**, v.13, n.4, p.383-95, 2011.

PRIMEL, E.G.; ZANELLA, R.; KURZ, M.H.S.; GONÇALVES, F.F.; MACHADO, S. de O.; MARCHEZAN, E. Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil: predição teórica e monitoramento. **Quím. Nova**, São Paulo, v.28, n.4, p.605-9, ago. 2005.

QIAN, J.H.; ZAYED, A.; ZHU, Y.L.; YU, M.; TERRY, N. Phytoaccumulation of trace elements by wetland plants: III. Uptake and accumulation of ten trace elements by twelve plant species. **J. Environ. Qual.**, v.28, n.5, p.1448-55, set/out.1999.

QUEIROZ, G.M.P.; SILVA, M.R. da; BIANCO, R.J.F.; PINHEIRO, A.; KAUFMANN, V. Transporte de glifosato pelo escoamento superficial e por lixiviação em um solo agrícola. **Quím. Nova**, São Paulo, v.34, n.2, p.190-5, 2011.

RAMEZANI, M.; SIMPSON, N.; OLIVER, D.; KOOKANA, R.; GILL, G.; PRESTON, C. Improved extraction and clean-up of imidazolinone herbicides from soil solutions using different solid-phase sorbents. **J. Chromatogr. A**, v.1216, n.26, p.5092-5100, jun. 2009.

RANI, M.; SHANKER, U.; JASSAL, V. Recent strategies for removal and degradation of persistent & toxic organochlorine pesticides using nanoparticles: a review. **J Environ Manage**, v.190, p.208-22, abr. 2017.

REDDY, K.R. Fate of Nitrogen and Phosphorus in a Waste-water Retention Reservoir Containing Aquatic Macrophytes 1. **J. Environ. Qual.**, v.12, n.1, p.137-41, 1983.

REICHENBERGER, S.; BACH, M.; SKITSCHAK, A.; FREDE, H.-G. Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground-and surface water and their effectiveness; a review. **Sci Total Environ**, v.384, n.1-3, p.1-35, out. 2007.

REIMCHE, G.B. **Impacto de agroquímicos usados na lavoura de arroz irrigado sobre a qualidade da água de irrigação e na comunidade zooplanctônica**. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2010.

REIMCHE, G.B.; MACHADO, S.L.D.O.; ZANELLA, R.; VICARI, M.C.D.; PICCININI, F.; GOLOMBIESKI, J.I.; RECK, L. Zooplankton community responses to the mixture of imazethapyr with imazapic and bispyribac-sodium herbicides under rice paddy water conditions. **Cienc. Rural**, Santa Maria, v.44, n.8, p.1392-7, 2014.

RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F.S. **Guia de herbicidas**. 5ª ed. Londrina: Edição dos Autores, 2005.

ROEHRS, R.; ROEHRS, M.; MACHADO, S.L. de O.; ZANELLA, R. Biodegradation of Herbicide Propanil and Its Subproduct 3, 4-Dichloroaniline in Water. **CLEAN - Soil, Air, Water**, v.40, n.9, p.958-64, set. 2012.

SÁNCHEZ, V.; LÓPEZ-BELLIDO, F.J.; CAÑIZARES, P.; RODRÍGUEZ, L. Assessing the phytoremediation potential of crop and grass plants for atrazine-spiked soils. **Chemosphere**, v.185, p.119-26, out. 2017.

SANTOS, E.; PIRES, F.R.; FERREIRA, A.D.; EGREJA FILHO, F.B.; MADALÃO, J.C.; BONOMO, R.; ROCHA JUNIOR, P.R.D. Phytoremediation and natural attenuation of sulfentrazone: mineralogy influence of three highly weathered soils. **Int J Phytoremediation**, v.21, n.7, p.652-62, 2019.

SANTOS, F.M. dos; MARCHESAN, E.; MACHADO, S.L.O.; AVILA, L.A.; ZANELLA, R.; GONÇALVES, F.F. Persistência dos herbicidas imazethapyr e clomazone em lâmina de água do arroz irrigado Imazethapyr and clomazone persistence in rice paddy water. **Planta daninha**, Viçosa, v.26, n.4, p.875-81, 2008.

- SCHERNER, A.; AVILA, L.A. de; Schreiber, F.; Kruse, N.D.; Agostinetto, D. Pinto, J.J.O.; Pestana, R.R. Suscetibilidade de duas Gramas-boiadeiras a diferentes formulações de glyphosate. **Cienc. Rural**, Santa Maria, v.44, n.3, p.400-6, mar. 2014.
- SCHOLZ, M.; TREPEL, M. Water quality characteristics of vegetated groundwater-fed ditches in a riparian peatland. **Sci. Total Environ.**, v.332, n.1-3, p.109-22, out. 2004.
- SCHULZ, R.; MOORE, M.T.; BENNETT, E.R.; MILAM, C.D.; BOULDIN, J.L.; FARRIS, J.L.; SMITH JR, S.; COOPER, C.M. Acute toxicity of methyl-parathion in wetland mesocosms: assessing the influence of aquatic plants using laboratory testing with *Hyalella azteca*. **Arch Environ Contam Toxicol.**, v.45, n.3, p.331-6, out. 2003.
- SENSEMAN, S.A.; ARMBRUST, K. **Herbicide handbook**. 9ª ed. Lawrence, US: Weed Science Society of America, 2007.
- SILVA, D.R.O. da; AVILA, L.A. de; AGOSTINETTO, D.; BUNDT, A. da C.; PRIMEL, E.G.; CALDAS, S.S. Ocorrência de agrotóxicos em águas subterrâneas de áreas adjacentes a lavouras de arroz irrigado. **Quím. Nova**, São Paulo, v.34, n.5, p.748-52, 2011.
- SILVA, D.R.O. da; AVILA, L.A. de; AGOSTINETTO, D.; DAL MAGRO, T.; OLIVEIRA, E. de; ZANELLA, R.; NOLDIN, J.A. Monitoramento de agrotóxicos em águas superficiais de regiões orizícolas no sul do Brasil. **Cienc. Rural**, Santa Maria, v.39, n.9, p.2383-9, dez. 2009.
- SOSBAI – Sociedade Sul-Brasileira de Arroz Irrigado. **Arroz irrigado: recomendações técnicas da pesquisa para o Sul do Brasil**. Cachoeirinha: SOSBAI, 2018.
- SOUTO, K.M.; JACQUES, R.J.S.; AVILA, L.A. de; MACHADO, S.L. de O.; ZANELLA, R.; REFATTI, J.P. Biodegradação dos herbicidas imazetapir e imazapique em solo rizosférico de seis espécies vegetais. **Cienc. Rural**, Santa Maria, v.43, n.10, p.1790-6, out. 2013.
- SOUTO, K.M. **Fitorremediação de solo de várzea contaminado com os herbicidas do imazetapir e imazapique**. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.
- SOUTO, K.M.; JACQUES, R.J.S.; AVILA, L.A. de; MACHADO, S.L. de O.; ZANELLA, R.; REFATTI, J.P. Biodegradação dos herbicidas imazetapir e imazapique em solo rizosférico de seis espécies vegetais. **Cienc. Rural**, Santa Maria, v.43, n.10, p.1790-6, out. 2013.
- SPOHN, M.; ERMAK, A.; KUZYAKOV, Y. Microbial gross organic phosphorus mineralization can be stimulated by root exudates—a <sup>33</sup>P isotopic dilution study. **Soil Biol. Biochem.**, v.65, p.254-63, out. 2013.

STEHLE, S.; ELSAESSER, D.; GREGOIRE, C.; IMFELD, G.; NIEHAUS, E.; PASSEPORT, E.; PAYRAUDEAU, S.; SCHÄFER, R.B.; TOURNEBIZE, J.; SCHULZ, R. Pesticide risk mitigation by vegetated treatment systems: a meta-analysis. **J Environ Qual.**, v.40, n.4, p.1068-80, jul./ago. 2011.

STONE, L.F. **Eficiência do uso da água na cultura do arroz irrigado**. Santo Antônio de Goiás: EMBRAPA Arroz e Feijão, 2005.

SUSARLA, S.; MEDINA, V.F.; McCUTCHEON, S.C. Fitorremediação: uma solução ecológica para a contaminação química orgânica. **Engenharia Ecológica**, v.18, n.5, p.647-58, 2002.

THOM, E.; OTTOW, J.C.G.; BENCKISER, G. Degradation of the fungicide difenoconazole in a silt loam soil as affected by pretreatment and organic amendment. **Environ. Pollut.**, v.96, n.3, p.409-14, 1997.

TOMCO, P.L.; HOLSTEGE, D.M.; ZOU, W.; TJEERDEMA, R.S. Microbial degradation of clomazone under simulated California rice field conditions. **J Agric Food Chem**, v.58, n.6, p.3674-80, mar. 2010.

TSABOULA, A.; MENEXES, G.; PAPADAKIS, E-N.; VRYZAS, Z.; KOTOPOULOU, A.; KINTZIKOGLU, K.; PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, E. Assessment and management of pesticide pollution at a river basin level part II: Optimization of pesticide monitoring networks on surface aquatic ecosystems by data analysis methods. **Sci. Total Environ.**, v.653, p.1612-22, fev. 2019.

VALLÉE, R.; DOUSSET, S.; BILLET, D.; BENOIT, M. Sorption of selected pesticides on soils, sediment and straw from a constructed agricultural drainage ditch or pond. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v.21, n.7, p.4895-4905, abr. 2014.

VANGRONSVELD, J.; HERZIG, R.; WEYENS, N.; BOULET, J.; ADRIAENSEN, K.; RUTTENS, A.; THEWYS, T.; VASSILEV, A.; MEERS, E.; NEHNEVAJOVA, E.; VAN DER LELIE, D.; MENCH, M. Phytoremediation of contaminated soils and groundwater: lessons from the field. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v.16, n.7, p.765-94, nov. 2009.

VARCA, L. M.; TEJADA, A.W. Dissipation of pesticides in rice paddy in the Philippines. In.: KENNEDY, I.R.; SKERRITT, J.H.; JOHNSON, G.I.; HIGHLEY, E. (Eds). **Seeking Agricultural Produce Free of Pesticide Residues**. Proceedings of an International Workshop held in Yogyakarta, Indonesia, 17–19 February 1998. ACIAR Proceedings n. 85, 1998.

VILAS, M.P.; MARTI, C.L.; ADAMS, M.P.; OLDHAM, C.E.; HIPSEY, M.R. Invasive macrophytes control the spatial and temporal patterns of temperature and dissolved oxygen in a shallow lake: A proposed feedback mechanism of macrophyte loss. **Front Plant Sci.**, v.8, dez. 2017.

VYMAZAL, J.; BŘEZINOVÁ, T. The use of constructed wetlands for removal of pesticides from agricultural runoff and drainage: a review. **Environ. Int.**, v.75, p. 11-20, fev. 2015.

WALTON, B.T.; ANDERSON, T.A. Microbial degradation of trichloroethylene in the rhizosphere: potential application to biological remediation of waste sites. **Appl. Environ. Microbiol.**, v.56, n.4, p.1012-6, abr. 1990.

WANG, K.; WU, J.X.; ZHANG, H.Y. Dissipation of difenoconazole in rice, paddy soil, and paddy water under field conditions. **Ecotoxicol. Environ. Saf.**, v.86, p.111-5, dez. 2012.

WANG, X.; WANG, H.; FAN, D. Degradation and metabolism of imazapyr in soils under aerobic and anaerobic conditions. **Inter. J. Environ. Anal Chem.**, v.86, n.8, p.541-51, ago. 2006.

WANG, X.; LIU, X.; WANG, H.; DONG, Q. Utilization and degradation of imazaquin by a naturally occurring isolate of *Arthrobacter crystallopoietes*. **Chemosphere**, v.67 n.11, p.2156-62, mai. 2007.

WATANABE, H.; NGUYEN, M.H.T.; SOUPHASAY, K.; VU, S.H.; PHONG, T.K.; TOURNEBIZE, J.; ISHIHARA, S. Effect of water management practice on pesticide behavior in paddy water. **Agric. Water Manag.**, v.88, n.1-3, p.132-40, mar. 2007.

WEBER, L.; MARCHEZAN, E.; CARLESSO, R.; MARZARI, V. Cultivares de arroz irrigado e nutrientes na água de drenagem em diferentes sistemas de cultivos. **Cienc. Rural**, Santa Maria, v.33, n.1, p.27-33, fev. 2003.

WENZEL, W.W.; DOMY, C.A.; SALT, D.; SMITH, R. Phytoremediation: a plant-microbe-based remediation system. In.: ADRIANO, D.C.; BOLLAG, J.-M.; FRANKENBERGER, W.T.; SIMS JR, R.C. **Bioremediation of contaminated soils**. n.37, Madison: American Society of Agronomy; Crop Science Society of America; Soil Science Society of America, 1999. 457-508p.

WOLVERTON, B.C. **Aquatic plants for removal of mevinphos from the aquatic environment**. NASA Technical Memorandum. Sant. Louis: NASA, fev.1975.

WOLVERTON, B.C; HARRISON, D.D. WOLVERTON, J.D. Aquatic plants for removal of mevinphos from the aquatic environment. **J. Miss. Acad. Sci.**, v.19, p.84-8, 1974.

WU, Y.; YANG, L. A prospectus for bio-organic fertilizer based on microorganisms: recent and future research in agricultural ecosystem. In.: SINGH, R.P. (Ed.). **Organic Fertilizers: Types, Production and Environmental Impact**. New York: Nova Science Publisher, 2012. 149-62p.

XIA, H. Enhanced disappearance of dicofol by water hyacinth in water. **Environ. Technol.**, v.29, n.3, p.297-302, ago. 2008.

YOSHIDA, S.; FORNO, D.A.; COCK, J.H.; GOMEZ, K.A. **Laboratory manual for physiological studies of rice**. 3<sup>a</sup> ed. Los Baños; Manila: The International Rice Research Institute, 1976.

ZABLOTOWICZ, R.M.; LOCKE, M.A.; KRUTZ, L.J.; LERCH, R.N.; LIZOTTE, R.E.; KNIGHT, S.S.; GORDON, R.E.; STEINRIEDE, R.W. Influence of watershed system management on herbicide concentrations in Mississippi Delta oxbow lakes. **Sci. Total Environ.**, v.370, n.2-3, p.552-60, nov. 2006.

ZANELLA, R. **Impactos de agroquímicos nos recursos hídricos e organismos não-alvo e alternativas para mitigar seus efeitos e reduzir o consumo de água na lavoura de arroz irrigado.** Relatório Edital MCT/CNPq/CT-HIDRO/SEAP-PR nº 035/2007 Uso e Conservação da Água no Meio Rural. Santa Maria, 2010. Disponível em: [http://w3.ufsm.br/larp/media/cthidro\\_35\\_2007\\_completo.pdf](http://w3.ufsm.br/larp/media/cthidro_35_2007_completo.pdf). Acesso em 8 set. 2019.

ZANELLA, R.; PRIMEL, E.G.; GONÇALVES, F.F.; MARTINS, M.L.; ADAIME, M.B.; MARCHESAN, E.; MACHADO, S.L.O. Study of the degradation of the herbicide clomazone in distilled and in irrigated rice field waters using HPLC-DAD and GC-MS. **J. Braz. Chem. Soc.**, São Paulo, v.19, n.5, p.987-95, 2008.

ZHANG, S.; LIU, F.; XIAO, R.; LI, Y.; HE, Y.; WU, J. Effects of vegetation on ammonium removal and nitrous oxide emissions from pilot-scale drainage ditches. **Aquat. Bot.**, v.130, p.37-44, abr. 2016a.

ZHANG, S.; XIAO, R.; LIU, F.; ZHOU, J.; LI, H.; WU, J. Effect of vegetation on nitrogen removal and ammonia volatilization from wetland microcosms. **Ecol. Eng.**, v.97, p.363-9, dez. 2016b.

ZHANG, X.; LIU, X.; DONG, F.; XU, J.; ZHENG, Y. The effect of imazethapyr on soil microbes in soybean fields in northeast China. **Chemistry and Ecology**, v.26, n.3, p.173-82, mai. 2010.

ZHANG, X.; WANG, J.; LIU, X.; GU, L.; HOU, Y.; HE, C.; CHEN, X.; LIANG, X. Potential of *Sagittaria trifolia* for phytoremediation of diesel. **Int. J. Phytorem.**, v.17, n.12, p.1220-6, set. 2015.